

— Capítulo 13 —

AGREGAÇÃO DO SOLO E ESTABILIDADE DE AGREGADOS

Júlio Cesar Salton

William Marra Silva

Michely Tomazi

Luís Carlos Hernani

13.1 Introdução

O entendimento da multifuncionalidade do solo e do relevante papel desse recurso para a biosfera, atmosfera e hidrosfera, passa pelo adequado conhecimento dos processos que governam o arranjo das suas partículas em agregados. A contínua interação entre os componentes minerais e orgânicos determina a organização e arranjo das partículas e define, num dado momento, a estrutura do solo, a qual pode sintetizar a sua qualidade física.

Na avaliação da agregação do solo, deve-se levar em conta que esse atributo pode ser extremamente variável no tempo, em função, principalmente, das práticas de manejo utilizadas.

O método padrão (Yoder, 1936) e as alterações propostas por Grohmann (1960), que avaliam a estabilidade de agregados, excluem da amostra agregados > 4 mm e < 2 mm os quais podem ser fundamentais na estruturação do solo e no desempenho de suas funções. Nesse caso, a

determinação resulta em informações sobre a estabilidade de determinados agregados (classe de tamanho entre 2 e 4 mm) e não sobre a qualidade estrutural do solo como um todo.

O presente método visa avaliar a agregação do solo, a partir de amostras não deformadas obtidas por meio de monolitos de 10 cm x 10 cm x 10 cm; permite o conhecimento das classes de agregados de diferentes tamanhos e define as variáveis: diâmetro médio ponderado determinado por via seca (DMPs), diâmetro médio ponderado determinado por via úmida (DMPu) e o Índice de Estabilidade dos Agregados (IEA). Utiliza-se como base o método descrito por Kemper e Chepil (1965), com alterações propostas por Carpenedo e Mielniczuk (1990) e por Silva e Mielniczuk (1997).

13.2 Princípio

Quantificação do volume de solo em classes de tamanho de agregados de amostras naturais de solo, por peneiramento via seca, e após a exposição da amostra ao fluxo turbulento de água, em peneiramento por via úmida, em aparato desenvolvido para esse fim. A medição das frações separadas em cada peneira é feita por meio de pesagem.

13.3 Material e Equipamentos

- Peneira de 9,52 mm de abertura de malha.
- Bandeja de papelão.
- Conjunto de peneiras (4,76 mm; 2,00 mm; 1,00 mm; 0,50 mm; 0,25 mm; 0,105 mm e 0,053 mm de abertura de malha).
- Latas para pesagem e secagem em estufa.
- Papel filtro.
- Recipientes de lata.

- Quarteador (Figura 1).
- Agitador mecânico vibratório (Figura 2).
- Balança analítica.
- Equipamento para tamizagem via úmida.
- Estufa para secagem a 105 °C.

13.4 Reagentes e soluções

- **Solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹** – pesar 40 g de NaOH sólido e transferir para balão volumétrico de 1 L. Dissolver e completar o volume com água destilada ou deionizada.

13.5 Preparo das amostras

13.5.1 Procedimento

- Os blocos de solo oriundos do campo, para serem manuseados, devem estar friáveis; caso não estejam nessa situação, secar à sombra ou adicionar água com borrifador até que a amostra atinja o ponto de friabilidade.
- A partir do bloco coletado no campo, fragmentar, manualmente, os agregados maiores, observando-se os pontos de fraqueza, para que toda a amostra seja fracionada e transpasse a peneira de 9,52 mm de abertura de malha. Excluir da amostra as extremidades do monolito (alisadas pelas ferramentas na coleta), fragmentos de plantas, pedras, cascalhos e, ou resíduos retidos na peneira de 9,52 mm.
- Secar ao ar todo o material em bandeja de papelão e retornar o volume para recipiente plástico, onde será armazenado até o próximo procedimento.

13.6 Diâmetro médio ponderado – via seca

13.6.1 Princípio

A quantidade e distribuição proporcional dos agregados nas diferentes classes de tamanho são avaliadas submetendo-se a amostra à vibração vertical de um conjunto de peneiras, medindo-se a massa de agregados retidos nas diferentes peneiras.

13.6.2 Procedimento

- Para obtenção de subamostra representativa, subdividir o volume total da amostra, com auxílio de um quarteador, em operações repetidas, até que se obtenha uma subamostra de aproximadamente 50 g.
- A subamostra é distribuída homogeneamente sobre a peneira superior de um conjunto de peneiras com aberturas de 4,76 mm, 2,00 mm, 1,00 mm; 0,50 mm; 0,25 mm; 0,105 mm e 0,053 mm, mais o fundo de peneira, e é submetida a um agitador mecânico vibratório, durante 1 minuto com potência de 30%.
- Transferir o conteúdo retido em cada peneira para recipientes ou latas de massa conhecida. Determinar a massa e o percentual dos agregados retidos em cada peneira e calcular o Diâmetro Médio Ponderado via seca (DMP_s).

13.7 Diâmetro médio ponderado – via úmida

13.7.1 Princípio

A amostra de solo previamente submetida ao peneiramento via

seco é reconstituída, umedecida e submetida ao peneiramento por via úmida, o que causa a fragmentação dos agregados menos estáveis. A medição das frações retidas em cada peneira é feita por meio de pesagem após secagem em estufa. Dessas frações, são descontadas as partículas simples, obtendo-se finalmente a massa seca dos agregados estáveis em água.

13.7.2 Procedimento

- A subamostra contendo agregados e terra solta, reconstituída após peneiramento via seca, é colocada em um funil de papel filtro, o qual é inserido em recipiente contendo lâmina d'água suficiente para o umedecimento por capilaridade (Figura 3).
- Após 16 horas, transferir a subamostra cuidadosamente para um conjunto de peneiras com aberturas de 4,76 mm; 2,00 mm; 1,00 mm; 0,50 mm; 0,25 mm, acopladas a um agitador com oscilação vertical, as quais são inseridas em baldes contendo água, verificando-se para que a lâmina de água alcance aproximadamente a metade da altura da peneira superior, quando, em oscilação, o conjunto de peneiras estiver no nível mais baixo no equipamento agitador.
- Depositar a subamostra distribuindo-a homogeneamente em toda a superfície da peneira superior e agitar o conjunto de peneiras durante 15 minutos, a 42 oscilações por minuto.
- Retirar o conjunto de peneiras cuidadosamente do balde.
- A água que ficou no balde, com agregados e partículas simples menores que 0,25 mm, deve ser vertida sobre o conjunto de peneiras, de abertura de 0,105 mm e 0,053 mm que deve ser agitado manualmente em água por 15 vezes. Essa agitação em separado é utilizada, pois a malha destas duas últimas peneiras não permite o livre

fluxo da água, entre as demais peneiras, durante o processo de agitação no equipamento.

- Transferir o material retido em cada peneira, com auxílio de jatos de água, para latas, as quais são levadas à estufa a 105 °C, para secagem e determinação da massa seca de terra retida em cada peneira.
- Havendo na amostra a presença de partículas minerais individuais (simples), a massa correspondente destas deverá ser descontada de cada respectiva classe de tamanho. Nesse caso, após a pesagem do material retido em cada peneira pela determinação via úmida, nas próprias latas em que foram secas, adicionar solução dispersante (solução de NaOH 1 mol L⁻¹) em quantidade suficiente para encobrir o material e deixar repousar por 15 minutos.
- Transferir todo o material para as respectivas peneiras e lavar com jatos de água corrente.
- Após a lavagem, transferir o material residual de cada peneira para a lata e colocar para secagem em estufa a 105 °C. Determinar a massa seca das partículas individuais.
- Descontar da massa dos agregados, a massa de partículas individuais de tamanho equivalente aos agregados da classe definida pela respectiva peneira; excluindo-se assim cascalhos e grãos de areia, obtendo-se apenas a massa de agregados correspondente a cada peneira; determinar o percentual de agregados retidos em cada peneira (classe) e calcular o Diâmetro Médio Ponderado, por via úmida (DMP_u).
- Outros detalhes sobre os procedimentos para amostragem e avaliação da agregação do solo a partir deste método podem ser encontrados em Salton et al. (2012).

13.8 Diâmetro médio ponderado e índice de estabilidade de agregados

13.8.1 Princípio

A estabilidade dos agregados do solo é avaliada a partir da resistência que os agregados apresentam quando submetidos à oscilação das peneiras em água. A estabilidade dos agregados da amostra global do solo é estimada mediante a relação entre o DMP_u e o DMP_s .

13.8.2 Cálculos

13.8.2.1 *Diâmetro médio ponderado por via seca e úmida*

São utilizados os valores obtidos nos respectivos peneiramentos a seco e úmido, deduzindo-se a massa relativa às partículas simples, quando houver.

$$DMP_s = \sum (x_{is} \cdot w_{is})$$

$$DMP_u = \sum (x_{iu} \cdot w_{iu})$$

Em que:

DMP_s – diâmetro médio ponderado, por via seca, em mm.

DMP_u – diâmetro médio ponderado, por via úmida, em mm.

w_{is} – proporção de agregados em cada classe/peneira (i), por via seca, em %.

x_{is} – diâmetro médio de cada classe, por via seca, em mm.

w_{iu} – proporção de agregados em cada classe/peneira (i), por via úmida, em %.

x_{iu} – diâmetro médio de cada classe, por via úmida, em mm.

13.8.2.2 Índice de estabilidade de agregados

$$\text{IEA} = \frac{\text{DMP}_u}{\text{DMP}_s} \cdot 100$$

Em que:

IEA – índice de estabilidade de agregados, em %.

DMP_u – diâmetro médio ponderado por via úmida, em mm.

DMP_s – diâmetro médio ponderado por via seca, em mm.

13.9 Referências

CARPENEDO, V.; MIELNICZUK, J. Estado de agregação e qualidade de agregados de Latossolos roxos, submetidos a diferentes sistemas de manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 14, n. 1, p. 99-105, 1990.

GROHMANN, F. Análise de agregados de solos. **Bragantia**, v. 19, n. 13, p. 201-213, 1960.

KEMPER, W. D.; CHEPIL, W. S. Size distribution of aggregation. In: BLACK, C. A.; EVANS, D. D.; ESNMINGER, L. E.; CLARK, F. E. (Ed.). **Methods of soil analysis**: part 1: physical and mineralogical properties. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p. 499-510.

SALTON, J. C.; SILVA, W. M.; TOMAZI, M.; HERNANI, L. C. **Determinação da agregação do solo – metodologia em uso na Embrapa Agropecuária Oeste**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2012. 8 p. (Embrapa Agropecuária Oeste. Comunicado técnico, 184).

SILVA, I. F.; MIELNICZUK, J. Ação do sistema radicular de planta na formação e estabilização de agregados do solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 21, n. 1, p. 113-117, 1997.

YODER, R. E. A direct method of aggregate analysis of soils and a study of the physical nature of erosion losses. **Journal of the American Society of Agronomy**, v. 28, n. 5, p. 337-351, 1936.

13.10 Anexos



Figura 1. Quarteador tipo Jones utilizado para obtenção de subamostras homogêneas do solo. Foto: Júlio Cesar Salton.



Figura 2. Detalhes do equipamento utilizado para realizar o peneiramento em água. Fotos: Júlio Cesar Salton.



Figura 3. Detalhe do umedecimento das subamostras por capilaridade.
Foto: Júlio Cesar Salton.

— Capítulo 14 —

LIMITE DE LIQUIDEZ

Igor Rodrigues de Assis

14.1 Introdução

Os limites de consistência de um solo são determinados em ensaios de laboratórios e, entre eles, estão os limites de liquidez (LL) e plasticidade (LP).

O LL é o teor de água estabelecido empiricamente no limite em que o solo passa da condição de estado líquido para o de estado plástico, o qual pode ser obtido por dois métodos. O Método de Casagrande, usado por vários anos como base para a classificação e correlação de propriedades do solo ligadas à engenharia, apresenta efeitos dinâmicos e é mais susceptível a discrepâncias entre operadores. O Método do Cone de Penetração, é essencialmente um teste estático de acordo com a força de cisalhamento do solo, apresentando, por isso, menor influência do operador.

14.2 Princípio

Determinação do teor de água de uma amostra de solo acima do qual há mudança da condição de estado líquido para o de estado plástico, utilizando-se a energia de resistência ao cisalhamento.

14.3 Método de Casagrande

14.3.1 Material e Equipamentos

- Estufa.
- Aparelho de Casagrande contendo todos os acessórios (Figura 1).
- Cápsula de porcelana de aproximadamente 420 cm³.
- Espátula de lâmina flexível.
- Cinzel.
- Balança com resolução de 0,01 g.
- Latas de alumínio de 220 cm³.

14.3.2 Procedimento

- O ensaio deve ser executado em condições ambientais que minimizem a perda de água do material por evaporação, preferencialmente em ambientes climatizados, próximos a 25 °C.
- Tomar uma amostra de aproximadamente 150 g de solo seco passado em peneira de 0,42 mm [40 mesh] e colocar na cápsula de porcelana.
- Adicionar água destilada em quantidade suficiente até formar uma massa homogênea com o auxílio de uma espátula de lâmina flexível. Essa é a fase crítica da análise. A massa deve ser muito bem misturada para se conseguir a homogeneidade.
- Colocar aproximadamente 30 g dessa massa na cápsula metálica do aparelho de Casagrande, de modo que ocupe

2/3 do volume inferior da cápsula e que a parte central tenha aproximadamente 1 cm de espessura.

- Dividir a massa de solo da cápsula metálica em duas partes, passando o cinzel através dela, de maneira a abrir uma ranhura com espessura de 2 mm e altura entre 8 mm e 10 mm, em sua parte central (ver Figura 2a).
- Zerar o contador de pancadas do aparelho de Casagrande. Girar a manivela do aparelho numa velocidade constante de duas rotações por segundo até a ranhura central se fechar à espessura de 1 cm (Figura 2b). Anotar o número de pancadas indicado no aparelho de Casagrande.
- Transferir imediatamente uma pequena quantidade (aproximadamente 50 g) do material das bordas que se uniram (Figura 2b) para uma lata de alumínio devidamente tarada para determinação da umidade (conforme procedimentos descritos no item 2.4).
- Transferir o restante da massa para a cápsula de porcelana. Lavar e enxugar a cápsula metálica do aparelho Casagrande e o cinzel.
- Adicionar água destilada (aproximadamente 5 mL) à amostra e homogeneizar com auxílio da espátula.
- Repetir as operações descritas acima de modo a obter pelo menos mais quatro pontos de ensaio, com a mesma amostra de solo e com adição de água destilada, de forma a cobrir um intervalo de 15 a 35 golpes, estando os pontos (amostras com diferentes umidades) distribuídos uniformemente.
- O limite de liquidez é representado pelo valor da umidade retida pela amostra, correspondente a 25 golpes. Este valor pode ser estimado por meio de uma equação de ajuste linear utilizando os cinco pontos ensaiados.

14.3.3 Cálculo

$$LL = \left(\frac{m_t - m_s}{m_s - m_r} \right)$$

Em que:

LL – limite de liquidez que corresponde à umidade retida pela amostra após 25 golpes, em kg kg⁻¹.

m_t – massa da amostra úmida após 25 golpes, em g.

m_s – massa da amostra seca a 105 °C até peso constante, em g.

m_r – massa do recipiente, em g.

É possível determinar o limite de liquidez com apenas um ponto. No entanto, os resultados terão menor exatidão. A American Society for Testing and Materials, citado por Sowers (1963), emprega a seguinte equação para este caso:

$$LL = W_N \cdot \left(\frac{N}{25} \right)^{0,12}$$

Em que:

LL – limite de liquidez, em kg kg⁻¹.

W_N – umidade da amostra correspondente a N golpes, em kg kg⁻¹.

N – número de golpes da determinação (Tabela 1).

14.4 Método do Cone de Penetração

14.4.1 Material e Equipamentos

- Estufa.

- Aparelho Cone de Penetração (Figura 3), com cone de aproximadamente 35 mm de altura e ângulo de $30^{\circ} \pm 1^{\circ}$.
- Cápsula de porcelana de aproximadamente 500 cm³.
- Espátula de lâmina flexível.
- Potes de metal com 55 ± 2 mm de diâmetro e 40 ± 2 mm de altura.
- Balança com resolução de 0,01 g.
- Latas de alumínio de aproximadamente 220 cm³.

14.4.2 Procedimento

- Tomar uma amostra de aproximadamente 300 g de solo seco passado em peneira de 0,42 mm e colocar na cápsula de porcelana.
- Adicionar água destilada e, com a espátula, homogeneizar por pelo menos 10 minutos até formar uma massa homogênea.
- Transferir a massa de solo homogênea para o pote de metal com a espátula, tomando o cuidado para não ficar ar preso, até completar completamente o volume do pote. Retire o excesso de solo do pote com auxílio de uma régua.
- Com o cone de penetração bloqueado na posição levantada, abaixar o conjunto suporte+cone até que a ponta do cone apenas toque a superfície do solo. Abaixar a haste do relógio medidor de profundidade até que toque o eixo do cone e zerar o medidor.
- Regular o tempo de penetração para 5 s. Acionar o desbloqueio para que o cone comece a penetrar na amostra. Após os 5 s, o bloqueador irá travar o eixo do cone, paralisando o ensaio de penetração. Abaixar a haste do relógio medidor de profundidade até que toque

novamente o eixo do cone. Realizar a leitura da profundidade de penetração no relógio.

- Levantar o cone e limpá-lo cuidadosamente.
- Transferir imediatamente uma pequena quantidade do material presente no pote metálico para uma lata de alumínio devidamente tarada para determinação da umidade (conforme procedimento descrito no item 2.4).
- Repetir as operações descritas acima de modo a obter pelo menos mais quatro pontos de ensaio, com a mesma amostra de solo e com adição de água destilada, de forma a cobrir um intervalo de profundidade de penetração de 15 a 25 mm, distribuído uniformemente.
- O limite de liquidez é representado pelo valor da umidade retida pela amostra, correspondente à profundidade de penetração de 20 mm. Esse valor pode ser estimado por meio de uma equação de ajuste linear utilizando os cinco pontos ensaiados.

14.4.3 Cálculo

$$LL = \left(\frac{m_t - m_s}{m_s - m_r} \right)$$

Em que:

LL – limite de liquidez que representa a umidade retida pela amostra, correspondente à profundidade de penetração de 20 mm, em kg kg^{-1} .

m_t – massa da amostra úmida, correspondente à profundidade de penetração de 20 mm, em g.

m_s – massa da amostra seca a 105 °C, em g.

m_r – massa do recipiente, em g.

Da mesma forma, é possível determinar o limite de liquidez com apenas um ponto; no entanto, os resultados terão menor exatidão.

$$LL = W_N \cdot f$$

Em que:

LL – limite de liquidez, em kg kg^{-1} .

W_N – umidade da amostra correspondente à determinada profundidade de penetração, em kg kg^{-1} .

f – fator de correção (Tabela 2).

14.5 Referências

CLAYTON, C. R. I.; JUKES, A. W. A one-point cone penetrometer liquid limit test? **Géotechnique**, v. 28, n. 4, p. 469-472, 1978.

SOWERS, G. F. **Strength testing of soils**: laboratory shear testing of soils. Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1963. (ASTM Special technical publication, n. 361).

14.6 Literatura recomendada

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6459**: solo: determinação do limite de liquidez. Rio de Janeiro, 1984. 6 p.

BRITISH STANDARDS INSTITUTION. **BS 1377-2**: methods of test for soils for civil engineering purposes: classification tests. London, 1990.

CLAESSEN, M. E. C. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos, 1).

14.7 Anexos

Tabela 1. Valores de $(N/25)^{0,12}$ correspondentes ao número de pancadas (N) para determinação do limite de liquidez pelo método de Casagrande.

N	$(N/25)^{0,12}$	N	$(N/25)^{0,12}$
18	0,961	26	1,005
20	0,974	28	1,014
22	0,985	30	1,022
24	0,995	32	1,030
25	1.000	-	-

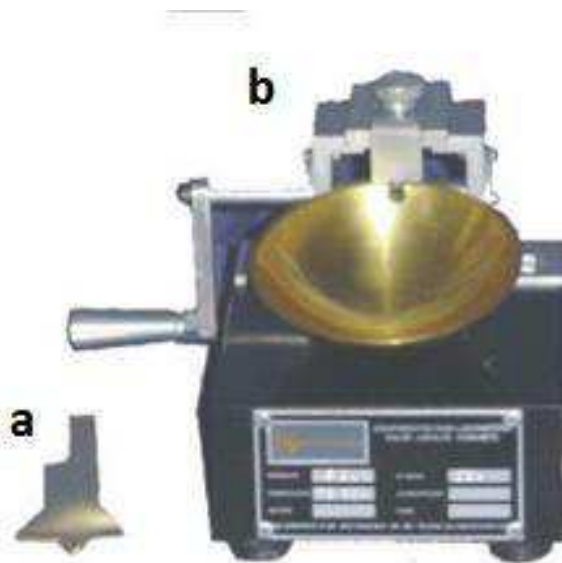


Figura 1. Aparelho para determinação do limite de liquidez do solo. (a) cinzel (b) aparelho de Casagrande. Foto: Igor Rodrigues de Assis.

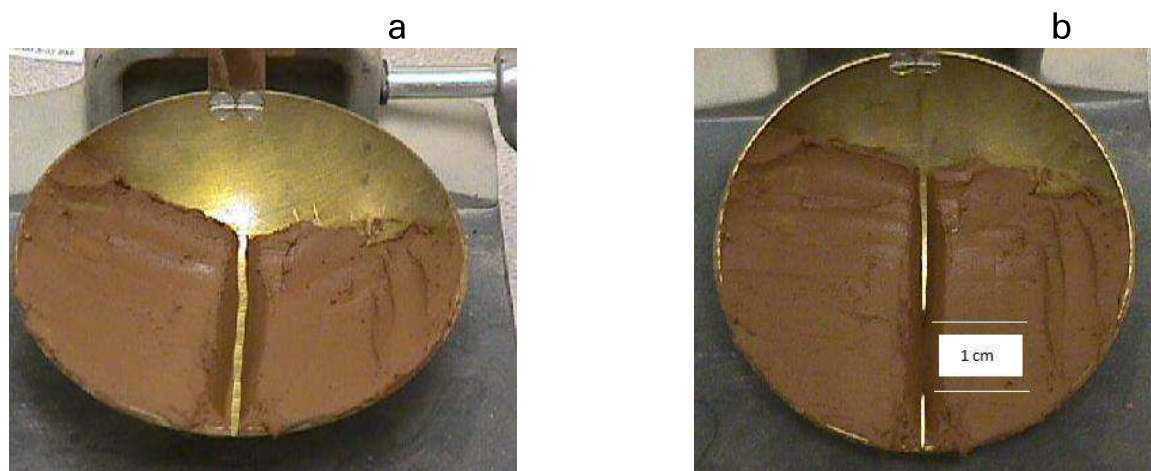


Figura 2. Cápsula metálica do aparelho de Casagrande mostrando: (a) Detalhe da ranhura dividindo em duas partes iguais a massa de solo; (b) Detalhe da junção de 1 cm, momento em que se deve parar de dar os golpes. Fotos: Igor Rodrigues de Assis.

Tabela 2. Fatores para o cálculo do limite de liquidez pelo método do cone de penetração a partir de um ponto de determinação

Cone de penetração	Fatores para faixas de umidade		
	< 35 %	35 % a 50 %	> 50 %
mm			
15	1,057	1,094	1,098
16	1,052	1,076	1,075
17	1,042	1,058	1,055
18	1,030	1,039	1,036
19	1,015	1,020	1,018
20	1,000	1,000	1,000
21	0,984	0,984	0,984
22	0,971	0,968	0,967
23	0,961	0,954	0,949
24	0,955	0,943	0,929
25	0,954	0,934	0,909
Plasticidade	baixa	intermediária	alta

Fonte: Clayton e Jukes (1978).



Figura 3. Aparelho denominado Cone de Penetração para determinação do limite de liquidez do solo. Foto: Igor Rodrigues de Assis.

— Capítulo 15 —

LIMITE DE PEGAJOSIDADE

João Herbert Moreira Viana

Guilherme Kangussu Donagemma

15.1 Introdução

Este ensaio visa determinar a umidade de um solo no momento em que a pasta saturada com água apresenta aderência máxima a uma superfície metálica, indicando que o solo se encontra no estado plástico.

15.2 Princípio

Determinação por pesagem da massa da água presente na amostra de solo quando esta atinge o estado plástico, apresentando aderência máxima a uma superfície metálica após ser trabalhado úmido.

15.3 Material e Equipamentos

- Espátula de aço inoxidável.
- Estufa.
- Peneira de malhas quadradas nº 40 (# 0,42 mm) da ABNT.
- Latas de alumínio de 5 cm de diâmetro com tampa.
- Cápsula de porcelana
- Balança analítica.

15.4 Procedimento

- Colocar em cápsula de porcelana uma parte da massa de solo proveniente da determinação do limite de liquidez, ou pesar 50 g a 100 g de solo.
- Adicionar água pouco a pouco e, com o auxílio de espátula, formar uma massa uniforme.
- Com a espátula limpa e bem seca, comprimir a sua face sobre a massa de solo, para testar a aderência.
- Se essa aderência não for conseguida, repetir a operação, adicionando mais água até que se note esse efeito.
- Uma vez atingido esse ponto, retirar uma pequena porção da massa de solo, colocar em lata de alumínio numerada, pesar e determinar o teor de água (item 2.5).
- Repetir essa operação três vezes ou mais.
- A determinação é considerada concluída quando os valores dos teores de água obtidos não diferirem de 2%.
- O limite de pegajosidade é representado pela média aritmética de três ou mais determinações.

15.5 Cálculo

$$L_p = \frac{\sum^n L_p(n)}{n}$$

Em que:

L_p – limite de pegajosidade médio, em kg kg^{-1} .

$L_{p(n)}$ – limite de pegajosidade que corresponde ao conteúdo de água no solo obtido em cada determinação, em kg kg^{-1} .

n – número de repetições.

15.6 Literatura recomendada

FORSYTHE, W. **Física de suelos**: manual de laboratório. San Jose: IICA, 1975. 212 p.

GOMES, A. S.; CABEDA, M. S. V. Consistência de solos argilosos-escuros do Rio Grande do Sul e sua importância agronômica. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 15., 1975, Campinas. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1976. p. 31-34.

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

OLIVEIRA, L. B. de; PAULA, J. L. de. **Contribuição da física do solo aos estudos sobre manejo e conservação do solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1983. 23 p. (EMBRAPA-SNLCS. Documentos, 6).

SOWERS, G. F. Consistency. In: BLACK, C. A.; EVANS, D. D; ESNMINGER, L. E.; CLARK, F. E. (Ed.). **Methods of soil analysis**: part 1: physical and mineralogical properties. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p. 391-399.

UHLAND, R. E. Rapid method for determining soil moisture. **Soil Science Society of America Journal**, v. 15, p. 391-393, 1951.

— Capítulo 16 —

ENSAIO DE COMPRESSÃO UNIAXIAL E MODELOS DE CAPACIDADE DE SUPORTE DE CARGA DO SOLO

Moacir de Souza Dias Junior

Paula Cristina Caruana Martins

16.1 Introdução

O método descrito tem os mesmos princípios do ensaio de adensamento unidimensional, normatizado pela norma técnica brasileira MB 3336. De acordo com essa norma, o ensaio de adensamento é realizado com amostras saturadas, enquanto o ensaio de compressão uniaxial é realizado com amostras não saturadas.

Nos ensaios de compressão uniaxial são obtidas as curvas de compressão do solo, que permitem quantificar as reduções de volume do solo e, portanto, estimar sua suscetibilidade à compactação. Essas curvas representam graficamente a relação entre o logaritmo da pressão aplicada e a densidade do solo ou o índice de vazios. Quando o solo não sofreu nenhuma pressão prévia, essa relação é linear, e a aplicação de qualquer pressão resultará em deformações não recuperáveis, causando, assim compactação do solo. Entretanto, se o solo já experimentou pressões prévias ou ciclos de secagem e umedecimento, a variação das pressões atuantes sobre o solo determinará a formação de duas regiões

distintas na curva de compressão do solo: (a) uma região de deformações pequenas, elásticas e recuperáveis (curva de compressão secundária); e (b) uma região de deformações plásticas e não recuperáveis (curva de compressão virgem). A pressão de pré-consolidação é a pressão que divide a curva de compressão do solo nessas duas regiões. A curva de compressão secundária representa os níveis de pressões experimentadas pelo solo no passado sendo, portanto, função do manejo do solo, já a curva de compressão virgem representa as primeiras pressões aplicadas ao solo. É na região da curva de compressão secundária que o solo deve ser cultivado ou trafegado, sem que ocorra compactação. É esse componente da curva de compressão que representa o histórico do manejo do solo e tem sido quantificado por meio da determinação da pressão de pré-consolidação do solo.

16.2 Ensaio de compressão uniaxial

16.2.1 Princípio

O ensaio de compressão uniaxial tem os mesmos princípios do ensaio de adensamento unidimensional, normatizado pela norma técnica brasileira MB 3336. De acordo com essa norma, o ensaio de adensamento é realizado com amostras de solo saturadas, enquanto o ensaio de compressão uniaxial é realizado com amostras de solo não saturadas (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1990).

Esse ensaio determina, para um solo lateralmente confinado e axialmente carregado em incrementos sucessivos, com pressões mantidas constantes em cada incremento e drenado, as deformações verticais resultantes da aplicação de uma dada pressão.

16.2.2 Material e Equipamentos

- Amostrador de Uhland.
- Consolidômetro S-450 Terraload Consolidometer (Durham GeoEnterprises, USA) (Figura 1).
- Extensômetro (0,0001 polegada) (Figura 1). A norma MB-3336 recomenda que o extensômetro seja capaz de medir deslocamentos máximos de 1,5 cm com resolução de 0,01 mm.
- Anéis de alumínio ou de aço inox com diâmetro externo de 7,15 cm e interno de 6,40 cm e altura de 2,54 cm. A relação diâmetro interno e altura deve ser de no mínimo 2,5 (preferencialmente 3,0), e o diâmetro interno deve ter no mínimo 5 cm de acordo com a norma MB-3336 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1990) (Figura 2).
- Balança de precisão de 0,01 g.
- Estufa (105 °C – 110 °C).
- Bandeja.
- Papel filtro.
- Tecido sintético.
- Elástico látex fino número 18.
- Placa de Petri.
- Cronômetro.
- Compressor de ar.
- Unidade de sucção.
- Extratores de placa porosa.
- Faca.

16.2.3 Procedimento

- O ensaio de compressão uniaxial é usado para determinar as propriedades de compressão do solo, como a pressão de pré-consolidação, índice de compressão, índice de recompressão e a densidade do solo na pressão de pré-consolidação, e também para obter os modelos de capacidade de suporte de carga do solo ou para analisar o efeito do manejo sobre a estrutura do solo.
- Coletar amostra indeformada, com estrutura preservada, em uma determinada camada de solo, usando o amostrador de Uhland. As amostras coletadas devem conter solo em excesso na parte superior e inferior do anel metálico.
- Cortar a porção do solo em excesso situada acima do anel metálico usando uma faca. Colocar uma placa de Petri sobre a amostra e virá-la. Cortar a porção do solo situada na base do anel metálico usando uma faca. Colocar outra placa de Petri sobre esta superfície, e novamente virar a amostra para a posição inicial reservando o solo retirado para análises complementares (densidade de partículas, textura, umidade etc.).
- Cobrir a face inferior do anel com um pedaço do tecido sintético e prendê-lo com o elástico, deixando essa face voltada para baixo.
- Para obtenção dos modelos de capacidade de suporte de carga, dispor as amostras indeformadas em uma bandeja com água até $2/3$ de sua altura por 24 horas para saturá-las e, após, secá-las ao ar, no laboratório, até atingir as umidades desejadas ou equilibrá-las a uma tensão desejada usando a unidade de sucção ou os extratores de placa porosa. As umidades ou tensões desejadas devem abranger uma faixa de umidade que simule de uma condição de solo úmido até uma condição de solo seco.
- Para analisar o efeito do manejo sobre a estrutura do solo, o ensaio de compressão uniaxial deve ser realizado em

amostras indeformadas com a unidade de coleta.

- Anotar todas as informações da amostra no formulário (Figura 3). Retirar o elástico e o tecido, com cuidado para não perder solo. Pesar e anotar o valor da massa do anel metálico mais a massa da amostra úmida ($Tara + M$) no Formulário.
- Colocar a pedra porosa inferior na base da célula de compressibilidade (Figuras 1 e 2) e o disco de papel filtro sobre a pedra porosa inferior; em seguida, colocar o anel metálico com a amostra sobre a pedra porosa inferior.
- Colocar outro disco de papel-filtro sobre o anel com a amostra indeformada; posicionar o anel de alinhamento sobre o anel metálico com a amostra e, sobre este, posicionar tampa metálica com a pedra porosa superior e a esfera metálica (Figura 2).
- Colocar a célula de compressibilidade contendo a amostra indeformada sobre o suporte do dispositivo de aplicação de pressão.
- Ajustar as porcas de apoio para que a barra de carregamento do consolidômetro apoie sobre a esfera metálica, devendo a barra permanecer alinhada ao suporte do dispositivo de aplicação de pressão do consolidômetro (Figura 1).
- Fixar a célula de compressibilidade e a barra de carregamento apertando simultaneamente as porcas de fixação.
- Ajustar o extensômetro, devendo a ponta estar apoiada na barra de carregamento e alinhada com o centro da amostra de tal forma a permitir seu maior deslocamento.
- Fixar o extensômetro às duas hastes metálicas, apertando as borboletas do suporte. Zerar o extensômetro antes da aplicação da pressão de 25 kPa.
- A sequência de pressões usadas no ensaio de compressão uniaxial é 25, 50, 100, 200, 400, 800 e 1.600 kPa. As

pressões de 25, 50, 100 e 200 kPa são aplicadas usando o regulador de baixa pressão (“Low Pressure Regulator”), devendo o “Seletor” estar voltado para o lado de baixa pressão. As pressões de 400, 800 e 1.600 kPa são aplicadas usando o regulador de alta pressão (“High Pressure Regulator”) com o “Seletor” voltado para este regulador.

- Com a válvula de liberação de pressão na posição “Off” e o botão “Seletor” virado para a posição do regulador de baixa pressão (“Low Pressure Regulator”), ajustar a pressão de 25 kPa girando a válvula de baixa pressão até a leitura correspondente no leitor de pressão.
- Aplicar a pressão de 25 kPa girando lentamente a válvula de liberação de pressão para a posição de carga (“Load”), anotando as deformações lidas no extensômetro no formulário (Figura 3) depois de decorridos 0,25; 0,5; 1; 2; 4; 8; 15; 30; 60; 120 minutos etc. O formulário (Figura 3) apresenta espaços para o tempo decorrido de 15 minutos, mas, se necessário, acrescentar as leituras para os tempos de 30; 60; 120 minutos etc.
- A pressão de 25 kPa deve ser aplicada até obter 90% da deformação máxima (Taylor, 1948) e então a pressão deve ser elevada para 50 kPa. Para aumentar a pressão para 50 kPa, a válvula de liberação de pressão deve ser colocada na posição “Off”, e a pressão deve ser ajustada para 50 kPa no regulador de baixa pressão. Em seguida, a válvula de liberação de pressão deve ser girada lentamente para a posição de carga (“Load”). Esse procedimento deve ser repetido para cada pressão aplicada.
- Para cada pressão aplicada, a deformação máxima de 90% é obtida fazendo um gráfico com a raiz quadrada do tempo (eixo das abscissas) versus as leituras do extensômetro em escala aritmética (eixo das ordenadas) (Figura 4). Em seguida, deve-se ajustar uma linha reta aos pontos da parte inicial da curva obtida até que essa reta intercepte o eixo y (leitura do extensômetro). Uma segunda linha reta é

traçada partindo dessa interseção com todas as abscissas, 1,15 vezes maior do que os valores correspondentes da primeira linha reta. A interseção dessa segunda linha e a curva obtida (raiz quadrada do tempo versus leitura do extensômetro) é o ponto que corresponde a 90% de consolidação. Para algumas classes de solos brasileiros, 15 minutos têm sido suficientes para atingir os 90% de deformação máxima na condição de solo parcialmente saturado.

- Ao terminar a aplicação de todas as pressões, descarregar o aparelho girando lentamente a válvula de liberação de pressão para a posição de descarregamento (“Unload”), remover a célula de compressibilidade e desmontar o conjunto. Secar a amostra com o anel metálico em estufa por 24 horas a 105-110 °C. Pesquisar e anotar o valor da massa do anel metálico mais a massa do solo seco ($Tara + M_s$) no Formulário (Figura 3).
- Pesquisar o anel metálico ($Tara$) e anotar no Formulário (Figura 3).
- Calcular os valores da umidade em base gravimétrica (CGA), densidade do solo (D_s), umidade em base volumétrica (CVA), altura de sólidos (H_s) e índice de vazios (e_i).
- Fazer um gráfico com a pressão aplicada em escala logarítmica (abscissa) versus a densidade do solo ou índice de vazios obtidos no final de cada pressão aplicada em escala decimal (ordenadas), obtendo a curva de compressão do solo (Figura 5).
- Determinar a pressão de pré-consolidação (σ_p) na curva de compressão do solo usando os métodos propostos por Casagrande (1936) ou Dias Junior e Pierce (1995), ou outro método disponível na literatura. No método proposto por Dias Junior e Pierce (1995), não há necessidade de traçar a curva de compressão do solo, pois a planilha já a traça automaticamente e calcula a pressão de pré-

consolidação (σ_p) e densidade do solo na pressão de pré-consolidação ($D_s\sigma_p$).

- Utilizando o método de Dias Junior e Pierce (1995), a pressão de pré-consolidação pode ser determinada usando o Método 1 ou o Método 3. O Método 1 é usado para amostras equilibradas a sucções ≤ 100 kPa, enquanto o Método 3 é usado para amostras equilibradas a sucções > 100 kPa.
- No Método 1, a pressão de pré-consolidação é determinada na abscissa do ponto intersecção da equação da reta que passa pelos dois primeiros pontos da curva de compressão secundária e o prolongamento da reta de compressão virgem. Já no Método 3, a pressão de pré-consolidação é determinada na abscissa do ponto intersecção da reta ajustada aos quatro primeiros pontos da curva de compressão secundária e o prolongamento da reta de compressão virgem.
- No Método de Casagrande (1936), deve-se escolher, na curva de compressão do solo, o ponto de mínimo raio de curvatura e, por ele, deve-se traçar uma reta paralela ao eixo das abscissas e uma reta tangente à curva de compressão do solo. Traçar a bissetriz do ângulo formado por essas retas. A abscissa do ponto de intersecção da bissetriz com o prolongamento da parte reta da curva de compressão virgem é a pressão de pré-adensamento que, no ensaio de compressão uniaxial, é denominada de pressão de pré-consolidação.
- No Método de Pacheco e Silva (MB 3336), deve-se traçar uma reta horizontal (paralela ao eixo das abscissas) passando pela ordenada correspondente ao índice de vazios inicial ou à densidade do solo inicial. Prolongar a parte reta da curva de compressão virgem e determinar o ponto de intersecção com a reta anteriormente traçada. Pelo ponto de intersecção, traçar uma reta vertical (paralela ao eixo das ordenadas) até interceptar a curva de compressão do

solo. Por esse ponto, traçar uma reta horizontal (paralela ao eixo das abscissas), até esta se encontrar com o prolongamento da parte reta da curva de compressão virgem. A abscissa desse ponto corresponde à pressão de pré-adensamento que no ensaio de compressão uniaxial é denominada de pressão de pré-consolidação.

- Calcular os índices de compressão e recompressão usando a curva de compressão do solo (Figura 5).

16.3 Modelo de capacidade de suporte de carga

16.3.1 Procedimento

- Fazer um gráfico colocando no eixo das abscissas as umidades volumétricas (CVA) (Dias Junior et al., 2005) (Figura 6) ou sucções (Oliveira et al., 2003) (Figura 7) versus as pressões de pré-consolidação (σ_p) (eixo das ordenadas) determinadas para diferentes umidades volumétricas ou sucções. Usando um programa gráfico, ajustar a esses pontos uma regressão do tipo $\sigma_p = 10^{a + (b \times CVA)}$ ou $\sigma_p = a + b \times (\ln \text{ sucção})$, em que σ_p é a pressão de pré-consolidação, CVA = umidade volumétrica e “a” e “b” são parâmetros de ajuste. A curva obtida é o modelo de capacidade de suporte de carga do solo.
- Acrescentar ao modelo de capacidade de suporte de carga, os intervalos de confiança da população a 95% de acordo com o proposto por Dias Junior et al. (2005) (Figura 8).
- Para analisar o efeito do manejo sobre a estrutura do solo utilizando o modelo de capacidade de suporte de carga, amostras indeformadas devem ser coletadas e submetidas ao ensaio de compressão uniaxial com a umidade de coleta, e a pressão de pré-consolidação deve ser determinada conforme descrito anteriormente.

- Representar no gráfico do modelo de capacidade de suporte de carga os valores das unidades de coleta versus as pressões de pré-consolidação.
- Determinar a porcentagem das amostras que pertencem a cada região quantificando se ocorreu compactação ou não. Essas regiões são:
 - Uma região onde as pressões de pré-consolidação determinadas após o manejo são maiores do que as do limite superior do intervalo de confiança, sendo considerada como a região onde a compactação do solo já ocorreu.
 - Uma região onde as pressões de pré-consolidação determinadas após o manejo estão entre o limite superior e inferior do intervalo de confiança. Apesar de as amostras de solo não terem sofrido compactação, essa região indica as amostras de solo que poderão sofrer compactação nas próximas operações, se as pressões aplicadas forem maiores que as do limite superior do intervalo de confiança.
 - Uma região onde as pressões de pré-consolidação determinadas após o manejo são menores do que as do limite inferior do intervalo de confiança.

16.3.2 Cálculos

16.3.2.1 Densidade do solo

Conforme item 7.3.

16.3.2.2 Densidade de partículas

Conforme item 8.2.

16.3.2.3 *Altura de sólidos*

$$H_s = \frac{M_s}{A \cdot D_p \cdot \gamma_a}$$

Em que:

H_s – altura de sólidos, em cm.

M_s – massa de sólidos, em g.

A – área da seção transversal da amostra, em cm^2 .

D_p – densidade de partículas, em g cm^{-3} (item 8.2).

γ_a – densidade da água, em g cm^{-3} .

16.3.2.4 *Conteúdo gravimétrico de água (Umidade gravimétrica)*

Conforme item 2.5.1.

16.3.2.5 *Conteúdo volumétrico de água (Umidade volumétrica)*

Conforme item 2.5.2.

16.3.2.6 *Índice de vazios inicial*

$$e_i = \frac{H_i - H_s}{H_s}$$

Em que:

e_i – índice de vazios inicial.

H_i – altura inicial da amostra, em cm.

H_s – altura de sólidos, em cm.

16.3.2.7 *Delta H*

$$\text{Delta H} = L_{(i+1)} - L_i$$

Em que:

Delta H – diferença de leitura entre duas medidas consecutivas do extensômetro, em cm.

$L_{(i+1)}$ – leitura do extensômetro em uma pressão subsequente à pressão dada, em cm.

L_i – leitura do extensômetro em uma dada pressão, em cm.

16.3.2.8 *Delta e*

$$\text{Delta e} = \frac{\text{Delta H}}{H_s}$$

Em que:

Delta H – diferença de leitura entre duas medidas consecutivas do extensômetro, em cm.

H_s – altura de sólidos, em cm.

16.3.2.9 *Índice de vazios*

$$\text{Índice de vazios} = \text{Índice de vazios}_{(i)} - \text{Delta e}_{(i+1)}$$

Em que:

Índice de vazios_(i) – índice de vazios em uma dada pressão.

Delta e_(i+1) – delta e em uma pressão subsequente à pressão dada.

16.3.2.10 Altura da amostra

$$\text{Altura} = H_{(i)} - \text{Delta } H_{(i+1)}$$

Em que:

Altura – altura da amostra, em cm.

$H_{(i)}$ – altura da amostra em uma dada pressão, em cm.

$\text{Delta } H_{(i+1)}$ – delta H em uma pressão subsequente à pressão dada, em cm.

16.3.2.11 Volume

$$\text{Volume} = \text{Área}_{(i)} \cdot H_{(i)}$$

Em que:

Volume – volume da amostra, em dm^3 .

$\text{Área}_{(i)}$ – área da amostra em uma dada pressão, em cm^2 .

$H_{(i)}$ – altura da amostra em uma dada pressão, em cm.

16.3.2.12 Porosidade total

Conforme item 9.1.6.2.

16.3.2.13 Redução na porosidade total

$$\text{Redução} = \left(\frac{PT_{(i)} - PT_{(i+1)}}{PT_{(i)}} \right) \cdot 100$$

Em que:

Redução – redução na porosidade total, em %.

$PT_{(i)}$ – porosidade total em uma dada pressão, em $m^3 m^{-3}$.

$PT_{(i+1)}$ – porosidade total em uma pressão subsequente à pressão dada, em $m^3 m^{-3}$

16.3.2.14 Índice de recompressão

$$Cr = \frac{D_{s2} - D_{s1}}{\log \sigma_2 - \log \sigma_1}$$

Em que:

Cr – índice de recompressão que corresponde à inclinação dos trechos de descarregamento/carregamento da curva de compressão do solo (Figura 5).

D_s – densidade do solo a uma determinada pressão aplicada, em $kg dm^{-3}$ (item 7.3).

$\log \sigma$ – logaritmo de uma determinada pressão aplicada.

16.3.2.15 Índice de compressão

$$Cc = \frac{D_{s4} - D_{s3}}{\log \sigma_4 - \log \sigma_3}$$

Em que:

Cc – índice de compressão que corresponde à inclinação da reta de compressão virgem da curva de compressão do solo (Figura 5).

D_s – densidade do solo a uma determinada pressão aplicada, em $kg dm^{-3}$ (item 7.3).

$\log \sigma$ – logaritmo de uma determinada pressão aplicada.

16.4 Observações

Mais detalhes do ensaio de adensamento unidimensional podem ser obtidos em MB-3336 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1990), Bowles (1986), Holtz e Kovacs (1981), Wolff (1994), entre outros, e, para calcular a pressão de pré-consolidação, consultar Dias Junior e Pierce (1995).

16.5 Referências

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **MB 3336**: solo: ensaio de adensamento unidimensional. Rio de Janeiro, 1990. 13 p.

BOWLES, J. A. **Engineering properties of soils and their measurements**. 3rd ed. New York: McGraw-Hill, 1986. 218 p.

CASAGRANDE, A. The determination of the pre-consolidation load and its practical significance. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON SOIL MECHANICS AND FOUNDATION ENGINEERING, 1., 1936, Cambridge. **Proceedings**. Cambridge: Harvard University, 1936. p. 60-64.

DIAS JUNIOR, M. S.; LEITE, F. P.; LASMAR JÚNIOR, E.; ARAÚJO JUNIOR, C. F. Traffic effect on the preconsolidation pressure due to eucalyptus harvest operations. **Scientia Agricola**, v. 62, n. 3, p. 248-255, 2005.

DIAS JUNIOR, M. S.; PIERCE, F. J. A simple procedure for estimating preconsolidation pressure from soil compression curves. **Soil Technology**, v. 8, n. 2, p. 139-151, 1995.

HOLTZ, R. D.; KOVACS, W. D. **An introduction to geotechnical engineering**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1981. 733 p.

OLIVEIRA, G. C; DIAS JUNIOR, M. S; CURI, N.; RESCK, D. V. S. Compressibilidade de um Latossolo Vermelho argiloso de acordo com a tensão de água no solo, uso e manejo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 5, p.773-781, 2003.

TAYLOR, D. M. **Fundamentals of soil mechanics**. New York: J. Wiley & Sons, 1948. 770 p.

WOLFF, T. F. **Soil mechanics**: course pack CE 312. Michigan: Michigan State University, 1994. 238 p.

16.6 Anexos



Figura 1. Unidade de consolidação. Consolidômetro S-450 Terraload. (Durham Geo Enterprises, USA). Foto: Diego Tassinari.



Figura 2. Célula de compressibilidade com acessórios. Foto: Diego Tassinari.

FORMULÁRIO			
ENSAIO DE COMPRESSÃO UNIAXIAL			DATA <u> </u> / <u> </u> / <u> </u>
Número da amostra: <u> </u>			
Projeto: <u> </u>			
Empresa: <u> </u>			
Classe de solo: <u> </u>		D_p = <u> </u> (Mg m ⁻³)	
Profundidade: <u> </u>		U = <u> </u> (kg kg ⁻¹)	
Diâmetro do anel: <u> </u>		D_{si} = <u> </u> (Mg m ⁻³)	
Altura do anel: <u> </u>		CVA = <u> </u> (m ³ m ⁻³)	
Tara + M (solo úmido) = <u> </u>		σ_p = <u> </u> (kPa)	
Tara + Ms (solo seco) = <u> </u>		D_{sap} = <u> </u> (Mg m ⁻³)	
Tara = <u> </u>			

Pressão = (kPa)		
Hora	Tempo decorrido	Leitura do Extensômetro
	0	
	15"	
	30"	
	1'	
	2'	
	4'	
	8'	
	15'	

Figura 3. Modelo de formulário a ser empregado em ensaios de compressão uniaxial. Foto: Moacir de Souza Dias Junior.

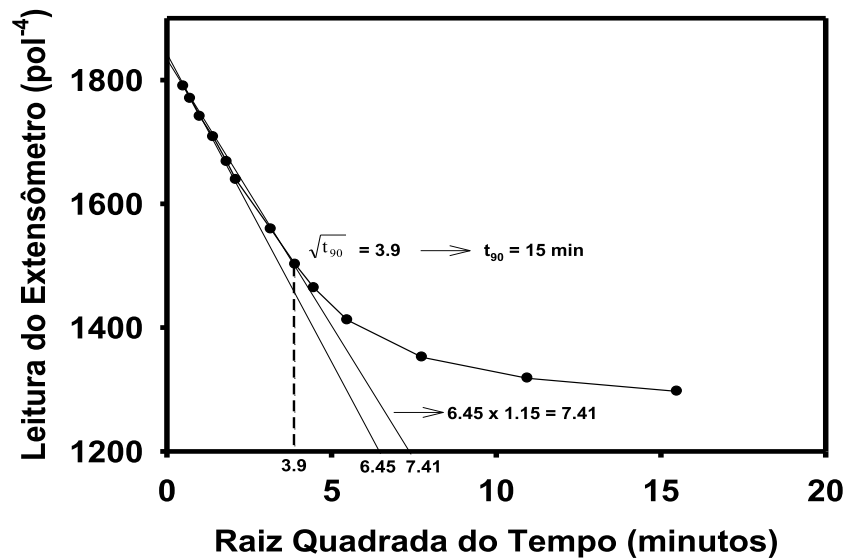


Figura 4. Curva mostrando a relação entre o tempo e a leitura do extensômetro. Foto: Moacir de Souza Dias Junior.

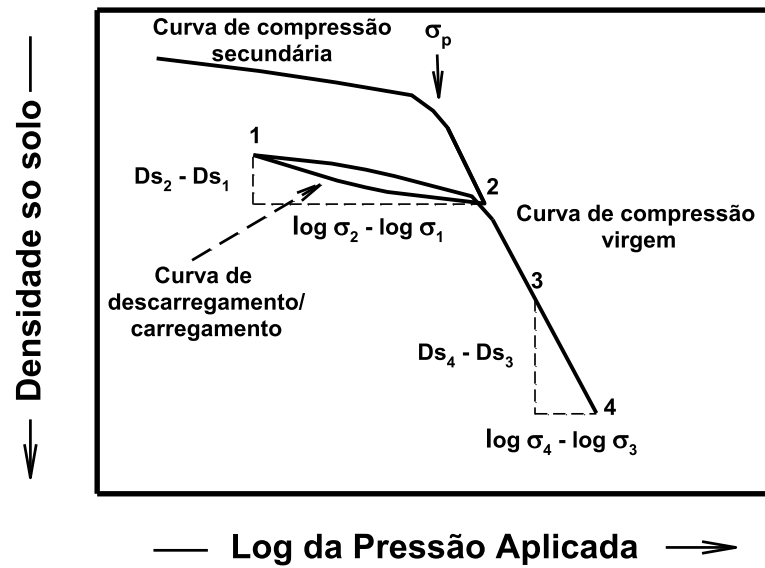


Figura 5. Curva de compressão do solo. Fonte: adaptada de Holtz e Kovacs (1981).

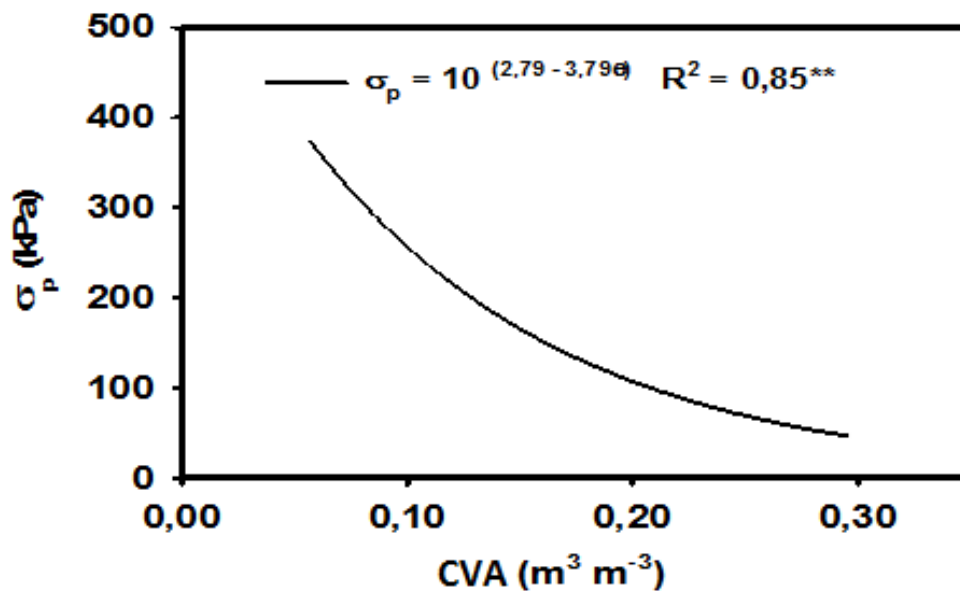


Figura 6. Modelo de capacidade de suporte de carga mostrando as pressões de pré-consolidação (σ_p) em função da umidade do solo em base volumétrica. Fonte: Dias Junior et al. (2005).

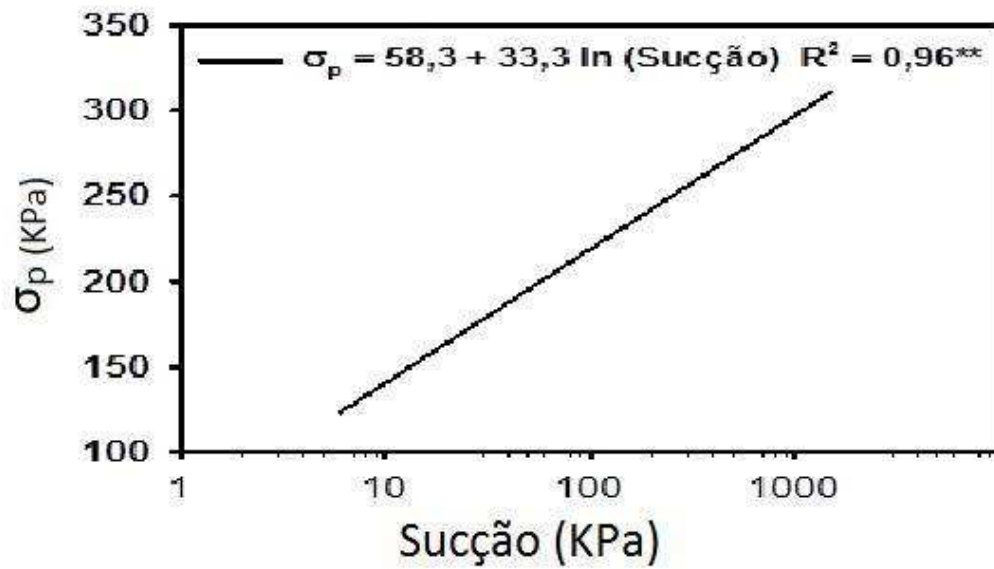


Figura 7. Modelo de capacidade de suporte de carga mostrando as pressões de pré-consolidação (σ_p) em função da sucção. Fonte: Oliveira et al. (2003).

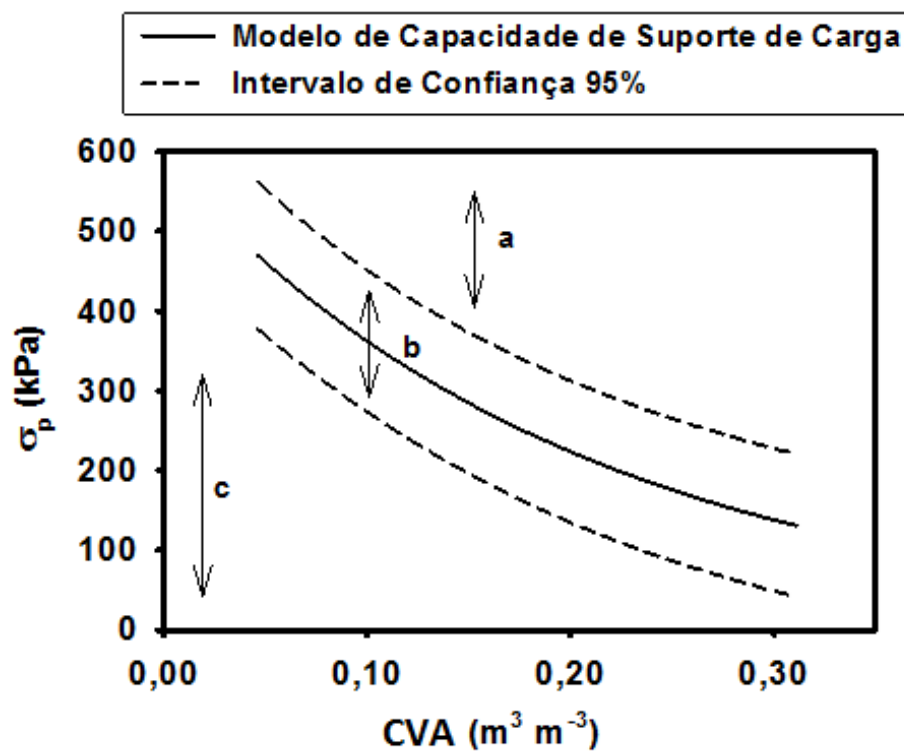


Figura 8. Modelo de capacidade de suporte de carga com os intervalos de confiança e critérios para análise do efeito do manejo sobre a estrutura do solo. Fonte: Dias Junior et al. (2005).

— Capítulo 17 —

SUPERFÍCIE ESPECÍFICA - MÉTODO DO ETILENO GLICOL MONOETIL ÉTER (EGME)

Daniel Vidal Pérez

17.1 Introdução

A superfície específica de um sólido é a relação da sua área sobre a sua massa. Muitas das reações que ocorrem no solo são de superfície tais como retenção de água e de nutrientes. A superfície específica do solo está relacionada com o tamanho das partículas e a mineralogia da fração argila, na seguinte sequência: argila > silte > areia. As substâncias húmicas e argilas de atividade alta apresentam maior superfície específica, depois caulinita e óxidos de ferro. Há diferentes métodos descritos na literatura para determinação da superfície específica do solo, como o BET (padrão), sendo o do etileno glicol o mais simples e mais rápido, além de depender do uso de um menor número de equipamentos de mais baixo custo, embora seja menos preciso que o padrão.

17.2 Princípio

Baseia-se na retenção de líquidos polares. A quantidade de éter monoetílico do etileno glicol (EGME), que está sendo evaporado, diminui quando não mais existe EGME livre e

somente resta aquele adsorvido, formando uma camada monomolecular. A quantidade de EGME existente nesse momento é proporcional à superfície do sólido.

17.3 Material e Equipamentos

- Dessecador especial.
- Dessecador comum.
- Bomba de vácuo.
- Conexão em “V” e mangueiras plásticas.
- Kitazato, ou similar, contendo elemento dessecante (CaCl_2 , sílica, P_2O_5).

17.4 Reagentes

- Éter monoetílico do etileno glicol (EGME).

17.5 Procedimento

- Colocar, no fundo do dessecador especial, duas placas de Petri (ou similar), sendo uma contendo aproximadamente 40 mL de EGME e outra contendo aproximadamente 200 g CaCl_2 .
- Pesar, aproximadamente, 1,0000 g da amostra de solo em cadinho de alumínio, com tampa e previamente tarado, e colocar em estufa a 105 °C até peso constante.
- No outro dia pela manhã, retirar os cadinhos (tampados) e colocar em dessecador comum. Deixar esfriar e pesar.
- Adicionar 3 mL de EGME na amostra de modo a formar uma “pasta”.
- Colocar, no máximo, seis cadinhos, com tampa aberta, no dessecador especial.

- Tão logo o sistema esteja fechado, deixar por 45 minutos e, depois, aplicar vácuo de 0,250 mmHg por 45 minutos.
- No final da tarde, pesar os cadinhos, com tampa, recolocando-os, imediatamente, de volta ao dessecador especial, sem tampa.
- Reevacuar por 45 minutos em 0,250 mmHg.
- Nos dias seguintes, fazer novas pesagens, pela manhã, próximo ao meio-dia e no final da tarde, até se atingir peso constante.
- Espera-se que o equilíbrio ocorra em, no máximo, dois dias.

17.6 Cálculos

$$X = [(N - A) - (B - A)]$$

$$Y = \left[\frac{X}{(B - A)} \right]$$

$$SS = \left(\frac{Y}{3,71 \cdot 10^{-4}} \right)$$

Em que:

X – quantidade de EGME retida na amostra, em g.

N – massa do cadinho mais amostra de solo com EGME após atingir peso constante após secagem, em g.

A – tara do cadinho, em g.

B – massa do cadinho + amostra seca a 110 °C, em g.

Y – quantidade de EGME retida em 1 g de amostra, em g.

SS – superfície específica, em m² g⁻¹.

17.7 Observações

Normalmente, se recomenda usar amostra que passa em peneira de 0,250 mm (60 mesh).

Não há necessidade de se realizar pré-tratamentos na amostra.

Cada vez que terminar um grupo de seis amostras, trocar o CaCl_2 e recolocar EGME (que irá, naturalmente, evaporar). O CaCl_2 retirado pode ser reaproveitado, bastando aquecer por 24 horas, em estufa a 150 °C.

O fator de divisão ($3,71 \times 10^{-4}$) se refere à quantidade de EGME necessária para cobrir uma área de 1 m², com base nos cálculos de Eltantawy e Arnold (1973). Carter et al. (1965) usam, ao contrário, valor de $2,86 \times 10^{-4}$, contudo, não usavam o sistema de equilíbrio com EGME “livre” (mais recomendado) originado pelo dessecador especial.

Usar, de preferência, dois dessecadores especiais, com manômetro, ligados por mangueiras a um conector “V”, que estará conectado, por mangueira, ao Kitazato, o qual estará conectado, por fim, à bomba de vácuo.

17.8 Referências

CARTER, D. L.; HEILMAN, M. D.; GONZALEZ, C. L. Ethylene glycol monoethyl ether for determining surface area of silicate minerals. **Soil Science**, v. 100, n. 5, p. 356-360, Nov. 1965.

ELTANTAWY, I. M.; ARNOLD, P. W. Reappraisal of ethylene glycol mono-ethyl ether (EGME) method for surface area estimations of clays. **Journal of Soil Science**, v. 24, n. 2, p. 232-238, Jun. 1973.

17.9 **Literatura recomendada**

CIHACEK, L. J.; BREMMER, J. M. A simplified ethylene glycol monoethyl ether procedure for assessment of soil surface area. **Soil Science Society of America Journal**, v. 43, n. 4, p. 821-822, 1979.

HEILMAN, M. D.; CARTER, D. L.; GONZALEZ, C. L. The ethylene glycol monoethyl ether (EGME) technique for determining soil-surface area. **Soil Science**, v. 100, n. 6, p. 409-413, 1965.

RATNER-ZOHAR, Y.; BANIN, A.; CHEN, Y. Oven drying as a pretreatment for surface-area determinations of soils and clays. **Soil Science Society of America Journal**, v. 47, n. 5, p. 1056-1058, 1983.

TILLER, K. G.; SMITH, L. H. Limitations of EGME retention to estimate the surface area of soils. **Australian Journal of Soil Research**, v. 28, n. 1, p. 1-26, 1990.

— Capítulo 18 —

MORFOMETRIA DOS GRÃOS DE AREIA

João Herbert Moreira Viana

Eliane de Paula Clemente

18.1 Introdução

A análise de rotina de areias normalmente limita-se à sua separação por peneiramento e sua quantificação por gravimetria na análise granulométrica. Além disso, em alguns casos, avalia-se a mineralogia da fração areia por avaliação com lupa. Por outro lado, maiores informações sobre as características das areias podem ser obtidas por avaliações adicionais relativamente simples, como procedimentos de análise de imagens que permitem medir atributos morfológicos de grãos individuais de areia e gerar parâmetros auxiliares para interpretação do comportamento físico destas. Essa análise pode ser feita em imagens digitais obtidas por diversos meios sendo, então, processadas por meio de programas adequados e quantificadas com base em parâmetros morfológicos descritos na literatura. Isso é possível pela disponibilidade de programas de uso livre, como o ImageJ 1.47t, que têm tido ampla utilização científica e permitem o desenvolvimento de rotinas específicas.

18.2 Princípio

A medição de atributos morfológicos de grãos individuais de areias é executada em imagens digitais obtidas por microscopia com a ajuda de programas de análise de imagens, a partir da identificação das formas e da contagem de pixels de feições de interesse na imagem.

18.3 Material e Equipamentos

- Microscópio ótico ou lupa binocular com câmera fotográfica acoplada.
- Scanner ótico de alta resolução.
- Computador com os programas de tratamento de imagens.

18.4 Procedimento

18.4.1 Obtenção e preparo da amostra

As amostras de areias são provenientes da análise granulométrica ou do procedimento para determinação de agregados estáveis de solo (após secagem) ou sedimentos. Deve-se fazer a separação das frações da areia em tamanhos padronizados tendo sua análise separada. Recomenda-se colocar as amostras das frações em placas de Petri para padronização da quantidade de material a ser utilizado antes da captura das imagens.

18.4.2 Obtenção das imagens

Escolha o equipamento em função da natureza e da dimensão dos objetos e da necessidade de magnificação.

Ajustar as condições gerais do microscópio, da lupa ou do equipamento de aquisição de imagens antes das tomadas de imagens, em testes prévios. Utilizar a melhor resolução da câmera possível, compatível com as análises posteriores. Caso disponível no equipamento, a imagem deve ser salva em um formato não comprimido, tipo bitmap (BMP) ou TIFF.

Tomar as imagens em um fundo contrastante com a cor do material, de forma a proporcionar a melhor diferenciação entre seu perfil e o fundo. Recomenda-se o uso de lâmina de referência (padrão para calibração), obtida em condições idênticas às das imagens em estudo. A fonte de luz deve ser adequada de modo a fornecer iluminação suficiente, mas difusa, projetando o mínimo de sombra possível, em um ângulo que minimize também o brilho dos cristais eventualmente presentes. Pequenos ajustes de foco devem ser feitos com base na imagem visualizada diretamente na câmera, caso esta tenha visor independente, ou no monitor, caso seja usado um programa de captura de imagens acoplado ao equipamento.

18.4.3 Tratamento e quantificação digital das imagens

As imagens originais (normalmente coloridas) devem ser convertidas em formato binário (preto e branco, 8 bits), para terem suas feições identificadas e quantificadas pelo algoritmo do programa. São descritos dois procedimentos em detalhes, visando à conversão para formato binário (“binarização”) das imagens das areias, e sua posterior quantificação. Os passos indicados são identificados conforme as “janelas” abertas pelo programa, em sequência. O procedimento pelo filtro de limiar é mais rápido e expedito. O segundo, via filtro de variância, é mais trabalhoso e menos prático, mas pode ser útil quando há dificuldade de se separar claramente os contornos dos objetos, por exemplo, quando eles são semitransparentes e não são bem contrastados com o fundo. Isso exige testes e comparação com a imagem original, como referência.

18.4.3.1 Procedimento com binarização via filtro de limiar (*Threshold*):

- Abrir a imagem em formato *.jpg (caso o arquivo original não esteja em formato TIFF): File>Open. Converter para *.tif e salvá-la no diretório de trabalho: File>Save as>Tiff.
- Calibrar a imagem a ser medida: abrir imagem de referência (lâmina graduada), previamente tratada. No console do ImageJ, clicar na ferramenta de desenho de linha reta (*Straight*). Clicar no ponto de início da referência da imagem e arrastar, mantendo o mouse clicado, até o ponto final, soltando-o em seguida. Analyse>Set scale. Digitar a distância conhecida ("Known distance"). Digitar a unidade de medida ("Unit of length", mm, μm etc.). Marcar a caixa "Global" e clicar em OK.
- Duplicar a imagem a ser medida (os demais tratamentos se aplicam a essa cópia): Image>Duplicate.
- Aplicar o filtro de mediana: Process>Filters>Median (usar o valor de raio de 3 pixels).
- Aplicar a correção "Gamma": Process>Math>Gamma. Ajustar o valor de acordo com a imagem.
- Aplicar o filtro de limiar (*Threshold*): Image>Adjust>Color threshold. Ajustar valores na escala RGB de acordo com a imagem. Usar o fundo BW.
- Caso necessário, inverter a imagem (fundo branco e objetos pretos): Edit>Invert.
- Preencher buracos: Process>Binary>Fill holes. Caso necessário*, completar o perímetro das formas que não foram preenchidas. Usar a ferramenta pincel no console ("Paint brush"). Repetir etapa anterior (Fill holes).
- *A critério do analista, esse passo pode ser dispensado (neste caso, os objetos incompletos devem ser descartados nas análises posteriores dos dados). Recomenda-se seu uso apenas quando existe segurança quanto ao traçado do

perímetro, verificado na imagem original, e os espaços para se completar o perímetro sejam menores que 20 pixels.

- Proceder à análise: Analyse > Analyse particles. Digitar área mínima de medida (depende do tamanho dos objetos a serem medidos na imagem). Marcar campo de excluir imagens nas bordas (“Exclude edges”).
- Salvar os resultados: na nova janela “Results”, clicar em: File > Save as. Definir o diretório e o nome do arquivo e salvar.

18.4.3.2 Procedimento com binarização via filtro de variância (*Variance*):

- Abrir a imagem *.jpg (caso o arquivo original não esteja em formato TIFF): File > Open. Converter para *.tif e salvá-la no diretório de trabalho: File > Save as > Tiff.
- Calibrar a imagem a ser medida: Abrir imagem de referência (lâmina graduada), já previamente tratada. No console do ImageJ, clicar na ferramenta de desenho de linha reta (*Straight*). Clicar no ponto de início da referência da imagem e arrastar, mantendo o mouse clicado, até o ponto final, soltando em seguida. Analyse > Set scale Digitar a distância conhecida (“Known distance”). Digitar a unidade de medida (“Unit of lenght”, mm, μm etc.).
- Duplicar a imagem a ser medida (os demais tratamentos se aplicam a essa cópia): Image > Duplicate.
- Aplicar o filtro de mediana: Process > Filters > Median. Usar o valor de raio de 3 pixels.
- Aplicar a correção Gamma: Process > Math > Gamma. Ajustar o valor de acordo com a imagem.
- Aplicar o filtro de variância: Process > Filters > Variance. Usar valor de raio de 3 pixels.
- Converter em imagem binária, linearizar e preencher: Process > Binary > Convert to mask. Process > Binary > Fill

holes. Caso necessário**, completar o perímetro das formas que não foram preenchidas: usar a ferramenta pincel no console (“Paint brush”). Repetir etapa anterior (Fill holes). Aplicar filtro de erosão (duas vezes consecutivas): Process > Binary > Erode.

- **A critério do analista, esse passo pode ser dispensado (neste caso, os objetos incompletos devem ser descartados nas análises posteriores dos dados). Recomenda-se seu uso apenas quando existe segurança quanto ao traçado do perímetro, verificado na imagem original, e os espaços para se completar o perímetro sejam menores que 20 pixels.
- Proceder à análise: Analyse > Analyse particles. Digitar área mínima de medida (depende do tamanho dos objetos a serem medidos na imagem). Marcar campo de excluir imagens nas bordas (“Exclude edges”).
- Salvar os resultados: Na nova janela “Results”, clicar em: File > Save as. Definir o diretório e o nome do arquivo e salvar.

18.5 Observações

Os atributos morfométricos mais usualmente utilizados em trabalhos de morfometria são:

- Área: é o número de pixels do polígono. Se a imagem for calibrada, então a área será computada na unidade de calibração; caso contrário, será em pixels.
- Perímetro: é o comprimento do lado externo do objeto. Se a imagem for calibrada, então o perímetro será computado na unidade de calibração; caso contrário, será em pixels.
- Arredondamento: seu resultado situa-se entre 0 e 1. É também conhecido como circularidade ou angularidade, quanto maior o valor, mais arredondado é o objeto. Se o valor é 1, o objeto é um círculo perfeito. Arredondamento: seu resultado situa-se entre 0 e 1. É também conhecido

como circularidade ou angularidade, quanto maior o valor, mais arredondado é o objeto. Se o valor é 1, o objeto é um círculo perfeito.

- **Maior Eixo:** é o comprimento da maior linha, em pixels, que pode ser traçada através do objeto.
- **Menor Eixo:** é o comprimento da menor linha, em pixels, que pode ser traçada através da perpendicular ao maior eixo do objeto.
- **Alongamento:** é o quociente entre o menor e o maior eixo. O resultado é um valor entre 0 e 1. Se o valor for igual a 1, o objeto é aproximadamente circular ou quadrado. À medida que o valor do alongamento se afasta de 1, o objeto torna-se mais alongado.
- **Compacidade:** fornece a medida da circularidade do objeto. Seu valor se situa entre 0 e 1. Se o valor for igual a 1, o objeto é aproximadamente circular. À medida que o valor se afasta de 1, o objeto torna-se menos circular.

18.6 Literatura recomendada

FERREIRA, T.; RASBAND, W. **ImageJ user guide**: IJ 1.46r. 2012. Disponível em: <<http://imagej.nih.gov/ij/docs/guide>>. Acesso em: 8 ago. 2017.

IMAGEJ: image processing and analysis in Java. Disponível em: <<http://rsbweb.nih.gov/ij>>. Acesso em: 8 ago. 2017.

VIANA, J. H. M.; CLEMENTE, E. de P.; OLIVEIRA, A. P. de. **Procedimento operacional padronizado para quantificação e mensuração de areias via análise de imagens**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2016. 9 p. (Embrapa Solos. Comunicado técnico, 73).

— Capítulo 19 —

DIAGNÓSTICO RÁPIDO DA ESTRUTURA DO SOLO (DRES)

Ricardo Ralisch

Henrique Debiasi

Júlio Cezar Franchini

Michely Tomazi

Luís Carlos Hernani

Adoildo da Silva Melo

Anderson Santi

Alba Leonor da Silva Martins

Fabiano Daniel de Bona

19.1 Introdução

A estrutura do solo é a forma como as partículas minerais (areia, silte e argila) e orgânicas do solo estão organizadas no espaço (Dexter, 1988). A estrutura também se refere ao padrão de arranjo das partículas primárias em unidades estruturais, os agregados, os quais são separados entre si por superfícies de fraqueza, ou apenas superpostos e sem conformação definida (Santos et al., 2013).

A estrutura é um dos principais componentes da fertilidade do solo, refletindo, de forma imediata, os efeitos do manejo ao

qual esse recurso é submetido. Avaliada nas camadas superficiais, proporciona indicações sobre a interação solo-atmosfera.

Métodos visuais objetivos e reprodutíveis de diagnóstico da qualidade estrutural do solo com base em medições de campo têm sido desenvolvidos e variam, desde facilmente compreensíveis, às mais complexas avaliações. Diagnosticando as relações de causa e efeito, possibilitam a identificação e definição de estratégias a serem adotadas em um sistema de produção agropecuário para melhoria da qualidade estrutural e, portanto, da fertilidade do solo. O manejo conservacionista, por exemplo, visa preservar e/ou, na medida do possível, melhorar a estrutura natural do solo.

Considerando a complexidade de outros métodos e a necessidade de adaptação às condições tropicais e subtropicais, e com base em Guimarães et al. (2011) e Tavares Filho et al. (1999), foi desenvolvido o Diagnóstico Rápido da Estrutura do Solo (DRES), um método de campo para avaliar visualmente a qualidade estrutural do solo em amostras superficiais (25 cm de profundidade), com mínima intervenção no local e de fácil entendimento e adoção pelos usuários.

19.2 Princípio

A qualidade da estrutura de amostras dos primeiros 25 cm do solo retrata o padrão do manejo do solo adotado e pode ser avaliada mediante a observação visual e atribuição de notas a campo com base em feições de degradação ou de conservação física e biológica dos agregados.

19.3 Material e Equipamentos

- Enxada.
- Pá de corte (pá reta).

- Bandeja plástica (25 cm de largura x 50 cm de comprimento x 15 cm de altura).
- Canivete e/ou faca.
- Régua de 30 cm ou fita métrica.
- Três separadores de camadas com dimensões do comprimento da bandeja.
- Prancheta.
- Lápis e borracha.
- Lupa pequena (opcional).
- Máquina fotográfica (opcional).
- Receptor GPS para marcação dos locais de amostragem (opcional).
- Etiquetas adesivas e canetas para retroprojektor (opcional).

19.4 Procedimento

19.4.1 Delimitação da área

Antes da avaliação, identificar glebas ou regiões homogêneas de interesse com no máximo 100 ha e anotar as informações no formulário (Figura 1). As glebas são estabelecidas de acordo com os critérios:

- Histórico do manejo de, no mínimo, os últimos 3 anos.
- Estádio de desenvolvimento da cultura (se houver).
- Variabilidade na textura do solo.
- Posição na paisagem. Obs.: em áreas com declividade perceptível (igual ou maior que 3%), dividir a encosta em terços: superior (topo), médio e inferior (baixada).
- Classe de solo e textura da camada superficial (se for possível identificar).

19.4.2 Número de amostras

Como referência, utilizar um número de pontos de amostragem por gleba homogênea, definido conforme o tamanho desta:

- Até 10 ha: de 3 a 5.
- De 11 ha a 50 ha: de 6 a 10.
- De 51 ha a 100 ha: de 11 a 15.

19.4.3 Época de avaliação

Em agrossistemas com culturas anuais, se o objetivo for o monitoramento de efeitos das práticas de manejo, a médio e longo prazos, realizar a avaliação imediatamente antes da semeadura ou logo após a colheita. Recomenda-se que essa avaliação seja repetida sistematicamente no decorrer do tempo, nas mesmas condições (época, cultura, umidade do solo, entre outras). Ressalta-se que o DRES deve ser aplicado quando o solo apresenta consistência próxima da friabilidade, isto é, quando pequena amostra se esboroa facilmente sob pressão fraca a moderada entre o polegar e o indicador e agrega-se por compressão posterior (Santos et al., 2013).

19.4.4 Coleta da amostra de solo

- Com o auxílio de enxada e pá de corte reta, abrir uma minitrincheira de 40 cm de comprimento, 30 cm de largura e 30 cm de profundidade, no sentido transversal às linhas das culturas.
- Extrair o bloco de solo de uma das paredes de maior comprimento, a cerca de 5 cm da linha da cultura, com uma pá de corte reta. A amostra deve ter espessura de 10 cm, largura de 20 cm e profundidade de 25 cm (Figura 2).

19.4.5 Preparo e manipulação da amostra de solo

- Colocar o bloco cuidadosamente em uma bandeja plástica com 25 cm de largura, e pelo menos 50 cm de comprimento e 15 cm de altura (Figura 3).
- Para fragmentar o bloco de solo em suas superfícies de fraqueza gerando agregados de menor tamanho, manipular cuidadosamente a amostra, aplicando leve pressão com os dedos, e manter o material trabalhado sempre na profundidade original, distribuindo-o ao longo do maior comprimento da bandeja.

19.4.6 Identificação e delimitação de camadas do solo

- Avaliar e identificar as camadas da amostra do solo a partir das características da estrutura (tamanho, grumosidade e coesão entre agregados, orientação das faces de ruptura, porosidade), cor, presença e aparência morfológica de raízes e outros organismos vivos. A amostra pode ser constituída de até três camadas.
- Delimitar as camadas no sentido da profundidade (anotar a espessura), por meio de separadores, como régua ou outros materiais com dimensões similares ao comprimento da bandeja (Figura 4).

19.5 Atribuição de notas de qualidade estrutural de cada camada da amostra de solo (Qec)

Para atribuição das notas de qualidade estrutural de cada camada (Qec), usar a chave de classificação apresentada na Figura 5.

Essa chave de classificação se baseia numa escala de

pontuação detalhada na Tabela 1. As notas de Qec são atribuídas a partir da observação de evidências de feições de degradação ou conservação/recuperação do solo. Características dessas feições estão relacionadas a seguir e exemplos podem ser visualizados nas Figuras 6 e 7.

19.5.1 Feições de degradação

- Raízes tortas achatadas e crescendo lateral ou preferencialmente nas fissuras.
- Predomínio de agregados maiores que 7 cm e/ou com faces lisas e ângulos retos de ruptura coesos e com pouca porosidade.
- Predomínio de agregados menores que 1 cm ou solo pulverizado.
- Presença de canais com areia solta no sentido vertical do perfil do solo.
- Ausência ou poucos indícios de atividade biológica.

19.5.2 Feições de conservação/recuperação

- Raízes crescendo sem restrição, explorando o interior dos agregados.
- Predomínio de agregados com tamanho de 1 a 4, com baixa coesão, arredondados, faces de ruptura rugosas e linhas de ruptura sem orientação definida.
- Presença de agregados grumosos e indícios de alta atividade biológica.
- Porosidade presente e perceptível.

19.6 Cálculos

19.6.1 Índice de qualidade estrutural de amostra do solo (IQEA)

$$\text{IQEA} = \frac{(E_{C1} \cdot Qe_{C1}) + (E_{C2} \cdot Qe_{C2}) + (E_{C3} \cdot Qe_{C3})}{E_{\text{total}}}$$

Em que:

IQEA – índice de qualidade estrutural de amostra de solo.

E_c – espessura de cada camada, em cm (o número de camadas pode variar de 1 a 3).

Qe_c – nota de qualidade estrutural atribuída a cada camada.

E_{total} – espessura/profundidade total da amostra (padronizada em 25 cm).

19.6.2 Índice de qualidade estrutural do solo (IQES)

$$\text{IQES} = \frac{(\text{IQEA}_1 + \text{IQEA}_2 + \dots + \text{IQEA}_n)}{n}$$

Em que:

IQES – índice de qualidade estrutural do solo na área/gleba avaliada.

IQEA – nota de qualidade estrutural atribuída às amostras, de 1 até n.

n – número total de amostras (definido com base no item 19.4.2).

19.7 **Recomendações**

A partir do IQES determinado para uma dada gleba, é possível propor alterações no manejo dessa gleba, com vistas à recuperação, manutenção e/ou melhoria da qualidade estrutural do solo a partir das interpretações e recomendações simplificadas para cada classe de IQES (Tabela 2).

Independentemente da condição estrutural do solo, sistemas de produção envolvendo a rotação de pastagem e culturas anuais são excelentes alternativas para melhoria da estrutura do solo devido à ação do sistema radicular das forrageiras (Salton; Tomazi, 2014). As raízes das gramíneas são muito eficazes na formação de agregados estáveis e porosos e são essenciais no estágio inicial de recuperação do solo, principalmente, após as operações para descompactação do solo. A permanência de gramíneas por pelo menos 1 ano, e de preferência sob pastejo, tem apresentado melhores resultados.

19.8 **Observação**

Mais informações e detalhamento para aplicação do método DRES podem ser obtidas em Ralisch et al. (2017).

19.9 **Referências**

DEXTER, A. R. Advances in characterization of soil structure. **Soil and Tillage Research**, v. 11, n. 3/4, p. 199-238, Jun. 1988.

GUIMARÃES, R. M. L.; BALL, B. C.; TORMENA, C. A. Improvements in the visual evaluation of soil structure. **Soil Use and Management**, v. 27, n. 3, p. 395-403, Sept. 2011.

RALISCH, R.; DEBIASI, H.; FRANCHINI, J. C.; TOMAZI, M.; HERNANI, L. C.; MELO, A. da S.; SANTI, A.; MARTINS, A. L. da S.; BONA, F. D. de. **Diagnóstico rápido da estrutura do solo - DRES**. Londrina: Embrapa Soja, 2017. 63 p. (Embrapa Soja. Documentos, 390).

SALTON, J. C.; TOMAZI, M. **Sistema radicular de plantas e qualidade do solo**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2014. 6 p. (Embrapa Agropecuária Oeste. Comunicado técnico, 198).

SANTOS, R. D. dos; LEMOS, R. C. de; SANTOS, H. G. dos; KER, J. C.; ANJOS, L. H. C. dos; SHIMIZU, S. H. **Manual de descrição e coleta de solo no campo**. 6. ed. rev. e ampl. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013. 100 p.

TAVARES FILHO, J.; RALISCH, R.; GUIMARÃES, M. F.; MEDINA, C. C.; BALBINO, L. C.; NEVES, C. S. V. J. Método do perfil cultural para avaliação do estado físico de solos em condições tropicais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 23, n. 2, p. 393-399, 1999.

19.10 Anexos

Formulário de campo para Diagnóstico Rápido da Estrutura do Solo (DRES)				
Local _____				
Data _____				
Coordenadas _____				
Avaliador _____				
Ponto*	Espessura da camada	Nota por camada (Qec)	Média ponderada (IQEA)**	Observações

Figura 1. Formulário de campo para diagnóstico rápido da estrutura do solo. Fonte: adaptado de Ralish et al. (2017).



Figura 2. Detalhe da retirada da amostra de solo no campo com pá de corte. Foto: Adoildo da Silva Melo.



Figura 3. Disposição correta da amostra na bandeja plástica. Foto: Adoildo da Silva Melo.



Figura 4. Camadas de solo com características morfológicas distintas identificadas e separadas. Foto: Adoildo da Silva Melo.

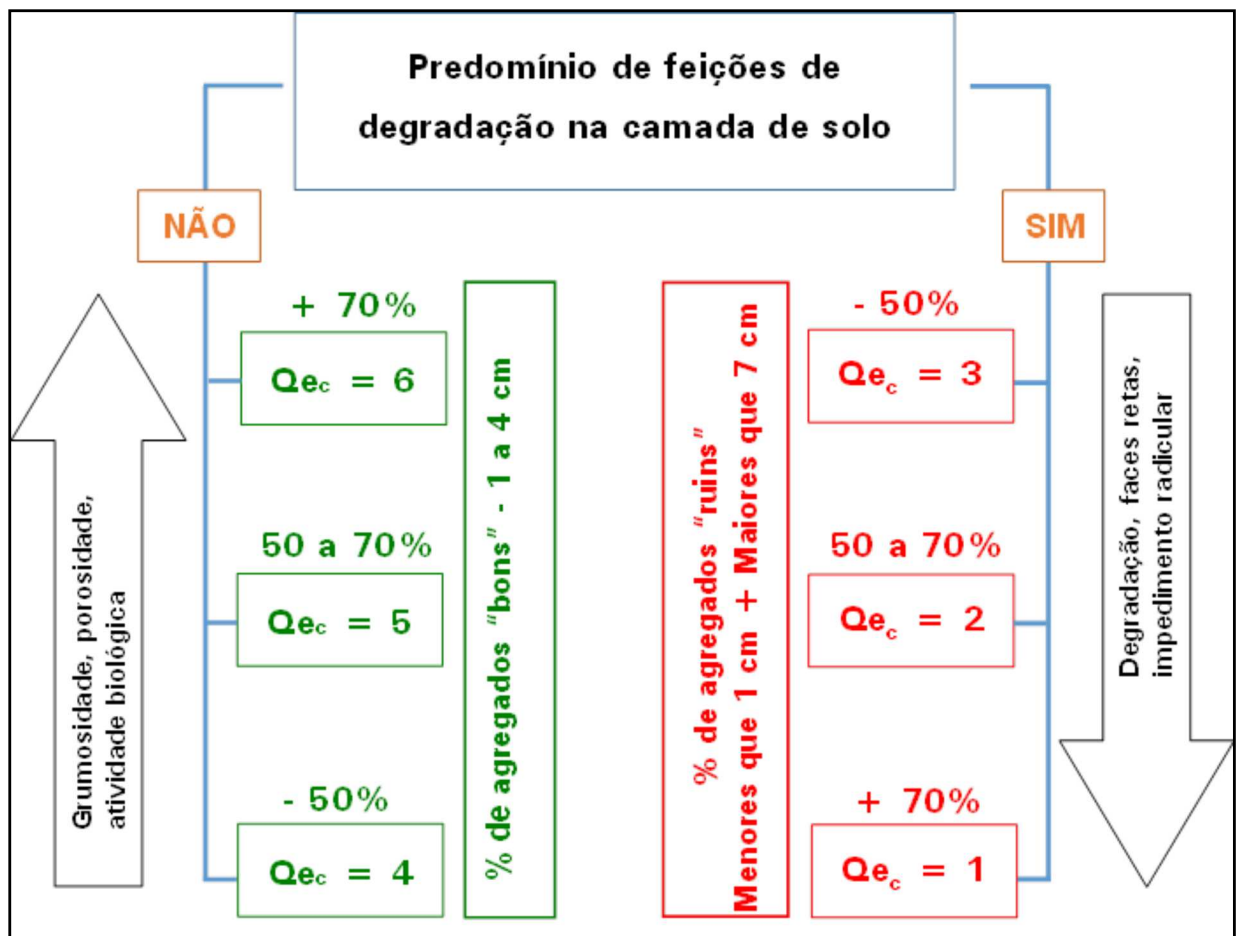


Figura 5. Chave de classificação para atribuição das notas de qualidade estrutural de cada camada (Q_{ec}). Fonte: adaptado de Ralish et al. (2017).

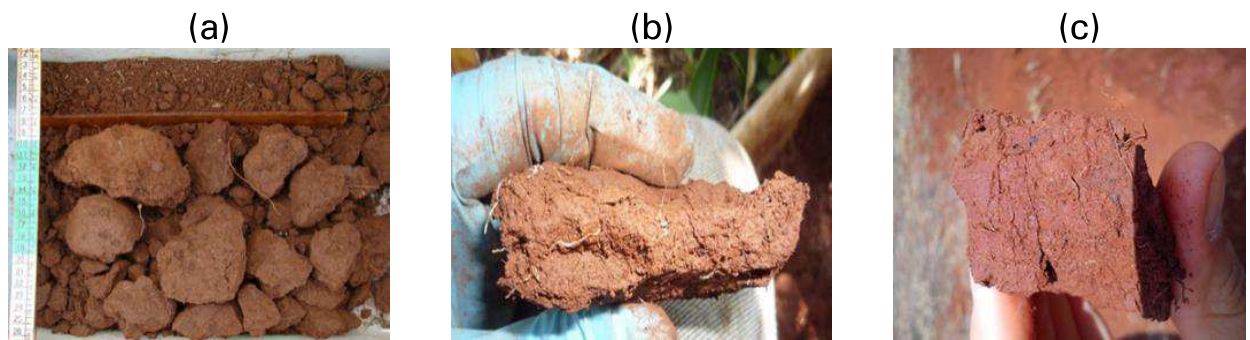


Figura 6. Agregados com evidências de feições de degradação. Fotos: Adoildo da Silva Melo (a); Hudson Lissoni Leonardo (b) e Henrique Debiasi (c).

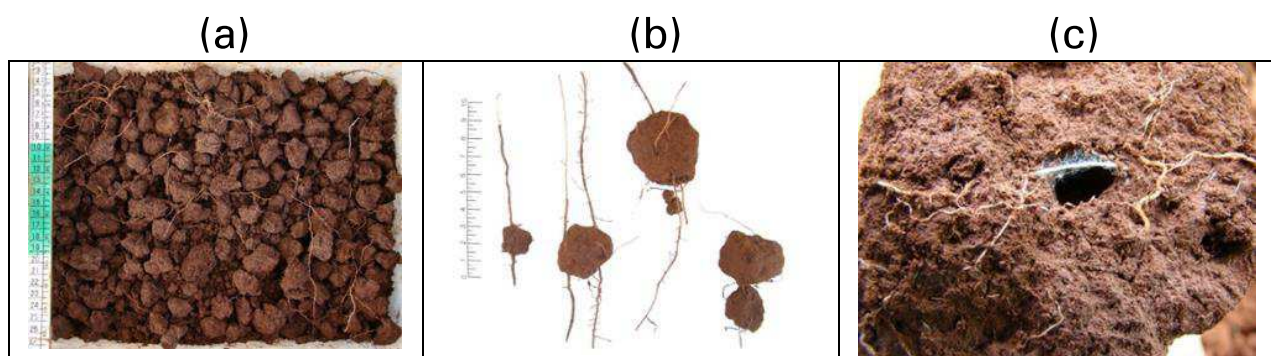
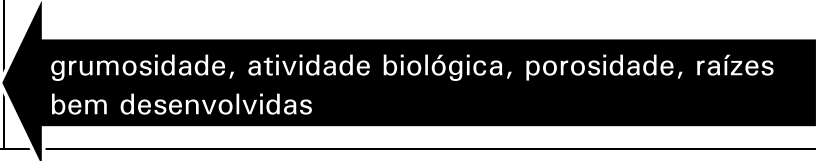
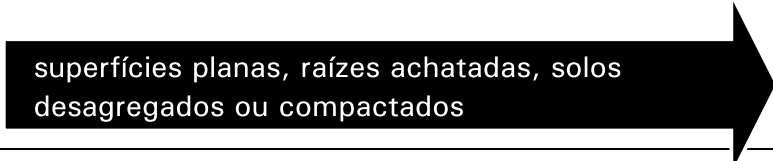


Figura 7. Agregados com evidências de feições de conservação/recuperação.
Fotos: Adoildo da Silva Melo (a); Henrique Debiasi (b) e Michely Tomazi (c).

Tabela 1. Atribuição das notas de qualidade estrutural de cada camada da amostra de solo (Q_{ec}).

Condição inicial	Amostra com evidências de conservação/recuperação			Amostra com evidências de degradação		
Notas	Nota 6	Nota 5	Nota 4	Nota 3	Nota 2	Nota 1
Tamanho do agregado	Mais de 70% de agregados com 1 a 4 cm	50% a 70% agregados de 1 a 4 cm	Menos de 50% agregados de 1 a 4 cm	Menos de 50% de agregados menores que 1 cm e maiores que 7 cm	50% a 70% de agregados menores que 1 cm e maiores que 7 cm	Mais de 70% de agregados menores que 1 cm e maiores que 7 cm
Características da estrutura	Estrutura friável, agregados muito grumosos e porosos, com atividade biológica alta. Raízes abundantes e bem distribuídas na camada avaliada, sem deformações ocasionadas por impedimentos físicos, crescendo através dos agregados.	Estrutura friável, agregados grumosos e porosos, com mediana atividade biológica. Raízes bem distribuídas na camada avaliada, podendo apresentar poucos sinais de restrição ao crescimento. As raízes crescem predominantemente através dos agregados.	Estrutura friável, pouco grumosa, poucos poros e fraca atividade biológica. Raízes podem apresentar algum impedimento ao desenvolvimento.	Estrutura coesa nos agregados grandes, e muito solta entre os agregados menores que 1 cm. Predomínio de agregados com faces planas, com poucos poros e atividade biológica. Pode apresentar raízes achatadas com dificuldade para desenvolvimento pleno na camada avaliada.	Estrutura coesa nos agregados grandes, e muito solta entre os agregados menores que 1 cm. Predomínio de agregados com faces planas, com alguns poros e pouca atividade biológica. Desenvolvimento radicular limitado, com predomínio de raízes achatadas com dificuldade para penetração no interior dos agregados.	Estrutura coesa nos agregados grandes e muito solta entre os agregados menores que 1 cm. Predomínio de agregados com faces planas, sem poros visíveis e atividade biológica. Forte restrição ao desenvolvimento radicular, com predomínio de raízes achatadas, crescendo preferencialmente nas fissuras entre os agregados.
Gradiente						

Fonte: adaptado de Ralish et al. (2017).

Tabela 2. Índice de qualidade estrutural do solo (IQES) para a gleba avaliada, interpretações e recomendações.

IQES	Qualidade estrutural	Recomendação de melhorias
6,0-5,0	Muito boa	Manter o sistema de manejo utilizado, atentando para a possibilidade de adoção de novas tecnologias conservacionistas.
4,0-4,9	Boa	Intensificar o uso de sistemas diversificados de produção com alta capacidade de aporte de fitomassa aérea e raízes (ex.: gramíneas). Verificar se não há necessidade de interferir na estratégia de rotação e consorciação de culturas adotada no sistema de produção.
3,0-3,9	Regular	Aprimorar o sistema de produção ampliando a diversificação de espécies vegetais com alta capacidade de aporte de fitomassa aérea e raízes (ex.: gramíneas) e evitar/eliminar operações mecanizadas no preparo do solo. Gerenciar as operações mecanizadas visando redução de tráfego.
2,0-2,9	Ruim	Realizar um diagnóstico da área, incluindo as condições químicas e físicas no perfil, revisando as práticas conservacionistas do solo (ex.: terraceamento, alocação de estradas e operações em nível). Rever e aprimorar o sistema de produção utilizado, aumentando a diversidade de espécies vegetais e priorizando culturas com alta capacidade de aporte de biomassa aérea do solo e raízes (ex.: gramíneas). Na recuperação do solo, preferir o uso de plantas recuperadoras do solo, em relação ao emprego de práticas mecânicas. Evitar operações de preparo de solo mesmo as realizadas esporadicamente. Racionalizar o tráfego de máquinas agrícolas.
1,0-1,9	Muito ruim	Realizar um diagnóstico aprofundado da área, incluindo as condições químicas e físicas no perfil; adotar e/ou readequar as práticas conservacionistas mecânicas (ex.: terraceamento, alocação de estradas, operações em nível) e vegetativas (cultivo em nível, faixas de retenção, consorciação e rotação de culturas) do solo. Repensar o sistema de produção utilizado. Adotar estratégias integradas de recuperação que envolvam sistemas diversificados de produção com alta capacidade de aporte de fitomassa aérea e raízes, podendo requerer intervenções mecânicas de recuperação física do solo, desde que adotadas criteriosamente, considerando a umidade do solo, as condições do equipamento e a velocidade adequada, entre outras. Inclusão de gramíneas no sistema, de preferência com pastejo, com correto manejo da pastagem e ajuste de lotação, visando intensificar a recuperação da estrutura do solo. Uso de adubação orgânica de forma criteriosa pode ajudar.

Parte II

Análises Químicas

— Capítulo 1 —

pH do solo

Paulo César Teixeira

David Vilas Boas de Campos

Marcelo Francisco Costa Saldanha

1.1 Introdução

O pH do solo é uma determinação da concentração de íons H^+ na solução do solo, que tem influência na disponibilidade de nutrientes.

1.2 Princípio

Medição do potencial hidrogeniônico por meio de eletrodo combinado imerso em suspensão solo:líquido (água, KCl ou $CaCl_2$), na proporção 1:2,5.

1.3 Material e Equipamentos

- Bastão de vidro.
- Pipeta.
- Balão volumétrico de 1 L.
- Copo plástico de 100 mL ou tubo de centrífuga de fundo cônico tipo Falcon de 50 mL, com tampa.
- Balança analítica.
- Potenciômetro com eletrodo combinado de vidro.

1.4 Reagentes e Soluções

- **Solução de KCl 1 mol L⁻¹** – dissolver 74,5 g de KCl em água destilada ou deionizada e completar o volume para 1 L.
- **Solução padrão de CaCl₂ 1 mol L⁻¹** – pesar 147 g de CaCl₂.2H₂O para cada 1 L de solução. Adicionar água destilada ou deionizada, agitar, deixar esfriar e completar o volume.
- **Solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹** – pipetar 10 mL da solução padrão de CaCl₂ 1 mol L⁻¹, colocar em balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água destilada ou deionizada. Medir a condutividade elétrica dessa solução, que deve de aproximadamente 2,3 mS cm⁻¹.
- **Soluções padrão pH 4,00 e pH 7,00** – preparar soluções de acordo com orientação do fabricante.

1.5 Procedimento¹

- Pesar 10 g de solo (TFSA) e adicionar em copo plástico de 100 mL.
- Adicionar 25 mL de água destilada ou 25 mL de solução salina (KCl 1 mol L⁻¹ ou CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹).
- Agitar a amostra com bastão de vidro individual por cerca de 60 s e deixar em repouso 1 hora.
- Após o repouso, agitar ligeiramente cada amostra com bastão de vidro ou de teflon, mergulhar os eletrodos na suspensão homogeneizada e proceder a leitura do pH.

¹ Para análises com fins de avaliação da fertilidade do solo, alguns laboratórios optam por substituir a pesagem do solo pela cachimbada. Nesse caso, pode-se medir 10 cm³ de solo em vez de pesar 10 g de solo.

1.6 Observações

Ligar o potenciômetro 30 minutos antes de começar a ser usado, para estabilizar a eletrônica do instrumento.

Aferir e calibrar o potenciômetro com as soluções-padrão pH 4,00 e pH 7,00.

Deve-se lavar o eletrodo antes e depois de calibrar o aparelho com as soluções padrão. Lavar o eletrodo entre uma e outra determinação com água destilada com o auxílio de uma pisseta e enxugar delicadamente com papel absorvente.

A cada 20 leituras, aproximadamente, calibrar o potenciômetro novamente com uma das soluções-padrão.

Para horizonte sulfúrico ou material sulfídrico (Solo Tiomórfico) usar a suspensão solo:água 1:1.

Não realizar leitura do pH com tempo de repouso superior a 3 horas, devido ao efeito de oxi-redução.

Os eletrodos devem permanecer imersos em solução, de acordo com orientação do fabricante, quando não estiverem em uso.

Para facilidade operacional, pode-se também usar tubos falcon de 50 mL com tampa em vez de copos plásticos. Nesse caso, após a colocação do solo e a devida solução nos tubos, agitar manualmente vários tubos previamente colocados em uma grade.

1.7 Literatura recomendada

DONAGEMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. de; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p. (Embrapa Solos. Documentos, 132).

FASSBENDER, H. W. **Química de suelos con énfasis en suelos de América Latina**. Turrialba: IICA, 1975. 398 p.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**. New York: Prentice Hall, 1958. 498 p.

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

PEECH, M. Hydrogen-ion activity. In: BLACK, C. A.; EVANS, D. D.; ESNMINGER, L. E.; CLARK, F. E. (Ed.). **Methods of soil analysis**: part 2: chemical and microbiological properties. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p. 914-926.

SCHOFIELD, R. K.; TAYLOR, A. W. Measurement of the activities of bases in soils. **Journal of Soil Science**, v. 6, n. 1, p.137-146, Jan. 1955.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-EPFS, 1969. 24 p. (Brasil. Ministério da Agricultura-EPFS. Boletim técnico, 7).

— Capítulo 2 —

FÓSFORO DISPONÍVEL

Paulo César Teixeira

David Vilas Boas de Campos

Marcelo Francisco Costa Saldanha

2.1 Princípio

Fração do teor total de fósforo no solo, correspondente ao teor utilizado pelas plantas. Formação de complexo fósforo-molibdico de cor azul obtido após redução do molibdato com ácido ascórbico e determinação por espectrofotometria. Baseia-se no princípio da dissolução de minerais contendo P e/ou deslocamento de P retido nas superfícies sólidas do solo para a solução, por ânions capazes de competir com o P pelos sítios de retenção.

2.2 Material e Equipamentos

- Béquer de 250 mL.
- Balões volumétricos de 250 mL, 1 L, 2 L e 10 L.
- Pipetas.
- Erlenmeyer de 125 mL.
- Agitador circular horizontal.
- Balança analítica.
- Espectrofotômetro UV-Vis.
- Proveta.

2.3 Reagentes e Soluções

- **Solução extratora Mehlich-1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$)** – adicionar 41,5 mL de ácido clorídrico concentrado p.a. ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%) e 6,8 mL de ácido sulfúrico p.a. ($d = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$ e 98%) em aproximadamente 5 L de água destilada ou deionizada, contidos em balão volumétrico de 10 L; agitar e completar o volume com água. Pode-se usar baldes plásticos previamente aferidos.
- **Solução ácida de molibdato de amônio (concentrada)** – colocar 2 g de subcarbonato de bismuto em aproximadamente 250 mL de água contida em balão volumétrico de 1 L; juntar, rapidamente, 150 mL de ácido sulfúrico concentrado p.a. Verificar se todo o sal de bismuto foi dissolvido. Deixar esfriar. Separadamente, em béquer de 250 mL, dissolver 20 g de molibdato de amônio em 200 mL de água destilada. Transferir imediatamente para o balão volumétrico de 1 L contendo o subcarbonato de bismuto e ácido sulfúrico preparado previamente. Agitar e completar o volume com água.
- **Solução ácida de molibdato de amônio (diluída)** – colocar 300 mL de solução concentrada em balão volumétrico de 1 L e adicionar água destilada ou deionizada até completar o volume. Homogeneizar e guardar em frasco escuro.
- **Solução padrão de fósforo (25 mg L^{-1} de P)** – pesar 0,2195 g de KH_2PO_4 p.a., previamente seco em estufa a 105°C , e colocar em balão volumétrico de 2 L. Adicionar 3 mL de H_2SO_4 concentrado e completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.
- **Soluções padrão de fósforo (diluídas) – ($1,0 \text{ mg L}^{-1}$; $2,0 \text{ mg L}^{-1}$; $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ e $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ de P)** – pipetar 10 mL, 20 mL, 30 mL e 40 mL de solução padrão de 25 mg L^{-1} de P para balões volumétricos de 250,00 mL e completar o volume com a

solução extratora Mehlich-1. Usar também a solução extratora pura para obter a concentração de $0,0 \text{ mg L}^{-1}$ de P. Guardar as soluções em frascos tampados, com indicação das concentrações nos rótulos.

2.4 Procedimento²

- Pesar 10 g de solo (TFSA) e colocar em Erlenmeyer de 125 mL.
- Adicionar 100 mL de solução extratora Mehlich-1 ($\text{HCl } 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{H}_2\text{SO}_4 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$).
- Agitar durante 5 minutos em agitador circular horizontal.
- Deixar decantar durante uma noite.
- Pipetar, sem filtrar, 25 mL do extrato e passar para recipiente plástico.
- Pipetar 5,00 mL desse extrato e colocar em Erlenmeyer de 125 mL; deixar o restante para determinação de K^+ e Na^+ .
- Adicionar 10 mL de solução ácida de molibdato de amônio diluída e aproximadamente 30 mg de ácido ascórbico em pó, como redutor.
- Agitar de 1 a 2 minutos em agitador circular horizontal.
- Deixar desenvolver a cor durante 1 hora. Em seguida, fazer a leitura da densidade ótica no espectrofotômetro-UV-Vis, usando filtro vermelho (comprimento de onda de 660 nm).
- No caso de a amostra possuir elevada concentração de fósforo, deve ser feita a diluição do extrato antes da adição da solução ácida de molibdato de amônio, até que seja possível a leitura no aparelho.
- Sempre lavar o pipetador entre uma amostra e outra.

² Para análises com fins de avaliação da fertilidade do solo, alguns laboratórios optam por substituir a pesagem do solo pela cachimbada. Nesse caso, pode-se medir 10 cm^3 de solo em vez de pesar 10 g de solo. A expressão do resultado, nesse caso, seria mg dm^{-3} .

2.5 Cálculo

$$P = \frac{(L - b)}{a} \cdot d \cdot 10$$

Em que:

P – concentração de fósforo disponível no solo, em mg kg^{-1} .

L – leitura da amostra, em absorbância.

a – coeficiente angular da reta dos padrões (intercepto).

b – coeficiente linear da reta dos padrões.

d – fator de diluição do extrato de Mehlich (se não for necessária a diluição, considerar $d = 1$).

Valor 10 – fator que leva em consideração a diluição solo:extrator.

Determinação da curva padrão:

Colocar, em Erlenmeyer de 125 mL, 5,00 mL de cada solução padrão diluída. Adicionar 10 mL da solução ácida de molibdato de amônio diluída e uma “pitada” (aproximadamente 30 mg) de ácido ascórbico. Proceder da mesma forma indicada para a determinação do fósforo no extrato de solo; anotar as leituras (em absorbância) correspondentes a cada padrão. Traçar o gráfico concentração vs absorbância, cruzando-se os valores de concentração de fósforo dos padrões (mg L^{-1} de P) no eixo das abcissas, e as respectivas leituras, em absorbância, no eixo das ordenadas.

2.6 Observações

Para solos que foram fertilizados com fosfatos naturais, a escolha de extratores ácidos como o Mehlich-1, que dissolvem

apatita, pode superestimar os teores de P disponível em solos que receberam tais produtos.

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

Para determinação do P em espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), a leitura pode ser feita diretamente no extrato obtido com a solução Mehlich-1 sem adição da solução ácida de molibdato de amônio usando a solução extratora pura como branco. Se a leitura ultrapassar a concentração do último ponto da curva de calibração, realizar as diluições necessárias levando em conta a diluição efetuada para o cálculo da concentração de P. O valor de concentração obtido deve ser multiplicado por 10 considerando a relação solo:extrator de 1:10.

2.7 Literatura recomendada

DONAGEMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. de; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p. (Embrapa Solos. Documentos, 132).

MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄**. Raleigh: North Carolina Soil Testing Division, 1953. 195 p.

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

RAIJ, B. van. New diagnostic techniques, universal soil extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 25, n. 7/8, p. 799-816, 1994.

RAIJ, B. van; BATAGLIA, O. C. **Análise química do solo**. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, C. P. Micronutrientes na agricultura. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa do Potássio e do Fósforo, 1991. p. 333-355.

SÁ JUNIOR, J. P. M.; ARAÚJO, S. M. C.; GALVÃO, S. J.; VASCONCELOS, A. L.; OLIVEIRA, E. S. C. Avaliação de métodos de análise química para fósforo disponível em solos da “Zona Litoral-Mata” de Pernambuco. **Pesquisa Agropecuária Brasileira, Série Agronomia**, v. 9, n. 9, p. 27-33, 1974.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-EPFS, 1969. 24 p. (Brasil. Ministério da Agricultura-EPFS. Boletim técnico, 7).

— Capítulo 3 —

CÁTIONS TROCÁVEIS

Paulo César Teixeira

David Vilas Boas de Campos

Silmara Rossana Bianchi

Daniel Vidal Pérez

Marcelo Francisco Costa Saldanha

3.1 Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} trocáveis

3.1.1 Princípio

Os cátions trocáveis (Al^{3+} , Ca^{2+} e Mg^{2+}) são determinados utilizando-se uma solução extratora, em que o método do KCl 1 mol L^{-1} é o preferencial. Esses cátions adsorvidos são então analisados por métodos volumétricos, de emissão ou absorção atômica.

3.1.2 Extração

3.1.2.1 *Material e Equipamentos*

- Balões volumétricos de 1 L e de 2 L.
- Erlenmeyer de 125 mL.

- Funil de haste longa.
- Béquer de 3 L.
- Balança analítica.
- Bureta volumétrica ou digital.
- Agitador horizontal circular.
- Potenciômetro.

3.1.2.2 Reagentes e Soluções

- **Solução de KCl 1 mol L⁻¹** – pesar 74,56 g de cloreto de potássio (KCl), previamente seco em estufa, para cada litro de solução a ser preparada.

3.1.2.3 Procedimento³

- Pesar 10,0 g de solo (TFSA), colocar em Erlenmeyer de 125 mL e adicionar 100 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹.
- Agitar durante 5 minutos em agitador horizontal circular.
- Depois da agitação, deixar em repouso durante uma noite.
- Pipetar para Erlenmeyers de 125 mL três alíquotas de 25,00 mL da parte sobrenadante da solução extratora, para determinação do alumínio extraível, cálcio + magnésio e cálcio trocáveis.

Obs.: a pequena solubilidade dos carbonatos alcalino-terrosos no KCl 1 mol L⁻¹ possibilita o emprego do método do KCl 1 mol L⁻¹ em solos com calcário.

³ Para análises com fins de avaliação da fertilidade, alguns laboratórios optam por substituir a pesagem do solo pela cachimbada. Nesse caso, pode-se medir 10 cm³ de solo em vez de pesar 10 g de solo. A expressão do resultado, nesse caso, seria cmol_c dm⁻³.

3.1.3 Determinação

3.1.3.1 Alumínio trocável

3.1.3.1.1 Princípio

Extração com solução KCl 1 mol L^{-1} e determinação volumétrica com solução diluída de NaOH.

3.1.3.1.2 Material e Equipamentos

- Gral de quartzo.
- Balão volumétrico de 100 mL e de 1 L.
- Erlenmeyer de 125 mL.
- Pipeta volumétrica de 25 mL.
- Balança analítica.
- Bureta volumétrica ou digital.

3.1.3.1.3 Reagentes e Soluções

- **Indicador azul de bromotímol** – pesar 0,1 g do indicador, colocar em gral de quartzo e adicionar 1,6 mL de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Triturar até a dissolução completa. Caso a cor verde desapareça, adicionar algumas gotas de NaOH. Passar o resíduo para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água. Homogeneizar.
- **Solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$** – pesar 40 g de NaOH sólido e transferir para balão volumétrico de 1 L. Dissolver e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.

- **Solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹** – pipetar 25 mL da solução de NaOH 1 mol L⁻¹ e transferir para balão volumétrico de 1 L, completando o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar. Padronizar a solução.
- **Solução padrão primário de biftalato de potássio (KHC₈H₄O₄) 0,0250 mol L⁻¹** – pesar 0,5106 g de biftalato de potássio (hidrogeno ftalato de potássio), previamente seco em estufa a 100 °C por 2 horas. Adicionar aproximadamente 20 mL de água destilada ou deionizada e aquecer até 40 °C. Transferir para balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.
- **Indicador fenolftaleína 1%** – dissolver 1 g do indicador em álcool etílico, completando o volume para 100 mL com álcool etílico em balão volumétrico. Homogeneizar.

3.1.3.1.3.1 Padronização da solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹

- Pipetar 25,00 mL da solução padrão de biftalato de potássio 0,0250 mol L⁻¹ e transferir para Erlenmeyer de 125 mL. Adicionar três gotas do indicador fenolftaleína. Titular com a solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹ até o surgimento da cor levemente rosada.

$$\boxed{[\text{NaOH}_{\text{pad}}] = \frac{[\text{BifK}] \cdot 25}{V}}$$

Em que:

[NaOH_{pad}] – concentração da solução padronizada de NaOH, em mol L⁻¹.

[BifK] – concentração da solução padrão primário de biftalato de potássio = 0,0250 mol L⁻¹.

V – volume da solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹ gasto na padronização, em mL.

3.1.3.1.4 Procedimento

- Em uma das alíquotas de 25,00 mL obtidas na extração com KCl 1 mol L⁻¹ (item 3.1.2.3), adicionar três gotas do indicador azul de bromotimol e titular com solução padronizada de NaOH 0,025 mol L⁻¹, até que a coloração passe de amarelo para verde-azulada persistente.

3.1.3.1.5 Cálculo

$$\text{Al}^{3+} = V \cdot f$$

Em que:

Al^{3+} – concentração de alumínio trocável no solo, em cmol_c kg⁻¹.

V – volume da solução padronizada de NaOH gasto na titulação, em mL.

f – fator de correção considerando a padronização da solução de NaOH em que $f = [\text{NaOH}_{\text{pad}}] \times 40$

$[\text{NaOH}_{\text{pad}}]$ – concentração da solução padronizada de NaOH, em mol L⁻¹.

Valor 40 – equivale a $4 \times 100 / 10$, sendo o 4 vindo da divisão de 100 mL da solução extratora por 25 mL pipetado, 100 vindo da mudança de 10 g para 1 kg de solo e 10 da mudança de mmol_c kg⁻¹ para cmol_c kg⁻¹.

3.1.3.1.6 Observações

Caso a concentração da solução padronizada de NaOH seja a mesma concentração teórica preparada, ou seja, 0,025 mol L⁻¹, o fator f será igual a 1, e concentração de Al^{3+} será igual ao volume da solução de NaOH gasto na titulação da amostra.

No caso de solos ricos em matéria orgânica, a determinação

por espectrometria de absorção atômica é mais indicada, visto que os íons hidrogênio dissociados durante a extração com KCl são também dosados no método volumétrico.

A solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹ deve ser previamente padronizada e protegida do ar para evitar carbonatação.

3.1.3.2 Cálcio + magnésio trocáveis determinados por complexometria

3.1.3.2.1 Princípio

Extração com solução de KCl 1 mol L⁻¹ e determinação complexométrica em presença dos indicadores negro de eriocromo e murexida ou calcon.

3.1.3.2.2 Material e Equipamentos

- Balão volumétrico de 1 L.
- Erlenmeyer de 125 mL.
- Pipeta graduada ou proveta de 10 mL.
- Pipeta volumétrica de 25 mL.
- Bureta volumétrica ou digital.
- Balança analítica.
- Placa aquecedora.

3.1.3.2.3 Reagentes e Soluções

- **Solução tampão pH 10** – dissolver 67,5 g de NH₄Cl em 200 mL de água destilada ou deionizada e colocar em balão volumétrico de 1 L. Adicionar 600 mL de NH₄OH concentrado, 0,616 g de MgSO₄.7H₂O e 0,930 g de EDTA,

sal dissódico. Agitar bem até dissolver e completar o volume com água. Verificar a “neutralidade” da solução em relação ao EDTA e ao magnésio, colocando 50 mL de água em Erlenmeyer de 125 mL, 3 mL da solução tampão e quatro gotas de negro de eriocromo; a cor avermelhada deverá tornar azul puro pela adição de uma gota do EDTA $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$.

- **Coquetel tampão (Solução tampão, trietanolamina e cianeto de potássio)** – misturar 300 mL da solução tampão pH 10 com 300 mL de trietanolamina e 50 mL de cianeto de potássio a 10%. Agitar e guardar em frasco próprio.

Atenção: o cianeto de potássio é um sal que deve ser manuseado em meio alcalino. A solução de cianeto deve ser sempre preparada com água previamente alcalinizada com NaOH. Em meio neutro ou ácido, o cianeto de potássio reage com os íons H^+ formando HCN, gás castanho tóxico, com odor de amêndoas doces, que pode matar por asfixia em baixíssimas concentrações. Em função disso, todas as precauções necessárias devem ser tomadas tanto na preparação da solução quanto no seu descarte.

- **Solução de EDTA $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$** – pesar 4,653 g de EDTA p.a. previamente seco em estufa e dissolver em água destilada ou deionizada contida em balão volumétrico de 1 L, completando o volume. Padronizar a solução.
- **Indicador negro de eriocromo** – dissolver 100 mg do indicador em 25 mL de álcool metílico contendo 16 g de bórax por litro. Essa solução deve ser usada recém-preparada devido à facilidade de se deteriorar com o tempo.
- **Murexida** – pesar 0,5 g do indicador, colocar em gral de porcelana e misturar com 100 g de sulfato de potássio seco em pó, triturando bem. Guardar em vidro escuro.
- **Solução de KCN ou KOH a 10%** – pesar 100 g do sal, colocar em balão volumétrico de 1 L contendo água

destilada ou deionizada, dissolver completamente e completar o volume. Homogeneizar.

- **Solução padrão de CaCO_3 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$** – pesar 1,250 g de CaCO_3 , colocar em béquer de 400 mL. Umedecer com água destilada ou deionizada. Adicionar, gota a gota, HCl p.a. concentrado ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%), até cessar a efervescência. Aquecer ligeiramente para facilitar a dissolução. Deixar esfriar. Transferir para balão volumétrico de 1 L, lavando o béquer várias vezes com água. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.

3.1.3.2.3.1 Padronização da solução de EDTA $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$

- Pipetar 25,00 mL da solução padrão de CaCO_3 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ e transferir para Erlenmeyer de 125 mL. Adicionar 4 mL do coquetel tampão, 30 mL de água destilada ou deionizada, três gotas do indicador negro de eriocromo. Titular com a solução de EDTA $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ até que a cor vire de vermelho vinho para azul.

$$\boxed{[\text{EDTA}_{\text{pad}}] = \frac{[\text{CaCO}_3] \cdot 25}{V}}$$

Em que:

$[\text{EDTA}_{\text{pad}}]$ – concentração da solução padronizada de EDTA, em mol L^{-1} .

$[\text{CaCO}_3]$ – concentração da solução padrão primário de carbonato de cálcio $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$.

V – volume da solução de EDTA gasto na padronização/titulação, em mL.

3.1.3.2.4 Procedimento

- Em uma das alíquotas de 25,00 mL obtida na extração com KCl 1 mol L⁻¹ (3.1.2.3), adicionar 4 mL do coquetel tampão (cianeto de potássio, trietanolamina e solução tampão).
- Adicionar aproximadamente 30 mg de ácido ascórbico e três gotas do indicador negro de eriocromo.
- Titular imediatamente após a adição do indicador com a solução padronizada de EDTA 0,0125 mol L⁻¹, até viragem da cor vermelho-arroxeadada para azul puro ou esverdeado (com essa titulação são determinados conjuntamente Ca²⁺ e Mg²⁺).
- Anotar o volume da solução de EDTA gasto na titulação.

3.1.3.2.5 Cálculo

$$[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] = V \cdot f$$

Em que:

[Ca²⁺ + Mg²⁺] – concentração de Ca²⁺ + Mg²⁺ trocáveis no solo, em cmol_c kg⁻¹.

V – volume da solução padronizada de EDTA gasto na titulação, em mL.

f – fator de correção considerando a padronização da solução de EDTA 0,0125 mol L⁻¹.

f – [EDTA_{pad}] x 80.

[EDTA_{pad}] – concentração da solução padronizada de EDTA, em mol L⁻¹.

Valor 80 – equivale a 4 x 100 x 2 / 10, sendo o 4 vindo da divisão de 100 mL da solução extratora por 25 mL pipetado, 100 vindo da mudança de 10 g para 1 kg de solo, 2 da carga do cátion e 10 da mudança de mmol_c kg⁻¹ para cmol_c kg⁻¹.

3.1.3.2.6 Observação

Caso a concentração da solução padronizada de EDTA seja a mesma concentração teórica preparada, ou seja, $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$, o fator f será igual a 1 e concentração de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ será igual ao volume gasto da solução de EDTA na titulação da amostra.

3.1.3.3 Cálcio e magnésio trocável

3.1.3.3.1 Cálcio trocável determinado por complexometria

3.1.3.3.1.1 Princípio

Extração com solução $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ e determinação complexométrica em presença do indicador ácido calconcarbônico + sulfato de sódio (calcon).

3.1.3.3.1.2 Material e Equipamentos

- Balão volumétrico de 1 L.
- Pipeta volumétrica de 25 mL.
- Pipeta graduada ou proveta de 10 mL.
- Erlenmeyer de 125 mL.
- Gral de porcelana.
- Bureta volumétrica ou digital.
- Balança analítica.

3.1.3.3.1.3 Reagentes e Soluções

- **Ácido ascórbico**
- **Solução de EDTA 0,0125 mol L⁻¹** – pesar 4,653 g de EDTA p.a. previamente seco em estufa e dissolver em água destilada ou deionizada contida em balão volumétrico de 1 L, completando o volume. Padronizar a solução conforme item 3.1.3.2.3.1.
- **Solução de KOH 10%** – pesar 100 g de KOH. Passar para balão volumétrico de 1 L, adicionar água destilada ou deionizada, homogeneizar e completar o volume com água.
- **Indicador ácido calconcarbônico + sulfato de sódio** – pesar 99,0 g de sulfato de sódio anidro p.a. e colocar em gral de porcelana. Adicionar 1 g de ácido calconcarbônico (C₂₁H₁₄N₂O₇S). Triturar bem a mistura até obter um pó fino e homogêneo. Guardar em frasco escuro.

3.1.3.3.1.4 Procedimento

- Em uma das alíquotas de 25,00 mL obtida na extração com KCl 1 mol L⁻¹ (item 3.1.2.3), adicionar 3 mL de KOH a 10% e uma “pitada” de ácido ascórbico (aproximadamente 30 mg) e uma “pitada” do indicador ácido calconcarbônico + sulfato de sódio.
- Titular com solução padronizada de EDTA 0,0125 mol L⁻¹ até viragem da cor de vermelho intenso para azul intenso.
- Anotar o volume de EDTA gasto.

3.1.3.3.1.5 Cálculo

$$\text{Ca}^{2+} = V \cdot f$$

Em que:

Ca²⁺ – concentração de cálcio trocável no solo, em cmol_c kg⁻¹.

V – volume da solução padronizada de EDTA gasto na titulação, em mL.

f – fator de correção considerando a padronização da solução de EDTA 0,0125 mol L⁻¹.

f – [EDTA_{pad}] x 80.

[EDTA_{pad}] – concentração da solução padronizada de EDTA, em mol L⁻¹.

Valor 80 – equivale a 4 x 100 x 2 / 10, sendo o 4 vindo da divisão de 100 mL da solução extratora por 25 mL pipetado, 100 vindo da mudança de 10 g para 1 kg de solo, 2 da carga do cátion e 10 da mudança de mmol_c kg⁻¹ para cmol_c kg⁻¹.

Obs.: Caso a concentração da solução padronizada de EDTA seja a mesma concentração teórica preparada, ou seja, 0,0125 mol L⁻¹, o fator f será igual a 1 e concentração de Ca²⁺ no solo será igual ao volume gasto da solução de EDTA na titulação da amostra.

3.1.3.3.2 *Magnésio trocável determinado por complexometria*

3.1.3.3.2.1 Cálculo

Diferença entre os valores de (Ca²⁺ + Mg²⁺) e Ca²⁺, determinados por complexometria.

$$\boxed{\text{Mg}^{2+} = (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) - \text{Ca}^{2+}}$$

Em que:

Mg²⁺ – concentração de Mg²⁺ trocável no solo, em cmol_c kg⁻¹.

(Ca²⁺ + Mg²⁺) – concentração de Ca²⁺ + Mg²⁺ trocáveis no solo, em cmol_c kg⁻¹ (item 3.1.3.2.5).

Ca²⁺ – concentração de Ca²⁺ trocável no solo, em cmol_c kg⁻¹

(item 3.1.3.3.1.5).

3.1.3.3.3 Cálcio e magnésio trocáveis determinados por espectrometria de absorção atômica

3.1.3.3.3.1 Princípio

Extração com solução KCl 1 mol L^{-1} e determinação por espectrometria de absorção atômica.

3.1.3.3.3.2 Material e Equipamentos

- Pipeta.
- Erlenmeyer de 20 mL.
- Balão volumétrico de 1 L.
- Balança analítica.
- Espectrômetro de absorção atômica com chama.

3.1.3.3.3.3 Reagentes e Soluções

- **Solução de lantânio (1 g L^{-1})** – pesar 1,1728 g de La_2O_3 . Umedecer com água destilada e transferir, com lavagens sucessivas, para balão volumétrico de 1 L. Adicionar, aos poucos, HCl concentrado ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%) até verificar a completa dissolução do óxido. Completar o volume com água destilada ou deionizada.
- Nota: ao invés de La_2O_3 , pode-se usar o $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Nesse caso, deve-se calcular a quantidade necessária do sal para obter uma solução com 1 g L^{-1} de La. O estrôncio pode ser usado em substituição ao lantânio; contudo não tem a mesma eficiência quanto ao controle de interferentes.

- **Soluções padrão de Ca^{2+} e Mg^{2+}** – para a preparação, pode-se recorrer a soluções padrão comerciais ou pode-se pesar sais que possuam quantidades conhecidas dos elementos ou o próprio elemento na forma de metal. A primeira opção é a mais prática, sendo que os padrões comercializados encontram-se, em sua maioria, na forma de ampolas, em geral contendo 1,0000 g de Ca^{2+} ou Mg^{2+} . Normalmente, o conteúdo dessas ampolas é diluído a 1 L com água destilada. Na segunda opção, recomenda-se usar substâncias padrão primário, como o CaCO_3 e o magnésio metálico.

Sugere-se usar, além do branco, ao menos três soluções de concentrações conhecidas de Ca^{2+} e Mg^{2+} , sendo quatro o número mínimo ideal de pontos para construir a curva de calibração (Tabela 1).

Tabela 1. Exemplo de concentrações comumente usadas para construção da curva de calibração.

Solução	Ca	Mg
	-----mg L ⁻¹ -----	
1	0,50	0,25
2	1,00	0,50
3	2,00	0,75
4	3,00	1,00

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

3.1.3.3.3.4 Procedimento

- Filtrar a suspensão obtida na extração com KCl 1 mol L⁻¹ (item 3.1.2.3) para Erlenmeyer de 20 mL em papel de filtro Whatman nº 42 ou equivalente, ou aguardar a decantação.
- Pipetar 0,1 mL do extrato (sobrenadante) obtido para Erlenmeyer de 20 mL.

- Adicionar 4,9 mL de solução de lantânio a 1 g L⁻¹.
- Homogeneizar e efetuar a leitura no espectrômetro de absorção atômica com chama.

Nota 1: outras relações extrato e solução de óxido de lantânio podem ser usadas para leitura, pois o que importa é que a concentração de La na solução final de leitura seja de, aproximadamente, 1 g L⁻¹ (Suarez, 1996), embora certos fabricantes indiquem uma concentração final entre 2 g L⁻¹ e 5 g L⁻¹. Nesse caso, os fatores usados no cálculo da concentração de cálcio e magnésio devem ser mudados.

Nota 2: Para preparar curva de calibração, pipetar 0,1 mL de cada solução padrão de Ca e Mg para recipiente de 20 mL. Adicionar 4,9 mL de solução de lantânio 1 g L⁻¹, cuja função é impedir a formação de compostos refratários com Ca²⁺ e Mg²⁺. Homogeneizar cada solução. Efetuar as leituras no espectrômetro de absorção atômica.

3.1.3.3.3.5 Cálculos

3.1.3.3.3.5.1 Cálcio trocável por absorção atômica

$$\text{Ca}^{2+} = C_1 \cdot 2,5$$

Em que:

Ca²⁺ – concentração de cálcio trocável no solo, em cmol_c kg⁻¹.

C₁ – concentração de Ca²⁺ na solução analisada, em mg L⁻¹.

Valor 2,5 – equivale a (10 x 50) / 200, sendo o 10 vindo da relação solo/extrator de 10/100; 50 vindo da diluição do extrato com a solução de lantânio (0,1 para 5) e 200 da mudança de mg para cmol_c de Ca²⁺.

3.1.3.3.3.5.2 Magnésio trocável por absorção atômica

$$\text{Mg}^{2+} = C_2 \cdot 4,114$$

Em que:

Mg^{2+} – concentração de magnésio trocável no solo, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

C_2 – concentração de Mg^{2+} na solução analisada, em mg L^{-1} .

Valor 4,114 – equivale a $10 \times 50 / 121,53$, sendo o 10 vindo relação solo/extrator de 10/100, 50 vindo da diluição do extrato com a solução de lantânio (0,1 para 5) e 121,53 da mudança de mg para cmol_c de Mg^{2+} .

3.2 Potássio e sódio trocáveis

3.2.1 Princípio

Extração com solução Mehlich-1 e posterior determinação por espectrofotometria de chama.

3.2.2 Material e Equipamentos

- Balões volumétricos de 50 mL e de 1 L.
- Balança analítica.
- Fotômetro de chama.

3.2.3 Reagentes e Soluções

- **Solução padrão de KCl e NaCl $10 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$** – pesar 7,46 g de KCl e 5,85 g de NaCl previamente seco em estufa e dissolver em solução extratora de Mehlich-1 até completar o volume de 1 L. Homogeneizar.

- **Solução padrão de KCl e NaCl $0,1 \text{ cmol}_e \text{ L}^{-1}$** – pipetar 10,00 mL da solução padrão de KCl e NaCl $10 \text{ cmol}_e \text{ L}^{-1}$ e transferir para balão volumétrico de 1 L. Completar o volume usando solução extratora de Mehlich-1 (item 2.3). Homogeneizar.
- **Soluções padrão diluídas de K^+ e Na^+** – pipetar para balões volumétricos de 50,00 mL as seguintes quantidades da solução anterior: 5,00 mL; 10,00 mL; 15,00 mL e 20,00 mL. Completar o volume com solução extratora de Mehlich-1. Transferir para frascos e anotar no rótulo as concentrações de $0,01 \text{ cmol}_e \text{ L}^{-1}$; $0,02 \text{ cmol}_e \text{ L}^{-1}$; $0,03 \text{ cmol}_e \text{ L}^{-1}$ e $0,04 \text{ cmol}_e \text{ L}^{-1}$ de K^+ e Na^+ , respectivamente.
- **Solução extratora de Mehlich-1** – Preparar conforme item 2.3.

3.2.4 Procedimento⁴

- Utilizar o extrato obtido no item 2.4.
- Passar o extrato de solo obtido com solução de Mehlich-1 no fotômetro de chama. Anotar a leitura.
- Caso a leitura ultrapasse o valor do padrão de maior concentração (ou do limite de detecção do aparelho quando ele dá leitura direta em concentração), fazer a diluição da amostra. Levar em conta a diluição efetuada quando calcular concentração de K^+ .
- Fazer também uma prova em branco utilizando a solução extratora pura.

⁴ Para análises com fins de avaliação da fertilidade, alguns laboratórios optam por substituir a pesagem do solo pela cachimbada para o processo de extração. Nesse caso, a expressão do resultado seria mg dm^{-3} ou $\text{cmol}_e \text{ dm}^{-3}$.

3.2.5 Cálculo

3.2.5.1 *Para fotômetros que dão leitura direta em concentração (meq L^{-1} , $\text{cmol}_c \text{ L}^{-1}$ ou mg L^{-1})*

$$\text{K}^+, \text{Na}^+ (\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}) = L_1 \cdot d$$

$$\text{K}^+ (\text{mg kg}^{-1}) = L_1 \cdot d \cdot 390$$

$$\text{Na}^+ (\text{mg kg}^{-1}) = L_1 \cdot d \cdot 230$$

ou

$$\text{K}^+, \text{Na}^+ (\text{mg kg}^{-1}) = 10 \cdot L_2 \cdot d$$

$$\text{K}^+ (\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}) = \frac{10 \cdot L_2 \cdot d}{390}$$

$$\text{Na}^+ (\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}) = \frac{10 \cdot L_2 \cdot d}{230}$$

ou

$$\text{K}^+, \text{Na}^+ (\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}) = L_3 \cdot d \cdot 10$$

$$\text{K}^+ (\text{mg kg}^{-1}) = L_3 \cdot d \cdot 10 \cdot 390$$

$$\text{Na}^+ (\text{mg kg}^{-1}) = L_3 \cdot d \cdot 10 \cdot 230$$

Em que:

L_1 – leitura da amostra (para sódio ou potássio), em meq L^{-1} .

L_2 – leitura da amostra (para sódio ou potássio), em mg L^{-1} .

L_3 – leitura da amostra (para sódio ou potássio), em $cmol_c L^{-1}$.

d – fator de correção que considera a diluição do extrato de leitura, quando necessário.

3.2.5.2 Para fotômetros que não dão leitura direta em concentração

$$K^+ \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{(L - b)}{a} \cdot d \cdot 390$$

$$Na^+ \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{(L - b)}{a} \cdot d \cdot 230$$

$$K^+, Na^+ \text{ (cmol}_c \text{ kg}^{-1}\text{)} = \frac{(L - b)}{a} \cdot d$$

Em que:

L – leitura da amostra (para sódio ou potássio).

a – coeficiente angular da reta de padrões (intercepto).

b – coeficiente linear da reta de padrões.

d – fator de correção que considera a diluição do extrato de leitura.

3.2.6 Observações

Nos fotômetros mais modernos, é possível fazer a calibração para leitura simultânea do sódio e potássio.

Em fotômetros que dão leitura direta em concentração, para avaliar sua calibração, é recomendado checar a leitura de padrões de concentração conhecida (que podem também ser

adquiridos no mercado). Caso a leitura dos padrões não esteja em conformidade com a concentração, deve-se checar o funcionamento de alguns itens de funcionamento básico do equipamento, como: mangueira de aspiração de amostra, pressão da bomba de vácuo e estabilidade da chama. Caso esteja tudo funcionando normalmente e ainda assim a divergência de valores continue, deve-se realizar nova linearização da curva, conforme indicação do fabricante.

Caso não seja necessário proceder a diluição do extrato da amostra para a leitura, deve-se adotar no cálculo o valor de $d = 1$.

Quando o fotômetro não dá leitura direta em concentração, é necessário preparar a reta de padrões para cálculo dos coeficientes angular e linear da reta.

Para obtenção desses coeficientes, preparar quatro soluções padrão de K^+ , contendo cada uma $0,01 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$; $0,02 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$; $0,03 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$ e $0,04 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$ de Na^+ e K^+ . Usar a solução extratora de Mehlich-1 pura para a concentração de $0,00 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$.

Passar essas cinco soluções no fotômetro e anotar os valores das leituras, sendo recomendável que a leitura do padrão de $0,02 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$ de K^+ represente exatamente a metade da escala do galvanômetro.

Elaborar gráfico leitura vs concentração, sendo as concentrações dos padrões colocadas no eixo das abcissas, e as leituras, no eixo das ordenadas.

Descontar o valor da prova em branco.

A solução padrão de sódio pode ser preparada isoladamente; entretanto, como as determinações dos trocáveis envolvem as duas determinações (Na^+ e K^+), por praticidade, pode ser feita uma só solução padrão contendo os dois cátions. Quando se tratar de solos muito ricos em Na^+ , há necessidade de se realizar várias diluições para poder atingir a escala do aparelho.

3.3 Literatura recomendada

BARNHISEL, R.; BERTSCH, P. M. Aluminum. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. (Ed.). **Methods of soil analysis: part 2: chemical and microbiological properties**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1982. p. 275-300.

BERNARDI, A. C. de C.; SOARES, R.; ESCALEIRA, V. **Comparação de técnicas analíticas para a determinação de cálcio, magnésio e alumínio trocáveis em amostras de solos**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 6 p. il. color. (Embrapa Solos. Circular técnica, 21).

BLACK, C. A. (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. 1572 p.

CASTRO, A. F. de; ANASTÁCIO, M. de L. A.; BARRETO, W. de O. Potássio disponível em horizontes superficiais de alguns solos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira, Série Agronomia**, v. 7, n. 6, p. 75-80, 1972.

CATANI, R. A.; KÜPPER, A. Algumas características químicas dos solos do Estado de São Paulo e sua interpretação analítica. **Bragantia**, v. 6, n. 4, p. 147-164, 1946.

DANTAS, M. S. **Determinação dos cátions permutáveis em solos contendo sais solúveis**. Recife: Instituto Agrônomo do Nordeste, 1961. (IAN. Boletim técnico, 15).

DEL NEGRO, G.; VETTORI, L. **Análise espectrográfica quantitativa pelo método da chama**. Rio de Janeiro: Instituto de Química Agrícola, 1938. 44 p. (IQA. Boletim técnico, 3).

DONAGEMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. de; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p. (Embrapa Solos. Documentos, 132).

FEIGENBAUM, S.; HAGIN, J. Evaluation of methods for determining available soil potassium based on uptake by plants. **European Journal of Soil Science**, v. 18, n. 2, p. 197-203, Sept. 1967.

HOROWITZ, A. **Determinação fotométrica das bases trocáveis do solo**. Fortaleza: DNOCS, 1952. 32 p. (Publicação, 151-1A).

INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS CG. **Espectroscopia de absorção atômica**: fundamentos e aplicações. [S.l., 19--]. p. 35, 57.

JUO, A. S. R. **Selected methods for soil and plant analysis**. Ibadan: International Institute of Agriculture, 1978. 52 p.

JUO, A. S. R.; AYANLAJA, S. A.; OGUNWALE, J. A. An evaluation of cation exchange capacity measurements for soils in the tropics. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 7, n. 8, p. 751-61, 1976.

KAMPRATH, E. J. Exchangeable aluminum as a criterion from liming leached mineral soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 34, n. 2, p. 252-254, 1970.

KASTER, G.; POETSCH, E. Comparação entre agitação e percolação na extração de permutáveis. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 2., 1949, Campinas. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1953. p. 183-187.

LIN, C.; COLEMAN, N. T. The measurement of exchangeable aluminium in soil and clays. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 29, p. 374-378, 1965.

LOPES, H. D. S. Ensaio sobre determinação do alumínio dos solos com crestamento. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 5., 1955, Pelotas. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1959. p. 105-110.

MCLEAN, E. O.; HEDLESON, M. R.; BARTLETT, R. J.; HOLOWAYCHUK, D. R. Aluminium in soils: I. Extraction methods and magnitude of clays in Ohio soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 22, n. 5, p. 382-387, 1958.

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

OLMOS, J. I. L.; CAMARGO, M. N. Ocorrência de alumínio tóxico nos solos do Brasil; sua caracterização e distribuição. **Ciência e Cultura**, v. 28, n. 2, p. 171-180, 1976.

PAIVA NETO, J. E.; CATTANI, R. A.; QUEIROZ, M. S.; KUPPER, A. Contribuição ao estudo de métodos analíticos e de extração para caracterização química dos solos do Estado de São Paulo. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 1., 1947, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1950. p. 79-108.

PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F.; ZEMPULSKI, H. C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. **Manual de análise química do solo e controle de qualidade**. Londrina: Instituto Agrônomo do Paraná, 1992. 38 p. (IAPAR. Circular, 76).

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1983. 31 p. (IAC. Boletim técnico, 81).

SHAW, W. M. Determination of exchangeable hydrogen and lime requirement of soils. **Journal of the Association of Official Agricultural Chemists**, v. 32, p. 437-452, 1949.

SHAW, W. M.; MCINTIRE, W. H. Exchangeable hydrogen as determined by various procedures in relation to the soils capacity of calcite decomposition. **Journal of the Association Official of Agricultural Chemists**, v. 34, p. 471-492, 1951.

SOLTANPOUR, P. N.; JONES JR, J. B.; WORKMAN, S. M. Optical emission spectrometry. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. (Ed.). **Methods of soil analysis**: part 2: chemical and microbiological properties. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1982. p. 29-65.

SUAREZ, D. L. Beryllium, magnesium, calcium, strontium, and barium. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Methods of soil analysis**: part 3: chemical methods. Madison: Soil Science Society of America, 1996. p. 575-601. (SSSA Book Series, 5).

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BOHNEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. Porto Alegre: UFRGS, 1997. 174 p. (UFRGS. Departamento de Solos, 5).

SOIL SURVEY STAFF. **Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples**. Washington, DC, 1972. 63 p. (USDA. Soil Conservation Service. Soil Survey Investigations. Report, 1).

VERDADE, F. C. Influência da matéria orgânica na capacidade de troca de cátions do solo. **Bragantia**, v. 15, p. 35-42, 1956.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-EPFS, 1969. 24 p. (Brasil. Ministério da Agricultura-EPFS. Boletim técnico, 7).

— Capítulo 4 —

ACIDEZ POTENCIAL DO SOLO

David Vilas Boas de Campos

Paulo César Teixeira

Daniel Vidal Pérez

Marcelo Francisco Costa Saldanha

4.1 Introdução

A acidez potencial é caracterizada pela soma da acidez trocável (refere-se aos íons H^+ e Al^{3+} que estão retidos na superfície dos coloides por forças eletrostáticas) com a acidez não trocável, que corresponde àquela acidez neutralizada até um determinado valor de pH. A acidez não trocável é representada pelo hidrogênio de ligação covalente, associado aos coloides com carga negativa variável e aos compostos de alumínio. A acidez potencial caracteriza o poder tampão de acidez do solo e sua estimativa acurada é fundamental para se estimar a capacidade de troca catiônica a pH 7,0 (CTC).

4.2 Princípio

Extração da acidez potencial do solo com acetato de cálcio tamponado a pH 7,0 e determinação volumétrica com solução de NaOH em presença de fenolftaleína como indicador.

4.3 Material e Equipamentos

- Bureta volumétrica ou digital.
- Balões volumétricos de 100 mL, 250 mL e de 1 L.
- Pipeta graduada.
- Pipeta volumétrica de 25 mL.
- Balança analítica.
- Agitador horizontal circular.

4.4 Reagentes e Soluções

- **Indicador fenolftaleína 1%** – dissolver 1 g do indicador em álcool etílico, em balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com álcool etílico. Armazenar a solução em frasco protegido da luz.

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

- **Solução de hidróxido de sódio 0,025 mol L⁻¹** – pesar 1 g de NaOH sólido e transferir para balão volumétrico de 1 L, completando o volume com água destilada ou deionizada. Padronizar a solução.
- **Solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹** – pesar 0,1 g de NaOH sólido e transferir para balão volumétrico de 250 mL. Completar o volume com água destilada ou deionizada.
- **Solução de HCl 0,1 mol L⁻¹** – pipetar 2,1 mL de HCl concentrado ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%) e transferir para balão volumétrico de 250 mL previamente preenchido até a metade com água destilada ou deionizada. Completar o volume com água e homogeneizar.

- **Solução extratora de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ pH 7,1-7,2** – pesar 88,10 g de acetato de cálcio [(CH₃COO)₂Ca.H₂O] p.a. Colocar em balão volumétrico de 1 L. Dissolver e completar o volume com água destilada ou deionizada. Transferir para um béquer e corrigir o pH para 7,1-7,2 com ácido acético glacial, pingando gota a gota e agitando com bastão de vidro.

4.4.1 Padronização da solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹

Conforme item 3.1.3.1.3.1.

4.5 Procedimento⁵

- Pesar 5 g de solo (TFSA), colocar em Erlenmeyer de 125 mL e juntar 75 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ pH 7,0.
- Agitar durante 10 minutos em agitador horizontal circular. Depois da agitação, deixar em repouso durante uma noite.
- Pipetar 25,00 mL da solução sobrenadante obtida com acetato de cálcio e transferir para Erlenmeyer de 125 mL (evitar o arraste de partículas de solo).
- Adicionar três gotas da solução de fenolftaleína e titular com solução padronizada de 0,025 mol L⁻¹ de NaOH até o desenvolvimento da cor rósea persistente.
- Utilizar uma prova em branco para cada série de amostras.

⁵ Para análises com fins de avaliação da fertilidade, alguns laboratórios optam por substituir a pesagem do solo pela cachimbada. Nesse caso, pode-se medir 5 cm³ de solo ao invés de pesar 5 g de solo. A expressão do resultado, nesse caso, seria cmol_c dm⁻³.

4.6 Cálculo

$$(H^{+} + Al^{3+}) = (V_a - V_b) \cdot 1,65 \cdot f$$

Em que:

$(H^{+} + Al^{3+})$ – acidez potencial do solo, em $cmol_c\ kg^{-1}$.

V_a – volume da solução padronizada de NaOH $0,025\ mol\ L^{-1}$ gasto na titulação da amostra, em mL.

V_b – volume da solução padronizada de NaOH $0,025\ mol\ L^{-1}$ gasto na titulação da prova em branco, em mL.

Valor 1,65 – fator de correção, decorrente das alíquotas tomadas e da extração de apenas 90% da acidez por este método.

f – fator de correção considerando a padronização da solução de NaOH, em que $f = 0,025 / [NaOH_{pad}]$.

$[NaOH_{pad}]$ – concentração da solução padronizada de NaOH.

4.7 Observação

Caso a concentração da solução padronizada de NaOH seja a mesma concentração teórica preparada, ou seja, $0,025\ mol\ L^{-1}$, o fator f será igual a 1.

4.8 Literatura recomendada

CASTRO, A. F. de; ANASTÁCIO, M. de L. A.; BARRETO, W. de O. Potássio disponível em horizontes superficiais de alguns solos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira, Série Agronomia**, v. 7, n. 6, p. 75-80, 1972.

CASTRO, A. F. de; BARRETO, W. de O.; ANASTACIO, M. de L. A. Correlação entre pH e saturação de bases de alguns solos brasileiros. **Pesquisa Agropecuária Brasileira, Série Agronomia**, v. 7, n. 6, p. 9-17, 1972.

DONAGEMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. de; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p. (Embrapa Solos. Documentos, 132).

FREITAS, G. C. Do fósforo na terra e sua dosagem. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 1., 1947, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1950. p.109-144.

MOHR, W. Análise de solos para fins de assistência aos agricultores. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 1., 1947, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1950. p. 185-215.

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

RAMOS, F.; KEHRIG, A. G. Descrição e crítica dos métodos de análise. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 1., 1947, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1950. p. 583-604.

SETZER, J. As características dos principais tipos de solos do Estado de São Paulo. **Bragantia**, v. 1, n. 4, p. 255-359, 1941.

VETTORI, L. **Determinação da necessidade de cal dos solos**. Rio de Janeiro: Instituto de Química Agrícola, 1948. 36 p. (IQA. Boletim técnico, 7).

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-EPFS, 1969. 24 p. (Brasil. Ministério da Agricultura-EPFS. Boletim técnico, 7).

— Capítulo 5 —

HIDROGÊNIO EXTRAÍVEL

David Vilas Boas de Campos

Paulo César Teixeira

Daniel Vidal Pérez

Marcelo Francisco Costa Saldanha

5.1 Princípio

O hidrogênio extraível corresponde à diferença entre a acidez potencial e o alumínio trocável do solo.

5.2 Cálculo⁶

$$H^+ = (H^+ + Al^{3+}) - (Al^{3+})$$

Em que:

H^+ – concentração de hidrogênio extraível, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

$(H^+ + Al^{3+})$ – acidez potencial do solo, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (item 4.6).

Al^{3+} – concentração de alumínio trocável do solo, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (item 3.1.3.1.5).

⁶ Para análises com fins de avaliação da fertilidade, alguns laboratórios optam por substituir a pesagem do solo pela cachimbada no processo de extração. Nesse caso, a expressão do resultado seria $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$.

5.3 Observação

O hidrogênio extraível é calculado em amostras com pH em água abaixo de 7,0.

5.4 Literatura recomendada

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

PRATT, P. F.; ALVAHYDO, R. Características de permuta de cátions de alguns solos do Estado de São Paulo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 1, n. 1, p. 401-406, 1966.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-EPFS, 1969. 24 p. (Brasil. Ministério da Agricultura-EPFS. Boletim técnico, 7).

— Capítulo 6 —

COMPLEXO SORTIVO DO SOLO (Soma de Bases Trocáveis, CTC Efetiva, CTC Total, Percentagem de Saturação por Bases)

Paulo César Teixeira

David Vilas Boas de Campos

Marcelo Francisco Costa Saldanha

Daniel Vidal Pérez

6.1 Introdução

Complexo sortivo do solo é o conjunto de partículas trocadoras de íons no solo.

Os cátions são íons carregados positivamente, como o cálcio (Ca^{2+}), o magnésio (Mg^{2+}), o potássio (K^{+}), o sódio (Na^{+}), o alumínio (Al^{3+}), o ferro (Fe^{2+}), o manganês (Mn^{2+}) e o cobre (Cu^{2+}). A capacidade do solo para manter esses cátions é chamada de capacidade de troca catiônica (CTC). Esses cátions são mantidos pela argila carregada negativamente e partículas de matéria orgânica no solo por meio de forças eletrostáticas (partículas negativas do solo atraem os cátions positivos). Os cátions na CTC das partículas do solo são facilmente trocáveis com outros cátions e, como resultado, são disponíveis para as plantas. Assim, a CTC de um solo representa a quantidade total de cátions trocáveis que o solo pode adsorver.

6.2 VALOR S – Soma de Bases Trocáveis

6.2.1 Princípio

Valor S é o somatório dos teores das bases cálcio, magnésio, potássio e sódio, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$. Os demais cátions (micronutrientes) podem ser desprezados para o cálculo.

6.2.2 Cálculo⁷

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

Em que:

Valor S – soma de bases trocáveis, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} – teor de cálcio, magnésio, sódio e potássio trocáveis no solo, respectivamente, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

6.2.3 Observação

Se necessário, os teores de K e Na devem ser transformados de mg kg^{-1} para $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$, conforme indicado abaixo:

$$\text{K (cmol}_c \text{ kg}^{-1}) = \frac{\text{K (mg kg}^{-1})}{390}$$

$$\text{Na (cmol}_c \text{ kg}^{-1}) = \frac{\text{Na (mg kg}^{-1})}{230}$$

⁷ Para análises com fins de avaliação da fertilidade, alguns laboratórios optam por substituir a pesagem do solo pela cachimbada. Nesse caso, a expressão do resultado seria $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$.

6.3 CTC Efetiva

6.3.1 Princípio

CTC efetiva corresponde à CTC determinada ao pH natural do solo e pode ser estimada somando-se as quantidades trocáveis dos cátions Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} , Na^{+} e Al^{3+} , os quais são normalmente determinados nas análises químicas do solo.

6.3.2 Cálculo

$$\text{CTC efetiva} = \text{Valor S} + \text{Al}^{3+}$$

Em que:

CTC efetiva – capacidade de troca de cátions efetiva, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

Valor S – soma de bases trocáveis, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (item 6.2.2).

Al^{3+} – concentração de alumínio trocável no solo, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (item 3.1.3.1.5).

6.4 VALOR T – CTC Total (Capacidade de Troca de Cátions Total)

6.4.1 Princípio

Valor T é o total de cargas negativas que o solo pode adsorver, e é determinado pela soma entre o valor S e a acidez potencial ($\text{H} + \text{Al}$).

6.4.2 Cálculo⁸

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

Em que:

Valor T – capacidade de troca de cátions total, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$.

Valor S – soma de bases trocáveis, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (item 6.2.2).

$(\text{H}^+ + \text{Al}^{3+})$ – acidez potencial do solo, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (item 4.6).

6.5 VALOR V (Percentagem de Saturação por Bases)

6.5.1 Princípio

Valor V ou V% indica a proporção da CTC do solo que é preenchida pelas bases trocáveis.

6.5.2 Cálculo

$$\text{Valor V (\%)} = \frac{100 \cdot \text{Valor S}}{\text{Valor T}}$$

Em que:

Valor V – percentagem de saturação por bases.

Valor S – soma de bases trocáveis, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (item 6.2.2).

Valor T – capacidade de troca de cátions total, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (item 6.4.2).

⁸ Para análises com fins de avaliação da fertilidade, alguns laboratórios optam por substituir a pesagem do solo pela cachimbada. Nesse caso, a expressão do resultado seria $\text{cmol}_c \text{ dm}^{-3}$.

6.5.3 Observação

O Valor V, ou V%, é utilizado para a caracterização de solos eutróficos e distróficos.

6.6 Literatura recomendada

DONAGEMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. de; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p. (Embrapa Solos. Documentos, 132).

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

RAIJ, B. van. A capacidade de troca de cátions das frações orgânicas e mineral em solos. **Bragantia**, v.28, p.85-112, 1969.

RAMOS, F. **Método de análise de solos**. Rio de Janeiro: Instituto de Química Agrícola, 1949. 66 p. (IQA. Boletim, 11).

SETZER, J. As características dos principais tipos de solos do Estado de São Paulo. **Bragantia**, v. 1, n. 4, p. 255-359, 1941.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-EPFS, 1969. 24 p. (Brasil. Ministério da Agricultura-EPFS. Boletim técnico, 7).

— Capítulo 7 —

PERCENTAGEM DE SATURAÇÃO POR ALUMÍNIO

David Vilas Boas de Campos

Paulo César Teixeira

Marcelo Francisco Costa Saldanha

Daniel Vidal Pérez

7.1 Princípio

Saturação por alumínio indica a proporção de alumínio solúvel em relação aos teores de bases trocáveis e alumínio na CTC do solo.

7.2 Cálculo

$$m = \frac{100 \cdot Al^{3+}}{(Valor\ S + Al^{3+})}$$

Em que:

m – percentagem de saturação por alumínio.

Valor S – soma de bases trocáveis, em $cmol_c\ kg^{-1}$ (item 6.2.2).

Al^{3+} – concentração de alumínio trocável no solo, em $cmol_c\ kg^{-1}$ (item 3.1.3.1.5).

7.3 Observação

Esta relação é empregada na determinação do caráter alítico ou aluminico do solo.

7.4 Literatura recomendada

CAMARGO, M. N. Incidência de alumínio permutável nos solos e proporção de ocorrência em diversas regiões do Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 15., 1975, Campinas. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1976. p. 603-613.

DONAGEMMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. de; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p. (Embrapa Solos. Documentos, 132).

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; CUNHA, T. J. F.; OLIVEIRA, J. B. de. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2013. 353 p.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-EPFS, 1969. 24 p. (Brasil. Ministério da Agricultura-EPFS. Boletim técnico, 7).

— Capítulo 8 —

PERCENTAGEM DE SATURAÇÃO POR SÓDIO

David Vilas Boas de Campos

Paulo César Teixeira

Daniel Vidal Pérez

Marcelo Francisco Costa Saldanha

8.1 Princípio

Saturação por sódio indica a proporção de sódio solúvel em relação a CTC total do solo.

8.2 Cálculo

$$\text{Saturação por Sódio (\%)} = \frac{100 \cdot \text{Na}^+}{\text{Valor T}}$$

Em que:

Na^+ – concentração de sódio trocável no solo, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (item 3.2.5)

Valor T – capacidade de troca de cátions total, em $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$ (item 6.4.2).

8.3 Observação

Este valor é utilizado para determinação do caráter sódico e solódico em horizontes ou camadas.

8.4 Literatura recomendada

DONAGEMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. de; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p. (Embrapa Solos. Documentos, 132).

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

RICHARDS, L. A. (Ed.). **Diagnosis and improvement of saline and alkali soils**. Washington, DC: USDA, 1954. 160 p. (USDA Agriculture Handbook, 60).

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; CUNHA, T. J. F.; OLIVEIRA, J. B. de. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2013. 353 p.

— Capítulo 9 —

PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

Daniel Vidal Pérez

David Vilas Boas de Campos

Paulo César Teixeira

9.1 Introdução

O ponto de carga zero (PCZ) é o valor de pH em que a adsorção de íons determinantes de potencial (H^+ e OH^-) é igual. Uma das formas de determiná-lo baseia-se na titulação potenciométrica do solo em diferentes forças iônicas do meio. O PCZ seria, então, o ponto de cruzamento entre essas diferentes curvas eletrolíticas. Realizado dessa forma, o PCZ também seria reconhecido como Ponto de Efeito Salino Nulo (PESN).

Como esse atributo é função das reações de superfície que ocorrem nos coloides de carga variável do solo, admite-se que a magnitude do PCZ reflita a natureza desses coloides. Além disso, o sinal e a magnitude da carga de superfície do solo serão função da diferença entre o pH do solo e o PCZ: se o pH do solo for superior ao PCZ, o solo estará carregado negativamente, apresentando, então, capacidade de troca catiônica (CTC). Se o pH for menor que o PCZ, o solo terá carga positiva e apresentará capacidade de troca aniônica (CTA).

9.2 Princípio

O PCZ é o ponto de cruzamento entre três ou quatro curvas de titulação potenciométricas em soluções eletrolíticas de sais formados por íons indiferentes (NaCl ou KCl).

9.3 Material e Equipamentos

- Balão volumétrico de 1 L.
- Pipetas de 10, 20 e 100 mL.
- Béquer de 100 mL.
- Potenciômetro digital, de precisão centesimal.
- Balança analítica.
- Bureta.

9.4 Reagentes e Soluções

- **Solução de KCl ou NaCl 0,2 mol L⁻¹** – pesar 14,9 g de KCl ou 11,7 g de NaCl, colocar em balão volumétrico de 1 L contendo 500 mL de água, dissolver o sal e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.
- **Soluções de NaCl ou KCl 0,02 mol L⁻¹** – são preparadas a partir das soluções de KCl ou NaCl 0,2 mol L⁻¹. Pipetar 100 mL da solução de KCl ou NaCl 0,2 mol L⁻¹ para balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.
- **Soluções de KCl ou NaCl 0,004 mol L⁻¹** – são preparadas a partir das soluções 0,2 mol L⁻¹. Pipetar 20 mL da solução de KCl ou NaCl 0,2 mol L⁻¹ para balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.

- **Solução de HCl 0,1 mol L⁻¹** – transferir 8,3 mL de HCl concentrado ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%) para balão volumétrico de 1 L preenchido previamente com metade de água destilada ou deionizada. Completar o volume. Homogeneizar.
- **Solução de KOH ou NaOH 0,1 mol L⁻¹** – pesar 5,61 g de KOH ou 4 g de NaOH sólido, transferir para balão volumétrico de 1 L contendo cerca de 500 mL de água destilada ou deionizada. Dissolver e completar o volume com água. Homogeneizar.

9.5 Procedimento

- Separar 45 béqueres de 50 mL e, em cada um, colocar 4,0 g de solo e ordená-los em três filas de 15.
- Dispor esses frascos em três séries de 15 frascos cada, identificando, convenientemente, cada frasco.
- Adicionar solução de KCl aos frascos do seguinte modo: aos frascos da 1ª série, 10 mL da solução 0,2 mol L⁻¹; aos da 2ª série, 10 mL da solução 0,02 mol L⁻¹; e aos da 3ª série, 10 mL da solução 0,004 mol L⁻¹.
- Nas três séries, adicionar solução de HCl e KOH de acordo com a Tabela 1 e adicionar água em cada um dos béqueres para completar o volume para 20 mL.
- O béquer mediano (no 8) passa a ser chamado de zero, porque só receberá a solução de NaCl ou KCl.
- Deixar em equilíbrio durante 24 horas, agitando ocasionalmente, para que a reação de troca atinja o equilíbrio.
- Determinar o pH do sobrenadante em todos os frascos. Calcular as adsorções de H⁺ e OH⁻ adicionados, subtraindo-se dos valores determinados nos brancos correspondentes.

Tabela 1. Esquema de preparo das soluções para determinação do PCZ.

Frasco	Solução	Volume da solução	Volume de água
		-----mL-----	
1	HCl 0,1 mol L ⁻¹	3,0	7,0
2	HCl 0,1 mol L ⁻¹	2,5	7,5
3	HCl 0,1 mol L ⁻¹	2,0	8,0
4	HCl 0,1 mol L ⁻¹	1,5	8,5
5	HCl 0,1 mol L ⁻¹	1,0	9,0
6	HCl 0,1 mol L ⁻¹	0,5	9,5
7	HCl 0,1 mol L ⁻¹	0,25	9,75
8	-	-	10,0
9	KOH 0,1 mol L ⁻¹	0,25	9,75
10	KOH 0,1 mol L ⁻¹	0,5	9,5
11	KOH 0,1 mol L ⁻¹	1,0	9,0
12	KOH 0,1 mol L ⁻¹	1,5	8,5
13	KOH 0,1 mol L ⁻¹	2,0	8,0
14	KOH 0,1 mol L ⁻¹	2,5	7,5
15	KOH 0,1 mol L ⁻¹	3,0	7,0

- Preparar um gráfico em que figurem as três curvas de variação de pH, correspondendo às três séries. Nas abscissas, o pH, e nas ordenadas, as quantidades (em cmol_c) utilizadas de HCl e KOH.
- A diluição do KCl 0,2 mol L⁻¹; 0,02 mol L⁻¹ e 0,004 mol L⁻¹ (10 mL para 20 mL) faz com que a sua concentração final seja de 0,1 mol L⁻¹; 0,01 mol L⁻¹; e 0,002 mol L⁻¹, respectivamente.
- O valor de pH onde as três curvas se cruzarem corresponde ao PCZ.

9.6 Observação

A curva de titulação das três provas em branco (frascos de número oito de cada série) das soluções de KCl 0,1 mol L⁻¹, 0,01 mol L⁻¹ e 0,002 mol L⁻¹ pode ser feita. Para isso, ajusta-

se o pH de cada frasco para o pH mais alto lido nas três séries de amostras de solo (pela adição de KOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$), titulando-se com solução padronizada de HCl ($0,001 \text{ mol L}^{-1}$). Dessa forma, pode-se descontar as quantidades (em cmol_c) utilizadas de KOH e de HCl que será usada na ordenada do gráfico. No entanto, essa quantidade é tão pequena que, em geral, pode-se dispensar essa etapa.

O ponto de cruzamento comum às três curvas de titulação potenciométricas corresponde às adsorções iguais de H^+ e OH^- e, portanto, ao PCZ.

Pode-se usar, também, solução de NaCl e NaOH em substituição às soluções de KCl e KOH, respectivamente.

9.7 Literatura recomendada

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. de. Modelos de dupla camada difusa de Gouy-Chapman e Stern aplicados a latossolos ácidos paulistas. **Scientia Agricola**, v. 51, n. 2, p. 315-320, 1994.

ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O. A. de. Ponto de efeito salino nulo: proposição de nomenclatura. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 18, n. 1, p. 5-11, 1993.

BARRETO, W. de O. **Eletroquímica de solos tropicais de carga variável**: capacidade da dupla camada elétrica. 1986. 273. f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí.

GILLMAN, G. P. A proposed method for the measurement of exchange properties of highly weathered soils. **Australian Journal of Soil Research**, v. 17, n. 1, p. 129-139, 1979.

MCBRIDE, M. B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1994. 406 p.

- PEREZ, D. V.; RAMOS, D. P.; NASCIMENTO, R. A. M.; BARRETO, W. O. Propriedades eletroquímicas de horizontes B texturais. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 17, p. 157-167, 1993.
- RAIJ, B. van. Determinação do ponto de carga zero em solos. **Bragantia**, v. 32, n. 18, p. 337-347, 1973.
- RAIJ, B. van; PEECH, M. Eletrochemical properties of some oxisols and alfisols of the tropics. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 36, n. 4, p. 587-593, 1972.
- SIQUEIRA, C. **Eletroquímica de solos de carga variável**: efeitos da matéria orgânica. 1985. 113 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí.
- SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic Press, 2003. 352 p.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277 p.
- TAN, K. H. **Principles of soil chemistry**. New York: M. Dekker, 1982. 267 p.
- UEHARA, G.; GILLMAN, G. **The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays**. Boulder: Westview, 1981. 170 p. (Westview tropical agriculture series, 4).
- VELLOSO, A. C. **Características de alguns solos sob vegetação de cerrado da região Amazônica**. 1976. 91 f. Tese (Livre Docência) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Itaguaí.
- VELLOSO, A. C.; LEAL, J. R.; SANTOS, G. A. Ponto de carga zero de Latossolos cauliníticos e Latossolos gibbsíticos sob cerrado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 16., 1977, São Luís. **Resumos dos trabalhos**. São Luís: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1977. p. 33.

— Capítulo 10 —

ATAQUE SULFÚRICO

Paulo César Teixeira

David Vilas Boas de Campos

Ademir Fontana

10.1 Introdução

O conhecimento do teor total de diversos elementos do solo auxilia a sua caracterização assim como esclarece o conteúdo potencial de alguns nutrientes de plantas.

A solubilização de amostras de solo com H_2SO_4 1:1, visando à determinação de relações moleculares (K_i e K_r), permite a avaliação de estágios de intemperização de solos e denotam a composição mineralógica da fração argila.

10.2 Princípio

O extrato sulfúrico produzido com essa força iônica pressupõe que somente minerais secundários (argilo-minerais) são dissolvidos, e, assim, os percentuais de Fe, Al, Si, Ti são próximos aos da fração coloidal do solo.

10.3 Material e Equipamentos

- Béquer de 2 L.

- Erlenmeyer ou recipiente de teflon de 500 mL.
- Pipeta de 20 mL.
- Proveta.
- Balão volumétrico de 250 mL.
- Balança analítica.
- Placa aquecedora com condensador de refluxo.

10.4 Reagentes e Soluções

- **Ácido sulfúrico diluído 1:1** – medir 500 mL de H_2SO_4 concentrado ($d = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$) e colocar, vagarosamente, em bquer de 2 L contendo 500 mL de água destilada ou deionizada. Deixar esfriar e colocar em vidro próprio.

10.5 Procedimento

- Pesar 1 g de solo (TFSA) e colocar em Erlenmeyer de 500 mL (previamente testado quanto à qualidade do vidro) ou em recipiente de teflon.
- Adicionar 20 mL de ácido sulfúrico diluído 1:1 e ferver durante meia hora, usando condensador de refluxo para evitar evaporação.
- Deixar esfriar, adicionar 50 mL de água destilada ou deionizada e filtrar para balão volumétrico de 250 mL, lavando o resíduo com água até completar o volume.
- Utilizar o filtrado para as determinações de ferro, alumínio, titânio, manganês e fósforo total, e o resíduo para a determinação da sílica.

10.6 Literatura recomendada

ANTUNES, F. dos S.; WERNICKE, J.; VETTORI, L. **Contribuição ao estudo da relação molecular sílica alumina (Ki) dos solos**. Rio de Janeiro: IME, 1975. 15 p. (IME. Publicacao técnica, 42).

BENNEMA, J. Oxissolos brasileiros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 14., 1973, Santa Maria, RS. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1974. p. 7-35.

DURIEZ, M. A. de M. **Método rápido para determinação complexométrica de ferro e alumínio em solos**. 1974. 43 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DURIEZ, M. A. de M.; JOHAS, R. A. L.; BARRETO, W. de O. **Método simplificado para determinação dos valores Ki e Kr na terra fina**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1982. 10 p. (EMBRAPA-SNLCS. Boletim de pesquisa, 2).

KEHRIG, A. G.; AGUIAR, H. A. **Determinação de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ na terra fina e complexo coloidal**. Rio de Janeiro: Instituto de Química Agrícola, 1949. 52 p. (IQA. Boletim técnico, 12).

KEHRIG, A. G.; SETTE, M. E. **Determinação do Al₂O₃ na terra fina**. Rio de Janeiro: Instituto de Química Agrícola, 1952. 29 p. (IQA. Boletim técnico, 26).

MELO, M. E. C. C.; JOHAS, R. A. L.; DURIEZ, M. A. M.; ARAÚJO, W. S. Teores de ferro na terra fina e na argila por ataques sulfúrico e triácido e extração pelo CBD. In: EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Investigações coligadas em variedades selecionadas de Latossolos do Brasil Sudeste e Sul**: exposição provisória de informações preliminares; contribuição à III Reunião de Classificação, Correlação de Solos e Interpretação da Aptidão Agrícola. Rio de Janeiro, 1984. p. 68-79.

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

RAIJ, B. van; VALLADARES, J. M. A. S. **Análise dos elementos maiores de rochas, argilas e solos**. Campinas: IAC, 1979. 23 p. (IAC. Boletim técnico, 16).

RAMOS, F.; KEHRIG, A. G. Descrição e crítica dos métodos de análise. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 1., 1947, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1950. p. 583-604.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-EPFS, 1969. 24 p. (Brasil. Ministério da Agricultura-EPFS. Boletim técnico, 7).

— Capítulo 11 —

SÍLICA

Paulo César Teixeira

David Vilas Boas de Campos

Ademir Fontana

Ademir Emídio da Silva

11.1 Princípio

Solubilização da sílica proveniente do ataque sulfúrico com solução de NaOH e posterior desenvolvimento da cor azul do complexo sílico-molíbdico através da redução do molibdato com ácido ascórbico.

11.2 Material e Equipamentos

- Papel de filtro.
- Funil.
- Pipeta graduada de 10 mL.
- Micropipeta (0,20 mL).
- Copo plástico de 150 mL.
- Pisseta.
- Balão volumétrico de 100 mL, 200 mL e de 1 L.
- Balança analítica.

- Espectrofotômetro UV-Vis.
- Placa aquecedora.

11.3 Reagentes e soluções

- ***Solução ácida de molibdato de amônio*** – dissolver 89 g do sal em aproximadamente 600 mL de água e adicionar, lenta e continuamente, 162 mL de H_2SO_4 diluído, agitando constantemente. Esfriar e transferir para balão volumétrico de 1 L. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.
- ***Ácido ascórbico*** – usar sal puro p.a. (aproximadamente 30 mg), ou solução recém-preparada.
- ***Solução de ácido tartárico 28%*** – pesar 28 g de ácido tartárico, adicionar água destilada ou deionizada e completar o volume em balão volumétrico de 100 mL. Homogeneizar.
- ***Solução de NaOH 30%*** – para cada litro de solução, pesar 300 g de hidróxido de sódio e completar o volume com água. Dissolver e homogeneizar.
- ***Solução de ácido sulfúrico diluído*** – adicionar 62 mL de H_2SO_4 concentrado em 100 mL de água destilada ou deionizada. Homogeneizar.

11.4 Procedimento

- Passar o resíduo retido no papel de filtro (item 10.5) com auxílio de pisseta com água destilada ou deionizada (usar aproximadamente 150 mL), para o mesmo Erlenmeyer onde foi feito o ataque sulfúrico. Essa operação é facilitada colocando-se o papel de filtro aberto em funil grande, preso em suporte, e aplicando-se um jato fino e forte de água.

- Adicionar 4 mL de solução de NaOH 30% e colocar o Erlenmeyer em placa aquecedora até início de fervura.
- Deixar esfriar usando sistema de refrigeração, secar o Erlenmeyer e acertar massa a 201,2 g, com auxílio de pisseta e balança. Os Erlenmeyers devem ser previamente pesados.
- Em até no máximo 1 hora após o resfriamento e acerto da massa, transferir o material para um béquer de teflon de 600 mL. Filtrar, usando papel de filtro e funil, e receber o filtrado límpido em frasco de polietileno. Obs.: deve-se encher o filtro e aguardar sua filtração completa. Eliminar as duas primeiras filtrações.
- Pipetar 0,20 mL do filtrado com micropipeta e transferir para copo plástico de 150 mL.
- Adicionar aproximadamente 50 mL de água, e, com controle de tempo da aplicação dos reagentes conforme a seguir, adicionar 2,5 mL da solução de molibdato de amônio. Após 10 minutos, juntar 2,5 mL de solução de ácido tartárico 28% e, decorridos 5 minutos, adicionar 30 mg de ácido ascórbico, como redutor.
- Após a adição dos reagentes acima, aproximadamente 5 minutos, passar o conteúdo para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada ou deionizada. Caso a coloração no copo de 150 mL seja de um azul muito intenso, transferir o volume para balão de 200 mL e completar o volume.
- Deixar o balão em repouso para desenvolvimento completo da cor. Após 12 horas, nunca depois de 24 horas, medir a absorbância a 695 nm e anotar a leitura.

11.4.1 Solução padrão

- Preparar uma solução padrão contendo 6% a 6,5% de SiO_2 . A solução padrão pode ser preparada a partir de uma solução padrão de SiO_2 de 1.000 mg L^{-1} (utilizando reagente de altíssima qualidade) ou proveniente de amostras de solo. O teor exato de sílica da solução padrão deve ser determinado pelo processo gravimétrico.
- A solução correspondente a 6%-6,5% de SiO_2 e que serve de padrão também pode ser preparada a partir de filtrados claros das próprias amostras de solo. Normalmente usam-se filtrados cuja leitura no aparelho dão valores acima do padrão de 0,2 mL. A aferição do teor exato da solução deve ser feita pelo processo gravimétrico. A cor azul é estável por 24 h, sendo essencial o uso de copo plástico.
- Pipetar 0,10 mL; 0,20 mL e 0,40 mL do extrato da solução padrão, em duplicata, e proceder da mesma forma descrita para a amostra. Determinar os valores das leituras no espectrofotômetro-UV a 695 nm, correspondentes a cada solução, e empregar o valor médio para o cálculo do fator de conversão da leitura em percentagem de sílica.

11.5 Cálculo

11.5.1 Cálculo quando a leitura da amostra não ultrapassa a leitura do padrão de 0,2 mL

$$\text{SiO}_2 \text{ (g kg}^{-1}\text{)} = L \cdot f_1 \cdot 10$$

Em que:

$$f_1 = \frac{2 \cdot (\text{SiO}_2 \text{ padrão})}{L_2}$$

L – leitura da amostra.

L₂ – leitura do padrão correspondente a 0,2 mL.

SiO₂ padrão – concentração de SiO₂ da solução padrão, em %.

11.5.2 Cálculo quando a leitura da amostra é maior que a leitura do padrão de 0,2 mL

$$\text{SiO}_2 \text{ (g kg}^{-1}\text{)} = \left[((L - L_2) \cdot f_2) + 2 \cdot (\text{SiO}_2 \text{ padrão}) \right] \cdot 10$$

Em que:

SiO₂ – concentração de SiO₂ total no solo, em g kg⁻¹.

L – leitura da amostra.

$$f_2 = \frac{2 \cdot (\text{SiO}_2 \text{ padrão})}{L_4 - L_2}$$

L₂ – leitura do padrão correspondente a 0,2 mL.

L₄ – leitura do padrão correspondente a 0,4 mL.

SiO₂ padrão – concentração de SiO₂ da solução padrão, em %.

11.6 Observações

A leitura das amostras deverá ficar entre 100 e 300 para a alíquota de 0,2 mL. Diluir ou tomar alíquotas maiores que 0,2 mL, se necessário.

Para o cálculo do fator f₂, considera-se diferença entre as leituras do padrão 0,4 mL e 0,2 mL porque a leitura do último padrão não obedece mais à lei de Beer.

O teor de sílica da solução padrão deve ser controlado periodicamente pelo método gravimétrico. Para tal, colocar um volume conhecido da solução padrão em cadinho de platina previamente seco e pesado, e calcinar em mufla a 1.000 °C durante 1 hora. Esfriar em dessecador e pesar usando balança com precisão de quatro casas decimais.

11.7 Literatura recomendada

DURIEZ, M. A. de M.; JOHAS, R. A. L.; BARRETO, W. de O. **Método simplificado para determinação dos valores Ki e Kr na terra fina**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1982. 10 p. (EMBRAPA-SNLCS. Boletim de pesquisa, 2).

KEHRIG, A. G.; AGUIAR, H. A. **Determinação de SiO₂, Al₂O₃ e Fe₂O₃ na terra fina e complexo coloidal**. Rio de Janeiro: Instituto de Química Agrícola, 1949. 52 p. (IQA. Boletim técnico, 12).

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

RAMOS, F.; KEHRIG, A.G. Descrição e crítica dos métodos de análise. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 1., 1947, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1950. p. 583-604.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-EPFS, 1969. 24 p. (Brasil. Ministério da Agricultura-EPFS. Boletim técnico, 7).

— Capítulo 12 —

FERRO NO EXTRATO SULFÚRICO

Paulo César Teixeira

David Vilas Boas de Campos

Ademir Fontana

12.1 Princípio

Determinação por complexometria com EDTA ou por espectrometria de absorção atômica no extrato sulfúrico.

12.2 Material e Equipamentos

- Béquer de 300 mL de forma alta.
- Béquer de 400 mL.
- Proveta de 10 mL, 250 mL e 1 L.
- Balão volumétrico de 1 L.
- Pipeta volumétrica de 20 mL e 25 mL.
- Bureta volumétrica ou digital.
- Espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS).
- Potenciômetro.
- Chapa aquecedora.
- Termômetro.
- Balança analítica.

12.3 Reagentes e Soluções

- **Ácido clorídrico 1:1** – adicionar 500 mL de água em proveta de 1 L e juntar 500 mL de HCl concentrado ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%).
- **Ácido nítrico + ácido clorídrico 1:4** – colocar 50 mL de HNO_3 concentrado em proveta de 250 mL e adicionar, vagarosamente, 200 mL de HCL 1:1. Agitar, homogeneizar e guardar em vidro escuro.
- **Ácido sulfossalicílico 5%** – pesar 50 g do produto e dissolver em água, contida em balão volumétrico de 1 L. Agitar até dissolver e completar o volume.
- **Solução de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$** – pesar, exatamente, 3,7224 g de EDTA (ácido etileno-diamino-tetra-acético dissódico dihidratado - $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e dissolver em água destilada ou deionizada contida em balão volumétrico de 1 L. Agitar até completa dissolução e completar o volume com água. Guardar em recipiente de polietileno e padronizar com solução de cloreto de cálcio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.
- **Solução padrão de CaCO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$** – pesar 1,00 g de CaCO_3 , colocar em béquer de 400 mL. Umedecer com água destilada ou deionizada. Adicionar, gota a gota, HCl p.a. concentrado ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%), até cessar a efervescência. Aquecer ligeiramente para facilitar a dissolução. Deixar esfriar. Transferir para balão volumétrico de 1 L, lavando o béquer várias vezes com água. Completar o volume com água destilada ou deionizada.

12.3.1 Padronização da solução de EDTA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$

Pipetar 25,00 mL da solução padrão de CaCO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e transferir para Erlenmeyer de 125 mL. Adicionar 4 mL do

coquetel tampão, 30 mL de água destilada ou deionizada, três gotas do indicador negro de eriocromo. Titular com a solução de EDTA 0,01 mol L⁻¹ até que a cor vire de vermelho vinho para azul.

$$\boxed{[\text{EDTA}_{\text{pad}}] = \frac{[\text{CaCO}_3] \cdot 25}{V}}$$

Em que:

[EDTA_{pad}] – concentração da solução padronizada de EDTA, em mol L⁻¹.

[CaCO₃] – concentração da solução padrão primário de carbonato de cálcio 0,01 mol L⁻¹.

V – volume da solução de EDTA gasto na padronização/titulação, em mL.

12.4 Procedimento

- Pipetar 20,00 mL do extrato sulfúrico (item 10.5) e colocar em béquer de 300 mL de forma alta.
- Adicionar 2,5 mL da solução de HNO₃ + HCl 1:4 e ferver por aproximadamente 3 minutos, até completa destruição da matéria orgânica (desaparecimento da cor escura). Deixar esfriar.
- Repetir a operação quando a destruição não for completa, ou seja, adicionar mais 2,5 mL da solução e ferver novamente.
- Adicionar 25 mL a 30 mL de água e ajustar o pH da solução para 1,5, com uso de potenciômetro, empregando solução de HCl 1:1 e NH₄OH concentrado, quando for o caso.

- Adicionar, em seguida, 1 mL da solução de ácido sulfossalicílico 5% como indicador e aquecer em chapa aquecedora até temperatura aproximada de 60 °C.
- Titular com solução de EDTA 0,01 mol L⁻¹, passando a coloração de vermelho para amarelo (observar que a reação é lenta).
- Após a titulação, separar o béquer com a solução, para ser empregada na determinação de Al₂O₃.

12.5 Cálculo

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 = V \cdot 10 \cdot f$$

Em que:

Fe₂O₃ – concentração de Fe₂O₃ total no solo, em g kg⁻¹.

V – volume da solução de EDTA gasto na titulação da amostra, em mL.

f – fator de correção considerando a padronização da solução de EDTA 0,01 mol L⁻¹, em que $f = [\text{EDTA}_{\text{pad}}] / 0,01$.

[EDTA_{pad}] – concentração da solução padronizada de EDTA, em mol L⁻¹.

12.6 Observação

O ferro pode ser determinado com o EDTA a pH 2,0 a 2,2; entretanto, quando se usa a mesma alíquota para a determinação do alumínio, é recomendável baixar esse pH a 1,5, a fim de tornar a determinação do ferro mais seletiva.

Para o caso de determinação do ferro por absorção atômica, a leitura pode ser feita diretamente no extrato sulfúrico. Nesse caso, a concentração de Fe (g kg⁻¹) será dada pela multiplicação da leitura obtida (mg L⁻¹) por 0,25. O fator 0,25

equivale a 250/1.000, em que 250 é a relação solo/extrator e 1.000, a transformação de mg para g. Para transformar Fe para Fe_2O_3 , multiplicar pelo fator 1,43.

Caso necessário, fazer a diluição da amostra e considerar a diluição no cálculo.

12.7 Literatura recomendada

DURIEZ, M. A. de M. **Método rápido para determinação complexométrica de ferro e alumínio em solos**. 1974. 43 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DURIEZ, M. A. de M.; JOHAS, R. A. L.; BARRETO, W. de O. **Método simplificado para determinação dos valores K_i e K_r na terra fina**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1982. 10 p. (EMBRAPA-SNLCS. Boletim de pesquisa, 2).

ILCHENKO, V.; MENDES, J. F. Algumas modificações no processo de Truog-Drosdoff para a determinação de SiO_2 , Al_2O_3 livres nos colóides do solo. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 4., 1953, Belo Horizonte. **Anais**. .. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1956. p. 103-108.

KEHRIG, A. G.; AGUIAR, H. A. **Determinação de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 na terra fina e complexo coloidal**. Rio de Janeiro: Instituto de Química Agrícola, 1949. 52 p. (IQA. Boletim Técnico, 12).

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

PERRAUD, E.; AGUIAR, A. C.; MUNIZ, E. M. **Métodos de análise utilizados no laboratório de Pedologia do Instituto de Geociência da UFBA, Salvador**. Salvador: UFBA, 1976. Mimeografado.

RAMOS, F. **Método de análise de solos**. Rio de Janeiro: Instituto de Química Agrícola, 1949. 66 p. (IQA. Boletim, 11).

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-EPFS, 1969. 24 p. (Brasil. Ministério da Agricultura-EPFS. Boletim técnico, 7).

— Capítulo 13 —

TITÂNIO NO EXTRATO SULFÚRICO

Paulo César Teixeira

David Vilas Boas de Campos

Ademir Fontana

Ademir Emídio da Silva

13.1 Princípio

Peroxidação do sulfato de titânio a persulfato com H_2O_2 concentrada e determinação espectrofotométrica por absorção molecular ou diretamente no extrato sulfúrico por absorção atômica. O teor de TiO_2 no solo serve como indicativo de solo desenvolvido a partir de rocha básica.

13.2 Material e Equipamentos

- Béquer de 25 mL, 50 mL e 400 mL.
- Balão volumétrico de 50 mL e 1 L.
- Pipetas volumétricas de 25 mL e 100 mL.
- Pipeta graduada.
- Proveta de 1 L.
- Balança analítica.
- Banho de areia.

- Chapa aquecedora.
- Estufa.
- Mufla.
- Dessecador.
- Capela de exaustão.
- Espectrofotômetro UV-Vis.

13.3 Reagentes e Soluções

- **Ácido sulfúrico 1:1** – adicionar 500 mL de H_2SO_4 concentrado a idêntico volume de água destilada ou deionizada, contida em proveta de 1 L.
- **Permanganato de potássio** – empregar solução concentrada/saturada de KMnO_4 .
- **Solução de ácido oxálico 10%** – dissolver 100 g do produto p.a. em 600 mL de água contida em proveta de 1 L, agitar e completar o volume.
- **Solução de ácido fosfórico 50%** – em balão volumétrico de 1 L, adicionar 500 mL de água destilada ou deionizada e, a seguir, completar o volume com ácido fosfórico.
- **Perhidrol ou água oxigenada** – utilizar o produto p.a.
- **Solução padrão de TiO_2 (1 g L^{-1}).**

* Pesar 1 g de TiO_2 p.a., colocar em béquer de 400 mL e adicionar 50 mL de solução de H_2SO_4 1:1.

* Aquecer no banho de areia em capela, até o desprendimento de SO_3^{2-} . Adicionar 250 mL de água destilada ou deionizada, agitando continuamente com bastão de vidro para evitar hidrólise e ferver durante alguns minutos.

* Deixar esfriar, transferir para balão volumétrico de 1 L e completar o volume (filtrar se necessário).

* Pipetar 100,00 mL, colocar em béquer de 250 mL, aquecer e adicionar, gota a gota, a solução de hidróxido de amônio 1:1 até ligeiro excesso, usando azul de bromotimol como indicador.

* Ferver durante 5 minutos, filtrar em papel de filtro sem cinzas e lavar o precipitado com água quente, até que uma pequena porção do filtrado não apresente reação de sulfatos pelo cloreto de bário a 10%.

* Colocar o papel de filtro em cadinho de porcelana na estufa, durante 1 a 2 horas, e depois em mufla, para calcinar até 800 °C – 900 °C, deixando nessa faixa de temperatura durante 1 a 2 horas.

* Esfriar em dessecador e pesar com aproximação de 0,0001 g.

* Efetuar essa determinação em duplicata e determinar a concentração exata da solução de TiO₂ em função do peso do resíduo depois de calcinado, de acordo com a seguinte expressão:

$$\text{TiO}_2 = \frac{m}{0,1}$$

Em que:

TiO₂ – concentração de TiO₂ na solução, em g L⁻¹.

m – massa do resíduo, em g.

13.4 Procedimento

- Pipetar 25,00 mL do extrato sulfúrico (item 10.5), colocar em béquer de 50 mL e adicionar 4 mL de ácido sulfúrico 1:1.

- Adicionar, gota a gota, solução de permanganato de potássio até persistência de coloração violeta, e aquecer até próximo à fervura (80 °C a 90 °C), durante 5 minutos; caso a coloração desapareça, adicionar mais algumas gotas de permanganato. Obs.: a solução não pode ferver em hipótese alguma.
- Adicionar, gota a gota, solução de ácido oxálico 10%, até completo descoloramento, evitando excesso desse redutor. Normalmente são utilizadas três gotas de solução de ácido oxálico.
- Deixar esfriar, transferir para balão volumétrico de 50,00 mL, juntar 2 mL de ácido fosfórico 1:1 e sete gotas de H₂O₂. Agitar e completar o balão com água.
- Colocar 0,5 mL, 1 mL e 2 mL da solução padrão de TiO₂ (1 g L⁻¹) em balão volumétrico de 50,00 mL, adicionar aproximadamente 20 mL de água destilada ou deionizada, 6 mL de H₂SO₄ 1:1, 1 mL de H₃PO₄ 50% e sete gotas de perhidrol. Completar o volume.
- Depois de algumas horas (a coloração é estável durante alguns dias), medir a absorbância em espectrofotômetro a 430 nm e anotar a leitura das amostras e dos padrões.

13.5 Cálculo

Quando a leitura da amostra for menor que a leitura do padrão médio (1 mL), usar a fórmula abaixo:

$$\text{TiO}_2 = L \cdot f_1 \cdot 10$$

Quando a leitura da amostra for maior que a leitura do padrão médio (1 mL), usar a fórmula abaixo:

$$\text{TiO}_2 = [(L - L_1) \cdot (f_2 + 1)] \cdot 10$$

Em que:

TiO₂ – concentração de TiO₂ total no solo, em g kg⁻¹.

L – leitura da amostra.

L₁ – leitura do padrão correspondente a 1 mL.

L₂ – leitura do padrão correspondente a 2 mL.

$$f_1 = \frac{1}{L_1}$$

$$f_2 = \frac{1}{L_2 - L_1}$$

13.6 Observações

Para o cálculo do fator f_2 , considera-se diferença entre as leituras do padrão 2 mL e 1 mL porque a leitura do último padrão não obedece mais à lei de Beer.

13.7 Literatura recomendada

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

PAIVA NETO, J. E.; CATTANI, R. A.; KUPPER, A. Contribuição ao estudo de métodos analíticos e de extração para caracterização química dos solos do Estado de São Paulo. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 1., 1947, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1950. p. 79-108.

SHERMAN, G. D.; KANEHIRO, Y. Titanium. In: BLACK, C. A.; EVANS, D. D.; ESNMINGER, L. E.; CLARK, F. E. (Ed.). **Methods of soil analysis**: part 2: chemical and microbiological properties. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p. 974-979.

— Capítulo 14 —

ALUMÍNIO NO EXTRATO SULFÚRICO

Paulo César Teixeira

David Vilas Boas de Campos

Ademir Fontana

14.1 Princípio

Determinação por complexometria com CDTA ou por espectrofotometria de absorção atômica no extrato sulfúrico.

14.2 Material e Equipamentos

- Béquer de 250 mL.
- Bastão de vidro.
- Balão volumétrico de 50 mL e 1 L.
- Erlenmeyer de 125 mL.
- Balança analítica.
- Bureta digital.
- Espectrômetro de absorção atômica com chama.

14.3 Reagentes e Soluções

- **Solução do CDTA 0,031 mol L⁻¹** – pesar 11,2952 g de CDTA (ácido 1,2 ciclo-hexilenodinitrilo-tetracético - C₁₄H₂₂N₂O₈.1H₂O). Colocar em béquer de 250 mL e adicionar 100 mL de solução de NaOH 2,5%, recém-preparada. Agitar bem com bastão de vidro até dissolver; transferir para balão volumétrico de 1 L, adicionando água até completar o volume. Guardar a solução em depósito de polietileno.
- **Solução de acetato de amônio pH 4,5** – colocar 6 mL do ácido acético (C₂O₂H₄) glacial em balão volumétrico de 50 mL, contendo 40 mL de água. Homogeneizar e completar o volume. Transferir a solução para Erlenmeyer de 125 mL, adicionar duas gotas de azul de bromotimol e titular com NH₄OH concentrado até viragem do azul para o verde, anotando o volume gasto. Preparar a solução tampão, colocando 120 mL do ácido acético em balão volumétrico de 1 L contendo 500 mL de água e adicionar, pouco a pouco, agitando, a quantidade de NH₄OH gasto na titulação anterior multiplicada por 10. Agitar e completar o volume.
- **Álcool etílico absoluto** – utilizar o produto comercial.
- **Solução de ditizona a 0,025%** – pesar 0,025 g de ditizona (difeniltiocarbazona) e dissolver em 100 mL de álcool etílico p.a. Esta solução é instável, podendo ser usada no máximo por 2 a 3 dias se colocada em geladeira.
- **Solução de sulfato de zinco 0,0156 mol L⁻¹** – pesar 4,4857 g de ZnSO₄.7H₂O, colocar em balão volumétrico de 1 L contendo água destilada ou deionizada, agitar, homogeneizar e completar o volume.

14.4 Procedimento

- Após a dosagem de Fe₂O₃ pelo EDTA (item 12.4), adicionar 10 mL da solução de CDTA (aguardar mais ou menos 1 hora), 10 mL da solução tampão de acetato de amônio pH

4,5 (esperar 10 minutos), 50 mL de álcool etílico e 2 mL de solução de ditizona (recém-preparada).

- Titular o excesso de CDTA com solução de sulfato de zinco $0,0156 \text{ mol L}^{-1}$, até viragem de cor verde-acinzentada para cor rosa forte, sendo essa mudança nítida e instantânea.
- Paralelamente, empregar uma prova em branco e determinar o volume de sulfato de zinco necessário para reagir com 10 mL do CDTA.

14.5 Cálculo

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = \left[(b - a) - \frac{0,1 \cdot \text{TiO}_2}{1,668} \right] \cdot 10$$

Em que:

Al_2O_3 – concentração de Al_2O_3 total no solo, em g kg⁻¹.

a – volume da solução de sulfato de zinco gasto na titulação da amostra, em mL.

b – volume da solução de sulfato de zinco gasto na titulação da prova em branco, em mL.

TiO_2 – concentração de TiO_2 total no solo, obtida pelo ataque sulfúrico, em g kg⁻¹ (item 13.5).

Valor 1,668 – fator de conversão de Ti para TiO_2 .

14.6 Observações

Este método determina conjuntamente o alumínio e o titânio, sendo necessário descontar o TiO_2 obtido pelo método para ter o resultado só de Al_2O_3 .

Em caso de solos com alto teor de TiO_2 é conveniente recorrer à separação prévia do titânio e ferro por precipitação, para, em seguida, proceder à determinação do Al_2O_3 pelo mesmo método.

14.7 Literatura recomendada

DURIEZ, M. A. de M. **Método rápido para determinação complexométrica de ferro e alumínio em solos.** 1974. 43 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

DURIEZ, M. A. de M.; JOHAS, R. A. L.; BARRETO, W. de O. **Método simplificado para determinação dos valores Ki e Kr na terra fina.** Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1982. 10 p. (EMBRAPA-SNLCS. Boletim de pesquisa, 2).

ILCHENKO, V.; MENDES, J. F. Algumas modificações no processo de Truog-Drosdoff para a determinação de SiO_2 , Al_2O_3 livres nos colóides do solo. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 4., 1953, Belo Horizonte. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1956. p. 103-108.

KEHRIG, A. G.; AGUIAR, H. A. **Determinação de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 na terra fina e complexo coloidal.** Rio de Janeiro: Instituto de Química Agrícola, 1949. 52 p. (IQA. Boletim técnico, 12).

KEHRIG, A. G.; SETTE, M. E. **Determinação do Al_2O_3 na terra fina.** Rio de Janeiro: Instituto de Química Agrícola, 1952. 29 p. (IQA. Boletim técnico, 26).

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo.** Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

RAIJ, B. van; VALLADARES, J. M. A. S. **Análise dos elementos maiores de rochas, argilas e solos.** Campinas: IAC, 1979. 23 p. (IAC. Boletim técnico, 16).

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo.** Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-EPFS, 1969. 24 p. (Brasil. Ministério da Agricultura-EPFS. Boletim técnico, 7).

— Capítulo 15 —

MANGANÊS NO EXTRATO SULFÚRICO

Paulo César Teixeira

David Vilas Boas de Campos

Ademir Fontana

Viviane Escaleira

15.1 Princípio

Determinação espectrométrica com adição de solução de lantânio ao extrato sulfúrico por absorção atômica ou diretamente no extrato sulfúrico por ICP-OES.

15.2 Material e Equipamentos

- Erlenmeyer de 20 mL.
- Pipeta.
- Proveta.
- Espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS).

15.3 Reagentes e Soluções

- **Solução de lantânio (1 g L^{-1})** – pesar 1,1728 g de La_2O_3 . Umedecer com água destilada e transferir, com lavagens

- sucessivas, para balão volumétrico de 1 L. Adicionar, aos poucos, HCl concentrado ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%) até verificar a completa dissolução do óxido. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.

15.4 Procedimento

15.4.1 Mn determinado por espectrometria de absorção atômica

- Pipetar 0,1 mL do extrato sulfúrico (item 10.5), para Erlenmeyer de 20 mL.
- Adicionar 4,9 mL de solução de lantânio 1 g L^{-1} .
- Homogeneizar. Efetuar a leitura no espectrômetro de absorção atômica com chama.

15.4.2 Mn determinado por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

- Passar o extrato sulfúrico (item 10.5) no ICP-OES.
- Proceder à leitura, diluindo o extrato em água ultrapura quando a leitura ultrapassar a escala do aparelho.

15.5 Cálculo

15.5.1 Mn determinado por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

$$\text{MnO} = \text{L} \cdot \text{d} \cdot 0,3225$$

Em que:

MnO – concentração de MnO total no solo, em g kg⁻¹.

L – leitura da amostra, em mg L⁻¹.

d – fator de diluição da amostra.

Valor 0,3225 – equivale a [(250/1.000) x 1,29] em que 250 corresponde à relação solo:extrator; 1.000 equivale à transformação de mg para g; e 1,29, a transformação de Mn para MnO.

15.6 Observações

Caso seja possível a leitura direta no extrato sulfúrico, sem diluição, considerar d = 1. Para leitura no espectrômetro de absorção atômica, considerar também a diluição do extrato sulfúrico na solução de lantânio.

15.7 Literatura recomendada

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**. New York: Prentice Hall, 1958. 498 p.

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

SEILER, F. E. E.; ILCHENKO, V. O manganês na série dos cátions trocáveis do solo. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 4., 1953, Belo Horizonte. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1956. p. 83-91.

— Capítulo 16 —

FÓSFORO NO EXTRATO SULFÚRICO

Paulo César Teixeira

David Vilas Boas de Campos

Ademir Fontana

16.1 Princípio

Solubilização das formas fosfatadas minerais e orgânicas pelo H_2SO_4 1:1. O fósforo contido no extrato sulfúrico representa a concentração total desse elemento.

16.2 Material e Equipamentos

- Balão volumétrico de 50 mL e 1 L.
- Pipeta volumétrica de 10 mL.
- Micropipetas de 0,5 mL, 1 mL e 2 mL.
- Proveta de 50 mL.
- Balança analítica.
- Espectrofotômetro UV-Vis.

16.3 Reagentes e Soluções

- *Ácido ascórbico.*

- **Solução de molibdato de amônio** – em balão de 1 L contendo aproximadamente 500 mL de água destilada ou deionizada, juntar 2 g de subcarbonato de bismuto e, lentamente, 100 mL de H_2SO_4 concentrado. Essa operação deve ser feita com bastante cuidado e, para evitar acidentes, o balão pode ser agitado dentro de um banho frio. Com o calor desenvolvido, o sal de bismuto se dissolve. Deixar esfriar, adicionar a essa solução outra de 20 g de molibdato de amônio em 200 mL de água destilada ou deionizada. Completar o volume com água destilada ou deionizada.
- **Solução padrão de fósforo contendo 50 mg L^{-1} de P_2O_5** – dissolver 0,0958 g de KH_2PO_4 em água destilada ou deionizada, adicionar 3 mL de H_2SO_4 concentrado e completar o volume a 1 L com água destilada ou deionizada.

16.4 Procedimento

- Pipetar 10,00 mL do extrato sulfúrico (item 10.5) para balão de 50,00 mL.
- Adicionar 10 mL de solução de molibdato de amônio.
- Juntar água até aproximadamente 35 mL e uma “pitada” (aproximadamente 15 mg) de ácido ascórbico.
- Agitar até completa dissolução do ácido ascórbico e completar o volume com água destilada ou deionizada.
- Para amostra dos padrões, pipetar 0,5 mL; 1 mL e 2 mL de solução padrão de fósforo contendo 50 mg L^{-1} de P_2O_5 para balões volumétricos de 50 mL. Juntar um pouco de água e 10 mL da solução ácida de molibdato de amônio concentrada (item 2.3) (compensação de acidez com as amostras provenientes do ataque sulfúrico) e uma “pitada” (aproximadamente 15 mg) de ácido ascórbico. Agitar até

completa dissolução do ácido ascórbico e completar o volume com água.

- Após 30 minutos e no máximo até 2 horas, determinar as leituras das amostras e dos padrões em espectrofotômetro a 660 nm.

16.5 Cálculo

$$P_2O_5 = \frac{L \cdot 1,25}{L_1}$$

Em que:

P_2O_5 – concentração de P_2O_5 total no solo, em $g\ kg^{-1}$.

L – leitura da amostra.

L_1 – leitura do padrão de 1 mL.

Valor 1,25 – equivale a $250 \times 5 / 1.000$ e leva em consideração a relação solo:extrator (1:250), a diluição na leitura (5 mL = 10 mL extrato para balão de 50 mL) e a conversão de mg para g (1.000).

16.6 Observação

Importante ressaltar que as leituras em espectrofotômetro no comprimento de onda de 660 nm devem ser realizadas no intervalo de 30 minutos a 2 horas no máximo após a adição da solução de molibdato e ácido ascórbico.

16.7 Literatura recomendada

ANASTACIO, M. de L. A. **Fixação de fósforo nos solos brasileiros**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-EPE-EPFS, 1968. 13 p. (Brasil. Ministério da Agricultura-EPE-EPFS. Boletim técnico, 4).

FREITAS, G. C. Do fósforo na terra e sua dosagem. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 1., 1947, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1950. p. 109-144.

KOLTOFF, I. M.; SANDELL, E. B. **Textbook of quantitative inorganic analysis**. New York: MacMillan, 1949. 794 p.

MARQUES, B. H. R. **Determinação colorimétrica do fósforo total em solos pelo método de redução pelo ácido ascórbico a frio**. Rio de Janeiro: Instituto de Química Agrícola, 1961. 31 p. (IQA. Boletim técnico, 61).

MOHR, W.; CARVALHO, M. C. Contribuição para o conhecimento de combinações de fósforo nos solos do Rio Grande do Sul. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 2., 1949, Campinas. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1953. p. 131-143.

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

RAMOS, F.; KEHRIG, A. G. Descrição e crítica dos métodos de análise. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 1., 1947, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1950. p. 583-604.

— Capítulo 17 —

RELAÇÕES MOLECULARES Ki E Kr

Paulo César Teixeira

David Vilas Boas de Campos

17.1 Cálculos

O Ki é calculado em função dos valores de SiO₂ e Al₂O₃, divididos pelos seus respectivos pesos moleculares e pode ser obtido pela fórmula abaixo.

$$K_i = \frac{SiO_2}{Al_2O_3} \cdot 1,70$$

Em que:

SiO₂ – concentração de SiO₂ total no solo, obtida pelo ataque sulfúrico, em g kg⁻¹ (obtida no item 11.5).

Al₂O₃ – concentração de Al₂O₃ total no solo, obtida pelo ataque sulfúrico, em g kg⁻¹ (obtida no item 14.5).

O Kr é calculado em função dos valores de SiO₂ (item 11.5) e Al₂O₃ + Fe₂O₃ (item 14.5 + item 12.5, respectivamente), divididos pelos seus respectivos pesos moleculares e pode ser obtido pela fórmula abaixo.

$$K_r = \frac{SiO_2 / 0,6}{(Al_2O_3 / 1,02) + (Fe_2O_3 / 1,60)}$$

17.2 Literatura recomendada

DURIEZ, M. A. de M.; JOHAS, R. A. L.; BARRETO, W. de O. **Método simplificado para determinação dos valores Ki e Kr na terra fina**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1982. 10 p. (EMBRAPA-SNLCS. Boletim de pesquisa, 2).

GUIMARÃES, G. A.; BASTOS, J. B.; LOPES, E. C. **Métodos de análise física, química e instrumental de solos**. Belém: Instituto de Pesquisa Agropecuária do Norte, 1970. 108 p. (IPEAN. Boletim técnico, 1).

KEHRIG, A. G.; AGUIAR, H. A. de. **Determinação de SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 na terra fina e complexo coloidal**. Rio de Janeiro: Instituto de Química Agrícola, 1949. 52 p. (IQA. Boletim técnico, 12).

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

VETTORI, L. Ki e Kr na terra fina e argila. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 7., 1959, Piracicaba. **Anais...** Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1971. p. 35.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-EPFS, 1969. 24 p. (Brasil. Ministério da Agricultura-EPFS. Boletim técnico, 7).

— Capítulo 18 —

RELAÇÃO MOLECULAR $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$

Paulo César Teixeira

David Vilas Boas de Campos

18.1 Cálculo

A relação é calculada em função dos valores de Al_2O_3 e Fe_2O_3 , obtidos nos itens 14.5 e 12.5, respectivamente, divididos pelos seus respectivos pesos moleculares.

$$\text{Relação } \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot 1,57$$

18.2 Literatura recomendada

GUIMARÃES, G. A.; BASTOS, J. B.; LOPES, E. C. **Métodos de análise física, química e instrumental de solos**. Belém: Instituto de Pesquisa Agropecuária do Norte, 1970. 108 p. (IPEAN. Boletim técnico, 1).

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

— Capítulo 19 —

FERRO, ALUMÍNIO, MANGANÊS E SÍLICA EXTRAÍVEIS

Paulo César Teixeira

Sebastião Barreiros Calderano

David Vilas Boas de Campos

Ademir Fontana

19.1 Introdução

O conhecimento da distribuição relativa de ferro, alumínio, manganês e sílica é de interesse na interpretação da pedogênese, na avaliação das condições e da intensidade do intemperismo, no entendimento do comportamento físico e químico do solo e na classificação de solos.

Essas análises compreendem:

- Compostos de ferro, alumínio e manganês livres no solo extraídos por solução de citrato-ditionito-bicarbonato.
- Compostos de ferro, alumínio e sílica amorfos extraídos por solução de oxalato ácido de amônio.
- Ferro e alumínio de ligações orgânicas extraídas por solução de pirofosfato.

19.2 Método do citrato-ditionito-bicarbonato (DCB)

19.2.1 Princípio

A amostra é aquecida em uma solução complexante tamponada de citrato/bicarbonato, à qual é adicionada ditionito de sódio em pó como agente redutor. O ferro, alumínio e manganês são determinados no extrato pelo espectrômetro de absorção atômica ou ICP-OES.

19.2.2 Material e Equipamentos

- Balão volumétrico de 250 mL e 1 L.
- Tubo de centrífuga de 100 mL.
- Proveta de 50 mL.
- Pipeta de 5 mL.
- Banho-maria.
- Centrífuga.
- Balança analítica.
- Espectrômetro de absorção atômica de chama ou ICP-OES.

19.2.3 Reagentes e Soluções

- **Solução de citrato de sódio $0,3 \text{ mol L}^{-1}$** – dissolver 88,23 g de citrato de sódio bihidratado ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{NA}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água destilada ou deionizada.
- **Solução de bicarbonato de sódio 1 mol L^{-1}** – dissolver 84,01 g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3) em em balão

volumétrico de 1 L e completar o volume com água destilada ou deionizada.

- **Ditionito de sódio** – pó.
- **Soluções padrão de Fe, Al, e Mn** – diluir ampolas padronizadas conforme instruções do fabricante.

19.2.4 Procedimento

- Pesar 1 g a 2 g de solo (terra fina seca ao ar) e colocar em tubo de centrífuga de 100 mL. Tem-se como critério pesar 1 g para amostras de solos argilosos e 2 g para amostras de solo de textura média ou mais arenosa.
- Adicionar 40 mL da solução de citrato de sódio $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ e 5 mL de solução de bicarbonato de sódio 1 mol L^{-1} .
- Aquecer em banho-maria à temperatura entre 75°C e 80°C . *Precaução:* a temperatura não deve exceder a 80°C (precipitação do enxofre).
- Adicionar 1 g de ditionito de sódio, agitar manualmente com bastão ou espátula (vidro ou teflon) por 1 minuto e ocasionalmente por 3 minutos. Uma segunda porção de 1 g de ditionito é adicionada agitando-se posteriormente. Uma terceira porção de 1 g é adicionada com agitação ao final do segundo período de 3 minutos.
- Deixar esfriar e centrifugar durante 10 minutos a 3.000 rpm.
- Transferir o líquido sobrenadante para balão de 250 mL. Caso o extrato esteja amarelado, repetir a operação com o solo desde o início até se obter um líquido sobrenadante claro. Adicionar o sobrenadante obtido na segunda extração ao balão que já continha o primeiro sobrenadante e completar o volume com água destilada ou deionizada.

- Após completar o volume, filtrar o conteúdo do balão usando papel de filtração média.
- Os teores de Fe, Al e Mn nos extratos de DCB podem ser determinados por espectrometria de absorção atômica ou por ICP-OES.

19.2.5 Cálculo

$$\text{Fe, Al, Mn (g kg}^{-1}\text{)} = \frac{0,25 \cdot (L - L_1) \cdot d}{m}$$

Em que:

L – concentração de Fe, Al, ou Mn no extrato da amostra diluída, em mg L⁻¹.

L₁ – concentração de Fe, Al ou Mn no extrato da prova em branco, em mg L⁻¹.

d – diluição do extrato de leitura, se necessário.

m – massa de solo, em g.

Valor 0,25 – equivale a 250/1.000 e considera a diluição da amostra de solo (balão de 250 mL) e a transformação de mg para g.

Fatores de conversão:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (g kg}^{-1}\text{)} = \text{Fe (g kg}^{-1}\text{)} \cdot 1,43$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (g kg}^{-1}\text{)} = \text{Al (g kg}^{-1}\text{)} \cdot 1,89$$

$$\text{MnO (g kg}^{-1}\text{)} = \text{Mn (g kg}^{-1}\text{)} \cdot 1,29$$

19.2.6 Observação

Caso necessário, realizar a diluição do extrato contido no balão de 250 mL e considerar a diluição no cálculo. Para

leitura em espectrômetro de absorção atômica, considerar também a diluição do extrato na solução de lantânio.

19.3 Método do oxalato ácido de amônio

19.3.1 Princípio

Baseia-se na afinidade do oxalato em meio ácido para formação de complexos coloidais após a dissolução dos óxidos e oxi-hidróxidos amorfos do solo (Fe, Al, Si), permanecendo inatacados os argilo-minerais cristalinos. O Fe, Al e Si são determinados no extrato por espectrometria de absorção atômica ou ICP-OES.

19.3.2 Material e Equipamentos

- Balão volumétrico de 1 L.
- Tubo de centrífuga de 100 mL.
- Agitador mecânico orbital.
- Proveta de 20 mL ou 50 mL.
- Espectrômetro de absorção atômica de chama ou ICP-OES.
- Potenciômetro.
- Balança analítica.
- Centrífuga.

19.3.3 Reagentes e Soluções

- **Solução de oxalato ácido de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0** – pesar e dissolver 16,2 g de oxalato de amônio ($\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) e 7,6 g de ácido oxálico bihidratado em balão volumétrico de 1 L usando água destilada ou

deionizada. Adicionar água até aproximadamente dois terços do volume e agitar bastante até completa dissolução. Ajustar o pH para 3,0 com ácido oxálico ou NH_4OH . Completar o volume e conferir o pH novamente.

19.3.4 Procedimento

- Pesar 0,50 g de solo e transferir para tubo tipo falcon de 50 mL.
- Adicionar 20 mL da solução de oxalato ácido de amônio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0. Tampar o tubo.
- Agitar por 4 horas no escuro.
- Centrifugar por 10 minutos a 2.000 rpm. Caso o sobrenadante ainda não esteja muito límpido, repetir a centrifugação.
- Filtrar o sobrenadante em papel de filtração média.
- Os teores de Fe, Al e Si no sobrenadante podem ser determinados por espectrometria de absorção atômica ou por ICP-OES.

19.3.5 Cálculo

$$\text{Fe, Al, Si (g kg}^{-1}\text{)} = \frac{(\text{L} - \text{L}_1) \cdot \text{d}}{50 \cdot \text{m}}$$

Em que:

L – concentração de Fe, Al ou Si no extrato de amostra, em mg L^{-1} .

L_1 – concentração de Fe, Al ou Si no extrato da prova em branco, em mg L^{-1} .

d – diluição do extrato de leitura, quando necessário.

m – massa de solo, em g.

Denominador 50 – equivale a 20/1.000 e considera a diluição da amostra de solo (adição de 20 mL da solução de oxalato) e a transformação de mg para g.

Fatores de conversão:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ (g kg}^{-1}\text{)} = \text{Fe (g kg}^{-1}\text{)} \cdot 1,43$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (g kg}^{-1}\text{)} = \text{Al (g kg}^{-1}\text{)} \cdot 1,89$$

$$\text{SiO}_2 \text{ (g kg}^{-1}\text{)} = \text{Si (g kg}^{-1}\text{)} \cdot 2,14$$

19.3.6 Observações

Toda diluição do extrato, quando necessária, deve ser feita usando água ultrapura.

Se for possível a leitura direta no extrato do sobrenadante pelo ICP-OES, considerar $d = 1$ no cálculo.

Quando a leitura for feita por espectrometria de absorção atômica, considerar a diluição do extrato do sobrenadante na solução de lantânio para o cálculo.

19.4 Método do pirofosfato de sódio

19.4.1 Princípio

Os complexos de ferro e alumínio com a matéria orgânica são extraídos com pirofosfato de sódio, permanecendo inatacáveis as formas inorgânicas amorfas e cristalinas.

19.4.2 Material e Equipamentos

- Balão volumétrico de 1 L.
- Proveta de 50 mL.

- Tubo de centrífuga.
- Peneira de 100 mesh.
- Supercentrífuga ou centrífuga.
- Agitador.
- Balança analítica.
- Espectrômetro de absorção atômica com chama ou ICP-OES.

19.4.3 Reagentes e Soluções

- **Pirofosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$** – dissolver 44,6 g de pirofosfato de sódio decahidratado ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) em água destilada ou deionizada e elevar a 1 L em balão volumétrico.
- **Super floc (N - 100).**

19.4.4 Procedimento

- Triturar 5 g de amostra de solo no gral e passar em peneira de 100 mesh.
- Pesar 0,30 g de amostra de solo (100 mesh) e transferir para tubos de centrífuga (Pesar 1 g para amostras com pouco Fe e Al).
- Adicionar 30 mL de solução de pirofosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Agitar por 2 h. Deixar em repouso por uma noite e agitar novamente por 2 h.
- Centrifugar a 20.000 rpm por 10 minutos. Se não dispuser de supercentrífuga, adicionar 0,5 mL de solução super floc 0,1% e centrifugar por 15 minutos a aproximadamente 3.500 rpm.

- Decantar o sobrenadante claro em um frasco.
- A determinação dos elementos no sobrenadante é feita por espectrometria de absorção atômica com chama ou por ICP-OES.

19.4.5 Cálculo

$$\text{Fe, Al (g kg}^{-1}\text{)} = \frac{(L - L_1)}{m} \cdot \frac{3}{100}$$

Em que:

L – concentração de Fe ou Al no extrato de amostra, em mg L⁻¹.

L₁ – concentração de Fe ou Al no extrato da prova em branco, em mg L⁻¹.

m – massa de solo, em g.

Fator 3/100 – considera a diluição da amostra de solo (adição de 30 mL da solução de pirofosfato) e a transformação de mg para g.

19.4.6 Observação

Pode-se armazenar o sobrenadante (item 19.4.4) em congelador para futuras análises.

19.5 Literatura recomendada

BASCOMB, C. L. Distribution of pyrophosphate - extractable iron and organic carbon in soils of various groups. **Journal of Soil Science**, v. 19, p. 251-268, 1968.

FRANZMEIER, D. P.; HAJEK, B. F.; SIMONSON, C. H. Use of amorphous material to identify spodic horizons. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 29, p. 737-743, 1965.

HOLMGREN, G. G. S. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 31, n. 2, p. 210-211, 1967.

INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 6, p. 1139-1147, 2003.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**. New York: Prentice Hall, 1958. 498 p.

KILMER, V. J. The estimation of free iron oxides in soils. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 24, p. 420-421, 1960.

MCKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 46, n. 1, p. 13-22, 1966.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND CLAY MINERALS, 7., 1960, Washington, DC. **Proceedings...** London: Pergamon Press, 1960. p. 317-327.

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

WADA, K. Allophane and imogolite. In: DIXON, J.B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. p. 1051-1087.

— Capítulo 20 —

SAIS SOLÚVEIS

Paulo César Teixeira

David Vilas Boas de Campos

Lilian de Oliveira Bassil Pires

20.1 Princípio

Determinação dos sais solúveis nos solos pela medição de cátions e ânions no extrato aquoso. O procedimento descrito é o do extrato obtido na pasta de saturação. A salinidade do solo é estimada pela condutividade elétrica do extrato.

20.2 Preparação do extrato de saturação

20.2.1 Material e Equipamentos

- Béquer de plástico de 400 mL.
- Funil de buckner.
- Espátula de aço inoxidável.
- Kitasato de 500 mL.
- Proveta de 50 mL.
- Bureta volumétrica ou digital.
- Balança analítica.
- Bomba de vácuo.

20.2.2 Procedimento

- Pesar 100 g a 200 g de solo (TFSA) e colocar em béquer de plástico de 400 mL. Em havendo quantidade suficiente de amostra de solo, sugere-se pesar no mínimo 150 g de amostra.
- Adicionar água deionizada em quantidade inicial de 15 mL para solos arenosos e 50 mL para os demais.
- Amassar a amostra com espátula de aço inoxidável e continuar a adição de água, pouco a pouco, de preferência por meio de bureta de 50 mL.
- Dar como concluída essa operação quando a massa do solo apresentar aspecto brilhante ou espelhante, ou quando uma pequena quantidade de água adicionada já não é mais absorvida pela massa do solo, ou ainda, quando a pasta deslizar suavemente na espátula.
- Anotar a quantidade de água utilizada e deixar a amostra em repouso durante 4 horas ou uma noite.
- Decorrido esse tempo, verificar se a massa do solo apresenta excesso ou falta de água; no primeiro caso, adicionar mais 50 g de solo e repetir a operação de saturação; no segundo caso, adicionar mais água até completar a saturação. Obs.: no caso de a massa apresentar excesso de água, pode-se descartar a amostra e reiniciar o processo.
- Determina-se então a percentagem de saturação.
- Transferir a pasta saturada para um funil de Buckner contendo papel de filtro e adaptado a um kitasato de 500 mL.
- Aplicar a sucção com o uso de bomba de vácuo e coletar o filtrado.

- Transferir o extrato para depósito plástico com tampa e anotar o número da amostra.

20.2.3 Cálculo

$$PS = \frac{100 \cdot V}{m}$$

Em que:

PS – percentagem de água na pasta de saturação, em %.

V – volume de água gasto, em mL.

m – massa da amostra de solo, em g.

20.2.4 Observações

Adicionar uma gota de solução de hexametáfosfato de sódio a 1% para cada 25 mL de extrato, quando se determinarem os íons carbonatos e bicarbonatos, para evitar a precipitação do carbonato de cálcio durante o repouso da amostra.

A quantidade de solo a ser usada depende das determinações a serem feitas; entretanto, para solos de textura média, 250 g são suficientes para se obter uma quantidade de extrato razoável. A pasta não deve acumular água na superfície, perder seu brilho ou endurecer durante o repouso (especial cuidado deve-se ter quando se trata de Solos orgânicos, muito argilosos ou sódicos).

20.3 Condutividade elétrica

20.3.1 Material e Equipamentos

- Balão volumétrico de 1 L.

- Pisseta.
- Condutivímetro digital.
- Balança analítica.

20.3.2 Reagentes e Soluções

- **Solução de cloreto de potássio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$** – pesar 0,7456 g de cloreto de potássio (KCl) previamente seco em estufa a 110°C . Colocar em balão volumétrico de 1 L, dissolver em água destilada ou deionizada e completar o volume. A CE dessa solução é de aproximadamente $1,4 \text{ mS cm}^{-1}$.

20.3.3 Procedimento

- Utilizar o extrato de saturação obtido (item 20.2.2) e um condutivímetro de leitura direta.
- Medir a temperatura do extrato e ajustar o aparelho para essa temperatura; ligar o condutivímetro com certa antecedência e aferir sua leitura com solução de KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (condutividade de $1,4 \text{ mS cm}^{-1}$).
- Lavar a célula de condutividade com água duas a três vezes. Secar e inserir a célula no extrato de saturação.
- Fazer a leitura direta da condutividade, em mS cm^{-1} .

20.3.4 Observações

Atualmente, existem padrões que podem ser adquiridos no mercado. Nesse caso, devem-se adquirir padrões que sejam indicados para a calibração do aparelho.

Lavar bem a célula com água destilada depois de cada determinação, com o auxílio de uma pisseta, para evitar interferência nos resultados e secar.

Quando necessário (em solos com predominância de argilas expansivas e nos quais não é possível fazer a filtração da pasta de saturação), recorrer ao seguinte procedimento indireto utilizando o solo e o extrato aquoso na proporção 1:1.

- Pesar 50 g de solo (TFSA) para Erlenmeyer de 100 mL e adicionar 50 mL de água.
- Agitar esporadicamente e deixar em repouso durante uma noite.
- Filtrar em papel de filtro comum.
- Aplicar a sucção com o uso de bomba de vácuo e coletar o filtrado.
- Utilizar o filtrado, mesmo sendo turvo, e medir a condutividade elétrica, em mS cm^{-1} .
- A percentagem de água na pasta saturada é obtida conforme especificado no item 20.2.2.

20.4 Cations solúveis

20.4.1 Princípio

O cálcio e magnésio solúveis são determinados pelo espectrômetro de absorção atômica (EAA) ou ICP-OES, e o sódio e potássio, pelo fotômetro de chama nos extratos diluídos. Interferências nas determinações pelo EAA são eliminadas pela adição de lantânio.

20.4.2 Material e Equipamentos

- Balão volumétrico de 100 mL, 200 mL, 500 mL e 1 L.
- Pipetas volumétricas de 5 mL, 50 mL e 100 mL.
- Balança analítica.

- Espectrômetro de absorção atômica com chama ou ICP-OES.
- Fotômetro de chama.

20.4.3 Reagentes e Soluções

- **Solução padrão de KCl e NaCl $0,1 \text{ cmol L}^{-1}$** – pesar 0,0746 g de KCl e 0,0585 g de NaCl previamente secos em estufa e dissolver em solução de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ até completar o volume em balão volumétrico de 1 L.
- **Solução de ácido clorídrico (HCl) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$** – em balão volumétrico de 1 L, adicionar cerca de 500 mL de água destilada ou deionizada (metade do volume do balão volumétrico), verter 4,15 mL de HCl concentrado ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%) e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.
- **Solução padrão de Ca 1.000 mg L^{-1}** – pesar 2,7692 g de CaCl_2 e dissolver em balão volumétrico de 1 L com água destilada ou deionizada. Completar o volume. Homogeneizar.
- **Solução padrão de Ca 250 mg L^{-1}** – pipetar 50,00 mL da solução padrão de Ca 1.000 mg L^{-1} para balão volumétrico de 200 mL e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.
- **Solução padrão de Mg 1.000 mg L^{-1}** – pesar 3,9173 g de MgCl_2 e dissolver em balão volumétrico de 1 L com água destilada ou deionizada. Completar o volume. Homogeneizar.
- **Solução padrão de Mg 25 mg L^{-1}** – pipetar 5,00 mL da solução padrão de Mg 1.000 mg L^{-1} para balão volumétrico de 200 mL e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.

- **Solução padrão de K^+ e Na^+** – pipetar para balões volumétricos de 500,00 mL as seguintes quantidades da solução padrão de KCl e NaCl ($0,1 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$): 50 mL, 100 mL, 150 mL e 200 mL; completar o volume com solução de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; transferir para frascos e anotar no rótulo as concentrações de $0,01 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$; $0,02 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$; $0,03 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$ e $0,04 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$, respectivamente. Passar essas quatro soluções no fotômetro e anotar os valores das leituras, sendo recomendável que a leitura do padrão de $0,02 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$ de K^+ ou Na^+ represente exatamente a metade da escala do galvanômetro. Traçar o gráfico leitura vs concentração e determinar o fator f_k .
- **Solução de lantânio 1%** – pesar 1,1728 g de La_2O_3 . Umedecer com água destilada e transferir, com lavagens sucessivas, para balão volumétrico de 100 mL. Adicionar, aos poucos, HCl concentrado ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%) até verificar a completa dissolução do óxido. Completar o volume com água destilada ou deionizada.

20.4.4 Procedimento

20.4.4.1 *Ca e Mg solúveis por absorção atômica*

- Pipetar 0,1 mL do extrato de saturação (item 20.2.2), para Erlenmeyer de 20 mL.
- Adicionar 4,9 mL de solução de lantânio a 1 g L^{-1} .
- Homogeneizar. Efetuar a leitura no espectrômetro de absorção atômica com chama.

20.4.4.2 *Ca e Mg solúveis por ICP-OES*

- Passar o extrato de saturação (item 20.2.2) no ICP-OES.

- Proceder à leitura, diluindo o extrato em água ultrapura quando a leitura ultrapassar a escala do aparelho.

20.4.4.3 Na e K solúveis

- Passar o extrato de saturação (item 20.2.2) no fotômetro de chama.
- Proceder à leitura, diluindo o extrato quando a leitura ultrapassar a escala do aparelho.

20.4.5 Cálculos

20.4.5.1 Ca, Mg, K e Na solúveis

20.4.5.1.1 Concentração de cátions no extrato

$$\text{Ca, Mg (cmol}_c \text{ L}^{-1}) = \frac{\text{L} \cdot \text{d} \cdot 0,1}{\text{Peso Equivalente}}$$

Em que:

Ca, Mg – concentração de Ca e de Mg, respectivamente, no extrato, em $\text{cmol}_c \text{ L}^{-1}$.

L – leitura do extrato obtida no espectrômetro de absorção atômica ou no ICP-OES (mg L^{-1} de Ca ou Mg).

d – fator considerando a diluição do extrato de leitura da pasta de saturação.

Peso Equivalente de Ca – 20,0.

Peso Equivalente de Mg – 12,2.

$$\text{Na, K solúveis (cmol}_c \text{ L}^{-1}) = \text{L} \cdot \text{d} \cdot f_{\text{Na, K}} \cdot 0,1$$

Em que:

L – leitura do extrato obtida no fotômetro, em absorbância.

a – coeficiente angular da reta dos padrões (intercepto).

b – coeficiente linear da reta dos padrões.

20.4.5.1.2 Concentração de cátions no solo

20.4.5.1.2.1 Para aparelhos que dão leitura direta em concentração

$$\text{Ca, Mg, Na, K solúveis} = \frac{L_1 \cdot d \cdot \text{PS}}{\text{Peso equivalente} \cdot 1000}$$

ou

$$\text{Ca, Mg, Na, K solúveis} = \frac{L_2 \cdot d \cdot \text{PS}}{1000}$$

Em que:

Ca, Mg, Na, K – concentração de Ca, Mg, Na e K, respectivamente, no solo, em cmolc kg⁻¹.

L₁ – leitura do extrato da amostra (em mg L⁻¹) obtida no fotômetro de chama para Na e K. Para Ca e Mg, a leitura (em mg L⁻¹) é obtida no espectrômetro de absorção atômica ou ICP-OES.

L₂ – leitura do extrato da amostra (em meq L⁻¹) obtida no fotômetro de chama para Na e K. Para Ca e Mg, a leitura (em meq L⁻¹) é obtida no espectrômetro de absorção atômica ou ICP-OES.

d – fator considerando a diluição do extrato de leitura. Se for possível a leitura direta do extrato no fotômetro ou no ICP-

OES, considerar $d = 1$.

PS – percentagem de água na pasta de saturação (item 20.2.2).

Peso Equivalente de K – 39,0.

Peso Equivalente de Mg – 23,0.

20.4.5.1.2.2 Para aparelhos que não dão leitura direta em concentração

$$\text{Ca, Mg, Na, K solúveis (cmol}_c \text{ kg}^{-1}) = \frac{(L - b)}{a} \cdot \frac{PS}{1000}$$

Em que:

L – leitura do aparelho, em absorbância.

d – fator considerando a diluição do extrato de leitura. Se for possível a leitura direta do extrato, considerar $f = 1$.

PS – percentagem de água na pasta de saturação (item 20.2.2).

20.4.5.2 Relação de adsorção de sódio (RAS)

$$RAS = \frac{Na}{\sqrt{(0,5 \cdot (Ca + Mg))}}$$

Em que:

Na, Ca e Mg – teores de Na, Ca e Mg no extrato de saturação, em $\text{cmol}_c \text{ L}^{-1}$ (item 20.4.5.1).

20.4.6 Observações

Para o cálculo da concentração em função dos valores obtidos com os padrões de $0,01 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$, $0,02 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$, $0,03 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$ e $0,04 \text{ cmol}_c \text{ L}^{-1}$ de Na^+ e K^+ , proceder da mesma forma indicada no item 3.2.6, adaptando-os para $\text{cmol}_c \text{ L}^{-1}$. Geralmente é necessário proceder a diluições para tornar possível a leitura no aparelho.

20.5 Ânions solúveis

Determinações dos carbonatos, bicarbonatos, cloretos e sulfatos.

20.5.1 Carbonatos

20.5.1.1 *Princípio*

Determinação por acidimetria com H_2SO_4 em presença da fenolftaleína como indicador.

20.5.1.2 *Material e Equipamentos*

- Pipetas volumétricas de 10 mL e 25 mL.
- Proveta.
- Bureta volumétrica ou digital (microbureta).
- Erlenmeyer.
- Balança analítica.
- Microbureta.

20.5.1.3 *Reagentes e Soluções*

- **Solução de fenolftaleína a 1%** – dissolver 1 g de fenolftaleína em 100 mL de álcool etílico a 60%.
- **Solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1}** – transferir 14 mL de ácido sulfúrico concentrado para balão volumétrico de 1 L contendo aproximadamente 800 mL de água. Deixar esfriar e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.
- **Solução de H_2SO_4 0,0125 mol L^{-1}** – transferir 12,5 mL da solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} para balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água destilada ou deionizada.

20.5.1.4 Procedimento

- Pipetar alíquota de 10,00 mL a 25,00 mL do extrato de saturação e colocar em Erlenmeyer de 125 mL.
- Adicionar três gotas de fenolftaleína e titular com solução de H_2SO_4 0,0125 mol L^{-1} , preferivelmente utilizando microbureta de 10 mL, até viragem para rósea.
- Anotar o volume gasto.

Obs.: caso a extração não apresente coloração rosa com a fenolftaleína, o valor de CO_3^{2-} é nulo.

20.5.1.5 Cálculo

$$CO_3^{2-} \text{ (cmol}_c \text{ L}^{-1}) = \frac{V}{V_a} \cdot 5$$

Em que:

V – volume da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação da amostra, em mL.

V_a – volume utilizado da alíquota do extrato de saturação, em mL.

20.5.1.6 Observação

A titulação deve ser feita em local bem iluminado (luz fluorescente), sendo o Erlenmeyer colocado sobre azulejo branco; uma mesma quantidade de água deve ser colocada em um Erlenmeyer, assim como o mesmo número de gotas do indicador, para comparação com a amostra; essa mesma alíquota é usada para determinação dos bicarbonatos.

20.5.2 Bicarbonatos

20.5.2.1 Princípio

Determinação por acidimetria com H_2SO_4 no extrato após determinação do carbonato em presença de alaranjado de metila como indicador.

20.5.2.2 Material e Equipamentos

- Pipetas.
- Erlenmeyer.
- Balão volumétrico de 100 mL e de 1 L.
- Balança analítica.
- Bureta volumétrica ou digital.

20.5.2.3 Reagentes e Soluções

- **Indicador alaranjado de metila 0,01%** – pesar 0,01 g do indicador, dissolver em água destilada e completar o volume para 100 mL.
- **Solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1}** – transferir 14 mL de ácido sulfúrico concentrado para balão volumétrico de 1 L

contendo aproximadamente 800 mL de água. Deixar esfriar e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.

- **Solução de H_2SO_4 $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$** – transferir 12,5 mL da solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} para balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água destilada ou deionizada.

20.5.2.4 Procedimento

- Após a titulação dos carbonatos, adicionar três gotas do indicador alaranjado de metila e continuar a adição do ácido sulfúrico $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ contido na bureta, até viragem da cor rósea para alaranjada. Anotar o volume total gasto.
- Utilizar uma prova em branco, ou seja, o total usado com a fenolftaleína e com o alaranjado de metila.

20.5.2.5 Cálculo

$$\text{HCO}_3^- (\text{cmol}_c \text{ L}^{-1}) = \frac{(V_1 - V \cdot 2) \cdot 5}{c}$$

Em que:

V_1 – volume de ácido gasto na titulação utilizando alaranjado de metila como indicador, em mL.

V – volume de ácido gasto na titulação utilizando fenolftaleína como indicador, em mL (item 20.5.1.4).

c – volume da alíquota de extrato da pasta de saturação, em mL.

20.5.2.6 Observação

A mesma alíquota usada para a determinação de bicarbonato pode ser usada para determinação dos cloretos.

20.5.3 Cloretos

20.5.3.1 *Princípio*

Determinação volumétrica com AgNO_3 em presença de K_2CrO_4 como indicador.

20.5.3.2 *Material e Equipamentos*

- Pipetas volumétricas de 5 mL, 10 mL ou 25 mL.
- Pipeta graduada de 10 mL.
- Bastão de vidro.
- Erlenmeyer.
- Cápsula de porcelana.
- Balão volumétrico de 100 mL e de 1 L.
- Balança analítica.
- Bureta volumétrica âmbar ou digital (Microbureta âmbar).

20.5.3.3 *Reagentes e Soluções*

- ***Solução de cromato de potássio 5%*** – pesar 5 g do K_2CrO_4 e dissolver em 50 mL de água destilada; adicionar gota a gota solução de AgNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, até formação de precipitado permanente; filtrar e diluir para 100 mL.
- ***Solução de nitrato de prata $0,05 \text{ mol L}^{-1}$*** – pesar exatamente 8,494 g de AgNO_3 puro e dissolver em água destilada contida em balão volumétrico de 1 L, agitar e completar o volume. Guardar em vidro escuro.

20.5.3.4 *Procedimento*

- Pipetar alíquota de 1 mL a 25 mL do extrato de saturação; dependendo do teor salino da amostra, colocar em cápsula de porcelana de 150 mL e diluir para volume de 25 mL.
- Adicionar cinco gotas de cromato de potássio e agitar bem com bastão de vidro.
- Titular com solução de AgNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ até a formação de coloração vermelha persistente.

20.5.3.5 Cálculo

$$\text{Cl}^- (\text{cmol}_c \text{ L}^{-1}) = \frac{(V_a - V_b) \cdot 5}{V}$$

Em que:

V_a – volume da solução de AgNO_3 gasto na titulação da amostra, em mL.

V_b – volume da solução de AgNO_3 gasto na titulação da prova em branco, em mL.

V – volume da alíquota tomada do extrato de saturação, em mL.

20.5.3.6 Observações

Empregar microbureta âmbar de 10 mL. A titulação não deve ir além dos 12 mL de AgNO_3 , sendo feitas as diluições necessárias para que fique numa faixa de 2 mL a 8 mL. Paralelamente, deve ser feita uma prova em branco com o cromato de potássio para verificação de viragem e do volume de AgNO_3 gasto, o qual participará do cálculo.

Para determinação de cloretos em baixas ou altas concentrações, o método complexiométrico do nitrato mercúrico em meio ácido por meio da formação do complexo azul/violeta Hg-difenilcarbazona é considerado excelente.

20.5.4 Sulfatos

20.5.4.1 *Princípio*

Precipitação do sulfato com BaCl_2 e determinação gravimétrica.

20.5.4.2 *Material e Equipamentos*

- Pipetas.
- Papel de filtro.
- Béquer de 250 mL.
- Bastão de vidro.
- Erlenmeyer.
- Balão volumétrico de 100 mL e de 1 L.
- Pipeta volumétrica de 25 mL.
- Cadinho de porcelana.
- Balança analítica.
- Chapa aquecedora.
- Banho-maria.
- Mufla.
- Dessecador.

20.5.4.3 *Reagentes e Soluções*

- *Ácido clorídrico concentrado*

- **Solução de BaCl_2 10 %** – pesar 100 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dissolver em água destilada ou deionizada e completar o volume para 1 L.
- **Indicador alaranjado de metila 0,1 %** – dissolver 0,1 g do indicador em 100 mL de água.

20.5.4.4 Procedimento

- Pipetar alíquota de 25,00 mL do extrato de saturação; colocar em béquer de 250 mL e adicionar 100 mL de água.
- Juntar três gotas de alaranjado de metila 0,1% e 1 mL de ácido clorídrico concentrado.
- Colocar em chapa aquecedora e, quando se iniciar a ebulição, adicionar a solução de cloreto de bário 10% até ligeiro excesso, agitando com bastão de vidro, energicamente, para formação do precipitado.
- Colocar em banho-maria até reduzir o volume para aproximadamente 50 mL.
- Deixar esfriar e filtrar em papel de filtro sem cinzas, lavando com água quente até que uma pequena porção do filtrado não apresente reação pelo nitrato de prata.
- Colocar o papel de filtro, dobrado, em cadinho de porcelana recém-pesado, levar para forno mufla e calcinar até temperatura de 750 °C.
- Deixar esfriar em dessecador e pesar com aproximação de 0,0001 g.

20.5.4.5 Cálculo

$$\text{SO}_4^{2-} (\text{cmol}_c \text{ L}^{-1}) = \frac{(V_1 - V \cdot 2) \cdot 5}{c}$$

Em que:

a – massa do precipitado de BaSO_4 , em mg.

b – volume da alíquota tomada do extrato de saturação, em mL.

20.5.4.6 Observação

Outros métodos podem ser empregados para determinação dos sulfatos, especialmente quando os teores destes íons são baixos; entretanto, este método é considerado como o mais preciso.

20.6 Literatura recomendada

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 11th ed. Washington, DC, 1970. 1015 p.

BLAKEMORE, L. C.; SEARLE, P. L.; DALY, B. K. **Methods for chemical analysis of soils**. Wellington: New Zeland Soil Bureau, 1981. (Scientific report, 10A).

NELSON, R. E. Semimicro determination of sulfate in water extracts of soil. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 34, n. 2, p. 343-345, 1970.

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

RICHARDS, L. A. (Ed.). **Diagnosis and improvement of saline and alkali soils**. Washington, DC: USDA, 1954. 160 p. (USDA. Agriculture handbook, 60).

SCHALES, O.; SCHALES, S. S. A simple and accurate method for the determination of chloride in biological fluids. **Journal of Biological Chemistry**, v. 140, p. 879-884, 1941.

SEARLE, P. L. Measurement of adsorbed sulphate in soils - effects of varying soil: extractant ratios and methods of measurement. **New Zeland Journal of Agricultural Research**, v. 22, n. 2, p.287-290, 1979.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura-EPFS, 1969. 24 p. (Brasil. Ministério da Agricultura-EPFS. Boletim técnico, 7).

— Capítulo 21 —

EQUIVALENTE DE CARBONATO DE CÁLCIO

Paulo César Teixeira

David Vilas Boas de Campos

Simone Pimenta Vidal Pérez

21.1 Princípio

Ataque da amostra com excesso de solução padrão de HCl e titulação do excesso de ácido com solução de NaOH padrão. A diferença entre o número de moles adicionados e os titulados representa o percentual de CaCO_3 na amostra.

21.2 Material e Equipamentos

- Pipetas volumétricas de 25 e 50 mL.
- Balões volumétricos de 100 mL, 200 mL e de 1 L.
- Proveta de 50 mL.
- Cápsula de porcelana de 200 mL.
- Bureta volumétrica ou digital.
- Balança analítica.

21.3 Reagentes e Soluções

- **Solução de HCl 0,5 mol L⁻¹** – adicionar 43 mL de HCl concentrado ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%) em balão volumétrico de 1 L previamente preenchido até a metade com água destilada ou deionizada. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar. Padronizar a solução.
- **Solução de NaOH 0,25 mol L⁻¹** – pesar 10 g de NaOH sólido e transferir para balão volumétrico de 1 L. Dissolver e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar. Padronizar a solução.
- **Fenolftaleína 1%** – dissolver 1 g do indicador em 100 mL de álcool etílico 95%. Homogeneizar.
- **Solução padrão primário de biftalato de potássio (KHC₈H₄O₄) 0,250 mol L⁻¹** – pesar 5,106 g de biftalato de potássio (hidrogeno ftalato de potássio), previamente seco em estufa a 100 °C por 2 horas. Adicionar aproximadamente 20 mL de água destilada ou deionizada e aquecer até 40 °C. Transferir para balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.

21.3.1 Padronização da solução de NaOH 0,25 mol L⁻¹

- Pipetar 25,00 mL da solução padrão de biftalato de potássio 0,250 mol L⁻¹ e transferir para Erlenmeyer de 125 mL. Adicionar três gotas do indicador fenolftaleína. Titular com a solução de NaOH 0,25 mol L⁻¹ até o surgimento da cor levemente rosada.

$$[\text{NaOH}_{\text{pad}}] = \frac{[\text{BifK}] \cdot 25}{V}$$

Em que:

[NaOH_{pad}] – concentração da solução padronizada de NaOH, em mol L⁻¹.

[BifK] – concentração da solução padrão primário de biftalato de potássio = $0,250 \text{ mol L}^{-1}$.

V – volume da solução de NaOH $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ gasto na titulação do biftalato, em mL.

21.3.2 Padronização da solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

- Pipetar 10 mL da solução preparada de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para Erlenmeyer de 125 mL e adicionar três gotas de fenolftaleína. Titular com a solução padronizada de NaOH até viragem para rosa.

$$\boxed{[\text{HCl}_{\text{pad}}] = \frac{[\text{NaOH}_{\text{pad}}] \cdot V}{10}}$$

Em que:

$[\text{HCl}_{\text{pad}}]$ – concentração da solução padronizada de HCl, em mol L^{-1} .

$[\text{NaOH}_{\text{pad}}]$ – concentração da solução padronizada de NaOH, em mol L^{-1} .

V – volume da solução padronizada de NaOH gasto na titulação do HCl, em mL.

21.4 Procedimento

- Pesar 5 g a 25 g de solo (TFSA) em béquer de forma alta de 250 mL e adicionar 50,00 mL de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ por meio de pipeta volumétrica ou bureta volumétrica.
- Cobrir o béquer com vidro de relógio e colocar em chapa aquecedora. Após o início da fervura, manter a solução na chapa por 5 minutos.
- Deixar esfriar, lavar o vidro de relógio com água destilada ou deionizada.

- Filtrar para balão volumétrico de 200 mL usando funil e papel de filtração média ou lenta tendo cuidado de lavar bem o béquero e o filtro de papel. Completar o volume.
- Pipetar 50,00 mL da solução, transferir para Erlenmeyer de 125 mL e adicionar três gotas de fenolftaleína 1 %.
- Titular com solução padronizada de NaOH.

21.5 Cálculo

$$\text{CaCO}_3 \text{ (g kg}^{-1}\text{)} = \frac{[0,25 \cdot (50 \cdot \text{HCl}_{\text{pad}}) - V \cdot \text{NaOH}_{\text{pad}}] \cdot 200}{m}$$

Em que:

Valor 50 – volume adicionado da solução padronizada de HCl 0,5 mol L⁻¹, em mL.

HCl_{pad} – concentração da solução padronizada de HCl, em mol L⁻¹.

V – volume gasto da solução padronizada de NaOH, em mL.

m – massa da amostra de solo, em g.

21.6 Observações

A quantidade de amostra a pesar é definida em função do grau de efervescência que a amostra apresentar quando umedecida com HCl 50%. A reação pode ser fraca, moderada ou forte.

Titular lentamente e perceber o tom amarelado que indica a viragem próxima.

Em caso de dúvida na viragem, anotar o valor gasto na titulação e adicionar mais uma gota. Deverá ser admitido o primeiro rosa persistente.

Em algumas amostras, a presença de Fe dificulta a visualização da viragem. Nesse caso, titular cautelosamente e, de quando em quando, cessar a agitação para aguardar a precipitação do Fe. Isso deixará na faixa superior da solução uma faixa límpida onde se pode ver a coloração da viragem.

Geralmente, quando a amostra apresenta muita matéria orgânica, o extrato apresenta coloração castanha, o que impossibilita a percepção da viragem. Assim, procede-se a determinação em potenciômetro, gotejando o NaOH 0,25 mol L⁻¹ até elevar o pH a 7,0, anotando o volume gasto.

21.7 Literatura recomendada

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 11th ed. Washington, DC, 1970. 1015 p.

METSON, A. J. **Methods of chemical analysis for soil survey samples**. Wellington: New Zealand Soil Bureau, 1956. 207 p. (Bulletin, 12).

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

RICHARDS, L. A. (Ed.). **Diagnosis and improvement of saline and alkali soils**. Washington, DC: USDA, 1954. 160 p. (USDA. Agriculture handbook, 60).

— Capítulo 22 —

ENXOFRE

David Vilas Boas de Campos

Paulo César Teixeira

22.1 Introdução

A dinâmica do enxofre no solo envolve reações de oxirredução, mineralização e imobilização, e adsorção de sulfato(s) nos coloides do solo. A complexidade dessas transformações torna difícil a avaliação da disponibilidade de S para as plantas. Alguns trabalhos têm enfatizado que os solos da região central do Brasil são originalmente deficientes em enxofre. A exploração e o manejo a que são submetidos esses solos podem agravar esse problema, cuja tendência é de intensificação com o decorrer do tempo. Dentre os aspectos do manejo do solo e das culturas que estão relacionados com a intensificação desse problema, destacam-se: a utilização de fórmulas de adubos concentrados e de inseticidas e fungicidas que não contêm S e a maior extração desse nutriente por meio de produções elevadas obtidas pelo emprego de tecnologias mais avançadas.

A determinação de enxofre, aliada ao baixo pH, pode servir de referência para a caracterização de solos tiomórficos.

22.2 Princípio

Ataque da amostra com HCl 1:1, precipitação com BaCl₂,

calcinação do BaSO_4 e determinação gravimétrica do precipitado. Essa determinação aliada ao baixo pH serve de referência para a caracterização de solos tiomórficos.

22.3 Material e Equipamentos

- Erlenmeyer de 500 mL.
- Balão volumétrico de 100 mL, 250 mL e 1 L.
- Proveta de 50 mL ou 100 mL.
- Pipeta volumétrica de 50 mL.
- Bastão de vidro.
- Béquer de 250 mL.
- Cadinho de platina ou porcelana.
- Condensador de refluxo.
- Dessecador.
- Papel de filtro.
- Forno mufla com termostato e regulagem de temperatura.
- Balança analítica.
- Chapa aquecedora.

22.4 Reagentes e Soluções

- **Solução de HCl 1:1** – medir 500 mL de HCl concentrado ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%) em proveta graduada e completar o volume a 1 L com água destilada ou deionizada em balão volumétrico. Obs.: adicionar pelo menos 300 mL de água destilada no balão volumétrico antes de adicionar o ácido concentrado.

- **Solução de BaCl_2 10%** – pesar 100 g do sal e dissolver em 1 L de água destilada ou deionizada.
- **Solução de AgNO_3 5%** – pesar 5 g do sal e dissolver em 100 mL de água destilada ou deionizada em balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume e homogeneizar.

22.5 Procedimento

- Pesar 10 g de solo (TFSA) e colocar em Erlenmeyer de 500 mL.
- Adicionar 50 mL de HCl 1:1 e ferver durante meia hora, usando condensador de refluxo para evitar evaporação.
- Deixar esfriar, adicionar 50 mL de água destilada ou deionizada e filtrar para balão volumétrico de 250 mL, completando o volume.
- Pipetar 50,00 mL do extrato obtido para béquer de 250 mL e adicionar 10 gotas de HNO_3 concentrado.
- Aquecer o extrato até início de ebulição, adicionando, em seguida, gota a gota, 10 mL de solução de BaCl_2 10%, agitando com bastão de vidro até completa precipitação do sulfato (SO_4^{2-}).
- Filtrar em papel de filtro isento de cinzas, lavando com água quente até que uma pequena porção do filtrado não apresente reação com AgNO_3 5%.
- Colocar o precipitado retido no papel de filtro, bem dobrado, em cadinho de platina ou porcelana recém-tratado, levar para forno mufla e calcinar até temperatura de 750 °C (rubro).
- Deixar esfriar em dessecador contendo sílica-gel ou CaCl_2 sólido e pesar com aproximação de 0,0001 g.

22.6 Cálculo

$$S \text{ (g kg}^{-1}\text{)} = m \cdot 68,65$$

Em que:

m – massa do precipitado (BaSO_4), em g.

Valor 68,65 – fator de conversão de sulfato para enxofre

22.7 Literatura recomendada

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists**. 11th ed. Washington, DC, 1970. 1015 p.

BOWER, C. A.; WILCOX, L. V. Soluble salts. In: BLACK, C. A.; EVANS, D. D.; ESNMINGER, L. E.; CLARK, F. E. (Ed.). **Methods of soil analysis**: part 2: chemical and microbiological properties. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p. 933-951.

NELSON, R. E. Semimicro determination of sulfate in water extracts of soil. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 34, n. 2, p. 343-345, 1970.

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

RICHARDS, L. A. (Ed.). **Diagnosis and improvement of saline and alkali soils**. Washington, DC: USDA, 1954. 160 p. (USDA. Agriculture handbook, 60).

SEARLE, P. L. Measurement of adsorbed sulphate in soils - effects of varying soil: extractant ratios and methods of measurement. **New Zealand Journal of Agricultural Research**, v. 22, n. 2, p. 287-290, 1979.

— Capítulo 23 —

MICROELEMENTOS

David Vilas Boas de Campos

Paulo César Teixeira

23.1 Introdução

O conhecimento da disponibilidade de micronutrientes no solo é fundamental para recomendações de fertilização adequadas, para evitar problemas de deficiência ou toxicidade. Para a escolha de um método de análise do solo, é fundamental uma correlação positiva entre a concentração de nutrientes determinada pelo método e a quantidade de nutrientes absorvida pelas plantas (Lopes; Abreu, 2000).

23.2 Princípio

Extração dos microelementos por meio de solução quelante (DTPA) ou solução mista de ácidos. A determinação dos elementos é feita por espectrometria de absorção atômica com chama ou por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

O método da absorção atômica de chama usa como princípio a absorção de radiação ultravioleta por parte dos elétrons, que, ao sofrerem um salto quântico depois de devidamente excitados por uma fonte de energia (por exemplo, a chama de um gás e um comburente, como o acetileno a 3.000 °C, no caso da espectrometria de absorção atômica de chama),

devolvem a energia recebida para o meio, voltando, então, para a sua camada orbital de origem.

O princípio geral do ICP-OES baseia-se na energização do átomo, que resulta no movimento de elétrons de um orbital mais próximo para outro mais afastado do núcleo, deixando o átomo num estado excitado. O estado de ionização é atingido quando a energização é elevada, transformando o átomo num íon. Após o processo de excitação, os elétrons dos átomos excitados e/ou dos íons excitados retornam rapidamente ao orbital de origem, emitindo energia eletromagnética, fótons, com comprimento de onda específico para cada elemento e cada transição. No espectrofotômetro, os fótons são transformados em sinais eletrônicos, que são convertidos em concentração, após as devidas calibrações (Boss; Fredeen, 1997).

23.3 Material e Equipamentos

- Balão volumétrico de 1 L.
- Erlenmeyer de 50 mL ou tubos falcon de 50 mL.
- Proveta de 5 mL ou 10 mL e 100 mL.
- Pipetas de 20 mL e 25 mL.
- Filtro de papel.
- pHmetro.
- Balança analítica.
- Agitador mecânico orbital.
- Centrífuga.
- Espectrômetro de absorção atômica de chama ou espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

23.4 Reagentes e soluções

- **Solução extratora DTPA** – pesar 14,92 g de TEA, 1,967 g de ácido dietilenotriamina penta acético (DTPA) ($C_{14}H_{23}N_3O_{10}$) e 1,47 g de cloreto de cálcio p.a. ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$). Colocar em balão volumétrico de 1 L, contendo 900 mL de água destilada ou deionizada. Dissolver, ajustar o pH até 3 com solução de HCl 1 mol L^{-1} e completar o volume com água.
- **Soluções padrão de Cu, Zn, Fe, Mn** – adquirir padrões de 1.000 mg L^{-1} desses elementos, individuais ou misto.
- **Solução extratora de Mehlich-1 ($HCl \text{ } 0,05 \text{ mol L}^{-1} + H_2SO_4 \text{ } 0,0125 \text{ mol L}^{-1}$)** – colocar em balão volumétrico de 1 L contendo 500 mL de água destilada ou deionizada, 4,15 mL de HCl p.a ($d = 1,19$ e 37%) e 0,68 mL de H_2SO_4 p.a ($d = 1,84$ e 98%). Completar o volume com água. Homogeneizar.
- **Solução de HCl 1 mol L^{-1}** – adicionar 84 mL de HCl concentrado ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%) em balão volumétrico de 1 L previamente preenchido até a metade com água destilada ou deionizada. Completar o volume.

23.5 Procedimento

Duas técnicas de extração são descritas sucessivamente.

23.5.1 Método DTPA

- Pesar 10 g de solo e colocar em Erlenmeyer de 50 mL (ou em tubos falcon de 50 mL).
- Adicionar 20 mL da solução extratora DTPA.
- Agitar por 2 h em agitador mecânico orbital a 220 rpm e filtrar imediatamente a suspensão (em alguns casos, deve-

se centrifugar e filtrar). No filtrado, determinar os micronutrientes por espectrometria de absorção atômica de chama, utilizando lâmpadas apropriadas para cada elemento, ou por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

- Caso necessário, fazer a diluição do extrato de leitura e realizar nova determinação.

23.5.2 Método de Mehlich modificado

- Pesar 5 g de solo e colocar em Erlenmeyer de 50 mL (ou em tubos falcon de 50 mL).
- Adicionar 25 mL de solução extratora de Mehlich-1 (item 23.4).
- Agitar por 5 minutos em agitador mecânico horizontal (ou orbital a 220 rpm) e filtrar imediatamente a suspensão. No filtrado, determinar os micronutrientes por espectrometria de absorção atômica de chama, utilizando lâmpadas apropriadas para cada elemento, ou por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).
- Caso necessário, fazer a diluição do extrato de leitura e realizar nova determinação.

23.6 Cálculo

$$\text{Microelemento (mg kg}^{-1}\text{)} = L \cdot 5$$

Em que:

L – leitura do extrato, em mg L⁻¹.

Valor 5 – equivale a 200/40, sendo 200 da mudança de 5 g para 1 kg de solo e 40 da divisão de 1.000 mL para a alíquota de 25 mL.

23.7 Observações

Por conveniência, pode-se preparar volumes maiores das soluções extratoras (exemplo, 5 L) utilizando reagentes com massas e volumes proporcionais.

Caso necessário, fazer a diluição do extrato de leitura e considerar também a diluição feita para o cálculo.

23.8 Referências

BOSS, C. B.; FREDEEN, K. J. **Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma optical emission spectrometry**. New York: Perkin Elmer, 1997. 110 p.

LOPES, S. D.; ABREU, C. A. Micronutrientes na agricultura brasileira: evolução histórica e futura. In: NOVAIS, R. F. de; ALVAREZ V., V. H.; SCHAEFER, C. E. G. R. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2000. v. 1, p. 265-298.

23.9 Literatura recomendada

ASSUMPÇÃO, J. C. de. **Comparação dos extratores EDTA, DTPA e acetato de amônio NH_4OAc , com o extrator de Mehlich na determinação de micronutrientes em solos tropicais**. 1995. 118 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Fluminense, Niterói.

BATAGLIA, O. C.; RAIJ, B. van. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 13, n. 2, p. 205-212, 1989.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Development of DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. **Soil Science Society of America Journal**, v. 42, n. 3, p. 421-428, 1978.

LINDSAY, W. L.; NORVELL, W. A. Equilibrium relationships of Zn^{+2} , Fe^{+3} , Ca^{+2} and H^{+} with EDTA and DTPA in soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 33, n. 1, p. 62-68, 1969.

MATAR, A. E. Soil testing as a guide to fertilization in west Asia and North Africa (Wana) region. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 23, n. 17/20, p. 2.075-2.085, 1992.

MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄**. Raleigh: North Carolina Soil Testing Division, 1953. 195 p.

MILAGRES, J. J. M.; ALVAREZ V., V. H.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. Determinação de Fe, Zn, Cu e Mn extraídos do solo por diferentes extratores e dosados por espectrofotometria de emissão ótica em plasma induzido e espectrofotometria de absorção atômica. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, n. 2, p. 237-245, 2007.

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

PECK, T. R. Soil testing: past, present and future. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 21, n. 13/16, p. 1.165-1.186, 1990.

RAIJ, B. van. New diagnostic techniques, universal soil extractants. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 25, n. 7/8, p. 799-816, 1994.

RAIJ, B. van; BATAGLIA, O. C. Análise química do solo. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, C. P. **Micronutrientes na agricultura**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa do Potássio e do Fosfato, 1991. p. 333-355.

SARTO, M. V. M; STEINER, F.; LANA, M. C. Assessment of micronutrient extractants from soils of Paraná, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 6, p. 2.093-2.103, 2011.

SIMS, J. T. Comparison of mehlich 1 and mehlich 3 extractants for P, K, Ca, Mg, Cu and Zn in atlantic coastal plain soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 20, n. 17/18, p. 1707-1726, 1989.

— Capítulo 24 —

ATAQUE TRIÁCIDO

David Vilas Boas de Campos

Paulo César Teixeira

24.1 Princípio

Minerais e compostos orgânicos componentes do solo são totalmente solubilizados por meio da digestão com uma mistura ternária de ácidos fortes e concentrados ($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$), liberando seus elementos constituintes posteriormente determinados por métodos complexométricos ou espectrométricos.

24.2 Material e Equipamentos

- Béquér de 50 mL.
- Balão volumétrico de 50 mL.
- Proveta de 5 mL e 10 mL.
- Béquér de teflon ou cadinho de Pt.
- Espectrômetro de absorção atômica com chama.
- Banho de areia.
- Balança analítica.
- Estufa.
- Espectrômetro de absorção atômica com chama.

24.3 Reagentes

- Ácido perclórico concentrado (HClO_4).
- Ácido nítrico concentrado (HNO_3).
- Ácido clorídrico concentrado (HCl).
- Ácido fluorídrico concentrado (HF).

24.4 Procedimento

- Pesar 1 g de solo e, em capela de exaustão de gases, adicionar 2 mL de HNO_3 e 2 mL de HClO_4 . Usar béquer de teflon ou cadinho de Pt em banho de areia. Aquecer até evaporação completa. Deixar esfriar.
- Adicionar 3 mL de HClO_4 e 5 mL de HF . Deixar em contato durante a noite. Pela manhã, aquecer até evaporação completa, deixar esfriar.
- Repetir item acima.
- Adicionar 3 mL de HClO_4 . Aquecer até evaporação completa. Deixar esfriar.
- Dissolver e suspender o resíduo com 8 mL de água e 3 mL de HCl ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%). Aquecer até que a solução fique límpida. Transferir para béqueres de 50 mL e colocar em estufa (70°C) durante a noite. Deixar esfriar, transferir para balão volumétrico de 50 mL e completar o volume com água destilada ou deionizada.
- Determinar o Fe, Al e outros elementos por espectrometria de absorção atômica com chama, preparando padrões apropriados para cada elemento.

24.5 Observação

O ácido fluorídrico (HF) é uma substância que deve ser utilizada com muito cuidado. O seu maior perigo é que, se em contato com a pele, esta não se queima, sendo os danos internos, enfraquecendo e até corroendo parte do osso. O uso de EPI é obrigatório.

24.6 Literatura recomendada

HILLEBRAND, W. F.; LUNDELL, G. E.; BRIGHT, H. A.;
HOFFMANN, J. I. **Applied inorganic analysis with special reference to the analysis of metals, minerals and rocks**. 2nd ed. New York: J. Wiley, 1953. 1034 p.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**. New York: Prentice Hall, 1958. 498 p.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**: advanced course. Madison: University of Wisconsin, 1974. 895 p.

MELO, M. E. C. C.; JOHAS, R. A. L.; DURIEZ, M. A. M.;
ARAÚJO, W. S. Teores de ferro na terra fina e na argila por ataques sulfúrico e triácido e extração pelo CBD. In: EMBRAPA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Investigações coligadas em variedades selecionadas de Latossolos do Brasil Sudeste e Sul**: exposição provisória de informações preliminares; contribuição à III Reunião de Classificação, Correlação de Solos e Interpretação da Aptidão Agrícola. Rio de Janeiro, 1984. p. 68-79.

PRATT, P. F. Digestion with hydrofluoric and perchloric acids for total potassium and sodium. In: BLACK, C. A.; EVANS, D. D.; ESNMINGER, L. E.; CLARK, F. E. (Ed.). **Methods of soil analysis**: part 2: chemical and microbiological properties. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p. 1019-1021.

PRATT, P. F.; ALVAHYDO, R. Características de permuta de cátions de alguns solos do Estado de São Paulo. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 1, n. 1, p. 401-406, 1966.

— Capítulo 25 —

FÓSFORO REMANESCENTE

Victor Hugo Alvarez V.

Roberto Ferreira Novais

Reinaldo Bertola Cantarutti

Paulo César Teixeira

David Vilas Boas de Campos

25.1 Introdução

A concentração de fósforo remanescente (P_{rem}) pode ser utilizada para medir indiretamente a capacidade tampão do solo em relação a P, S e Zn. Para extratores sensíveis à capacidade tampão do solo, a P_{rem} é necessária para estimar os níveis críticos do P, do S e do Zn para solos com diferentes capacidades tampão e, por conseguinte, é imprescindível para fazer o diagnóstico da disponibilidade desses nutrientes.

Com a P_{rem} , estimam-se as taxas de recuperação desses extratores para solos com diferentes capacidades tampão em função de P, S e Zn adicionados ao solo. Os níveis críticos e as taxas de recuperação permitem recomendar, especificamente, para um talhão ou uma lavoura, as doses desses nutrientes para definida cultura.

A P_{rem} é mais adequada que o teor de argila como medida indireta da capacidade tampão do solo em relação a P, S e Zn, por ser sensível à natureza mineralógica da fração argila do

solo. Adicionalmente, a P_{rem} é sensível à variação do poder tampão do solo em relação a esses nutrientes ocasionada por alterações nos teores de matéria orgânica do solo.

25.2 Princípio

O fósforo remanescente é a concentração de P da solução de equilíbrio quando se agita por 1 hora, na relação 1:10, a TFSA com uma solução $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ de CaCl_2 contendo 60 mg L^{-1} de P.

25.3 Material e Equipamentos

- Erlenmeyer de 125 mL.
- Tubos de ensaio de 50 mL.
- Pipetas volumétricas de 1 mL e 10 mL.
- Espectrofotômetro UV-Vis.
- Balança analítica.
- Agitador horizontal.

25.4 Reagentes e Soluções

- **Solução de CaCl_2 $0,020 \text{ mol L}^{-1}$** – dissolver 5,8848 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p.a. em aproximadamente 1 L de água destilada ou deionizada. Transferir para balão volumétrico de 2 L e completar com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.
- **Solução de CaCl_2 $0,010 \text{ mol L}^{-1}$** – colocar 100 mL da solução de CaCl_2 $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ em balão volumétrico de 200 mL e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.

- **Solução de CaCl_2 $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ contendo 60 mg L^{-1} de P** – misturar 500 mL da solução de CaCl_2 $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ com 120 mL da solução padrão 500 mg L^{-1} de P. Completar o volume com água destilada ou deionizada em balão volumétrico de 1 L. Homogeneizar.
- **Solução padrão (concentrada) de 500 mg L^{-1} de P** – dissolver 2,1964 g de KH_2PO_4 p.a. (seco em estufa durante 2 h a 105°C) em cerca de 800 mL de água destilada e completar o volume em balão volumétrico de 1 L. Homogeneizar e estocar.
- **Solução padrão de fósforo (25 mg L^{-1} de P)** – em balão volumétrico de 100 mL, colocar 5,0 mL de solução padrão de 500 mg L^{-1} de P e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.
- **Soluções padrão diluídas de fósforo ($0,4 \text{ mg L}^{-1}$; $0,8 \text{ mg L}^{-1}$; $1,2 \text{ mg L}^{-1}$; $1,6 \text{ mg L}^{-1}$ e $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ de P)** – em balões volumétricos de 250 mL, pipetar, sucessivamente, alíquotas de solução padrão de 25 mg L^{-1} de P (SPP), H_2O , CaCl_2 $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ (CaCl_2) e H_2O (completar o volume do balão), de acordo com a Tabela 1. Guardar as soluções em frascos tampados, com indicação das concentrações nos rótulos.

Tabela 1. Alíquotas de solução padrão de 25 mg L^{-1} de P (SPP), H_2O , CaCl_2 $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ (CaCl_2) e H_2O para preparo das soluções padrão diluídas de fósforo.

P	SPP	H_2O	CaCl_2	H_2O
mg L^{-1}	-----mL-----			
0,0	0	20	125	105
0,4	4	16	125	105
0,8	8	12	125	105
1,2	12	8	125	105
1,6	16	4	125	105
2,0	20	0	125	105

- **Solução ácida de molibdato de amônio (concentrada)** – colocar 1,0 g de subcarbonato de bismuto em aproximadamente 250 mL de água contida em balão volumétrico de 1 L. Juntar, rapidamente, 139 mL de ácido sulfúrico concentrado p.a. Verificar se todo o sal de bismuto foi dissolvido. Deixar esfriar e adicionar solução recém-preparada de molibdato de amônio – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (20 g para 200 mL de água). Agitar e completar o volume com água. Essa solução deve ser guardada em frasco âmbar escuro e bem vedado.
- **Reagente de trabalho (RT)** – dissolver 0,4 g de ácido ascórbico em aproximadamente 100 mL de água destilada em balão volumétrico de 250 mL. Adicionar 50 mL da solução ácida de molibdato. Completar o volume para 250 mL. Homogeneizar e transferir essa solução a um frasco. O RT deve ser preparado na hora da sua utilização.

25.5 Procedimento

- Medir 5 cm³ de solo, transferir para Erlenmeyer de 125 mL e adicionar 50 mL da solução de CaCl_2 0,010 mol L⁻¹ de CaCl_2 contendo 60 mg L⁻¹ de P.
- Agitar em mesa agitadora circular por 5 minutos. Deixar em repouso por cerca de 16 horas.
- Para uma serie de análises, inicialmente, colocar 5,00 mL de cada solução padrão diluída em tubos de ensaio de 50 mL.
- A seguir, para cada amostra, pipetar 0,2 mL da solução de equilíbrio para tubos de ensaio de 50 mL e adicionar 4,8 mL de solução de CaCl_2 0,010 mol L⁻¹. Homogeneizar as soluções.
- Em sequência, começando pelos pontos da curva e depois pelas amostras, adicionar 5,0 mL do reagente de trabalho para obter as soluções de leitura. Dessa forma, as soluções

de leitura dos pontos da curva têm as seguintes concentrações: 0,0 mg L⁻¹; 0,2 mg L⁻¹; 0,4 mg L⁻¹; 0,6 mg L⁻¹; 0,8 mg L⁻¹ e 1,0 mg L⁻¹ de P.

- Agitar os tubos de ensaio e deixar em repouso por 30 min, para a completa formação de cor. Fazer a leitura em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda 725 nm.
- Caso seja necessário, realizar maior diluição para preparo das soluções de leitura das amostras. Pipetar X mL da solução de equilíbrio ($X < 0,2$ mL), adicionar (5,0 - X) mL da solução de CaCl₂ 0,010 mol L⁻¹ e adicionar 5 mL de reagente de trabalho.

25.6 Cálculo

$$P_{rem} = \frac{(L - b)}{a} \cdot 50$$

Em que:

P_{rem} – concentração de fósforo remanescente, em mg L⁻¹.

L – leitura da solução de leitura da amostra, em absorbância.

a – coeficiente angular da reta dos padrões (intercepto).

b – coeficiente linear da reta dos padrões.

Valor 50 – fator de correção considerando a diluição do extrato de leitura de 0,2 para 10 mL.

25.7 Observações

A curva de calibração (reta porque a relação é linear) deve ser calculada considerando a leitura de absorbância (L) em função das concentrações das soluções de leitura dos pontos da curva (0,0 mg L⁻¹; 0,2 mg L⁻¹; 0,4 mg L⁻¹; 0,6 mg L⁻¹; 0,8 mg

L⁻¹ e 1,0 mg L⁻¹ de P).

Caso haja necessidade de uma diluição diferente da indicada no procedimento, por exemplo, pipetar uma alíquota de 0,1 mL e adicionar 4,9 mL de solução de CaCl₂ 0,010 mol L⁻¹, deve-se substituir o valor 50 (= 10/0,2) usado no cálculo por 100 (= 10/0,1).

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

25.8 Literatura recomendada

ALVAREZ V., V. H.; DIAS, L. E.; RIBEIRO JÚNIOR, E. S.; SOUZA, R. B.; FONSECA, C. A. **Métodos de análises de enxofre em solos e plantas**. Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 2001. 131 p.

ALVAREZ V., V. H.; NOVAIS, R. F.; DIAS, L. E.; OLIVEIRA, J. A. Determinação e uso do fósforo remanescente. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, n. 1, p. 27-32, 2000.

— Capítulo 26 —

FRACIONAMENTO DE FÓSFORO

Felipe Vaz Andrade

Ecila Mercês de Albuquerque Villani

26.1 Introdução

A importância do estudo da dinâmica das formas de fósforo (P) no solo vem recebendo maior atenção nas últimas décadas, empregando-se métodos de fracionamento de P. Muitos estudos têm demonstrado que alguns compartimentos (especialmente o compartimento orgânico de P) possuem papel vital na ciclagem de P e na nutrição de plantas (Hedley et al., 1982), podendo contribuir para a disponibilidade desse nutriente para as plantas, especialmente em solos tropicais, com elevada capacidade de adsorção de P.

Várias técnicas de extração sequencial de P no solo, separando as várias frações inorgânicas e orgânicas, baseadas na sua biodisponibilidade, foram testadas por diversos autores (Araújo et al., 1993; Bowman, 1989; Camargo et al., 1999; Hedley et al., 1982; Moir, 1993; Tiessen). A extração sequencial torna possível a interpretação específica das frações, em termos dos compartimentos de P no solo, e a investigação da dinâmica de P em ecossistemas naturais ou manejados.

No solo, o P ocorre em formas inorgânicas (P_i) e orgânicas (P_o), com diferentes níveis de labilidade, quais sejam: fração lábil, fração moderadamente lábil; fração de labilidade restrita e fração não lábil.

O método de fracionamento de P desenvolvido por Hedley et al. (1982) tem sido bastante empregado. Esse método baseia-se na extração sequencial de formas lábeis, moderadamente lábeis e de labilidade restrita, por meio da qual as formas inorgânicas e orgânicas são separadas e quantificadas conforme sua disponibilidade às plantas. A vantagem desse método é a obtenção de informações sobre a disponibilidade de P a curto e longo prazo, podendo também ser empregado para acompanhar modificações nas formas de P no solo, em diversas situações de uso e manejo do solo (Ceretta et al., 2010; Reis et al., 2011).

A partir do método de fracionamento proposto por Hedley et al. (1982), várias adaptações foram desenvolvidas (Araújo et al., 1993; Camargo et al., 1999; Condon et al., 1985; Cross; Schlesinger, 1995; Tiessen; Moir, 1993).

Os extratores utilizados no fracionamento de P no solo são: resina trocadora de ânions (RTA), NaHCO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 8,5; NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e digestão com H_2SO_4 concentrado e H_2O_2 .

26.2 Princípio

O fracionamento de P baseia-se na extração sequencial de formas lábeis (prontamente disponíveis), moderadamente lábeis (disponibilidade a médio prazo) e de labilidade restrita (disponibilidade a longo prazo), nas quais as formas inorgânicas e orgânicas são separadas e quantificadas conforme sua disponibilidade às plantas.

As frações mais lábeis, consideradas disponíveis, são extraídas com resina trocadora de ânions (P-res) e por NaHCO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, que extrai P orgânico (P_{bic}) e inorgânico (P_{bic}), este último correspondendo ao P lábil adsorvido aos argilominerais e associados à matéria orgânica do solo.

A extração seguinte, com NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, identifica o

reservatório de P inorgânico (P_{hid}) e orgânico (P_{hid}), considerado de labilidade moderada (disponibilidade a médio prazo), especialmente P_{hid} , por ser adsorvido aos óxidos e às argilas silicatadas, com energia de ligação intermediária (Hedley et al., 1982), ao passo que a fração orgânica obtida por esse extrator representa o P orgânico ligado aos ácidos húmicos. Bowman e Cole (1978) consideram que a extração com $NaHCO_3$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ pode conter frações mais lábeis de P que aquelas extraídas com $NaOH$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, que remove compostos orgânicos mais resistentes (ácidos húmicos e fúlvicos associados a compostos orgânicos de P).

A fração HCl 1 mol L^{-1} (P_{HCl}) representa as formas inorgânicas de P associadas ao Ca (fosfatos de cálcio) e fortemente adsorvido à fração argila em solos mais intemperizados. A extração com $NaOH$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ representa o P inorgânico (P_{hid2}) e orgânico (P_{hid2}) fisicamente protegidos no interior de microagregados.

O resíduo (solo) dessas quatro extrações sequenciais é digerido com H_2SO_4/H_2O_2 , determinando-se, então, as formas mais estáveis de Po (Po-res) e as mais insolúveis de Pi (Pi-res) (Araújo et al., 1993; Hedley et al., 1982).

26.3 Material e Equipamentos

- Centrífuga com rotor para tubos de 50 mL e rotação superior a 3.500 rpm.
- Espectrofotômetro UV-Vis.
- Agitador “end-over-end”.
- Capela de exaustão de gases.
- Balão volumétrico de 50 mL, 100 mL e 500 mL e de 1 L.
- Balança com precisão de 0,001 g.
- Tubos de centrífuga de 50 mL com tampa.

- Bloco digestor com, no mínimo, 40 posições ou chapa aquecedora com regulação de temperatura.
- Frasco com tampa de 50 mL (Tubo falcon com tampa de 50 mL).
- Pipetas de 1 mL e 5 mL ou pipeta automática regulável de 1 mL a 5 mL.
- Proveta de 10 mL, 100 mL e 200 mL.
- Béqueres de 100 mL, 300 mL e 500 mL e de 1 L.

26.4 Reagentes e soluções

26.4.1 Fracionamento

- ***Solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5 mol L⁻¹*** – em balão volumétrico de 1 L, adicionar cerca de 500 mL de água destilada ou deionizada (metade do volume do balão volumétrico), verter 41,5 mL de HCl concentrado ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%) e completar o volume com água destilada ou deionizada.
- ***Solução de ácido clorídrico (HCl) 1,0 mol L⁻¹*** – em balão volumétrico de 1 L, adicionar cerca de 500 mL de água destilada ou deionizada (metade do volume do balão volumétrico) e verter 82,9 mL de HCl concentrado ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%) e completar o volume com água destilada ou deionizada.
- ***Ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado ($d = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$ e 98%).***
- ***Solução de ácido sulfúrico (1:1)*** – em béquer de 2 L, adicione cerca de 500 mL de água destilada ou deionizada, e adicione vagarosamente 500 mL de ácido sulfúrico concentrado. Esperar esfriar e armazenar.

- **Água oxigenada comercial (H_2O_2) 30%.**
- **Solução de bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ pH 8,5** – dissolver 42 g de $NaHCO_3$ em água destilada ou deionizada (ajustar o pH a 8,5 com NaOH ou HCl) e transferir para balão volumétrico de 1 L, completando o volume com água destilada ou deionizada.
- **Solução de hidróxido de sódio ($NaOH$) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$** – dissolver 4 g de NaOH em água destilada e transferir para balão volumétrico de 1 L, completando o volume com água destilada ou deionizada.
- **Solução indicadora de *p*-nitrofenol** – dissolver 1 g de *p*-nitrofenol em água destilada ou deionizada e transferir para balão volumétrico de 100 mL.
- **Solução de hidróxido de sódio ($NaOH$) 4 mol L^{-1}** – dissolver 16 g de NaOH em água destilada ou deionizada (cerca de 80 mL), deixar a solução esfriar (a solução fica aquecida), transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume.
- **Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,25 \text{ mol L}^{-1}$** – em balão volumétrico de 100 mL, adicione cerca de 50 mL de água destilada ou deionizada (metade do volume do balão volumétrico) e verta 1,36 mL de H_2SO_4 concentrado ($d = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$ e 98%) e complete o volume com água destilada ou deionizada.
- **Solução de cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) saturada** – dissolver cerca de 167 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ em água destilada ou deionizada, transferir para balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água destilada ou deionizada. Nessa condição, tem-se uma solução saturada a 20 °C.
- **Membrana de resina trocadora de ânions com $7,5 \text{ cm}^2$.**

26.4.2 Determinação do P nos extratos (Murphy; Riley, 1962)

- **Solução de ácido sulfúrico** – colocar cerca de 300 mL de água destilada em um béquer de 1 L e adicionar lentamente 70 mL de H_2SO_4 concentrado ($d = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$ e 98%). Após esfriar, transferir para um balão de 500 mL e completar o volume com água destilada ou deionizada.
- **Solução de molibdato de amônio** – 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 300 mL de água destilada ou deionizada. Transferir para um balão de 500 mL e completar o volume com água destilada ou deionizada.
- **Solução de ácido ascórbico** – dissolver 1,32 g de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) em 75 mL de água destilada ou deionizada. Essa solução deve ser preparada no momento de uso.
- **Solução de tartarato de antimônio e potássio** – dissolver 0,2743 g de tartarato de antimônio e potássio ($\text{C}_4\text{H}_2\text{KO}_6\text{Sb} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) em 75 mL de água destilada ou deionizada.
- **Reagente de trabalho (RT)** – misturar 125 mL da solução de ácido sulfúrico e 37,5 mL de molibdato de amônio. Adicione 75 mL de solução de ácido ascórbico e 12,5 mL da solução de tartarato de antimônio e potássio. Esse reagente deve ser preparado no momento da análise e não deve ser utilizado após 24 h do preparo.
- **Solução Nitroperclórica (3:1)** – misturar ácido nítrico (HNO_3) concentrado e ácido perclórico (HClO_4) concentrado na proporção 3:1 (v/v) em capela. Sugere-se a mistura de 1,5 L de ácido nítrico e 500 mL de ácido perclórico para um recipiente de 3 L.
- **Solução padrão de fósforo (50 mg L^{-1} de P)** – pesar 0,2195 g de KH_2PO_4 p.a., previamente seco em estufa a 105°C , dissolver e transferir para balão volumétrico de 1 L. Adicionar 1,5 mL de H_2SO_4 concentrado ($d = 1,84 \text{ g cm}^{-3}$

e 98%) e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar e estocar.

- **Soluções padrão diluídas de fósforo (1,25; 2,5; 3,75 e 5 mg L⁻¹ de P)** – pipetar 2,5 mL; 5 mL; 7,5 mL e 10 mL de solução padrão de 50 mg L⁻¹ de P para balões volumétricos de 100 mL e completar o volume com a solução extratora. Deve-se utilizar a solução extratora de cada etapa para evitar efeito matriz na curva. Usar também a respectiva solução extratora pura para obter a concentração de 0,0 mg L⁻¹ de P. Guardar as soluções em frascos tampados, com indicação das concentrações nos rótulos.

26.5 Procedimento

26.5.1 Extração e Fracionamento

- Pesar 0,5 g de solo (TFSA) em tubo de centrífuga com tampa, adicionar 30 mL de água destilada ou deionizada e uma membrana de resina trocadora de ânions com 7,5 cm², saturada com NaHCO₃, e agitar por 16 h em agitador “end-over-end”.
- Retirar a resina, lavar com jatos de água destilada (para retirar solo aderido), colocá-la em outro tubo de 50 mL e adicionar 30,0 mL de solução de HCl 0,5 mol L⁻¹. Deixar em repouso por 90 minutos e agitar durante 30 minutos em agitador horizontal (100-110 rpm). Determinar Pi no extrato (Pi_{rta}).
- Centrifugar o solo a 3.500 rpm por 10 minutos e descartar o sobrenadante. Se necessário aumentar rotação.
- Adicionar ao solo 30,0 mL de NaHCO₃ 0,5 mol L⁻¹ pH 8,5 e dispersar mecanicamente (com bastão de vidro) o solo que se encontra no fundo do tubo. Agitar por 16 h “end-over-end”, centrifugar a 4.000 rpm por 10 minutos e armazenar o sobrenadante em recipiente (com tampa) para posterior determinação de P (Pi_{bic} e Pt_{bic}).

- Adicionar ao solo 30,0 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e dispersar mecanicamente o solo que se encontra no fundo do tubo. Agitar por 16 h, centrifugar a 4.000 rpm por 10 minutos e armazenar o sobrenadante em recipiente com tampa para posterior determinação de P (P_{hid} e P_{thid}).
- Adicionar ao solo 30,0 mL de solução de HCl 1 mol L⁻¹ e dispersar mecanicamente o solo que se encontra no fundo do tubo. Agitar por 16 h, centrifugar a 3.500 rpm por 10 minutos e armazenar o sobrenadante em recipiente (com tampa) para posterior determinação de P (P_{HCl} e P_{thCl}).
- Adicionar ao solo 30,0 mL de NaOH 0,5 mol L⁻¹ e dispersar mecanicamente o solo que se encontra no fundo do tubo. Agitar por 16 h, centrifugar a 4.000 rpm por 10 minutos e armazenar o sobrenadante em recipiente (com tampa) para posterior determinação de P (P_{hid2} e P_{thid2}).
- Secar o resíduo (solo) em estufa, pesar uma subamostra de 0,25 a 0,50 g em tubo de digestão. Adicionar 1 mL de solução de MgCl₂ saturado, 2 mL de H₂SO₄ (1:1), 2 mL de H₂O₂ e digerir por 3 h a 200 °C, elevando a temperatura do bloco lentamente e protegendo o tubo com funil de refluxo. Após a digestão, deixar esfriar e avolumar em frasco ou balão volumétrico de 50 mL. Determinar o P residual (Pres) no extrato.

26.5.2 Determinação do fósforo inorgânico (Pi) e do fósforo total (Pt)

- O P contido nos extratos alcalinos (NaHCO₃ e NaOH) e nos extratos ácidos (HCl e extratos digeridos, para obtenção de Pt) é quantificado de acordo com Murphy e Riley (1962). A determinação do Pi é feita diretamente a partir dos extratos obtidos. O Po (P orgânico) é calculado pela diferença entre o Pt e o Pi.

26.5.2.1 Determinação do fósforo inorgânico (Pi)

- Pipetar 20,0 mL do sobrenadante, de cada solução extratora, para um frasco (ou tubo Falcon) de 50 mL e adicionar uma gota de p-nitrofenol como indicador. Se o extrato for ácido, primeiro ajuste o pH com solução de NaOH 4 mol L⁻¹ para a cor amarela e, então, com solução de H₂SO₄, 0,25 mol L⁻¹ até que o extrato volte a ficar claro. Para extratos alcalinos, apenas acidifique. Após esse procedimento, transferir para balão volumétrico de 25 mL e completar o volume.
- Pipetar uma alíquota 10,0 mL do extrato em frasco (ou tubo Falcon) volumétrico de 50 mL.
- Adicionar 2,0 mL da solução reagente de trabalho, homogeneizar a solução, esperar 10 minutos ou mais. Em seguida, fazer a leitura da densidade ótica no espectrofotômetro UV-Vis em 882 nm. No caso de a amostra possuir elevada concentração de fósforo, deve ser feita a diluição do extrato antes da adição do reagente de trabalho, até que seja possível a leitura no aparelho e considerar a diluição no cálculo.
- Para a confecção da curva, pipetar 10,00 mL das soluções padrão diluídas de P (1,25; 2,5; 3,75 e 5 mg L⁻¹) e da solução extratora pura (0,0 mg L⁻¹ de P), transferir para balão volumétrico de 50 mL, adicionar 8,0 mL da solução reagente de trabalho e completar o volume com água destilada. Esses pontos representarão as concentrações de 0,25; 0,5; 0,75 e 1,00 mg L⁻¹, após acréscimo do reagente de trabalho e aferição do volume. No caso de baixas concentrações de P nas amostras poder-se-á acrescentar pontos de menor concentração na curva.

26.5.2.2 Determinação do fósforo total (Pt)

- Para determinação do Pt nos extratos, pipetar 5,0 mL do sobrenadante, da solução extratora, transferir para tubo de digestão, adicionar 5 mL da solução nitroperclórica e digerir

por 3 h a 200 °C. A temperatura do bloco deve ser elevada lentamente, protegendo o tubo com funil de refluxo. Deve-se tomar cuidado para que o extrato não seque completamente.

- Após a digestão, transferir todo o extrato para um frasco (ou tubo Falcon) de 50 mL. Adicionar uma gota de p-nitrofenol como indicador e ajustar o pH com solução de NaOH 4 mol L⁻¹ para a cor amarela e, então, com solução de H₂SO₄ 0,25 mol L⁻¹ até que o extrato volte a ficar claro. Após esse procedimento, transferir para balão volumétrico de 25 mL. Completar o volume.
- Pipetar uma alíquota 10,0 mL do extrato em frasco (ou tubo Falcon) volumétrico de 50 mL.
- Adicionar 2,0 mL da solução reagente de trabalho, homogeneizar a solução, esperar 10 minutos ou mais. Em seguida, fazer a leitura da densidade ótica no espectrofotômetro UV-Vis em 882 nm. No caso de a amostra possuir elevada concentração de fósforo, deve ser feita a diluição do extrato antes da adição do reagente de trabalho, até que seja possível a leitura no aparelho. Considerar a diluição no cálculo.
- Para a confecção da curva, pipetar 10,0 mL das soluções padrão diluídas de P (1,25; 2,5; 3,75 e 5 mg L⁻¹) e da solução extratora pura (0,0 mg L⁻¹ de P), transferir para balão volumétrico de 50 mL, adicionar uma gota de p-nitrofenol como indicador e ajustar o pH com solução de NaOH 4 mol L⁻¹ para a cor amarela e, então, com solução de H₂SO₄ 0,25 mol L⁻¹ até que o extrato volte a ficar claro. Adicionar 8,0 mL da solução reagente de trabalho. Completar o volume com água destilada. Esses pontos representarão as concentrações de 0,25; 0,5; 0,75 e 1,00 mg L⁻¹, após acréscimo do reagente de trabalho. No caso de baixas concentrações de P nas amostras poder-se-á acrescentar pontos de menor concentração na curva.

26.6 Cálculos

26.6.1 Determinação de Pi

$$P_i = \frac{(L - b)}{a} \cdot d \cdot 1,2 \cdot 60$$

Em que:

Pi – concentração de fósforo inorgânico no solo obtida com resina trocadora de ânions (Pi_{rta}), bicarbonato de sódio 0,5 mol L⁻¹ (Pi_{bic}), hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ (Pi_{hid}), HCl 1 mol L⁻¹ (Pi_{HCl}) e hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹ (Pi_{hid2}), em mg kg⁻¹.

L – leitura da amostra obtida nos extratos com resina trocadora de ânions (Pi_{rta}), bicarbonato de sódio 0,5 mol L⁻¹ (Pi_{bic}), hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ (Pi_{hid}), HCl 1 mol L⁻¹ (Pi_{HCl}) e hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹ (Pi_{hid2}), em absorbância.

a – coeficiente angular da reta dos padrões de cada curva respectiva (intercepto).

b – coeficiente linear da reta dos padrões de cada curva respectiva.

d – fator de diluição do extrato. Neste caso, 1,25 (20:25).

Valor 1,2 – fator de diluição da leitura da amostra (10 mL alíquota + 2 mL RT).

Valor 60 – fator de diluição solo:extrator (0,5:30).

26.6.2 Determinação de Pt

$$P_t = \frac{(L - b)}{a} \cdot d \cdot 1,2 \cdot 60$$

Em que:

Pt – concentração de fósforo total no solo obtida com resina trocadora de ânions (P_{trta}), bicarbonato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (P_{bic}), hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (P_{hid}), HCl 1 mol L^{-1} (P_{HCl}) e hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (P_{hid2}), em mg kg^{-1} .

L – leitura da amostra obtida nos extratos digeridos com resina trocadora de ânions (P_{trta}), bicarbonato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (P_{bic}), hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (P_{hid}), HCl 1 mol L^{-1} (P_{HCl}) e hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (P_{hid2}), em absorbância.

a – coeficiente angular da reta dos padrões de cada curva respectiva (intercepto).

b – coeficiente linear da reta dos padrões de cada curva respectiva.

d – fator de diluição do extrato. Neste caso, 5 (5:25).

Valor 1,2 – fator de diluição da leitura da amostra (10 mL alíquota + 2 mL RT).

Valor 60 – fator de diluição solo:extrator (0,5:30).

26.6.3 Determinação de Pi no solo residual (Pi-res)

$$Pi\text{-res} = \frac{(L - b)}{a} \cdot 1,2 \cdot \frac{50}{m}$$

Em que:

Pi-res – concentração de fósforo inorgânico residual, em mg kg^{-1} .

L – leitura da amostra, em absorbância.

a – coeficiente angular da reta dos padrões (intercepto).

b – coeficiente linear da reta dos padrões.

Valor 1,2 – fator de diluição da leitura da amostra (10 mL alíquota + 2 mL RT).

m – massa da amostra de solo residual, em g.

26.6.4 Determinação de P orgânico no solo (Po)

$$\text{Po} = \text{Pt} - \text{Pi}$$

Em que:

Po – concentração de fósforo orgânico no solo obtida com bicarbonato de sódio 0,5 mol L⁻¹ (Pi_{bic}), hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ (Pi_{hid}), HCl 1 mol L⁻¹ (Pi_{HCl}) e hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹ (Pi_{hid2}), em mg kg⁻¹.

Pt – concentração de fósforo total no solo obtida com bicarbonato de sódio 0,5 mol L⁻¹ (Pi_{bic}), hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ (Pi_{hid}), HCl 1 mol L⁻¹ (Pi_{HCl}) e hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹ (Pi_{hid2}), em mg kg⁻¹.

Pi – concentração de fósforo inorgânico no solo obtida com bicarbonato de sódio 0,5 mol L⁻¹ (Pi_{bic}), hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ (Pi_{hid}), HCl 1 mol L⁻¹ (Pi_{HCl}) e hidróxido de sódio 0,5 mol L⁻¹ (Pi_{hid2}), em mg kg⁻¹.

26.7 Observações

A correção do pH do extrato com *p*-nitrofenol é bastante questionada por alguns pesquisadores (devido ao tempo que se consome para realizar a correção). Todavia, alguns autores mencionam a necessidade dessa correção. Extratos muito ácidos ou básicos podem comprometer o desenvolvimento da cor azul na quantificação de P.

As soluções de NaOH e H₂SO₄ utilizadas para correção do pH do sobrenadante podem ter suas concentrações modificadas, para um melhor ajuste do pH. A indicação é que se faça a acidificação com soluções diluídas para que o extrato fique incolor, com pH próximo à transição (pH < 5,0).

Dick e Tabatabai (1977), ao proporem um novo método colorimétrico para determinação de P, verificaram que a recuperação de P, na forma de ortofosfato, foi extremamente

influenciada pela concentração de compostos orgânicos e inorgânicos de P presentes em solução, ao compararem seus resultados com aqueles obtidos com o método desenvolvido por Murphy e Riley (1962). Segundo eles, essa diferença pode ser atribuída à hidrólise das formas mais lábeis de P, em ambos os compostos, que, por sua vez, é influenciada pela concentração de ortofosfatos, acidez e temperatura do meio.

A digestão das amostras bem realizada elimina, em parte, o efeito da elevada acidez do extrato, diminuindo a quantidade de solução básica adicionada no controle do pH do extrato. Volumes entre 1 a 2 mL restantes nos tubos após digestão indicam a realização completa dessa etapa.

É possível substituir a digestão nitroperclórica em bloco digestor pela digestão em forno micro-ondas, geralmente utilizando-se como extrator a água régia, HNO_3 ou mistura $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$.

Para solos com teores de argila mais elevados e/ou que tenham problemas com argila dispersa, a utilização de Na como componente químico dos extratores de P podem levar à dispersão de argila e à subestimação dos valores de P em solução (aumento na intensidade de adsorção). Uma alternativa apresentada por Camargo et al. (1999) foi a adição de algumas gotas de MgCl_2 saturado, a fim de flocular a argila dispersa ao final da agitação da amostra.

De modo geral, na extração com bicarbonato de sódio ocorre o aparecimento de coloração escura no sobrenadante (pela solubilização de substâncias húmicas), o que pode comprometer a leitura dos valores de Pi em solução. Esse fato pode ser contornado passando-se o sobrenadante em carvão ativado isento de P (com ajuda de um funil e papel de filtro). Recomenda-se o uso de carvão ativado próprio para análise. Outra alternativa é a diluição do sobrenadante a fim de se eliminar, ou minimizar, o efeito da cor. Nesse caso, recomenda-se a utilização de uma curva com concentrações mais baixas de P.

Caso não haja resinas trocadoras de ânions (RTA) disponíveis no laboratório, sugere-se começar o fracionamento a partir da solução extratora de bicarbonato de sódio. Em solos muito intemperizados, como os solos brasileiros, o extrator resina retira uma pequena fração do compartimento lábil de P, em relação ao extrator bicarbonato. Neste caso, a quantificação do compartimento lábil seria exclusivamente referente ao extrator bicarbonato de sódio.

26.8 Referências

ARAÚJO, M. S. B.; SALCEDO, I. H.; SAMPAIO, E. V. S. B. Efeito de fertilizações fosfatadas anuais em solo cultivado com cana-de-açúcar. 1. Intensidade e formas de acumulação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 17, p. 389-396, 1993.

BOWMAN, R. A. A sequential extraction procedure with concentrated sulfuric acid and dilute base for soil organic phosphorus. **Soil Science Society of American Journal**, v. 53, n. 2, p. 362-366, 1989.

BOWMAN, R. A.; COLE, C. V. Transformations of organic phosphorus substrates in soils as evaluated by NaHCO_3 extraction. **Soil Science**, v. 125, n. 1, p. 49-54, Jan. 1978.

CAMARGO, F. A. O.; GIANELLO, C.; RHEINHEIMER, D.; KAMINSKI, J.; BISSANI, C. A. Fracionamento do N, P e S orgânicos. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, 1999. p. 373-376.

CERETTA, C. A.; LORENSINI, F.; BRUNETTO, G.; GIROTTTO, E.; GATIBONI, L. C.; LOURENZI, C. R.; TIECHER, T. L.; DE CONTI, L.; TRENTIN, G.; MIOTTO, A. Frações de fósforo no solo após sucessivas aplicações de dejetos de suínos em plantio direto. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 45, n. 6, p. 593-602, 2010.

CONDRON, L. M.; GOH, K. M.; NEWMAN, R. H. Nature and distribution of soil phosphorus as revealed by a sequential extraction method followed by ^{31}P nuclear magnetic resonance analysis. **Journal of Soil Science**, v. 36, n. 2, p. 199-207, 1985.

CROSS, A. F.; SCHLESINGER, W. H. A literature review and evaluation of the Hedley fractionation: applications to the biogeochemical cycle of soil phosphorus in natural ecosystems. **Geoderma**, v. 64, n. 3/4, p. 197-214, 1995.

DICK, W. A.; TABATABAI, M. A. Determination of orthophosphate in aqueous solutions containing labile organic and inorganic phosphorus compounds. **Journal of Environmental Quality**, v. 6, n. 1, p. 82-85, 1977.

HEDLEY, M. J.; STEWART, J. W. B.; CHAUHAN, B. S. Changes in inorganic and organic soil phosphorus induced by cultivation practices and by laboratory incubations. **Soil Science Society of American Journal**, v. 46, n. 5, p. 970-976, 1982.

MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for determination of phosphate in natural water. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, p. 31-36, 1962.

REIS, T. H. P.; GUIMARÃES, P. T. G.; FURTINI NETO, A. E.; GUERRA, A. F.; CURI, N. Soil phosphorus dynamics and availability and irrigated coffee yield. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 35, n. 2, p. 503-512, 2011.

TIESSEN, H.; MOIR, J. O. Characterization of available P by sequential extraction. In: CARTER, M. R. (Ed.). **Soil sampling and methods of analysis**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1993. p. 75-86.

Parte III

Análises da Matéria Orgânica

— Capítulo 1 —

CARBONO ORGÂNICO

Ademir Fontana

David Vilas Boas de Campos

1.1 Introdução

O carbono no solo pode ser encontrado principalmente como componente mineral, em estruturas de carbonatos (CaCO_3 , MgCO_3 etc.) ou em estruturas orgânicas, componente de resíduos de animais e plantas em diversas fases de transformação ou como carvão (carbono pirogênico) proveniente de eventos naturais de incêndios ou aplicado ao solo como biochar ou biocarvão.

Na determinação do carbono orgânico (C org) em solo via úmida pela oxidação com o dicromato de potássio, apenas aquele proveniente de materiais orgânicos facilmente oxidáveis ou decomponíveis é quantificado, sendo discriminado o oriundo de compostos carbonáticos ou recalcitrantes como o carvão (Walkley; Black, 1934).

1.2 Princípio

No método via úmida, a matéria orgânica do solo é oxidada com uma mistura de dicromato de potássio. O calor desprendido do ácido sulfúrico concentrado e de uma fonte externa (como o aquecimento em placa aquecedora ou bloco digestor) é usado como fonte de energia para catalisar a reação de oxidação. Durante a oxidação da matéria orgânica,

assume-se que o dicromato reduzido na reação equivale ao carbono orgânico da amostra. Como se trata de uma reação de oxirredução, a estequiometria contabiliza o número de elétrons transferidos, a valência média da matéria orgânica do solo é próxima a zero e, ao final da reação, todo o carbono oxidável será transformado em CO_2 (valência + 4).

A determinação do C org ocorre indiretamente em função da reação do carbono presente nos compostos orgânicos com o dicromato de potássio. O cálculo do teor de C org é efetuado pelo volume de dicromato de potássio utilizado na oxidação da matéria orgânica, o qual é obtido pela diferença entre o volume de uma prova em branco e da amostra pela titulação com a solução de sulfato ferroso amoniacal.

1.3 Material e Equipamentos

- Capela de fluxo contínuo.
- Chapa aquecedora com regulação de temperatura (até 250 °C).
- Agitador magnético.
- Gral e pistilo.
- Peneira de 80 mesh.
- Balão volumétrico de 100 mL, 1 L e 2 L.
- Balança com precisão de 0,001 g.
- Provetas de 50 mL e 100 mL.
- Espátulas e conta-gotas.
- Bureta volumétrica ou digital.
- Pipetas volumétricas de 1 mL, 5 mL e 10 mL ou pipeta automática regulável.
- Erlenmeyer de 250 mL.
- Dedos frios.

1.4 Reagentes e soluções

- **Solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) $0,0667 \text{ mol L}^{-1}$**
– Dissolver 39,22 g de $K_2Cr_2O_7$ p.a. (previamente seco em estufa a 105°C por 1 hora) em aproximadamente 300 mL de água destilada em balão volumétrico de 2 L. Preparar uma solução de 1 L de ácido sulfúrico concentrado (96%) e 600 mL de água destilada (realizar a mistura com balão sob água corrente, agitar lentamente e não tampar completamente o balão). Juntar a mistura fria à solução com dicromato, agitar bem para dissolver todo o sal em balão, deixar esfriar e completar o volume do balão a 2 L com água destilada. Como essa solução aquecerá o balão, colocar sob água corrente para resfriamento. Evitar o fechamento completo do balão durante todos os procedimentos que envolvam o ácido sulfúrico para evitar o risco de explosão. Quando observar cristais no fundo do balão após o resfriamento completo da solução, deve-se proceder à solubilização com o auxílio de placa agitadora e ímã.
- **Solução de sulfato ferroso amoniacal [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$] $0,102 \text{ mol L}^{-1}$** – Dissolver 40 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ cristalizado (sal de Mohr) em 500 mL de água destilada contendo 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (96%). Agitar e completar o volume do balão volumétrico a 1 L com água destilada e agitar lentamente. Armazenar essa solução em frasco escuro.
- **Difenilamina 1% (indicador)** – Pesar 1 g de difenilamina e dissolver a 100 mL de ácido sulfúrico concentrado. Deixar esfriar e conservar em frasco escuro.
- **Indicador Ferroin $0,025 \text{ mol L}^{-1}$** – Dissolver 1,465 g de ortofenantrolina mono-hidratada e 0,985 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ em água destilada e completar o volume do balão a 100 mL com água destilada. Esse indicador apresenta maior distinção quanto ao ponto de viragem.

- **Sulfato de prata (catalisador)** – Sal puro (Ag_2SO_4).
- **Ácido ortofosfórico (H_3PO_4)** – Concentrado com, no mínimo, 85% de pureza.

1.5 Procedimento

1.5.1 Amostra em branco

- Adicionar 10,00 mL da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0667 mol L^{-1} em Erlenmeyer de 250 mL.
- Colocar na boca do Erlenmeyer o dedo frio (funciona como condensador).
- Aquecer em chapa aquecedora (no máximo 150 °C) até a fervura branda ou durante 5 minutos, visualizando a cor amarelo-castanha.
- Deixar esfriar e juntar 80 mL de água destilada medida com proveta.
- Adicionar 2,0 mL de ácido ortofosfórico e três gotas do indicador.
- Titular com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,05 mol L^{-1} e anotar o volume gasto.

1.5.2 Oxidação da matéria orgânica

- Tomar aproximadamente 20 g de terra fina seca em estufa (TFSE), triturar em gral e passar em peneira de 80 mesh.
- Pesar 0,5 g⁽¹⁾ da terra peneirada e colocar em Erlenmeyer de 250 mL.
- Adicionar 10,00 mL de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,0667 mol $\text{L}^{-1(2)}$.

⁽¹⁾ Para solos com alto teor de carbono orgânico, reduzir a massa para 0,25 g.

- Colocar na boca do Erlenmeyer o dedo frio (funciona como condensador).
- Aquecer em chapa aquecedora (no máximo 150 °C) até a fervura branda e/ou durante 5 minutos, visualizando a cor amarelo-castanha⁽³⁾.
- Deixar esfriar e juntar 80 mL de água destilada⁽⁴⁾ medida com proveta.
- Adicionar 2 mL de ácido ortofosfórico e três gotas do indicador.
- Titular com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1 mol L⁻¹⁽⁵⁾ e anotar o volume gasto⁽⁶⁾.

1.6 Cálculo

$$C_{\text{org}} = \frac{0,003 \cdot V_d \cdot (40 - V_a) \cdot \frac{40}{V_b} \cdot 10}{m}$$

Em que:

⁽²⁾ Em caso de solo salino, adicionar uma pitada de sulfato de prata após a adição de dicromato de potássio.

⁽³⁾ Quando observada a cor verde, adicionar ao Erlenmeyer quantidades crescentes de dicromato de potássio no volume de 10,00 mL até que a coloração da solução permaneça amarelo-castanha. Se a soma da solução de dicromato de potássio ultrapassar 50 mL na amostra e ainda assim for insuficiente, considerar massa menor conforme item (1).

⁽⁴⁾ Em amostras com volumes totais de dicromato de 20 mL, 30 mL, 40 mL e 50 mL, adicionar água destilada de 80 mL, 120 mL, 160 mL e 200 mL, com somatório final da solução de 100 mL, 150 mL, 200 mL e 250 mL (razão de 1:5). Pipetar 50 mL em outro Erlenmeyer e titular.

⁽⁵⁾ A cor da viragem poderá ser mascarada dificultando a visualização em solo com alto teor de matéria orgânica e/ou escuro. Proceder à titulação com atenção observando a cor do centro do Erlenmeyer.

⁽⁶⁾ Recolher toda solução após a titulação da amostra e do branco em embalagem especial para posterior tratamento como resíduo químico.

C_{org} – concentração de carbono orgânico no solo, em $g\ kg^{-1}$.

V_d – volume total da solução de dicromato de potássio adicionado na digestão da amostra, em mL.

V_a – volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra, em mL.

V_b – volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do branco aquecido, em mL.

Valor 0,003 – miliequivalente da massa de carbono (peso atômico/valência – $12/4$, dividido por 1.000).

Valor 10 – transformação de % para $g\ kg^{-1}$.

m – massa da amostra de solo, em g.

1.7 Observações

O carbono presente em materiais carbonatados ou bicarbonatos não é contabilizado, uma vez que não é oxidável ao dicromato de potássio. Para solos que apresentam materiais orgânicos muito reduzidos (por exemplo: ácidos graxos de cadeia longa, tais como cutina e suberina) ou materiais de difícil oxidação (por exemplo: carvão), pode ocorrer variação na quantidade de dicromato gasto.

A presença de interferentes minerais, como o Fe^{2+} (ambientes hidromórficos) ou cloretos, irá consumir dicromato, resultando numa superestimativa do teor de C org. A secagem do material contendo Fe^{2+} e a adição de Ag_2SO_4 em material contendo cloreto minimizam os efeitos desses interferentes. Entretanto, em solos que apresentam óxido de manganês, este compete com o dicromato, acarretando subestimativa do teor de C org (Guerra; Santos, 2008).

Para solos de composição orgânica, com altos teores de carbono orgânico, é recomendada a determinação por métodos via seca. O ácido ortofosfórico é adicionado para eliminar a interferência do ferro, facilitando a visualização da viragem do indicador.

1.8 Referências

GUERRA, J. G. M.; SANTOS, G. de A. Métodos químicos e físicos. In: SANTOS, G. de A.; SILVA, L. S. da; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais**. 2. ed. rev. e atual. Porto Alegre: Metrópole, 2008. p. 185-199.

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SNLCS, 1979.

RAMOS, F. **Método de análise de solos**. Rio de Janeiro: MA-CNEPA, 1949. 66 p. (Boletim do Instituto de Química Agrícola, n. 11).

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Ministerio da Agricultura-EPFS, 1969. 24 p. (Brasil. Ministério da Agricultura-EPFS. Boletim técnico, 7).

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, v. 37, n. 1, p. 29-38, Jan. 1934.

1.9 Literatura recomendada

DONAHUE, R. L. **Laboratory manual for introductory soils**. [S.l.]: Interstate, 1952. 151 p.

FRATTINI, C. T. A.; KALCKAMN, R. E. Correlação entre alguns métodos de determinação do carbono. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 2, p. 259-261, 1967.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**. New York: Prentice Hall, 1958. 498 p.

SCHOLLENBERGER, C. J. A rapid approximate method for determining soil organic matter. **Soil Science**, v. 24, n. 1, p. 65-68, Jul. 1927.

SCHOLLENBERGER, C. J. Determination of soil organic matter. **Soil Science**, v. 59, n. 1, p. 53-56, Jan. 1945.

TYURIN, I. V. Comparative study of the methods for the determination of organic carbon in soils and water extracts from soils. In: MATERIALS on genesis and geography of soils, M. L. Academy of Sci USSR (in Russian). [S.I.]: Dokuchaiv Soil Institute, 1935. p. 139-158.

VERDADE, F. C. Influência da matéria orgânica na capacidade de troca de cátions do solo. **Bragantia**, v. 15, p. 35-42, 1956.

WALKLEY, A. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils: effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. **Soil Science**, v. 63, n. 4, p. 251-264, Apr. 1947.

YEOMANS, J. C.; BREMMER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, n. 13, p. 1467-1476, 1988.

— Capítulo 2 —

NITROGÊNIO TOTAL – Kjeldahl

Fabiano de Carvalho Balieiro

Bruno José Rodrigues Alves

2.1 Introdução

O nitrogênio (N) é um nutriente de dinâmica intensa no solo e sua reserva nos solos tropicais encontra-se associada, principalmente, aos componentes da matéria orgânica, correspondendo a cerca de 95% do total existente. Alterações nas quantidades totais de N do solo podem revelar usos que implicam perdas ou ganhos de fertilidade, face à sua estreita relação com matéria orgânica do solo.

O método de quantificação de N que será apresentado representa uma adaptação para solos tropicais do método de referência descrito por Bremner e Mulvaney (1982), sendo indicado para quantidades de solo contendo entre 0,5 mg e 2 mg de N.

2.2 Princípio

O N da matéria orgânica do solo é mineralizado até amônio (NH_4^+) pela oxidação com ácido sulfúrico, em alta temperatura, na presença de catalisadores, processo conhecido como digestão Kjeldahl.

Após a digestão, o N amoniacal que se encontra no meio

ácido é submetido a destilação a vapor após forte alcalinização com adição de NaOH, o que faz com que o NH_4^+ se converta à amônia (NH_3), a qual é arrastada pelo vapor d'água e condensada até alcançar a solução de ácido bórico. Em contato com o meio ácido, a NH_3 é protonada, formando NH_4^+ , fazendo com que o pH da solução se eleve. A solução de ácido bórico contém indicadores (verde de bromocresol e vermelho de metila) que permitem visualizar o processo pela alteração de cor vermelha/violeta para verde azulado.

A quantificação do N existente na solução de ácido bórico ocorre pela titulação da solução com o ácido sulfúrico, até que se observe o retorno da cor vermelha, que corresponde ao ponto de viragem para condição mais ácida. A quantidade de N existente é proporcional à quantidade de ácido gasta na titulação.

2.3 Material e Equipamentos

- Balança com precisão de 0,001 g.
- Capela com exaustor, preparada para vapores ácidos.
- Bloco digestor com suporte para tubos (40 tubos).
- Bureta volumétrica ou digital.
- Destilador manual – esquema do sistema em arraste a vapor (Figura 1), descrito em Bremner e Mulvaney (1982) – ou automático.
- Erlenmeyer de 125 mL.
- Balões volumétricos de 200 mL, 1 L e 2 L.
- Pipetas volumétricas de 2 mL e 5 mL.
- Tubos de digestão (compatíveis com o destilador).
- Proveta de 100 mL.
- Béquer de vidro de 500 mL.
- Medida de 1,1 g para mistura catalisadora.

2.4 Reagentes e soluções

- Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) p.a.
- Sulfato de potássio (K_2SO_4) p.a.
- Selênio (Se) p.a.
- Octanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$) p.a.
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) (96% de pureza) p.a.
- **Solução de ácido bórico 1%** – Dissolver 100 g de H_3BO_3 em água destilada e completar o volume do balão em 10.000 mL com água destilada ou deionizada e agitar lentamente.
- **Solução indicadora vermelho de metila** – Dissolver 70 mg de vermelho de metila em balão contendo 100 mL de metanol.
- **Solução indicadora verde de bromocresol** – Dissolver 100 mg de verde de bromocresol em balão contendo 100 mL de metanol.
- **Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$** – Diluir 29 mL do ácido sulfúrico concentrado p.a. (pureza 96%) em 500 mL de água destilada e completar o volume do balão a 1 L com água destilada ou deionizada e agitar lentamente.
- **Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 40%** – Dissolver 400 g de NaOH em água destilada em béquer de vidro, transferir para balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água destilada ou deionizada. Agitar lentamente o balão sem a tampa. Como essa solução aquecerá o balão, colocar sob água corrente ou balde para resfriamento e não tampar.
- **Solução de tris-hidroximetilaminometano (THAM) $0,0300 \text{ mol L}^{-1}$** – Dissolver 3,6342 g de THAM em água destilada e completar o volume do balão em 1 L com água destilada e agitar lentamente.

- **Solução de sulfato de amônio (1 mg N/5 mL)** – Dissolver 0,942 g de sulfato de amônio em água destilada e completar o volume do balão em 1 L com água destilada. Agitar lentamente. Obs.: ver comentário no item 2.7 sobre o uso de solução padrão.
- **Solução de ácido acético 15%** – Diluir 15 mL de ácido acético glacial (CH_3COOH , p.a.) em água destilada e completar o volume do balão de 100 mL com água destilada. Agitar lentamente.
- **Mistura catalisadora (MC)** – Moer finamente 100 g de sulfato de potássio, 10 g de sulfato de cobre e 1 g de selênio (< 100 mesh). Misturar os três reagentes até homogeneização completa para formar a MC.
- **Solução ácido bórico/indicador** – Adicionar 100 mL de cada solução indicadora (vermelho de metila e verde de bromocresol) à solução de H_3BO_3 1% e agitar lentamente. Checar o pH para obter a cor violeta (ver item 2.7).
- **Solução de ácido sulfúrico para titulação** – Preparar uma solução de H_2SO_4 cuja concentração condicione o uso de cerca de 10 mL dessa solução na titulação da amostra. Obs.: a mínima concentração da solução de H_2SO_4 recomendada para que a visualização da mudança de cor do indicador seja nítida é de $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$. Fazer um pequeno ensaio com a seguinte fórmula:

$$M_{\text{as}} = 0,00003572 \cdot N_1 \cdot m$$

Em que:

M_{as} – concentração da solução de ácido sulfúrico a ser usada, em mol L^{-1} .

N_1 – provável concentração de N do material a ser analisado, em dag kg^{-1} .

m – massa da amostra digerida, em mg.

V_m – volume da amostra digerida, em mL.

2.4.1 Padronização da solução de ácido sulfúrico para titulação

- Adicionar, em três Erlenmeyers de 125 mL, 10,00 mL da solução de ácido bórico indicador e um volume conhecido⁽⁷⁾ da solução THAM.
- Proceder à titulação com uma bureta volumétrica ou bureta digital (0,01 mL). A concentração da solução de ácido padronizado é calculada por meio da fórmula:

$$M_{as} = \frac{(M_{THAM} \cdot V_{THAM})}{2 \cdot V_{as}}$$

Em que:

M_{as} – concentração da solução de ácido sulfúrico a ser usada, em mol L⁻¹.

V_{as} – volume da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação, em mL.

M_{THAM} – concentração da solução de THAM, em mol L⁻¹.

V_{THAM} – volume usado da solução de THAM, em mL.

2.5 Procedimento

2.5.1 Digestão da amostra e dos brancos

- Pesar 1 g de amostra de solo (TFSA) moída e passada em peneira de 100 mesh. Colocar em tubo de digestão.

⁽⁷⁾ O volume da solução de THAM a ser colocado é dependente da concentração da solução de H₂SO₄ escolhida para a titulação (5,00 mL de THAM para solução ácida com concentração superior a 0,01 mol L⁻¹ e de 2,00 mL para soluções entre 0,0025 e 0,01 mol L⁻¹).

- Adicionar ao tubo de digestão uma medida (1,1 g) da mistura catalisadora e 4 mL de H_2SO_4 concentrado.
- Preparar dois tubos de digestão para o branco (somente mistura catalisadora e ácido sulfúrico) e mais dois tubos do padrão interno (solo com teor de N conhecido e próximo ao do material a ser analisado). Ver comentário no item 2.7 sobre o uso desse padrão.
- Levar os tubos ao bloco digestor em capela de exaustão e elevar a temperatura para 150 °C, por 1 hora. Para materiais com alto teor de matéria orgânica, manter a 70 °C por 3 horas e a 150 °C por 1,5 hora. Em seguida, passar a temperatura para 300 °C e aguardar até que a solução fique incolor (geralmente, essa etapa leva 4 horas). Normalmente, a solução passa de esverdeada clara a incolor.
- Desligar o bloco e deixar esfriar em temperatura ambiente.

2.5.2 Destilação

- Conferir o volume dos reservatórios de água destilada do destilador manual (ver sobre fervura no item 2.7). Em sistemas automáticos, checar os reservatórios de solução de hidróxido de sódio (40%) e solução 1% ácido bórico/indicador.
- Preencher o reservatório de solução de H_2SO_4 para titulação (podendo ser manual ou automático).
- Para o sistema manual, aguardar o início da fervura da água e ligar a torneira que fornece água ao condensador.
- Para os sistemas automáticos, seguir as instruções da marca e modelo para funcionamento do destilador.

- Transferir primeiramente 15 mL de água destilada para o balão do destilador (ou conectar o tubo de digestão ao aparelho, no caso de sistemas automáticos).
- Proceder à destilação de acordo com as orientações do sistema manual ou automático.
- Recolher o destilado com a extremidade do tubo de destilação imersa na solução de ácido bórico e indicador.
- Titular o destilado da água e do padrão de sulfato de amônio com a solução de H_2SO_4 aferida com a solução THAM.
- Do volume de ácido gasto na titulação do padrão, descontar o volume de ácido gasto na titulação da água destilada.
- Verificar o nível de recuperação do N do padrão (satisfatório $> 97\%$).
- Proceder à destilação das provas em branco.
- Do volume de ácido gasto na titulação da amostra-padrão, descontar o volume de ácido gasto na titulação das provas em branco.
- Proceder à destilação das amostras de solo.
- Após a análise de todas as amostras, fazer uma limpeza do sistema com ácido acético 15%, evitando-se, assim, a formação de crostas residuais de hidróxido de sódio e sais presentes nas misturas e soluções usadas no processo.

2.6 Cálculos

$$\text{N (mg)} = M_{\text{as}} \cdot 28 \cdot V_{\text{as}}$$

Em que:

N (mg) – quantidade de nitrogênio recuperada na destilação, em mg.

M_{as} – concentração da solução padronizada de ácido sulfúrico, em mol L^{-1} .

V_{as} – volume da solução padronizada ácido sulfúrico gasto na titulação, em mL.

$$N = \frac{(M_{ac} \cdot 28 \cdot V_{ac})}{m} \cdot 1000$$

Em que:

N – concentração de nitrogênio da amostra de solo, em g kg^{-1} .

M_{ac} – concentração da solução padronizada de ácido sulfúrico, em mol L^{-1} .

V_{ac} – volume da solução padronizada ácido sulfúrico gasto na titulação, em mL.

m – massa da amostra de solo digerida, em mg. Obs.: caso o teor de N do padrão encontrado seja diferente em mais do que 5% em relação ao valor nominal do N , recomenda-se repetir todo o processo de digestão e destilação das amostras.

Valor 28 – equivale a duas vezes a massa de N (14 g).

2.7 Observações

Durante o procedimento de digestão das amostras, em raras situações e normalmente em amostras com alto teor de matéria orgânica, pode-se observar a formação de muita espuma. Nesse caso, adicionar de três a quatro gotas de octanol para que se evite a formação e extravasamento de espuma do tubo. Em casos mais extremos, recomenda-se uma pré-digestão a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por uma noite, seguida de 4 h a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ para, em seguida, completar a digestão como descrito anteriormente.

É comum verificar a cor vermelha intensa para a solução de ácido bórico acrescida dos indicadores, indicando que o pH está ácido, fora do ponto de viragem dos indicadores, que é de cor vermelha

tendendo à violeta. Adicionar gotas de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ até que a solução se torne de cor violeta. Nesse ponto, o pH da solução está muito próximo do ponto de viragem de cor dos indicadores (entre 4,8 e 5,0). Assim, mínimas quantidades de amônia que chegarem à solução alterarão significativamente a cor da solução para verde azulado.

Em sistema manual de destilação, os balões têm aproximadamente 5 L, permanecendo sobre mantas aquecedoras. É interessante que os balões possuam bolinhas de vidro ou pedaços de porcelana para permitir uma ebulição contínua, sem gerar grandes bolhas de ar que se desprendem durante a fervura.

A inclusão de dois tipos de padrão diferentes nesse método, a solução de sulfato de amônio e uma amostra de solo com teor de N conhecido têm o propósito de avaliar a eficiência dos procedimentos de digestão e de destilação, separadamente. Assim, a destilação da solução de sulfato de amônio (sem passar pela digestão) serve para avaliar a eficiência da própria destilação, ao passo que a digestão e destilação de amostra com teor de N conhecido e checagem do valor avalia a possibilidade de problemas na fase de digestão, como digestão incompleta da amostra ou heterogeneidade no aquecimento do bloco digestor. Por isso, no item 2.5 Procedimento, aparecem as fases de destilação do padrão (sulfato de amônio e checagem da recuperação do N), do branco com água, das amostras padrão de solo e amostras em testes, seguidas das respectivas titulações.

2.8 Referências

BREMNER, J. M.; MULVANEY, C. S. Nitrogen - Total. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. (Ed.). **Methods of soil analysis**: part 2: chemical and microbiological properties. 2nd ed. Madison: American Society of Agronomy, 1982. p. 595-624.

— Capítulo 3 —

NITRATO E AMÔNIO

David Vilas Boas de Campos

Bruno José Rodrigues Alves

Paulo César Teixeira

Claudia Pozzi Jantalia

Bianca Braz Mattos

3.1 Nitrato e amônio determinados pelo método volumétrico

3.1.1 Princípio

Os íons nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+) em amostras de solo são determinados após extração com $\text{KCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$, seguida de destilação, em que o nitrogênio é retido em solução de ácido bórico e posterior titulação com ácido forte. A liga de Devarda é utilizada para redução do nitrato a amônio.

3.1.2 Material e Equipamentos

- Erlenmeyer de 125 mL e 250 mL.
- Balões volumétricos de 100 mL, 250 mL e 1 L.

- Pipeta volumétrica de 25 mL.
- Bureta volumétrica ou digital.
- Pipeta.
- Proveta.
- Almofariz.
- Destilador de nitrogênio.
- Agitador de mesa horizontal com garras para Erlenmeyer de 125 mL.
- Balança analítica.
- Tubos de Digestão (compatíveis com o destilador).
- Mufla.

3.1.3 Reagentes e Soluções

- **Liga de Devarda p.a**
- **Óxido de magnésio p.a.** – O MgO deve ser calcinado. Colocar em mufla a 500 °C por 6 horas.
- **Solução de cloreto de potássio 1 mol L⁻¹** – Dissolver 74,5 g de KCl em balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água destilada ou deionizada.
- **Solução de ácido bórico 4%** – pesar 40 g de ácido bórico e transferir para balão volumétrico de 1 L. Dissolver e completar o volume com água destilada ou deionizada.
- **Solução mista de indicadores** – misturar um volume da solução de vermelho de metila 1 g L⁻¹ e 10 volumes da solução de verde de bromocresol 1 g L⁻¹.
- **Indicador verde de bromocresol 1 g L⁻¹** – pesar 0,25 g do indicador, triturar em almofariz com 7 mL a 8 mL de solução aquosa de NaOH 4 g L⁻¹. Transferir para balão

volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada ou deionizada.

- **Indicador vermelho de metila 1 g L^{-1}** – dissolver 0,1 g de vermelho de metila em álcool etílico e transferir para balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com álcool etílico. Homogeneizar.
- **Indicador alaranjado de metila 1 g L^{-1}** – dissolver 0,1 g de alaranjado de metila em água e transferir para um balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.
- **Solução de ácido sulfúrico $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$** – Transferir 14 mL de ácido sulfúrico concentrado para balão volumétrico de 1 L contendo aproximadamente 800 mL de água. Deixar esfriar e completar o volume com água (essa solução tem aproximadamente $0,25 \text{ mol L}^{-1}$). Homogeneizar e armazenar. Diluir 10 mL dessa solução com água destilada ou deionizada em balão volumétrico de 1 L. Completar o volume, homogeneizar e padronizar a solução.
- **Solução de carbonato de sódio $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$** – Pesar exatamente 0,2650 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3) p.a., padrão primário, previamente seco em estufa por 2 horas à temperatura de 270°C e resfriado em dessecador. Transferir para balão volumétrico de 1 L, completar o volume com água destilada ou deionizada e agitar até completa solubilização.

3.1.3.1 Padronização da solução de ácido sulfúrico $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$

- Pipetar 25,00 mL da solução de carbonato de sódio $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ para Erlenmeyer de 250 mL.
- Adicionar 4 a 5 gotas do indicador alaranjado de metila 1 g L^{-1} .

- Titular com a solução de ácido sulfúrico 0,0025 mol L⁻¹ até começar a variar a cor do indicador em relação a uma solução de referência (usar uma solução com 80 mL de água fervida por 2 minutos acrescidos de três gotas de alaranjado de metila). Interromper a titulação, ferver por 2 a 3 minutos, esfriar e prosseguir a titulação até variação definitiva da cor do indicador para um tom laranja avermelhado; anotar o volume final, em mililitros.
- Fazer três repetições. Calcular a média das concentrações encontradas.

$$M_{as} = \frac{25,00 \cdot 0,0025}{V_a}$$

Em que:

M_{as} – concentração da solução padronizada de H₂SO₄, em mol L⁻¹.

V_a – volume gasto da solução de ácido sulfúrico na padronização, em mL.

Valor 25,00 – volume pipetado da solução padronizada de Na₂CO₃ 0,0025 mol L⁻¹

Valor 0,0025 – concentração do padrão de Na₂CO₃, em mol L⁻¹.

3.1.4 Procedimento

3.1.4.1 *Determinação da umidade da amostra*

- Pesar 20 g do solo úmido e colocar para secar em estufa de ar forçado ajustada para 105 °C. Após 3 dias, realizar a pesagem do solo seco.

3.1.4.2 *Extração*

- Pesar 10 g de amostra de solo em Erlenmeyer de 125 mL. Adicionar 100,00 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹.
- Agitar por 1 hora em agitador horizontal circular e depois deixar em repouso por 1 hora.
- Realizar a determinação no mesmo dia.

3.1.4.3 Determinação

3.1.4.3.1 Determinação de Amônio

- Pipetar 25,00 mL de sobrenadante. Transferir para tubos de digestão e adicionar 0,2 g de óxido de magnésio.
- Preparar um Erlenmeyer de 125 mL, contendo 10 mL de solução de ácido bórico 4% e três gotas da solução mista de indicadores.
- Acoplar o tubo de digestão ao destilador de nitrogênio e proceder à destilação (entre 3 e 4 minutos), coletando o condensado no Erlenmeyer previamente preparado.
- Titular com solução de H₂SO₄ 0,0025 mol L⁻¹, até a viragem da cor que passa de azul esverdeada para levemente vermelha. Anotar o volume gasto.
- Proceder duas provas em branco com adição de 25 mL de água destilada ou deionizada.

3.1.4.3.2 Determinação de Nitrato

- Preparar outro Erlenmeyer de 125 mL contendo 10 mL de solução de ácido bórico 4% e três gotas da solução mistura de indicadores.
- Retirar o tubo de digestão do destilador (tomar cuidado devido ao aquecimento), deixar esfriar e adicionar 0,2 g de liga de Devarda. Imediatamente, acoplar de novo o tubo de digestão ao destilador de nitrogênio e proceder a destilação

(entre 2 e 4 minutos), coletando o condensado no Erlenmeyer previamente preparado.

- Titular com solução padronizada de H_2SO_4 $0,0025 \text{ mol L}^{-1}$ até a viragem da cor, que passa de azul esverdeada para levemente vermelha. Anotar o volume gasto.
- Proceder duas provas em branco com adição de 25 mL de água destilada.

3.1.5 Cálculos

$$\text{N} - \text{NH}_4^+ (\text{mg kg}^{-1}) = 14400 \cdot M_a \cdot (V_1 - V_{ba})$$

Em que:

$\text{N} - \text{NH}_4^+$ – concentração de amônio no solo, em mg kg^{-1} .

M_a – concentração da solução padronizada de H_2SO_4 , em mol L^{-1} .

V_1 – volume gasto da solução de ácido sulfúrico para o amônio, em mL.

V_{ba} – volume gasto da solução de ácido sulfúrico para a prova em branco do amônio, em mL.

Valor 14.400 – Equivale a $4 \times 100 \times 36$, sendo 4 vindo da divisão de 100 mL KCl 1 mol L^{-1} por 25 mL pipetado, 100 vindo da mudança de 10 g para 1 kg de solo e 36 vindo da massa de NH_4^+ titulado pelo ácido ($2 \times 18 \text{ g}$).

$$\text{N} - \text{NO}_3^- (\text{mg kg}^{-1}) = 49600 \cdot M_a \cdot (V_2 - V_{bn})$$

Em que:

$\text{N} - \text{NO}_3^-$ – concentração de nitrato no solo, em mg kg^{-1} .

M_a – concentração da solução padronizada de H_2SO_4 , em mol L^{-1} .

V_2 – volume gasto da solução de ácido sulfúrico para o nitrato, em mL.

V_{bn} – volume gasto da solução de ácido sulfúrico para a prova em branco do nitrato, em mL.

Valor 49.600 – equivale a $4 \times 100 \times 124$, sendo 4 vindo da divisão de 100 mL KCl 1 mol L^{-1} por 25 mL pipetado, 100 vindo da mudança de 10 g para 1 kg de solo e 124 vindo da massa de NO_3^- titulado pelo ácido (2×62 g).

Para obter o resultado expresso em teor de N das respectivas formas químicas, usar os fatores de conversão abaixo:

$$N \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{N - NO_3^-}{4,429}$$

$$N \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{N - NH_4^+}{1,286}$$

3.1.6 Observações

Separar uma alíquota da amostra de solo para determinar o teor de umidade atual (posterior apresentação dos resultados em relação ao solo seco).

Se a determinação não puder ser feita no mesmo dia da extração, é necessário realizar a filtração da amostra usando papel filtro quantitativo grade 42 e armazenar o extrato à temperatura aproximada de 4 °C.

Sugere-se ajustar o destilador de nitrogênio para adição de 10 mL de água destilada, 10 mL de soda e tempo de destilação de 2 minutos, e não drenar o tubo de digestão após a destilação do amônio.

Pode-se fazer a calibração do método usando soluções padrões de nitrato e amônio.

3.2 Nitrato e amônio determinados pelo método espectrofotométrico

3.2.1 Princípio

Os íons nitrato (NO_3^-) e amônio (NH_4^+) em amostras de solo são determinados após extração com solução de KCl 1 mol L^{-1} . Para a análise de NO_3^- , utiliza-se a técnica de espectrofotometria na região ultravioleta, sem adição de reagentes. A análise de NH_4^+ é feita por espectrofotometria na faixa visível, após reação de Berthelot, utilizando salicilato de sódio.

3.2.2 Material e Equipamentos

- Pipetas volumétricas de 10 mL, 7 mL, 5 mL, 3 mL e 1 mL.
- Erlenmeyer de 250 mL.
- Agitador de mesa horizontal com garras para Erlenmeyer de 250 mL.
- Balança analítica.
- Espectrofotômetro UV-Vis.
- Agitador vortex.
- Frasco de vidro para padrões e extratos.

3.2.3 Reagentes e Soluções

- **Solução de cloreto de potássio 1 mol L^{-1}** – Dissolver 74,5 g de KCl em balão volumétrico de 1 L contendo água e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.
- **Solução estoque 1.000 mg L^{-1} de N** – Dissolver 0,5714 g de NH_4NO_3 em balão volumétrico de 100 mL contendo

água e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.

- **Solução de salicilato/nitroprussiato** – Dissolver 33 g de salicilato de sódio e 20 mg de nitroprussiato de sódio em balão volumétrico de 100 mL, contendo água e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.
- **Solução de citrato de sódio/hidróxido de sódio** – Dissolver 9,33 g de citrato de sódio (di-hidratado) e 4 g de hidróxido de sódio em balão volumétrico de 100 mL contendo água destilada ou deionizada e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.
- **Solução de hipoclorito de sódio 5%** – Diluir 45 mL de hipoclorito de sódio (solução aquosa; mínimo 12% em massa) para um volume final de 100 mL em água destilada.
- **Solução padrão 10 mg L⁻¹ de N-NH₄⁺ e 10 mg L⁻¹ de N-NO₃⁻ (“Solução 10 mg L⁻¹”)** – Pipetar 1 mL da solução estoque 1000 mg L⁻¹ de N e transferir para balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com solução de KCl 1 mol L⁻¹, para obter uma solução 10 mg L⁻¹ de N-NH₄⁺ e 10 mg L⁻¹ de N-NO₃⁻.
- **Soluções-padrão de N (diluídas) - (0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,1 mg L⁻¹ de N-NH₄⁺ e N-NO₃⁻)** – pipetar 1, 3, 5, 7, 9 e 11 mL de solução 10 mg L⁻¹ para balões volumétricos de 100,00 mL e completar o volume com a solução de KCl 1 mol L⁻¹. Usar também a solução extratora pura para obter a concentração de 0,0 mg L⁻¹ de N. Guardar as soluções em frascos tampados, com indicação das concentrações nos rótulos. Obs.: padrões mais concentrados podem ser usados, desde que as leituras de absorvância se mantenham abaixo de 1.

3.2.4 Procedimento

3.2.4.1 Determinação da umidade da amostra

- Pesar 20 g do solo úmido e colocar para secar em estufa de ar forçado ajustada para 105 °C. Após três dias, realizar a pesagem do solo seco.

3.2.4.2 *Extração*

- Pesar 20 g de amostra de solo em Erlenmeyer de 250 mL previamente tarado e adicionar 60 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹.
- Agitar por 30 minutos em agitador horizontal circular (200 rpm), e depois deixar em repouso por, no mínimo, 15 minutos e filtrar. Em geral, os filtros rápidos são suficientes. Solos argilosos, ricos em óxidos de ferro, podem requerer filtração lenta para obter um extrato suficientemente claro. Utilizar a centrifugação em vez da filtração é um recurso para se conseguir extratos incolores em um tempo mais curto.
- Pipetar 25 mL dos extratos, transferir para frascos limpos e seguir à determinação das formas minerais de N preferencialmente no mesmo dia. Caso necessário, os frascos contendo os extratos podem ser armazenados em geladeira para análise no dia seguinte.
- Reservar parte da solução de KCl 1 mol L⁻¹ para preparação do branco.

3.2.4.3 *Determinação de amônio e nitrato*

3.2.4.3.1 *Determinação de amônio*

- Em um béquer com volume final compatível com o número de análises a serem realizadas, preparar uma solução contendo uma parte da solução de salicilato/nitroprussiato

e duas partes da solução de citrato de sódio/hidróxido de sódio. Agitar.

- Pipetar 4 mL de cada solução padrão preparada e também 4 mL dos extratos das amostras, em tubos de ensaio individuais. Pipetar 4 mL da solução KCl 1 mol L⁻¹ em mais dois tubos de ensaio (brancos).
- Aplicar a mesma diluição para o branco caso seja necessário fazê-la para a amostra.
- Em cada tubo contendo os padrões, amostras e branco, adicionar 0,9 mL da mistura de soluções (uma parte da solução de salicilato/nitroprussiato e duas partes da solução de citrato de sódio/hidróxido de sódio). Agitar.
- Adicionar 0,1 mL da solução de hipoclorito de sódio em cada tubo, agitar em vórtice ou manualmente por 15 segundos. Este último passo é muito importante para completa mistura dos reagentes e, após o procedimento, manter em repouso em ambiente escuro por 2 horas.
- Agitar em vórtice para homogeneizar e proceder à leitura em espectrofotômetro UV-Vis no comprimento de onda de 647 nm.
- Realizar análise de regressão linear simples entre as concentrações nominais de N-NH₄⁺ (em mg L⁻¹) e as leituras de absorbância em comprimento de onda de 647 nm.
- Após relacionar as concentrações nominais dos padrões com as leituras, obtém-se a função do tipo $L = ax + b$, sendo L a absorbância, e x , a concentração. Com reordenação dos termos da função, estima-se a concentração de N no extrato em função da leitura de absorbância: $x = (L - b) / a$.

3.2.4.3.2 Determinação de nitrato

- Proceder a leitura dos padrões, das amostras e dos brancos em espectrofotômetro UV-Vis nos comprimentos de onda de 220 nm e 275 nm.
- Inicialmente, calcular a absorbância devida à presença do nitrato na amostra. As absorbâncias nos menores comprimentos de onda incluem o nitrato e impurezas. No sentido dos maiores comprimentos de onda, a participação do nitrato diminui. Assim, considera-se que, no comprimento de onda de 220 nm, a absorbância reflete a presença do nitrato e de impurezas, e que, no comprimento de onda de 275 nm, a absorbância ocorre pela presença somente de impurezas. Assim, o primeiro passo é subtrair da absorbância no comprimento de onda de 220 nm, o dobro da absorbância em 275 nm. A curva analítica com padrões de nitrato pode ser obtida conforme Tabela 1.

Tabela 1. Exemplo de obtenção de curva analítica com padrões de nitrato.

Concentração nominal	Absorbância		Absorbância líquida (NO ₃ ⁻)
	220 nm	275 nm	
			$A_{220\text{ nm}} - (2 \times A_{275\text{ nm}})$
mg L ⁻¹ de N			
0,1	0,091	0,002	0,087
0,3	0,278	0,003	0,272
0,5	0,451	0,001	0,449
0,7	0,636	0,002	0,632
1,0	0,918	0,004	0,910

Nota: a absorbância líquida é calculada como sendo a diferença entre a absorbância obtida no comprimento de onda 220 nm menos o dobro da absorbância obtida no comprimento de onda 275 nm.

- Após relacionar as concentrações nominais dos padrões com a absorbância líquida (NO₃⁻), sendo a concentração colocada no eixo das abscissas e a absorbância líquida no eixo das ordenadas, obtém-se a função do tipo $L = ax + b$, sendo L a absorbância líquida, e x , a concentração. Com

reordenação dos termos da função, estima-se a concentração de N no extrato em função da absorbância líquida: $x = (L - b) / a$. Como exemplo, usando os dados fornecidos na tabela acima, a equação obtida seria $L = 0,9123x - 0,0044$.

3.2.5 Cálculos

3.2.5.1 Concentração de amônio no solo

$$\text{N-NH}_4^+ = \left[\left(\frac{L_a - b}{a} \right) - \left(\frac{L_b - b}{a} \right) \right] \cdot \left(\frac{f \cdot (V + v)}{m} \right)$$

Em que:

N-NH_4^+ – concentração de N no solo na forma de amônio, em mg kg^{-1} .

L_a – leitura da amostra no espectrofotômetro, em absorbância.

L_b – leitura da prova em branco no espectrofotômetro, em absorbância.

a – coeficiente angular da curva analítica obtida com a leitura dos padrões.

b – coeficiente linear da curva analítica obtida com a leitura dos padrões.

f – fator de diluição da amostra (ex.: diluição 1:10 indica $f = 10$).

V – volume do extrato, em mL.

v – volume de água na amostra, em mL, calculado como a diferença entre a massa úmida e a massa seca (m) da amostra de solo usada na extração.

m – massa seca da amostra de solo usada na extração, em g.

3.2.5.2 Concentração de nitrato no solo

$$\text{N} - \text{NO}_3^- = \left[\left(\frac{L_a - b}{a} \right) - \left(\frac{L_b - b}{a} \right) \right] \cdot \left(\frac{f \cdot (V + v)}{m} \right)$$

Em que:

N-NO₃⁻ – concentração de N no solo na forma de nitrato, em mg kg⁻¹.

L_a – absorvância líquida da amostra [Abs_{220 nm} - (2 x Abs_{275 nm})] obtida pelo espectrofotômetro.

L_b – absorvância líquida da prova em branco [A_{220 nm} - (2 x A_{275 nm})] obtida pelo espectrofotômetro.

a – coeficiente angular da curva analítica (intercepto) obtida relacionando as concentrações nominais dos padrões com a absorvância líquida (NO₃⁻).

b – coeficiente linear da curva analítica obtida relacionando as concentrações nominais dos padrões com a absorvância líquida (NO₃⁻).

F – fator de diluição da amostra (ex.: diluição 1:10 indica f = 10).

V – volume do extrato, em mL.

v – volume de água na amostra, em mL, calculado como a diferença entre a massa úmida e a massa seca (m) da amostra de solo usada na extração.

m – massa seca da amostra de solo usada na extração, em g.

3.2.6 Observações

Os reagentes preparados devem ser guardados em geladeira por no máximo uma semana, exceto a solução de hipoclorito de sódio, que deve ser preparada no momento da análise.

A solução de salicilato/nitroprusiato deve ser protegida da luz. Uma sugestão é usar garrafas envolvidas com papel alumínio.

A solução de hipoclorito de sódio 5% pode ser substituída por água sanitária comercial; neste caso, usar uma garrafa recém-aberta.

Os teores de nitrato e amônio se alteram com mudanças de temperatura e umidade da amostra. Por isso, no campo, as amostras de solo devem ser acondicionadas em caixa de isopor com gelo, prosseguindo-se à extração o mais rápido possível. O congelamento após a coleta é prática comum para preservar os teores próximos àqueles do momento da coleta. Se a amostra não teve esse preparo, os resultados podem não refletir a condição existente no solo no momento da coleta. As amostras congeladas precisam ser descongeladas lentamente, transferindo-se do freezer para a geladeira no dia anterior à análise.

Solos com níveis muito baixos de nitrato ($< 1 \text{ mg kg}^{-1}$) e altos de matéria orgânica (especialmente em solos arenosos) podem apresentar absorvância líquida negativa, devendo-se buscar outro método mais sensível se a quantificação dessas concentrações for relevante.

3.3 Literatura recomendada

ALVES, B. J. R.; SANTOS, J. C. F. dos; URQUIAGA, S.; BODDEY, R. M. Métodos de determinação do nitrogênio em solo e planta. In: HUNGRIA, M.; ARAUJO, R. S. (Ed.). **Manual de métodos empregados em estudos de microbiologia agrícola**. Brasília, DF: Embrapa-SPI, 1994. p. 449-470.

KALINICHENKO, I. E.; DEMUTSKAYA, L. N. Determination of nitrates in drinking water by three-wavelength ultraviolet photometry. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 59, n. 3, p. 211-214, Mar. 2004.

KEENEY, D. R.; NELSON, D. W. Nitrogen-inorganic forms. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. (Ed.). **Methods of soil analysis**: part 2: chemical and microbiological properties. 2nd ed. Madison: American Society of Agronomy, 1982. p. 643-698.

KEMPERS, A. J.; ZWEERS, A. Ammonium determination in soil extracts by the salicylate method. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 17, n. 7, p. 715-723, 1986.

MATOS, A. T.; LEMOS, A. F.; BARROS, F. M. Mobilidade de nitrato em solos de rampas de tratamento de água residuária por escoamento superficial. **Engenharia na Agricultura**, v. 12, n. 1, p. 57-65, 2004.

OLSEN, K. K. Multiple wavelength ultraviolet determinations of nitrate concentration, method comparisons from the Preakness Brook Monitoring Project, October 2005 to October 2006. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 187, n. 1/4, p. 195-202, Jan. 2008.

SCHIMIDT, E. Nitrification in soil. In: STEVENSON, F. J. (Ed.). **Nitrogen in agricultural soils**. Madison: American Society of Agronomy, 1982. p. 253-288.

SILVA, D. de F.; ANDRADE, C. de L. T.; SIMEONE, M. L. F.; AMARAL, T. A.; CASTRO, L. A. de; MOURA, B. F. **Análise de nitrato e amônio em solo e água**. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2010. 55 p. (Embrapa Milho e Sorgo. Documentos, 114).

SILVA, E. C.; ZUCHELLO, F.; ALVES, B. J. R.; URQUIAGA, S. Avaliação do método da espectrometria UV para determinação de nitrato em extrato de solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 34., 2013, Florianópolis. **Ciência do solo: para quê e para quem: anais**. Florianópolis: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2013. 1 CD-ROM.

— Capítulo 4 —

CARBONO E NITROGÊNIO TOTAL – Analisador elementar

Ademir Fontana

Silmara Rossana Bianchi

4.1 Introdução

Nos solos, de maneira geral, podem ser encontrados diversos componentes cujas estruturas apresentam elementos como o carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N). A matéria orgânica do solo, em seus diversos estágios de transformação e origem, representa um importante conjunto de estruturas, moléculas e/ou substâncias que contêm esses elementos. Outros materiais, como carbonatos e bicarbonatos, também são fontes desses elementos.

Diante da natureza dessa análise, a determinação por analisador elementar não considera os diversos compartimentos e/ou a origem no solo, principalmente para o carbono, cuja origem poderá incluir materiais minerais e orgânicos.

4.2 Princípio

A amostra é submetida ao processo de combustão (temperatura em torno de 1.000 °C), onde o carbono é

convertido em CO_2 , hidrogênio em H_2O , e o nitrogênio em N_2 gasoso. Outros elementos, como, por exemplo, o cloro, também são convertidos em produto de combustão apropriado, tal como cloreto de hidrogênio.

Após a combustão, os produtos são arrastados para fora da câmara de combustão por meio de um gás de transporte inerte, como o hélio, e passa através de uma coluna aquecida (em torno de $625\text{ }^\circ\text{C}$) de cobre de elevada pureza. O cobre tem a função de remover o oxigênio residual não consumido na combustão.

Para a determinação do C, N e H, os gases gerados na câmara de combustão (CO_2 , N_2 , H_2O) são separados em uma coluna de cromatografia gasosa, seguido da detecção por condutividade térmica.

4.3 Material e Equipamentos

- Analisador elementar automático de CHN ou CHNS/O.
- Colunas de combustão e redução de quartzo de acordo com a marca e modelo do equipamento.
- Cilindros de gases de acordo com a marca e modelo do equipamento.
- Gral e pistilo (preferencialmente de ágata).
- Peneira de 80 mesh.
- Microbalança com precisão de $0,0001\text{ mg}$.
- Espátulas e pinças metálicas.
- Cápsulas de estanho: conforme indicação de cada equipamento.

4.4 Reagentes e soluções

- Padrão analítico de alta pureza para calibração – acetanilida (C = 71,09%, H = 6,71%, N = 10,36%).

- Reagentes e acessórios para o preenchimento das colunas de acordo com a marca e modelo de equipamento.
- **Solução de HCl diluído 1:10** – Adicionar 100 mL de HCl concentrado em balão volumétrico de 1 L previamente preenchido até a metade com água deionizada. Completar o volume com água. Homogeneizar.

4.5 Procedimento

4.5.1 Colunas e padrão de referência

- Proceder a montagem das colunas de combustão e redução utilizando os respectivos reagentes de acordo com o manual do equipamento utilizado.
- Pesar em cápsula de estanho, com o auxílio de uma espátula metálica e das pinças, aproximadamente, 2,0000 mg ($\pm 0,0001$ mg) de padrão de acetanilida para a calibração do equipamento conforme orientação do fabricante.
- Fechar a cápsula.

4.5.2 Amostra de solo

- Separar em gral e pistilo aproximadamente 1,0 g de solo (TFSA)⁽⁸⁾.
- Moer e peneirar⁽⁹⁾ a 80 mesh.

⁽⁸⁾ Em solo com sinais de carbonatos ou bicarbonatos, separar uma amostra e adicionar quantidades de solução de HCl diluído 1:10 até não se observar efervescência; após, secar em estufa a 40 °C. Essa amostra será macerada e utilizada para a determinação dos elementos.

⁽⁹⁾ O solo poderá ser moído em moinho de bolas ou de qualquer outra forma que leve à qualidade de tamanho de partículas como o talco.

- Pesar em cápsula de estanho aproximadamente 25,00 mg⁽¹⁰⁾ ($\pm 0,01$ mg) de amostra de solo.
- Fechar a cápsula.

4.5.3 Determinação do carbono e nitrogênio

- Acondicionar a cápsula do padrão e do solo no analisador elementar de acordo com o manual do equipamento.
- Proceder as leituras⁽¹¹⁾ e anotar as concentrações de cada elemento⁽¹²⁾.

4.6 Observações

No momento da amostragem do solo, deve-se analisar a possível presença de minerais carbonatados, como fragmentos de rocha ou minerais secundários (nódulos carbonáticos), ou em áreas agrícolas pela aplicação recente de calcário como corretivo ou fertilizantes nitrogenados. Como o procedimento não discrimina a origem dos elementos, o conhecimento do histórico da amostra mostra-se importante na avaliação e interpretação dos resultados dessa análise.

4.7 Literatura recomendada

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE. Evaluation of analytical instrumentation. Part XIX CHNS elemental analysers.

Accreditation and Quality Assurance, v. 11, n. 11, p. 569-576, Nov. 2006.

⁽¹⁰⁾ Em solo que apresenta alto teor de matéria orgânica (ex.: solos orgânicos – turfa), a massa pode ser reduzida para até 10,00 mg. Por outro lado, em solo com muito baixo teor de matéria orgânica, a massa pode ser aumentada para 50,00 mg.

⁽¹¹⁾ A leitura do padrão e do solo deve seguir as especificações do equipamento.

⁽¹²⁾ O cálculo do teor de cada elemento deverá ser observado especificamente no manual do usuário para cada modelo e marca de equipamento.

— Capítulo 5 —

MATÉRIA ORGÂNICA

Ademir Fontana

5.1 Introdução

A quantificação pela via seca em mufla por incineração representa uma opção de determinação total da matéria orgânica; contudo, não discrimina os diversos compartimentos componentes do solo, como aqueles minerais e orgânicos. Contudo, o valor de matéria orgânica obtido é satisfatório e o método é preferencialmente indicado para os solos com altos teores de matéria orgânica, como aqueles de composição orgânica (Pereira et al., 2006).

Os solos de composição orgânica são definidos por apresentarem teor de carbono orgânico obtido pelo método via úmida (item 1.5) maior ou igual a 80 g kg^{-1} , conforme definido no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (Santos et al., 2013). Nesse grupo de solos estão os classificados como horizontes diagnósticos O e H hísticos, componentes principalmente da classe dos Organossolos, segundo o SiBCS (Santos et al., 2013) e, ainda, camadas com materiais orgânicos variadas de composição e estágio de decomposição, como a liteira e/ou serapilheira.

5.2 Princípio

A amostra é submetida ao processo de combustão com

aquecimento programado e perda de massa pela incineração em mufla, conforme descrição do Anexo B (Métodos de análises de solos adotados pela Embrapa Solos) do SiBCS.

O teor de matéria orgânica é quantificado pela diferença entre a massa do solo seco em estufa e a massa do resíduo obtido após a incineração em mufla.

5.3 Material e Equipamentos

- Balança com precisão de 0,001 g.
- Estufa com controle de temperatura (pelo menos 105 °C).
- Mufla com controle de temperatura para 600 °C.
- Cadinhos de porcelana.
- Dessecador com sílica gel.
- Espátulas.

5.4 Procedimento

5.4.1 Incineração do solo

- Pesar 5,00 g de solo (TFSA)⁽¹³⁾, macerado e peneirado a 80 mesh.
- Dispor em cadinho de porcelana.
- Deixar para estufa a 65 °C por 24 horas.
- Retirar da estufa e deixar em dessecador até esfriar.

⁽¹³⁾ Em solo com sinais de carbonatos ou bicarbonatos, separar uma amostra e adicionar quantidades de solução de HCl diluído 1:10 até não se observar efervescência. Após, secar em estufa a 40 °C. Essa amostra será macerada e utilizada para a determinação dos elementos.

- Pesar e anotar a massa do solo seco no cadinho de porcelana.
- Retornar o solo seco no cadinho de porcelana para a mufla, regular a temperatura a 600 °C e deixar por 6 horas.
- Retirar o cadinho de porcelana e deixar em dessecador até esfriar.
- Pesar o resíduo (solo incinerado) no cadinho de porcelana frio.

5.4.2 Cálculo

$$\text{MOS} = \frac{(\text{Ms} - \text{Mr})}{\text{Ms}} \cdot 1000$$

Em que:

MOS – concentração de matéria orgânica do solo, em g kg⁻¹.

Ms – massa do solo seco em estufa a 65 °C, em g.

Mr – massa do resíduo após mufla a 600 °C, em g.

5.5 Observações

No momento da amostragem do solo, deve-se analisar a possível presença de minerais carbonatados, como fragmentos de rocha ou minerais secundários (nódulos carbonáticos), ou em áreas agrícolas pela aplicação recente de calcário como corretivo ou fertilizantes nitrogenados. Como o procedimento não discrimina a origem dos elementos, o conhecimento do histórico da amostra é importante na avaliação e interpretação dos resultados dessa análise.

5.6 Referências

PEREIRA, M. G.; VALLADARES, G. S.; ANJOS, L. H. C. dos; BENITES, V. de M.; ESPÍNDULA JUNIOR, A.; EBELING, A. G. Organic carbon determination in Histosols and soil horizons with high organic matter content from Brazil. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 2, p. 187-193, mar./abr. 2006.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; CUNHA, T. J. F.; OLIVEIRA, J. B. de. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2013. 353 p.

— Capítulo 6 —

FRACIONAMENTO QUÍMICO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Vinícius de Melo Benites

Pedro Luiz Oliveira de Almeida Machado

Beata Eموke Madari

Ademir Fontana

6.1 Introdução

Tradicionalmente, o húmus foi dividido em três frações: ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas, como frações operacionalmente definidas da matéria orgânica do solo, com base nas características de solubilidade dos compostos orgânicos. A cada uma dessas frações foram atribuídas características físico-químicas que definiriam sua qualidade e função no solo. Pesquisas mais recentes, incluindo o desenvolvimento de novas técnicas moleculares e analíticas (Simpson et al., 2007), contribuíram para o avanço do conhecimento sobre a composição da matéria orgânica do solo. A maioria do material húmico definido operacionalmente nos solos, tanto nas frações extraíveis (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos) quanto nas huminas, é uma mistura muito complexa de biopolímeros microbianos e vegetais e seus produtos de degradação, mas não são categorias químicas distintas (Kelleher e Simpson, 2006; Simpson et al., 2007). As proporções das várias classes de compostos e estruturas individuais dentro dessas classes refletem, em grande medida,

a composição química dentro do microambiente específico do solo (Simpson et al., 2007).

O fracionamento em base de solubilidade das soluções aquosas oferece informação útil sobre a matéria orgânica, entretanto, a interpretação dos resultados deve ser feita levando em consideração os avanços recentes na caracterização da matéria orgânica. Assim, as avaliações e estudos das frações húmicas têm sido utilizados na avaliação da mudança de manejo, uso ou da qualidade do ambiente (Cunha et al., 2005) ou, ainda, como proposta para a classificação taxonômica dos solos brasileiros como característica diferencial (Fontana et al., 2010; Valladares et al., 2007). Essas avaliações têm por base a distribuição das frações húmicas a partir do teor de carbono das frações (absoluto), ou ainda derivado o percentual em relação ao carbono orgânico (participativo) e as razões entre frações.

6.2 Princípio

O fracionamento consiste na obtenção de três frações, as quais são definidas operacionalmente em relação à solubilidade em função do pH da solução extratora (base ou ácido) e os resíduos: fração ácidos fúlvicos, fração ácidos húmicos e fração humina (Kononova, 1966; Schnitzer, 1978; Stevenson, 1994).

Como definição geral, a fração ácidos fúlvicos apresenta cor amarelo-parda e é solúvel em qualquer valor de pH da solução; a fração ácidos húmicos, de cor castanho-escura, está solúvel em meio alcalino e insolúvel em meio ácido diluído, e a fração humina representa o resíduo insolúvel que permanece como precipitado (Kononova, 1966; Schnitzer, 1978; Stevenson, 1994).

A quantificação do carbono orgânico nas frações húmicas é feita em alíquotas ou no resíduo a partir da digestão com a solução de dicromato de potássio e o ácido sulfúrico

concentrado, seguindo com a titulação com o sulfato ferroso amoniacal (Yeomans; Bremmer, 1988).

Dentre os diversos métodos citados na literatura, é apresentado um procedimento simplificado e de fácil execução, o qual foi proposto anteriormente por Benites et al. (2003). Alguns ajustes em relação ao método foram feitos considerando o melhor desenvolvimento e rendimento laboratorial.

6.3 Material e Equipamentos

6.3.1 Fracionamento

- Centrífuga refrigerada de alta rotação (superior a 5.000 g) com rotor para tubos de 50 mL.
- Capela de fluxo contínuo.
- Geladeira.
- Sistema de filtragem a vácuo para filtros 47 mm de diâmetro ou maior.
- Bomba de vácuo.
- Filtros de membrana em éster de celulose, 0,45 mm de poro e 47 mm de diâmetro, lisa (ex.: Millipore HAWPO4700).
- Balão volumétrico de 100,00 mL e 1 L.
- Balança com precisão de 0,001 g.
- Provetas de 25 mL, 50 mL e 100 mL.
- Potenciômetro.
- Tubos de centrífuga de 50 mL com tampa.
- Funil.
- Espátulas e conta gotas.

6.3.2 Determinação do teor de carbono nas frações

- Bloco digestor com, no mínimo, 40 posições.
- Chapa aquecedora com regulagem de temperatura (até 250 °C).
- Tubos de digestão.
- Bureta volumétrica ou digital.
- Provetas de 25 mL, 50 mL e 100 mL.
- Pipetas de 1,00 mL e 5,00 mL ou pipeta automática regulável de 1-5 mL.
- Erlenmeyer de 125 mL.
- Dedos frios para refluxo.

6.4 Reagentes e soluções

- **Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) (96% de pureza), p.a.**
- **Solução de hidróxido de sódio ($NaOH$) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$** – Dissolver 4,00 g de $NaOH$ com água destilada ou deionizada e completar o volume do balão a 1 L com água.
- **Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 20% (v/v)** – Dissolver lentamente 200 mL de H_2SO_4 em 500 mL de água destilada ou deionizada e completar o volume do balão a 1 L com água.
- **Solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) $0,042 \text{ mol L}^{-1}$** – Dissolver 12,26 g de $K_2Cr_2O_7$ (pré-seco em estufa a 105 °C e conservado em dessecador) em água destilada e completar o volume do balão a 1 L com água destilada ou deionizada.
- **Solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) $0,167 \text{ mol L}^{-1}$** – Dissolver 49,04 g de $K_2Cr_2O_7$ (pré-seco em estufa a 105 °C e conservado em dessecador) em água destilada ou deionizada e completar o volume do balão a 1 L com água.

- **Indicador Ferroin $0,025 \text{ mol L}^{-1}$** – Dissolver 1,465 g de ortofenantrolina mono-hidratada e 0,985 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água destilada ou deionizada e completar o volume do balão a 100 mL.
- **Solução de sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$** – Dissolver 4,902 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 500 mL de água destilada e adicionar 15,00 mL de H_2SO_4 . Resfriar a solução e completar o volume do balão a 1 L com água destilada. Manter sob refrigeração e protegido da luminosidade.
- **Solução de sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) $0,250 \text{ mol L}^{-1}$** – Dissolver 98,04 g de $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 500 mL de água destilada ou deionizada e adicionar 15,00 mL de H_2SO_4 . Resfriar a solução e completar o volume do balão a 1 L com água.

6.5 Procedimento

6.5.1 Extração e Fracionamento

- Pesar uma amostra de terra fina seca em estufa (TFSE) com teor de carbono orgânico (C org) de 0,03 g (30 mg).
 $\text{Massa de solo (g)} = 30 \text{ mg} / \text{C org no solo (g kg}^{-1})^{(14)}$.
- Dispor em tubo de centrífuga de 50 mL.
- Adicionar 20 mL de solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, misturar com espátula e agitar manualmente.
- Deixar em repouso por 16 a 24 horas⁽¹⁵⁾.

⁽¹⁴⁾ Caso não tenha o teor de carbono, utilizar entre 0,5 g e 2 g de solo, sendo que a menor massa será para solo com cor mais escura e/ou expectativa de maiores teores de matéria orgânica.

⁽¹⁵⁾ Caso exceder o tempo de 24 horas, eliminar e reiniciar o processo.

- Balancear o peso dos tubos e centrifugar por 30 minutos a 5.000 g.
- Recolher o sobrenadante (extrato alcalino) em outro tubo de centrífuga de 50 mL.
- Adicionar ao precipitado do tubo de centrífuga 20 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹.
- Solubilizar com espátula, agitar manualmente e deixar em repouso por uma hora.
- Balancear o peso dos tubos e centrifugar por 30 minutos a 5.000 g.
- Recolher o sobrenadante (extrato alcalino) juntamente com o obtido na primeira centrifugação.
- Ajustar o pH do extrato alcalino para 1 a 2 com H₂SO₄ 20%⁽¹⁶⁾.
- Acondicionar o extrato alcalino (pH 1 a 2) por uma noite em geladeira.
- Reservar o precipitado em placa e secar em estufa a 45 °C. Guardar para determinação do carbono orgânico na fração humina.

6.5.2 Separação dos ácidos fúlvicos e húmicos por centrifugação

- Balancear o peso dos tubos contendo o extrato alcalino ao pH 1 a 2.
- Centrifugar por 15 minutos a 5.000 g⁽¹⁷⁾.

⁽¹⁶⁾ Medir o volume de H₂SO₄ gasto em três amostras e fazer a média para posterior diminuição do pH das demais amostras sem uso do eletrodo. Baixar o pH imediatamente após a soma dos extratos.

⁽¹⁷⁾ A separação pode ser feita por filtração conforme apresentado no item 6.5.3.

- Recolher o sobrenadante (ácidos fúlvicos) em tubo de centrífuga de 50 mL e completar o volume com NaOH 0,1 mol L⁻¹ ou água destilada.
- Solubilizar o precipitado (ácidos húmicos) no tubo de centrífuga de 50 mL e completar o volume com NaOH 0,1 mol L⁻¹ ou água destilada⁽¹⁸⁾.

6.5.3 Separação dos ácidos fúlvicos e húmicos por filtração

- Verter dos tubos o extrato alcalino (pH 1 a 2) em filtro de membrana de 0,45 mm sob vácuo. Pode ser feito diretamente sob filtro e funil disposto em tubo de centrífuga de 50 mL.
- Retirar o filtro com os ácidos húmicos e lavar com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ para retirar os ácidos húmicos retidos em tubo de centrífuga de 50 mL.
- Completar o volume dos ácidos fúlvicos e húmicos a 50 mL com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ ou água (destilada ou deionizada). Armazenar em até no máximo 5 dias para determinação do teor de carbono orgânico.

6.5.4 Oxidação do carbono orgânico nas frações

6.5.4.1 Ácidos fúlvicos e húmicos

- Preparar dois brancos frios e dois aquecidos: em tubos de digestão adicionar 5 mL de água destilada, 1,00 mL de solução de K₂Cr₂O₇ 0,042 mol L⁻¹ e 5 mL de H₂SO₄ concentrado.
- Pipetar 5,00 mL do extrato de cada fração e dispor em tubo de digestão⁽¹⁹⁾.

⁽¹⁸⁾ Armazenar em até no máximo 5 dias para determinação do teor de carbono orgânico.

- Adicionar 1,00 mL de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,042 \text{ mol L}^{-1}$ e 5 mL de H_2SO_4 concentrado.
- Aquecer dois tubos do branco e os tubos com as frações em bloco digestor com dedos frios (máximo 150°C) por 30 minutos e/ou até obter a oxidação do C_{org} (cor amarela-castanha)⁽²⁰⁾.
- Deixar esfriar.
- Transferir a solução dos brancos e das frações para Erlenmeyer de 125 mL.
- Adicionar três gotas de indicador Ferroin.
- Titular⁽²¹⁾ com solução de sulfato ferroso amoniacal $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$ (viragem do verde para o vermelho bordô).

6.5.4.2 *Humina*

- Preparar dois brancos frios e dois aquecidos: em tubos de digestão, adicionar 5,00 mL de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,167 \text{ mol L}^{-1}$ e 10 mL de H_2SO_4 concentrado.
- Pesar o precipitado seco a 50°C (anotar a massa), macerar e dispor no tubo de digestão.
- Adicionar 5,00 mL de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,167 \text{ mol L}^{-1}$ e 10 mL de H_2SO_4 concentrado.

⁽¹⁹⁾ Amostras concentradas (muito amarelas ou escuras) podem ser diluídas com água destilada (sugestão, 1:5). Considerar o valor da diluição (número de vezes) multiplicando o teor de carbono orgânico.

⁽²⁰⁾ Quando observar a cor verde, adicionar mais 1,00 mL de dicromato (ou quantas vezes for necessário). Quando titular em buretas comuns (50,00 mL), dividir o volume do extrato no Erlenmeyer pelas vezes de dicromato totais e pipetar uma alíquota para a titulação. Em buretas automáticas, a etapa de divisão do volume do extrato no Erlenmeyer não se faz necessária, todavia, o volume de sulfato ferroso amoniacal deverá ser dividido pelo número total de adições de dicromato. Para o cálculo do teor de carbono orgânico, considerar o número de adições totais de dicromato multiplicando na fórmula.

⁽²¹⁾ Recolher toda solução após a titulação das amostras e do branco em embalagem especial para posterior tratamento como resíduo químico.

- Aquecer dois tubos do branco e tubos com fração em bloco digestor com dedos frios (máximo 150 °C) por 30 minutos e até obter a oxidação do carbono orgânico (cor amarela-castanha)⁽²²⁾.
- Deixar esfriar.
- Transferir a solução dos brancos e da fração para Erlenmeyer de 125 mL.
- Titular⁽²³⁾ com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,25 mol L⁻¹ até viragem da cor verde para o vermelho bordô.

Recolher toda solução após a titulação das amostras e do branco em embalagem especial para posterior tratamento como resíduo químico ou destinação adequada.

6.6 Cálculos

6.6.1 Frações ácidos fúlvicos e húmicos

$$C_{org} = \frac{\left[\frac{(V_{ba} - V_a) \cdot (V_{bs} - V_{ba})}{V_{bs}} + (V_{ba} - V_a) \right] \cdot 3 \cdot M_{SFA} \cdot \left(\frac{50}{V_e} \right)}{m}$$

²² Quando observar a cor verde, adicionar mais 5,00 mL de dicromato (ou quantas vezes for necessário). Quanto for titular em buretas comuns (50 mL), dividir o volume do extrato no Erlenmeyer pelas vezes de dicromato totais e pipetar uma alíquota para a titulação. Em buretas automáticas, a etapa de divisão do volume do extrato no Erlenmeyer não se faz necessária, todavia, o volume de sulfato ferroso amoniacal deverá ser dividido pelo número de total de adições de dicromato. Considerar o número de adições totais de dicromato multiplicando o teor de carbono orgânico. O aquecimento pode ser feito dispondo os brancos e frações diretamente em Erlenmeyer de 125 mL sobre chapa aquecedora. O tempo será de 5 minutos e até a oxidação do carbono orgânico (cor amarela-castanha).

⁽²³⁾ A cor da viragem poderá ser mascarada dificultando a visualização em solo com alto teor de matéria orgânica e/ou escuro. Nesse caso, recomenda-se diluir com água destilada para facilitar a leitura.

Em que:

C_{org} – concentração de carbono orgânico nas frações, em $g\ kg^{-1}$.

V_{ba} – volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do branco aquecido, em mL.

V_a – volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra, em mL.

V_{bs} – volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do branco sem aquecimento, em mL.

M_{SFA} – concentração da solução do sulfato ferroso amoniacal, em $mol\ L^{-1}$.

V_e – volume da alíquota do extrato, em mL.

m – massa da amostra de solo inicial, em g.

6.6.2 Fração humina

$$C_{org} = \frac{\left[\frac{(V_{ba} - V_a) \cdot (V_{bs} - V_{ba})}{V_{bs}} + (V_{ba} - V_a) \right] \cdot 3 \cdot M_{SFA}}{m}$$

Em que:

C_{org} – concentração de carbono orgânico na fração humina, em $g\ kg^{-1}$.

V_{ba} – volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do branco aquecido, em mL.

V_a – volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra, em mL.

V_{bs} – volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do branco sem aquecimento, em mL.

M_{SFA} – concentração da solução do sulfato ferroso amoniacal, em $mol\ L^{-1}$.

m – massa da amostra de precipitado (humina), em g.

6.6.3 Razões com o carbono orgânico e entre frações

A obtenção dessas razões possibilita fazer comparações quantitativas e inferir sobre a qualidade da matéria orgânica do solo. É possível avaliar os padrões entre amostras de solo e também dentro de um solo em profundidade.

- **Valores participativos:** concentração de carbono de cada fração húmica pelo C_{org} obtido no item 1.5.
- **Razões entre frações:** ácidos húmicos / ácidos fúlvicos e extrato alcalino (ácidos húmicos + ácidos fúlvicos) / humina.

6.7 Observações

O uso dos termos “fração ácidos fúlvicos, fração ácidos húmicos e fração humina” se deve à necessidade de mostrar que o carbono determinado em cada fração não é exclusivamente formado por substâncias húmicas (Kononova, 1966). Os compostos orgânicos de baixo peso molecular são coextraídos como ácidos fúlvicos, e os não humificados são coextraídos como ácidos húmicos, além da matéria orgânica leve e carvões (particulada), que estarão como humina (Benites et al., 2003; Malcolm, 1990).

Para os solos de composição mineral, a soma das frações está entre 90% e 105% do teor de carbono orgânico (Benites et al., 2000; Fontana et al., 2010), enquanto, para os solos de composição orgânica, a soma das frações varia de 74% a 94% (Fontana et al., 2010; Valladares et al., 2007). Para solos que apresentam teor de C_{org} inferior a 5 g kg^{-1} , a soma das frações húmicas poderá variar substancialmente além dos valores apresentados anteriormente para os tipos de solo.

Para a fração humina, principalmente, quando da presença de materiais orgânicos muito reduzidos (por exemplo: ácidos

graxos de cadeia longa tais como cutina e suberina) ou materiais de difícil oxidação (por exemplo: carvão), variações podem ser observadas na quantidade de dicromato gasto.

A presença de interferentes minerais como o Fe^{2+} (ambientes hidromórficos) ou cloretos irá consumir dicromato, resultando numa superestimativa do teor de C_{org} . A secagem do material contendo Fe^{2+} e adição de Ag_2SO_4 em material contendo cloreto minimizam os efeitos. Entretanto, em solos que apresentam óxido de manganês, estes competem com o dicromato, acarretando subestimativa do teor de C_{org} (Guerra; Santos, 2008).

6.8 Referências

BENITES, V. M.; KER, J. C.; MENDONÇA, E. S. Fracionamento quantitativo de substâncias húmicas como auxiliar na identificação de diferentes solos da região sul do Brasil. In: REUNIÃO DE CLASSIFICAÇÃO, CORRELAÇÃO E APLICAÇÃO DE LEVANTAMENTOS DE SOLOS, 6., 2000, Colombo. **Guia de excursão de estudos de solos nos Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina e Paraná**. Colombo: Embrapa Florestas; Rio de Janeiro: Embrapa Solos; Campinas: IAC, 2000. p. 184-192.

BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. de A. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo**: um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2003. 7 p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 16).

CUNHA, T. J. F.; CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. de A.; RIBEIRO, L. P. Fracionamento da matéria orgânica humificada em solos brasileiros. In: CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. de A. (Ed.). **Humosfera**: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes: Ed. do Autor, 2005. cap. 3, p. 54-80.

FONTANA, A.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. dos; BENITES, V. de M. Quantificação e utilização das frações húmicas como característica diferencial em horizontes diagnósticos de solos brasileiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, p. 1241-1257, 2010.

GUERRA, J. G. M.; SANTOS, G. de A. Métodos químicos e físicos. In: SANTOS, G. de A.; SILVA, L. S. da; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais**. 2. ed. rev. e atual. Porto Alegre: Metrópole, 2008. p. 185-199.

KELLEHER, B. P.; SIMPSON, A. J. Humic substances in soils: are they really chemically distinct? **Environmental Science & Technology**, v. 40, n. 15, p. 4605-4611, 2006.

KONONOVA, M. M. **Soil organic matter**: its nature, its role in soil formation and in soil fertility. 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1966. 544 p.

MALCOLM, R. L. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments. **Analytica Chimica Acta**, v. 232, p. 19-30, 1990.

SCHNITZER, M. Humic substances: chemistry and reactions. In: SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. (Ed.). **Soil organic matter**. Amsterdam: Elsevier, 1978. cap. 1, p. 1-64.

SIMPSON, A. J.; SONG, G.; SMITH, E.; LAM, B.; NOVOTNY, E. H.; HAYES, M. H. B. Unraveling the structural components of soil humin by use of solution-state nuclear magnetic resonance spectroscopy. **Environmental Science & Technology**, v. 41, n. 3, p. 876-883, 2007.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**: genesis, composition, reactions. 2nd ed. New York: J. Wiley and Sons, 1994. 512 p.

VALLADARES, G. S.; PEREIRA, M. G.; ANJOS, L. H. C. dos; BENITES, V. de M.; EBELING, A. G. MOUTA, R. de O. Humic substance fractions and attributes of Histosols and related high-organic-matter soils from Brazil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 38, n. 5/6, p. 763-777, 2007.

YEOMANS, J. C.; BREMMER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil.

Communications in Soil Science and Plant Analysis, v. 19, n. 13, p. 1467-1476, 1988.

6.9 Literatura recomendada

WHITEHEAD, D. C.; TINSLEY, J. Extraction of soil organic matter with dimethylformamide. **Soil Science**, v. 97, n. 1, p. 34-42, 1964.

— Capítulo 7 —

FRACIONAMENTO FÍSICO DA MATÉRIA ORGÂNICA

David Vilas Boas de Campos

Pedro Luiz Oliveira de Almeida Machado

7.1 Introdução

A matéria orgânica do solo é composta por resíduos vegetais e animais que contêm carbono orgânico, em vários estágios de transformação e grande diversidade estrutural, podendo estar associados à fração mineral do solo (Roscoe; Machado, 2002; Silva; Resck, 1997).

O fracionamento físico é utilizado para identificar a distribuição do carbono orgânico em diversos compartimentos com dinâmicas e funções definidas, e assim avaliar a sua qualidade, sendo mais útil para estudar a ciclagem do carbono no solo.

Esse método de fracionamento físico apresenta resultados satisfatórios para o monitoramento de solos submetidos a diferentes usos e manejos, principalmente com a análise das camadas superficiais do solo, pela maior intensidade da deposição de resíduos orgânicos bem como da variação quanto à transformação desses resíduos.

No fracionamento físico, primeiramente ocorre a separação dos materiais orgânicos do solo de baixa densidade (fração

leve) da matéria orgânica associada às partículas areia, silte e argila (fração pesada).

7.2 Princípio

O método utilizado tem como base a separação por densidade (fração leve e fração pesada) e por granulometria (tamanho das partículas na fração pesada), obtendo-se, ao final, cinco frações da matéria orgânica do solo. Esse método segue o proposto por Sohi et al. (2001), que foi adotado e adaptado na Embrapa Solos (Machado, 2002), utilizando a metodologia da alíquota, proposta por Gavinelli et al. (1995).

Primeiramente, procede-se o fracionamento densimétrico com a separação da fração leve por flotação a partir da solução densa de iodeto de sódio (NaI, $d = 1,80 \text{ g cm}^{-3}$), antes e após a aplicação de ultrassom para dispersão da amostra de solo para a separação da fração leve livre (FLL) e da fração leve intra-agregado ou oclusa (FLI). O fracionamento granulométrico é posteriormente aplicado na fração pesada por peneiramento (areia) e decantação das frações finas (silte e argila). A quantificação dos teores de carbono e nitrogênio em cada fração obtida é feita em analisador elementar.

7.3 Fracionamento Densimétrico

7.3.1 Material e Equipamentos

- Centrífuga refrigerada de alta rotação (18.000 g) com rotor para tubos de 50 mL
- Aparelho de sucção composto por:
 - Pipeta com ponta recortada ou ponta de plástico rígido.
 - Mangueira de borracha de silicone (comprimento: 1 m; diâmetro interno: 6 mm; diâmetro externo: 10 mm).

- Bomba de vácuo.
- Sistema de filtração – pode-se adotar o Sistema Asséptico “Sterifil”, cap. 250 mL (Millipore - N° Cat. 1104700) ou utilizando frasco de kitassato.
- Filtros Whatman de fibra de vidro tipo GF/A (2 microns - N° Cat. 1820 047).
- Aparelho ultrassom com ponta e plataforma (saída de energia = 400 J mL^{-1}).
- Estufa com ventilação forçada de ar.
- Espátulas e conta gotas.
- Balança com precisão de 0,001 g.
- Erlenmeyer de 125 mL.
- Capela de fluxo contínuo.
- Tubos de centrífuga de 50 mL com tampa.
- Hidrômetro ou densímetro pequeno (30 cm de comprimento).
- Proveta de plástico pequena para aferição da densidade do NaI.
- Frasco de vidro ou plástico para armazenagem de solução de NaI.
- Recipientes ou béqueres de 500 mL.
- Recipientes ou béqueres de vidro de 100 mL.
- Frasco de vidro de 100 mL para armazenagem da suspensão solo/água deionizada, visando posterior fracionamento por granulometria.
- Máscara facial completa.

7.3.2 Reagentes e soluções

- ***Solução de iodeto de sódio (Nal) com densidade 1,80 g cm⁻³*** – Pesar 1,80 kg de Nal e dissolver em 1 L de água destilada ou deionizada. Medir a densidade com hidrômetro ou densímetro. Ajustar a densidade para 1,80 g cm⁻³ adicionando água destilada, se estiver com densidade mais elevada, ou com adição de Nal sólido, se a densidade estiver abaixo de 1,80 g cm⁻³. Obs.: o manuseio da solução de iodeto de sódio deve ser feito com uso de luvas e máscara facial completa em capela de exaustão.
- ***Carvão ativado.***

7.3.3 Procedimento

7.3.3.1 Fração leve livre (FLL)

- Pesar 5,00 g de solo (TFSA) e transferir para um tubo de centrífuga.
- Separar uma alíquota da amostra da TFSA para determinar o teor de umidade atual (posterior apresentação dos resultados em relação ao solo seco). A determinação da umidade segue o descrito no item 2.4 da Parte I – Análises físicas.
- Adicionar 35 mL da solução de Nal no tubo de centrífuga contendo a TFSA.
- Balancear os tubos e centrífuga adicionando solução de Nal.
- Agitar manualmente (aproximadamente 100 rpm) por 30 segundos.

- Centrifugar por 30 minutos a 8.000 g⁽²⁴⁾.
- Acoplar na bomba de vácuo a mangueira de borracha de silicone (utilizar como auxílio a ponta da pipeta recortada).
- Succionar a solução de NaI e a fração leve livre (FLL) como material orgânico flutuante do tubo de centrífuga girando vagarosamente a garrafa em seu eixo para retirar material orgânico aderido na parede do frasco e na superfície da suspensão⁽²⁵⁾. Esse mesmo tubo de centrífuga contendo o solo residual com o restante da solução de NaI será utilizado para a aplicação de ultrassom.
- Separar a FLL da solução de NaI por filtração a vácuo (Sistema Asséptico Sterifil, 47mm – Millipore) contendo um filtro de fibra de vidro previamente pesado (seco em estufa a 40 °C, anotando o peso com precisão de quatro casas decimais).
- Armazenar a solução de NaI coletada no frasco receptor da filtragem em um recipiente para sua posterior purificação.
- Lavar com água destilada as amostras de FLL retidas nos filtros para eliminar o excesso de NaI (para a lavagem, deve-se trocar o frasco receptor do sistema asséptico).
- Secar o receptor e os componentes do filtro com papel toalha antes de passar para a próxima amostra.
- Transferir o filtro contendo a FLL para uma estufa para secagem a 60 °C.
- Pesar o filtro seco contendo a FLL com precisão de quatro casas decimais.

⁽²⁴⁾ Deixar o tubo de centrífuga contendo a suspensão em recipiente (não deve ser de vidro) contendo gelo (minimizar o aumento brusco da temperatura).

⁽²⁵⁾ Erguer a plataforma do ultrassom para que a ponta do ultrassom fique submersa a pelo menos 19 mm da superfície da suspensão.

- Moer finamente o filtro contendo a FLL (granulometria $< 0,177$ mm ou 80 mesh) e armazenar para determinação do carbono e nitrogênio.

7.3.3.2 *Fração leve livre intra-agregado (FLI)*

- Aplicar ultrassom^(24, 25) na intensidade de 400 J mL^{-1} na suspensão contendo a solução de NaI e solo residual no tubo de centrífuga em que a fração leve livre foi previamente coletada.
- Remover as garrafas dos recipientes e secá-los externamente após sonificação.
- Balancear os tubos e centrífuga adicionando solução de NaI.
- Centrifugar novamente por 30 minutos a $8.000 \text{ g}^{(24)}$.
- Separar a FLI da solução de NaI por filtração a vácuo (Sistema Asséptico Sterifil, 47 mm – Millipore) contendo um filtro de fibra de vidro previamente pesado (seco em estufa a 40°C , anotando o peso com precisão de quatro casas decimais).
- Separar o resíduo no tubo de centrífuga para o fracionamento granulométrico.
- Armazenar a solução de NaI coletada no frasco receptor da filtragem em um recipiente para sua posterior purificação.

7.3.4 **Purificação e ajuste da densidade do NaI**

- Adicionar, em cada litro da solução de NaI, cerca 25 g de carvão ativado e agitar por 30 minutos.
- Filtrar em filtro de fluxo rápido e, em seguida, filtrar a vácuo com filtro de fibra de vidro.

- Aferir a densidade (para $1,80 \text{ g cm}^{-3}$) adicionando NaI e estocar para novas análises.

7.4 Fracionamento Granulométrico

7.4.1 Material e Equipamentos

- Centrífuga com rotor para tubos de até 300 mL.
- Agitador horizontal.
- Provetas de 1 L (vidro ou plástico).
- Béquer de 100 mL e de 250 mL.
- Frascos ou béquer de 2.000 mL.
- Peneira de 0,053 mm.
- Estufa.
- Filtro de vidro grande.

7.4.2 Reagentes e Soluções

- Hexametafosfato de sódio (produto comercial).

7.4.3 Procedimentos

- Pesar todos os béqueres ou recipientes de vidro.
- Transferir o resíduo do fracionamento por densidade (item 7.3.3.2) para um recipiente (Erlenmeyer) de vidro ou plástico e completar o volume até 300 mL.
- Adicionar 0,5 g de hexametafosfato, agitar manualmente e deixar a suspensão em repouso no refrigerador (aproximadamente 4°C) por uma noite.

- No dia seguinte, iniciar agitação por 6 horas a 250 rpm (para solos com teor de areia $> 500 \text{ g kg}^{-1}$ agitar por 2 horas).
- Transferir a suspensão para a peneira de 0,053 mm (sobre filtro de vidro grande) e um recipiente coletor de 1 L.
- Lavar, utilizando água destilada com pisquete, o material sobre a peneira de 0,053 mm até que a água que passa pela peneira se apresentar incolor (não exceder o volume de 800 mL no frasco receptor abaixo da peneira).
- Transferir o material retido na peneira (fração areia) para um béquer de vidro de 250 mL.
- Levar o material como fração areia para secagem em estufa a 60 °C e posterior pesagem.
- Transferir, na manhã seguinte, a suspensão (fração argila + silte) retida no frasco receptor abaixo da peneira para a proveta de 1 L e completar o volume com água destilada.
- Homogeneizar a suspensão por 20 segundos com um bastão, tendo este, na sua extremidade inferior, um êmbolo de borracha contendo furos e de diâmetro um pouco menor do que o da proveta (a homogeneização se dá pelo movimento do bastão no sentido da boca para o fundo e vice-versa).
- Medir a temperatura da suspensão.
- Coletar 100 mL da suspensão (fração argila + silte) com pipeta a 10 cm abaixo da superfície da suspensão⁽²⁶⁾ ⁽²⁷⁾.
- Transferir a suspensão pipetada para béquer de vidro de 250 mL e levar para secagem em estufa a 60 °C e posterior pesagem.

⁽²⁶⁾ Este procedimento será efetuado se a temperatura da suspensão for de 25 °C.

⁽²⁷⁾ Para temperaturas da suspensão diferentes de 25 °C, utilizar a Tabela 1 para verificar o tempo necessário para se iniciar a pipetagem.

- Deixar repousar a suspensão por 3 horas e 33 minutos na temperatura de 25 °C⁽²⁷⁾.
- Coletar com a pipeta todo o volume dos 5 cm abaixo da superfície da suspensão (fração argila) de modo similar ao procedimento para coleta da fração argila + silte.
- Medir o volume coletado em proveta e transferir para béquer de vidro de 250 mL.
- Levar para secagem em estufa a 60 °C e posterior pesagem.

7.5 Determinação do carbono e nitrogênio

- Moer⁽²⁸⁾ (granulometria < 177 mm ou 80 mesh) o filtro novo (o mesmo utilizado na separação da FLL e FLI).
- Moer⁽²⁸⁾ (granulometria < 177 mm ou 80 mesh) todas as frações coletadas (FLL; FLI; areia; silte e argila).
- Determinar o teor de carbono e nitrogênio por combustão via seca do filtro puro e do filtro moído com frações FLL e FLI.
- Determinar o teor de carbono e nitrogênio por combustão via seca da fração areia; fração silte + argila e fração argila, todas moídas finamente.

⁽²⁸⁾ O solo poderá ser moído em gral e pistilo, contudo recomenda-se usar moinho de bolas ou de qualquer outro equipamento que leve a qualidade de tamanho de partículas como o talco.

7.6 Observações

Tabela 1. Tempo necessário sob diferentes temperaturas da suspensão para a sedimentação de partículas de solo.

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

* Calculado pela Lei de Stokes considerando a densidade da partícula de 2,65 Mg m⁻³.

7.7 Referências

GAVINELLI, E.; FELLER, C.; LARRÉ-LARROUY, M. C.; BACYE, B.; DJEGUI, N.; NZILA, J. D. A routine method to study soil organic matter by particle-size fractionation: examples for tropical soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 26, n. 11/12, p. 749-1760, 1995.

MACHADO, P. L. O. de A. **Fracionamento físico do solo por densidade e granulometria para a quantificação de compartimentos da matéria orgânica do solo: um procedimento para a estimativa pormenorizada do sequestro de carbono pelo solo.** Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. 6 p. (Embrapa Solos. Comunicado Técnico, 9).

ROSCOE, R.; MACHADO, P. L. O. de A. **Fracionamento físico do solo em estudos da matéria orgânica**. Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2002. 86 p.

SILVA, J. E.; RESCK, D. V. S. Matéria orgânica do solo. In: VARGAS, M. A. T.; HUNGRIA, M. **Biologia dos solos dos cerrados**. Planaltina, DF: EMBRAPA-CPAC, 1997. p. 467-524.

SOHI, S. P.; MAHIEU, N.; ARAH, J. R. M.; POWLSON, D. S.; MADARI, B.; GAUNT, J. L. A procedure for isolating soil organic matter fractions suitable for modeling. **Soil Science Society of America Journal**, v. 65, n. 4, p. 1121-1128, 2001.

— Capítulo 8 —

SOLOS COM ALTOS TEORES DE MATÉRIA ORGÂNICA

Ademir Fontana

Paula Fernanda Soares

Lúcia Helena Cunha dos Anjos

Gustavo Souza Valladares

8.1 Introdução

A caracterização diferenciada de solos com altos teores de matéria orgânica destaca atributos que podem indicar diferenças em relação aos solos denominados minerais. Como principais aplicações, as análises desse grupo contribuem para a caracterização dos horizontes diagnósticos superficiais hísticos (O e H) e são importantes para a definição da ordem dos Organossolos do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS) (Santos et al., 2013) e analisar camadas com material orgânico de composição e estágio de decomposição variado como liteira e/ou serapilheira.

Dentre as metodologias utilizadas nas avaliações dos solos com altos teores de matéria orgânica, destacam-se aquelas que avaliam a interação entre o elevado teor de matéria orgânica e outros atributos do solo como, por exemplo, a quantificação de matéria orgânica por gravimetria (método de combustão em mufla), além da determinação do teor de carbono orgânico por métodos como Walkley e Black modificado ou analisador elementar.

Devido à grande heterogeneidade desses solos e dos materiais orgânicos, recomenda-se maior número de repetições de campo e de laboratório nas análises, ou, ao menos, cuidadosa interpretação dos resultados. Outras informações sobre procedimentos e análises podem ser encontradas em detalhe nos trabalhos de Conceição (1999), Valladares (2003), Pereira et al. (2006), Cipriano-Silva (2012) e Soares (2015).

Entre os procedimentos para caracterização dos Organossolos, destaca-se a adaptação de metodologias inicialmente desenvolvidas por Lyn et al. (1974), descrita no Anexo B (Métodos de análises de solos adotados pela Embrapa Solos) do SiBCS (Santos et al., 2013).

8.2 Material e Equipamentos

- Carta de cores de Munsell.
- Papel cromatográfico.
- Béquer de 100 mL, 50 mL e 25 mL.
- Placa de Petri.
- Bastão de vidro.
- Seringa descartável.
- Peneira de 100 mesh.
- Papel absorvente.
- Mufla com temperatura mínima de 600 °C.
- Balança com precisão de 0,001 g.

8.3 Reagentes e Soluções

- Pirofosfato de sódio p.a.

8.4 Escala de decomposição de von Post

Os resíduos vegetais depositados e/ou adicionados ao solo passam por processos de alteração que incluem a decomposição e a humificação em diferentes graus. Para sua determinação são utilizadas informações qualitativas sobre o comportamento do material durante o seu manuseio. Dentre essas características, observa-se a cor do líquido extraído, a quantidade de material que sai entre os dedos quando a mão é fechada, a natureza das fibras vegetais e a proporção do resíduo da amostra original pelos graus de decomposição do material orgânico segundo von Post. Como forma complementar, pode-se inferir juntamente com a avaliação do índice de pirofosfato e da concentração de fibras.

A escala de von Post (Stanek; Silc, 1977) é utilizada para identificar o estágio de decomposição que os resíduos vegetais se encontram no solo. Essa escala é composta por 10 estágios de decomposição da matéria orgânica, que são agrupados nas classes: fíbrico, hêmico e sáprico do SiBCS.

8.4.1 Procedimento

- Separar amostras de solo em campo ou em laboratório, tendo em mente que, para o último caso, deve-se manter a umidade. Quando a amostra estiver seca, umedecer para atingir o estado que permita o amassamento.
- Separar uma amostra de solo na palma da mão, adicionar água lentamente e amassar a amostra até homogeneizá-la.
- Avaliar as amostras segundo os seguintes graus:
- **Não decomposta** – estrutura vegetal original quase inalterada; a amostra espremida na mão libera somente água clara.
- **Ligeiramente decomposta** – estrutura vegetal original facilmente identificável; a amostra espremida na mão libera

água de cor clara (bruno-amarelada).

- **Muito fracamente decomposta** – estrutura vegetal original identificável; a amostra espremida na mão libera água de cor turva e nenhum material de solo orgânico passa entre os dedos, o resíduo que fica na palma da mão não é lamacento.
- **Fracamente decomposta** – estrutura vegetal original dificilmente identificável; a amostra espremida na mão libera água turva e nenhum material de solo orgânico passa entre os dedos, o resíduo restante é muito pouco lamacento.
- **Moderadamente decomposta** – estrutura vegetal original pouco visível, reconhecível, mas não identificável; a amostra espremida libera água turva de cor brunada, e algum material de solo orgânico passa entre os dedos, o resíduo restante é pouco lamacento.
- **Bem decomposta** – estrutura vegetal original é não reconhecível, porém fica mais evidente no resíduo deixado na mão do que no material de solo orgânico não espremido; cerca de 1/3 do material de solo orgânico passa entre os dedos, e o resíduo restante é muito lamacento.
- **Fortemente decomposta** – estrutura vegetal original quase indistinta; cerca da metade do material de solo orgânico passa entre os dedos.
- **Muito fortemente decomposta (ou extremamente decomposta)** – estrutura vegetal original indistinta; cerca de 2/3 do material de solo orgânico passa entre os dedos, e o resíduo, quase completamente resistente à decomposição, consiste de filamentos de raízes e material lenhoso.
- **Quase completamente decomposta** – estrutura vegetal original quase irreconhecível; quase todo o material de solo orgânico passa entre os dedos, como uma massa lamacenta homogeneizada (esponjosa).

- **Completamente decomposta** – estrutura vegetal original irreconhecível; todo o material de solo orgânico passa entre os dedos.

8.4.2 Determinação das classes de decomposição do material orgânico

- Material orgânico FÍBRICO (grau de 1 a 4).
- Material orgânico HÊMICO (grau 5 e 6).
- Material orgânico SÁPRICO (grau de 7 a 10).

8.5 Índice de Pirofosfato

A matéria orgânica confere ao solo uma coloração particular e normalmente varia de preta, podendo ser também cinzenta muito escura até brunada. O índice de pirofosfato de sódio é relacionado ao grau de humificação da matéria orgânica do solo e contribui para a identificação do material de solo como fíbrico, hêmico ou sáprico. Para materiais orgânicos de maior grau de humificação (sáprico), o menor índice de pirofosfato é observado, sendo de maneira geral menor ou igual a 3, enquanto, para fíbrico, maior ou igual a 5,0.

Para isso, avalia-se a coloração de líquido extraído da amostra de solo, comparando com os números de valor e croma na carta de cores de Munsell. O valor na carta de cores faz referência à participação do branco/preto.

8.5.1 Procedimento

- Separar uma amostra de solo conforme coletado em campo e avolumar para 2,5 cm³ em seringa plástica cortada na parte superior (Figura 1).

- Dispor em copo plástico ou béquer de cerca de 50 mL e adicionar 1 g de pirofosfato de sódio e 4 mL de água destilada.
- Homogeneizar com auxílio de um bastão de vidro e deixar em repouso por uma noite.
- Resolubilizar com bastão e inserir papel cromatográfico, deixando por 30 segundos para absorção da solução.
- Retirar o excesso de solução do papel cromatográfico e deixar em repouso por 10 minutos.
- Fazer a leitura do papel cromatográfico embebido da solução na carta de cores de Munsell, página de matiz 10YR, e obter o valor e croma.
- Calcular o índice de pirofosfato (IP) = valor – croma.



Figura 1. Seringa com a parte de cima removida para medir volume do material orgânico. Foto: Paula Fernanda Soares.

8.6 Determinação das Fibras

Na análise são avaliados os conteúdos de fibras não esfregadas (volume total de fibras contido na amostra de solo) e de fibras esfregadas (volume de fibras que permanecem após ação mecânica sobre a amostra). A diferença entre os dois valores é utilizada como indicador do volume de fibras que estão em estágio avançado de decomposição e, dessa forma, são facilmente alteradas. Para fins de composição, as fibras compreendem os restos de raízes e fragmentos vegetais diversos.

Por meio desta análise, é avaliado o grau de humificação do material orgânico, que, além da finalidade taxonômica, serve como indicativo de vulnerabilidade diante do processo de subsidência, que conduz à degradação desses solos.

Recomenda-se neste método, como no anterior, repetições de laboratório, pois os procedimentos envolvem aspectos de preparo da amostra que podem variar entre os avaliadores.

8.6.1 Procedimento

- Separar uma amostra de solo conforme coletado em campo na quantidade de 100 cm^3 e transferir para um recipiente (placa de Petri ou béquer).
- Avaliar a umidade da amostra e adicionar água até que se perceba que toda a amostra esteja molhada, deixando-a em repouso por 24 a 48 horas.
- Retirar o máximo da amostra do recipiente e colocar sobre papel absorvente (papel toalha) para remover excesso de umidade.
- Enrolar o papel e a amostra, e pressionar lentamente para assegurar o contato firme entre o papel e a amostra.
- Desenrolar o papel e cortar o material em seções de aproximadamente 1,0 cm.
- Colocar os pedaços da amostra preparada em uma seringa cortada e ajustada para um volume de $2,5 \text{ cm}^3$. No “empacotamento”, a amostra é comprimida o suficiente para forçar a saída do ar aprisionado, porém evitando a saída da água.

8.6.2 Determinação das fibras não esfregadas

- Transferir o material empacotado com volume de $2,5 \text{ cm}^3$ para uma peneira de 100 mesh e lavar sob jatos de água, para remoção de material mineral, até que o efluente

apareça claro. A amostra deve ser manuseada com cuidado evitando a fragmentação das fibras.

- Remover o excesso de umidade na amostra, pressionando-a levemente contra a peneira, e enxugá-la com papel absorvente.
- Reempacotar o resíduo obtido ainda úmido na meia seringa.
- Ler o volume do resíduo na escala da seringa e calcular o valor referente à percentagem por volume de fibra não esfregada (FNE).

8.6.3 Determinação das fibras esfregadas

- Colocar o resíduo obtido na análise de FNE na peneira de 100 mesh.
- Esfregar o polegar e o indicador sob jatos de água da torneira até que o efluente fique claro.
- Reempacotar o resíduo na meia seringa (Figura 2), da mesma forma que para a análise da FNE, também observando a manutenção da umidade original.
- Ler o volume do resíduo na escala da meia seringa e registrar como porcentagem por volume de fibra esfregada.

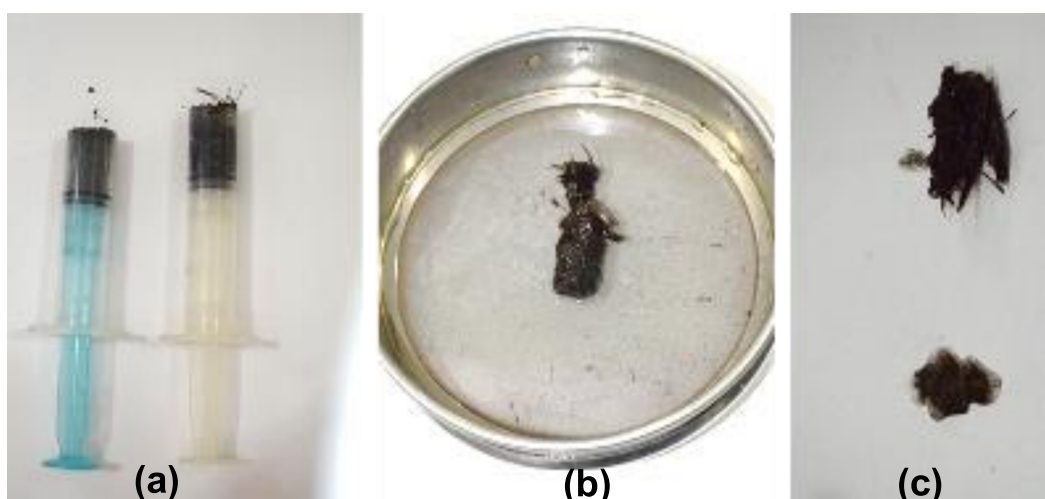


Figura 2. Algumas etapas da determinação do conteúdo de fibras: medição do volume inicial (a), tamizamento para retirada do solo (b), diferença de volume entre amostras (c). Fotos: Paula Fernanda Soares.

8.7 Material mineral e densidade da matéria orgânica

Ambos os atributos são utilizados como indicadores de grau de transformação da matéria orgânica e da ação dos processos de mineralização e subsidência dos solos orgânicos. Contudo, para essa avaliação, devem-se fazer observações quanto ao tipo ou a natureza do material orgânico, sendo possível que uma vegetação mais lenhosa, como árvores, possa ter uma densidade maior em relação a uma menos lenhosa, nesse caso herbáceas ou graminoides.

8.7.1 Material mineral

8.7.1.1 *Procedimentos*

- Colocar a amostra do solo conforme coletado em campo em um recipiente apropriado para altas temperaturas (p. ex.: cadinhos de porcelana), de massa conhecida, e levar a estufa ajustada para 105 °C, deixando por 24 horas.
- Retirar da estufa, deixar em dessecador para esfriar e pesar o material para obter a massa do solo seco.
- Colocar a amostra seca em forno mufla e ajustar para a temperatura de 600 °C para combustão, e deixar por 6 h (pode ser feito em forno mufla a 400 °C por 24 horas).
- Retirar o recipiente da mufla e deixar esfriar em dessecador. Depois de frio, pesar o material para obter a massa do resíduo.

8.7.1.2 *Cálculo*

$$MM = \frac{M_r}{M_s} \cdot 100$$

Em que:

MM – material mineral, em %.

M_r – massa do resíduo, em g.

M_s – massa do solo seco, em g.

8.7.2 Densidade da matéria orgânica

Para essa estimativa, parte-se do pressuposto de que o material mineral e o material orgânico possuem densidades diferentes. Assim, a densidade do material mineral é descontada do valor da densidade do solo.

$$\mathbf{DMO} = \mathbf{D_s} - \left(\mathbf{D_s} \cdot \frac{\mathbf{MM}}{100} \right)$$

Em que:

DMO – densidade da matéria orgânica, em kg dm⁻³.

D_s – densidade do solo, em kg dm⁻³ (item 7.3 da Parte I – Análises físicas).

MM – material mineral, em % (item 8.7.1.2).

8.8 Resíduo mínimo

O resíduo mínimo representa uma estimativa da proporção entre a espessura residual e a original do solo (Lynn et al., 1974). É admitido que, com a perda (mineralização) integral do material orgânico, o resíduo mínimo representa a constituição mineral do material original.

$$\mathbf{RM} = \left(\frac{\mathbf{D_{si}} - \mathbf{DMO}}{\mathbf{D_{sr}}} \right)$$

Em que:

RM – resíduo mínimo, em cm cm^{-1} .

D_{si} – densidade do solo inicial ou no estado original, em kg dm^{-3} .

D_{sr} – densidade do solo residual (varia em geral de 1,2 a 1,7 kg dm^{-3}). Obs.: Lynn et al. (1974) propõem o número 1,5 como um valor médio para a densidade do solo residual, após subsidência.

8.9 Matéria orgânica do solo

Proceder conforme descrito no item 5.4.

8.9.1 Observação

Para Organossolos brasileiros, Valladares (2003) sugere um fator de 1,86 para conversão do teor de carbono orgânico, pelo método de oxidação por dicromato em meio ácido (Walkley e Black modificado), para teor de matéria orgânica do solo, pelo método da mufla.

8.10 Referências

CIPRIANO-SILVA, R. **Gênese e classificação de solos em ambientes de planícies da região Nordeste do Brasil**. 2012. 162 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

CONCEIÇÃO, M. da; MANZATTO, C. V.; ARAÚJO, W. S. de; MARTIN NETO, L.; SAAB, S. da C.; CUNHA, T. J. F.; FREIXO, A. A. **Estudo comparativo de métodos de determinação do teor de matéria orgânica em solos orgânicos do Estado do Rio de Janeiro**. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 1999. 5 p. (Embrapa Solos. Pesquisa em andamento, 3).

LYNN, W. C.; MCKINZIE, W. E.; GROSSMAN, R. B. Field laboratory tests for characterization of Histosols. In: STELLY, M. (Ed.). **Histosols: their characteristics, classification, and use**. Madison: Soil Science Society of America, 1974. p. 11-20. (SSSA Special publication series, 6).

PEREIRA, M. G.; VALLADARES, G. S.; ANJOS, L. H. C. dos; BENITES, V. de M.; ESPÍNDULA JUNIOR, A.; EBELING, A. G. Organic carbon determination in histosols and soil horizons with high organic matter content from Brazil. **Scientia Agricola**, v. 63, n. 2, p. 187-193, mar./abr. 2006.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; CUNHA, T. J. F.; OLIVEIRA, J. B. de. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2013. 353 p.

SOARES, P. F. C. **Organossolos: gênese, caracterização pedológica e estrutural com utilização de técnicas isotópicas e de tomografia computada**. 2015. 160 f. Tese (Doutorado em Agronomia - Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

STANEK, W.; SILC, T. Comparisons of four methods for determination of degree of peat humification (decomposition) with emphasis on the von Post method. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 57, p. 109-117, 1977.

VALLADARES, G. S. **Caracterização de Organossolos, auxílio à sua classificação**. 2003. 129 f. Tese (Doutorado em Agronomia - Ciência do Solo). Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica.

8.11 Literatura recomendada

CLAESSEN, M. E. C. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos, 1).

Parte IV

Análises Mineralógicas

— Capítulo 1 —

SEPARAÇÃO DAS FRAÇÕES GRANULOMÉTRICAS DO SOLO PARA ANÁLISES MINERALÓGICAS

Guilherme Kangussu Donagemma

Sebastião Barreiros Calderano

João Herbert Moreira Viana

1.1 Introdução

O conhecimento da mineralogia do solo é de grande importância nos estudos de gênese e na classificação, no entendimento do comportamento e manejo dos solos. A correta separação das frações granulométricas é uma etapa fundamental para uma melhor avaliação dos constituintes mineralógicos das frações argila, silte e areias, seja por meio de difração de Raios-X ou por análise sob lupa binocular.

1.2 Princípio

Dispersão física lenta e dispersão química para manter as frações argila e silte em suspensão. As frações grossas ($> 0,053$ mm) são separadas por peneiramento e as frações silte e argila são separadas por sedimentação, considerando a velocidade diferencial de sedimentação dessas partículas, que ocorre em um meio viscoso sob ação da gravidade e a uma dada densidade.

1.3 Material e Equipamentos

- Agitador horizontal.
- Estufa.
- Proveta de 1 L.
- Peneira de 0,053 mm.
- Peneira de 0,2 mm.
- Agitador manual constituído por haste metálica, tendo na sua extremidade inferior um disco de acrílico de 5 cm de diâmetro, contendo vários orifícios.
- Funil.
- Mangueira plástica com diâmetro interno de 5 mm.
- Cápsula de porcelana ou recipiente de vidro com capacidade mínima para 500 mL.

1.4 Reagentes e Soluções

- **Solução de NaOH 1 mol L⁻¹** – pesar 40 g de NaOH sólido e transferir para balão volumétrico de 1 L. Dissolver e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.
- **Solução de hexametáfosfato de sódio (Calgon)** – pesar 35,7 g de hexametáfosfato de sódio, transferir para balão volumétrico de 1 L e dissolver em água destilada ou deionizada. Adicionar 7,94 g do carbonato de sódio anidro e completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.

1.5 Procedimento

- Pesar 50 g de TFSA e realizar procedimento para dispersão da amostra, conforme descrito no item 10.5 da Parte I – Análises Físicas.

- Passar para uma proveta de 1 L todo o conteúdo através de peneira de malha de 0,053 mm e auxílio de funil. Lavar o material retido na peneira com água deionizada e completar o volume da proveta.
- Após lavar a fração areia, proceder à sua secagem para separação em fração areia fina e areia grossa, passando por peneira de 0,2 mm. Essas frações serão enviadas para análise mineralógica.
- Agitar a suspensão na proveta durante 20 segundos, movimentando verticalmente o agitador manual e deixar em repouso.
- Após 24 horas, sifonar a argila para cápsula de porcelana ou recipiente de vidro, a uma profundidade fixa de 20 cm a partir do traço de referência.
- Completar a suspensão da proveta para 1 L, agitar e, após 24 horas, proceder a nova coleta do sobrenadante por sifonamento, se necessário (caso o sobrenadante não esteja límpido).
- Colocar a cápsula de porcelana em estufa calibrada a 45 °C até completa secagem. Retirar da estufa, deixar esfriar e remover a argila aderida ao recipiente com o auxílio de uma espátula.
- Completar o volume restante da proveta para 1 L com água deionizada, agitar e, após 45 minutos, descartar a suspensão por sifonamento. Repetir o processo de lavagem e purificação da fração silte até que a suspensão esteja límpida, indicando que toda a argila foi descartada.
- Transferir a fração silte para cápsula de porcelana ou recipiente de vidro, através de jatos de água deionizada. Descartar o excesso de água e colocar para secar em estufa a 45 °C.

1.6 Observações

Para solos salinos e solos com carbonatos (calcários), usar o hexametafosfato de sódio como dispersante, conforme estabelecido no item 10.5 da Parte I – Análises Físicas.

1.7 Literatura recomendada

ANTUNES, F. dos S.; BARRETO, W. O. **Contribuição ao estudo químico e mineralógico das frações silte e argila de Latossolos desenvolvidos de rochas básicas do sul de Mato Grosso**. Rio de Janeiro: IME, 1982. 13 p.

ANTUNES, F. dos S.; WERNICKE, J.; VETTORI, L. **Contribuição ao estudo da relação molecular sílica alumina (ki) dos solos**. Rio de Janeiro: IME, 1975. 15 p. (IME. Publicação técnica, 42).

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

— Capítulo 2 —

ANÁLISE MINERALÓGICA DE GRÃOS

Sebastião Barreiros Calderano

2.1 Introdução

As frações arenosas são compostas, em geral, por grânulos minerais (isolados ou agregados), nódulos e concreções, litofragmentos, fragmentos de conchas e outros materiais bioclásticos, carvão e restos orgânicos (vegetais e animais). As frações mais grossas, com diâmetro superior a 2 mm, são constituídas preferencialmente por grãos de minerais (isolados ou agregados), fragmentos de rocha (litofragmentos), nódulos e concreções (isolados ou constituindo agregados).

Os resultados da análise mineralógica se aplicam tanto a estudos de gênese e classificação de solos, quanto a informações relativas à reserva mineral dos solos, bem como para inferências sobre o material de origem, condições de transporte e remobilização, e também para avaliação do grau de intemperismo e evolução pedogenética.

Essa análise é usada também de forma específica para fins taxonômicos no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (SiBCS), como parâmetro distintivo de horizontes diagnósticos e classes de solos em diferentes níveis categóricos.

2.2 Princípio

Identificação e caracterização dos constituintes minerais,

litofragmentos, nódulos e concreções por meio da avaliação das diferenças mineralógicas refletidas na estrutura cristalina, forma, coloração e aspecto sob efeito de luz refletida e transmitida, com o uso da microscopia ótica. Ainda, consiste na estimativa do percentual de ocorrência dos constituintes de cada fração.

Em complementação ao reconhecimento visual, feito com lupa binocular (estereomicroscópio) e microscópio petrográfico, são utilizados ainda microtestes específicos, com base em diferenças de composição química, para identificação de óxidos de manganês e carbonatos, presentes como agregados, incrustações ou recobrimentos, e outros minerais. Do mesmo modo, testes físicos são aplicados para investigar a presença ou não de minerais magnéticos. Ocasionalmente, pode ser usada difração de raios-X para confirmar a identificação de minerais alterados ou de características duvidosas.

2.3 Material e Equipamentos

- Ímã.
- Placa de Petri.
- Placa de toque de porcelana (para os testes químicos).
- Balão volumétrico de 100 mL.
- Estiletes.
- Pinças.
- Lâminas de vidro, para microscopia.
- Lamínulas.
- Óleo mineral.
- Estereomicroscópio (Lupa binocular).
- Microscópio petrográfico.

2.4 Reagentes e Soluções

- **Água oxigenada comercial de 10 ou 20 volumes** (aproximadamente 3% ou 6% de H_2O_2).
- **Solução de HCl 1:9 (v/v)** – adicionar 10 mL de HCl concentrado ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%) em balão volumétrico de 100 mL previamente preenchido até a metade com água destilada ou deionizada. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.

2.5 Procedimento

2.5.1 Obtenção das frações

- Obter as frações calhaus ($> 20 \text{ mm}$) e cascalho ($20 \text{ mm} - 2 \text{ mm}$), que compõem os constituintes mais grossos do solo, por separação granulométrica na fase de preparação da amostra, conforme item 1.5 da Parte I – Análises Físicas.
- Separar as frações areia grossa ($2 \text{ mm} - 0,2 \text{ mm}$) e areia fina ($0,2 \text{ mm} - 0,05 \text{ mm}$) por análise granulométrica, conforme descrito no Capítulo 1 (“Separação das frações granulométricas do solo para análises mineralógicas”).

2.5.2 Exame sob lupa binocular

- Homogeneizar as amostras de cada fração, agitando os sacos plásticos em que estiverem acondicionadas.
- Colocar uma pequena porção da fração a ser analisada em placa de Petri, espalhando de maneira uniforme. Evitar quantidade excessiva de material, pois dificulta a visão individualizada dos constituintes.
- Separar as concreções e minerais magnéticos, quando presentes na amostra, afastando-os para um dos quadrantes

da placa de Petri com auxílio de um ímã, e manter esses materiais concentrados com o objetivo de facilitar o reconhecimento e a estimativa do percentual de ocorrência.

- Realizar observação criteriosa dos constituintes da amostra sob lupa binocular, variando o suporte sob a placa de Petri para melhor visualização das características dos minerais sob diferentes condições de luz refletida:
 - suporte branco, para destacar e facilitar a visualização dos minerais escuros, opacos ou não.
 - suporte escuro, para destacar e facilitar a visualização dos minerais de cor clara.
 - suporte espelhado, para facilitar a visualização dos minerais coloridos e transparentes.

Obs.: o suporte espelhado realça a característica de transparência dos minerais, mesmo que pareçam opacos sob luz incidente; realça também os minerais que ocorrem como inclusão nos grãos de quartzo, e é muito eficiente na observação da fração areia fina, onde os grânulos dos minerais se encontram mais individualizados. Em lupas com iluminação na base não é necessário o artifício de se usar o suporte de fundo espelhado.

- Realizar microtestes químicos em placa de toque para detecção de óxidos de manganês e carbonatos, quando presentes na constituição ou recobrando os minerais e outros componentes, como nódulos/concreções e litofragmentos:
 - adicionar algumas gotas de HCl diluído (1:9 v/v ou um pouco mais concentrado), a frio, sobre o material selecionado, que apresentará reação de efervescência na presença de carbonatos.
 - adicionar algumas gotas de água oxigenada comercial (10 ou 20 volumes), a frio, que apresentará reação de efervescência na presença de óxidos de manganês (quando a reação for discreta, observar a efervescência sob a lupa binocular).

- outros testes químicos, específicos para diversos outros minerais, podem ser consultados em Leinz e Campos (1979) e Parfernoff et al. (1970).
- No decorrer da análise, quando necessário para confirmar a identificação, selecionar grãos de minerais transparentes, com auxílio de pinça e estilete, para exame em microscópio petrográfico (conforme descrito no item 2.5.3).
- Para nódulos, concreções e litofragmentos, descrever cor, brilho, dureza, forma e natureza, além dos possíveis minerais constituintes, principalmente no caso dos fragmentos de rocha.
- Para as espécies minerais, descrever as propriedades físicas: cor, brilho, clivagem, hábito, fratura; e registrar também as inclusões e incrustações que geralmente ocorrem.
- Descrever também forma, grau de arredondamento e esfericidade dos grãos, conforme proposto por Powers (1953). Análises específicas para avaliação do grau de arredondamento e forma dos grãos, envolvendo aspectos de morfometria, são abordadas de forma mais detalhada no item 19.4 da Parte I – Análises Físicas.
- Proceder à determinação semiquantitativa do percentual de cada constituinte da amostra, sejam minerais, nódulos e concreções, e outros componentes, como fragmentos bioclásticos, carvão etc., com base no método de estimativa visual proposto por Terry e Chilingar (1955) (Figura 1).

2.5.3 Exame em microscópio petrográfico

Este procedimento se refere a uma avaliação complementar, exclusiva para minerais transparentes (não opacos), quando não for possível sua identificação inequívoca pelo exame visual com lupa binocular, conforme descrito acima.

- Dispor os grãos dos minerais selecionados sobre uma lâmina de vidro.

- Triturar os grãos de maiores dimensões para facilitar a montagem da lâmina e observação das características dos minerais.
- Adicionar gota(s) de água ou óleo mineral sobre os grãos, em quantidade suficiente para cobri-los.
- Cobrir a amostra com uma lamínula.
- Observar a lâmina em microscópio petrográfico sob diferentes condições de luz transmitida.

Obs.: uma lâmina adicional pode também ser confeccionada com a fração areia fina, com o objetivo de complementar informações e esclarecimento de dúvidas.

2.6 Observações

Os procedimentos metodológicos descritos neste capítulo correspondem a uma simplificação da metodologia padrão adotada em estudos sedimentológicos específicos (Parfenoff et al., 1970; Pettijhon et al., 1973) e têm como objetivos a avaliação e a caracterização dos minerais constituintes das frações grossas do solo, de forma mais célere e econômica. Assim, alguns procedimentos constantes na primeira edição deste Manual (Oliveira, 1979) não são prescritos, podendo, no entanto, serem realizados em caso de estudos mais pormenorizados, ou conforme a constituição mineralógica do solo.

As principais diferenças do método descrito em relação à metodologia padrão de análise mineralógica de grãos referem-se a não realização de alguns procedimentos, entre eles: quarteamento (que requer maior quantidade de material, de difícil separação para muitos tipos de solos); separação densimétrica com uso de bromofórmio ($d = 2,89 \text{ g cm}^{-3}$) ou outros líquidos densos (envolve consumo de produtos tóxicos, além da pequena ocorrência de minerais pesados em solos); separação eletromagnética com separador Frantz (necessidade de equipamento próprio, que para fins de caracterização de solos pode ser suprido pelo uso do ímã de mão); montagem de lâminas

com resinas específicas ou líquidos de índices de refração conhecidos (processo muito trabalhoso e aplicado para auxiliar o reconhecimento de minerais em geral pouco comuns em solos); remoção de matéria orgânica, carbonatos, sais solúveis e óxidos de ferro (modifica a composição das frações e pode haver alteração de alguns minerais).

Conforme relatado em Claessen (1997), existem algumas restrições em não se empregar a metodologia padrão adotada no exame ótico dos minerais transparentes. No entanto, para estudos específicos ou em função de características especiais do solo, os referidos procedimentos podem ser realizados, tendo como referência as descrições constantes em Oliveira (1979).

Havendo também a necessidade de se aprofundar o conhecimento dos constituintes de uma determinada amostra de solo, podem-se utilizar ainda outras técnicas adotadas em estudos sedimentológicos, como o fracionamento da areia em outros intervalos granulométricos, diferentes dos empregados na rotina da Embrapa Solos (areia muito grossa, grossa, média, fina e muito fina, por exemplo). Nesse caso, recomenda-se utilizar as frações predominantes e proceder também à separação densimétrica dos minerais leves e pesados, para montagem em lâmina petrográfica. Proceder também à separação magnética utilizando o separador Frantz, equipamento dotado de um eletroímã capaz de separar os constituintes paramagnéticos e diamagnéticos em várias faixas de suscetibilidade magnética.

2.7 Referências

CLAESSEN, M. E. C. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos, 1).

ENGELHARDT, W.; FUCHTBAUER, H.; MULLER, G. Sedimentary petrology. In: MULLER, G. (Ed.). **Methods in sedimentary petrology**. Stuttgart: E. Shuweizerbart'sche, 1967. pt 1.

LEINZ, V.; CAMPOS, J. E. S. **Guia para determinação de minerais**. 8. ed. São Paulo: Nacional, 1979. 149 p.

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SNLCS, 1979.

PARFENOFF, A.; POMEROL, C.; TOURENQ, J. **Les minéraux en grains: methodes d'étude et determination**. 6 ed. Paris: Masson, 1970. 570 p.

PETTIJHON, F. J.; POTTER, P. E.; SIERVER, R. **Sand and sandstone**. Berlin: Springer-Verlag, 1973. 618 p.

POWERS, M. C. Comparison chart for visual estimation of roundness. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 23, p.117-119, 1953.

TERRY, R. D.; CHILLINGAR, G. V. Comparison chart for visual estimation of percentage composition. **Journal of Sedimentary Petrology**, v. 25, p. 229-234, 1955.

2.8 Literatura recomendada

DELGADO, M.; DORRONSORO, C.; GUARDIOLA, Y. L. Técnica de obtención y preparación de las arenas gruesas de suelos para su estudio óptico. **Anales de Edafologia y Agrobiologia**, v. 31, n. 1/2, p. 143-150, 1972.

DORRONSORO, C. Empleo del microscópio petrográfico para la observación y micro fotografia de objetos tridimensionales. **Anales de Edafologia y Agrobiologia**, v. 30, n. 9/10, p. 1005-1012, 1971.

PISSARA, J. B.; CARDOSO, J. C.; GARCIA, J. S. **Mineralogia dos solos de São Tomé e Príncipe**. Lisboa: Junta de Investigações do Ultramar, 1965. 144 p. (Estudos, ensaios e documentos, 118).

PORTAS, C. A. M.; FURTADO, A. F. A. S. **Reserva mineral e minerais da areia de alguns solos da Cela (Angola)**. Lisboa: Junta de Investigações do Ultramar, 1964. 123 p. (Estudos, ensaios e documentos, 115).

STOOPS, G. Visual aid for the estimation of grain sizes in thin sections. **Anales de Edafologia y Agrobiologia**, v. 40, n. 11/12, p. 2289-2291, 1981.

2.9 Anexo

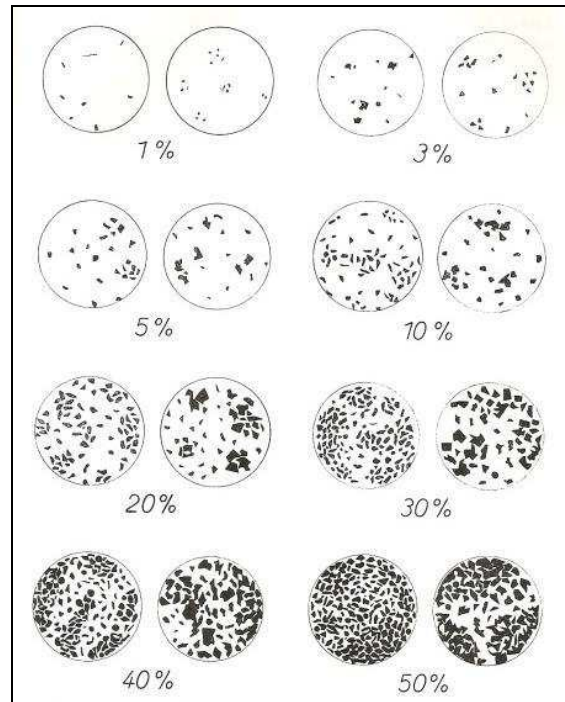


Figura 1. Carta de comparação visual para estimativa dos percentuais dos materiais constituintes da amostra em análise.

Fonte: Terry e Chilingar (1955), citados por Engelhardt et al. (1967).

— Capítulo 3 —

ANÁLISE MINERALÓGICA DAS FRAÇÕES ARGILA E SILTE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

Sebastião Barreiros Calderano

Mariza Nascimento Duarte (*in memoriam*)

Gilson Gregoris

3.1 Introdução

Utilizada desde a década de 1930 para identificação e determinação da estrutura de substâncias cristalinas, quer sejam orgânicas ou inorgânicas, naturais ou sintéticas, a difratometria de raios-X (DRX) é essencial para a caracterização mineralógica dos argilominerais e de outros constituintes cristalinos presentes nas frações granulométricas mais finas dos solos, como silte e argila.

É considerada como a principal técnica para a identificação de minerais nessas dimensões e se tornou indispensável para estudos em mineralogia de solos. Além da identificação dos constituintes cristalinos das frações argila e silte, que é o objetivo principal da metodologia aqui apresentada, a DRX pode ser usada também para avaliação do grau de cristalinidade e tamanho do cristal, assim como para estimativas do grau de substituição isomórfica, e mesmo para fins de quantificação dos minerais presentes na amostra.

O termo argilomineral é atribuído especificamente aos aluminossilicatos hidratados planares do grupo dos filossilicatos. Engloba os seguintes grupos de minerais: caulinita, micas, vermiculitas, esmectitas e cloritas, além de minerais interestratificados constituídos por tipos pertencentes a grupos diferentes, por exemplo: mica-vermiculita, mica-esmectita, clorita-esmectita etc. De ocorrência menos comum em solos, podem ser citados também os grupos do talco-pirofilita e da sepiolita-palygorskita. Além dos argilominerais, as frações finas do solo são constituídas também por óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e titânio, muito comuns na fração argila e com grande importância no comportamento dos solos, além de ocorrência menor de quartzo e feldspato, entre outros.

3.2 Princípio

A análise mineralógica por DRX tem como base a natureza regular das redes cristalinas dos minerais, conjugada com a propriedade dos raios-X de se difratarem em fase, sem alteração do comprimento de onda, após incidirem sobre os planos cristalinos conforme um ângulo específico.

A partir da variação angular da incidência de um feixe de raios-X proveniente de uma fonte de radiação, as reflexões produzidas pelo arranjo dos átomos nos planos cristalinos dos minerais são captadas em um detector e representadas em um gráfico – o difratograma de raios-X – que relaciona a intensidade da difração dos raios emitidos com o ângulo de incidência da radiação; e apresenta um padrão específico para cada espécie mineral, como um registro de sua identidade. É possível, portanto, identificar os constituintes cristalinos presentes em uma determinada mistura de materiais, pela comparação dos reflexos (ou picos) expressos no difratograma de raios-X a ela correspondente com os padrões de difração dos diferentes minerais.

As análises são executadas nas frações argila ($< 0,002$ mm) e silte ($0,002$ mm - $0,050$ mm). Materiais de granulometria mais

grossa, devido à possibilidade de individualização dos grãos e observação visual com o auxílio de lentes de aumento, são em geral analisados por meios óticos e petrográficos, conforme descrito no capítulo anterior, mas podem também ser analisados por DRX, após serem moídos e passados por peneira de 0,053 mm.

A amostra, em estado pastoso ou em suspensão, é colocada em uma lâmina de vidro de superfície plana, sob a forma de uma fina película e submetida à irradiação por raios-X em uma faixa ampla de ângulos de incidência (intervalo de 2° a 45° , por exemplo). A intensidade de difração dos raios emitidos, determinada pelos diversos planos cristalinos dos minerais, é representada em um difratograma.

3.3 Material e Equipamentos

- Porta-amostra de alumínio, para amostra não orientada.
- Porta-amostra tipo janela (lâmina de vidro com cavidade rasa).
- Lâminas de vidro de superfície plana.

Obs.: as dimensões das lâminas dependem do equipamento para o qual se destinam. No difratômetro Miniflex, o tamanho padrão é de 50 mm x 30 mm em vidro com espessura de 2,0 mm. As lâminas de vidro que são aquecidas a 550°C se deformam muito e não devem ser reaproveitadas para outra amostra. Para tratamentos específicos, em que a temperatura de aquecimento exceda 550°C , é necessário utilizar outro tipo de material, como lâminas de porcelana.

- Espátula pequena.
- Almofariz (gral) de ágata.
- Fita mágica (fita adesiva branca transparente, que não deixa resíduos após ser removida).

- Lápis-tinta para identificação das amostras, ou canetas cuja tinta permaneça legível após aquecimento à temperatura de 550 °C.
- Vidros de relógio nas dimensões de 50 mm, 120 mm e 180 mm (este último acondiciona até oito lâminas de 50 mm x 30 mm).
- Termômetros com faixa de medição para até 150 °C.
- Moinho vibratório de bancada.
- Forno mufla.
- Dessecador com bomba de vácuo acoplada.
- Ultrassom de ponta.
- Centrífuga de alta rotação.
- Difrátômetro de raios-X, com computador acoplado.
- Banho-maria.
- Placa aquecedora.
- Balança com precisão de 0,001 g.
- Desumidificadores para o ambiente.

3.4 Reagentes e Soluções

- **Solução de KCl 1 mol L⁻¹** – pesar 74,5 g de KCl e dissolver em balão volumétrico de 1 L com água destilada ou deionizada. Completar o volume com água. Homogeneizar.
- **Solução de MgCl₂ 1 mol L⁻¹** – pesar 95,21 g de MgCl₂ e dissolver em balão volumétrico de 1 L com água destilada ou deionizada. Completar o volume com água. Homogeneizar.
- **Solução de citrato de sódio 0,3 mol L⁻¹** – dissolver 88,23 g de citrato de sódio dihidratado (C₆H₅O₇Na₃.2H₂O) em balão

volumétrico de 1 L com água destilada ou deionizada. Completar o volume com água. Homogeneizar.

- ***Solução de bicarbonato de sódio 1 mol L⁻¹*** – dissolver 84,01 g de bicarbonato de sódio (NaHCO₃) em balão volumétrico de 1 L com água destilada ou deionizada. Completar o volume com água. Homogeneizar.
- ***Ditionito de sódio em pó, de qualidade garantida.***
- ***Etileno glicol.***
- ***Peróxido de hidrogênio.***

3.5 Procedimento

3.5.1 Obtenção das frações finas

- Separar as frações argila (< 0,002 mm) ou silte (0,002 mm - 0,05 mm) conforme descrito no Capítulo 1 (“Separação das Frações Granulométricas do Solo para Análises Mineralógicas”).

Obs.: para análises mais pormenorizadas, pode ser conveniente o fracionamento da fração argila em argila grossa e argila fina, usando-se o método da centrífuga, conforme descrito em Jackson (1985).

3.5.2 Preparação da amostra

O procedimento descrito a seguir destina-se preferencialmente à fração argila, uma vez que a preparação da fração silte é mais simples, requerendo, na maioria dos casos, apenas desagregação com auxílio de uma espátula.

- Pulverizar a amostra de argila (1 g a 2 g) em gral de ágata ou em moinho e passá-la integralmente por peneira com 0,053 mm de abertura de malha.
- Colocar a amostra em tubo de centrífuga de 50 mL, adicionar 40 mL de água destilada e submetê-la a um ciclo de 3 minutos no ultrassom de ponta (Figura 1a, b).
- Proceder a centrifugação em alta rotação e posterior descarte do sobrenadante límpido.

Obs.: para confecção da lâmina, é necessário que a amostra de argila esteja hidratada de modo a se obter uma pasta homogênea, o que nem sempre é conseguido somente com a pulverização no almofariz de ágata e posterior umedecimento. O uso do ultrassom de ponta resulta em grande melhoria em todo o processo de análise, seja na confecção da lâmina, seja nas etapas posteriores, como no tratamento para saturação com cátions.

3.5.3 Montagem das lâminas

A disposição da amostra para leitura no difratômetro de raios-X é realizada em montagem orientada, preferencialmente para a fração argila, visando intensificar as reflexões dos planos cristalinos característicos dos argilominerais (filossilicatos), ou em montagem em pó, para melhor identificação de constituintes não planares e caracterizações mineralógicas específicas.

3.5.3.1 Montagem orientada

- Preparar lâmina de vidro, de superfície lisa, aplicando-se fita adesiva transparente especial (fita mágica) em uma das extremidades e na porção média da lâmina, delimitando a área útil a ser irradiada, conforme padrão do equipamento (Figura 2a).

Obs.: além de limitar a área da lâmina que receberá a amostra, evitando-se excesso de material (Figura 2b), a montagem com a fita adesiva tem o objetivo de padronizar a espessura da película de argila sobre a lâmina de vidro (evitar o uso de fita adesiva comum, por deixar resíduos).

- Com o auxílio de uma espátula, colocar um pouco da amostra em estado pastoso sobre a lâmina e promover a orientação do material, deslizando outra lâmina de vidro sobre a pasta, sempre no mesmo sentido (método do esfregão).

Obs.: caso se disponha apenas de pequena quantidade de amostra, preparar uma suspensão do material em água destilada e gotejar essa suspensão sobre a lâmina com o auxílio de uma pipeta (método do gotejamento), procedimento que pode também ser utilizado para montagem de lâminas da fração silte (cuja orientação por esfregão é, em geral, muito difícil). No entanto, nem sempre o simples gotejamento da suspensão sobre a lâmina resulta em boa orientação dos minerais planares. Uma melhor orientação é, em geral, obtida com o método do esfregão.

- Retirar a fita adesiva (Figura 2c) e deixar secar à temperatura ambiente sob a proteção de um vidro de relógio, para evitar a secagem rápida e a formação de trincas, e também o ressecamento excessivo da amostra.
- Levar a lâmina ao difratômetro, para leitura.

Obs.: a preparação da lâmina influencia tanto a qualidade do difratograma a ser obtido como os próprios resultados da análise. O excesso de material pode prejudicar a expressão dos reflexos dos constituintes minoritários e provocar considerável variação de intensidade dos reflexos dos componentes predominantes. Assim, a utilização de fita adesiva constitui um procedimento criativo para melhoria do processo, possibilitando a obtenção de lâminas com espessura semelhante e com excelente padrão de qualidade (Calderano et al., 2009).

3.5.3.2 Montagem não orientada

- Preencher a cavidade da lâmina de vidro, ou o recipiente de alumínio, com a amostra em pó (Figura 3a, b), sem exercer pressão (para evitar orientação do material). O porta-amostras de alumínio para análise automatizada (Figura 3b), disponível em equipamentos mais modernos, permite que a análise seja executada com rotação, o que diminui o efeito de uma possível orientação, sendo recomendado para fins de quantificação dos constituintes.
- Levar ao difratômetro para leitura.

3.5.4 Tratamentos adicionais

Além de melhorar a expressão dos reflexos de alguns constituintes presentes em pequena proporção, tratamentos adicionais podem ser necessários para identificação de certos minerais, como é o caso específico dos argilominerais de estrutura 2:1, cuja presença é indicada pela ocorrência de reflexos (ou bandas) na região de baixos ângulos ($< 9^\circ 2\theta$) no difratograma da amostra não tratada. Para esses casos, são aplicados tratamentos sequenciais que incluem: a eliminação da matéria orgânica (dispensável no caso de amostras com menos de 1% de carbono); desferrificação com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio (DCB); saturação com magnésio e solvatação com etilenoglicol; e saturação com potássio, seguida de aquecimento a diferentes temperaturas, conforme descrito a seguir.

3.5.4.1 Oxidação da matéria orgânica

- Pesar aproximadamente 2 g de argila e transferir para béquer de 250 mL.

- Umedecer a amostra com água destilada e adicionar 1 mL ou mais, se necessário, de H_2O_2 (concentração equivalente a 30 volumes), deixando em repouso por 2 horas.
- Colocar o béquer em placa aquecedora ou em banho-maria, sob fervura branda, com temperatura controlada a no máximo 80 °C. No caso de excessiva efervescência, resfriar a solução com água.
- Adicionar H_2O_2 gradativamente, até que a decomposição da matéria orgânica seja completada, o que é evidenciado pelo fim da efervescência.
- Deixar o béquer na placa aquecedora ou em banho-maria em fervura branda por mais 1 hora, aproximadamente, para eliminar o H_2O_2 .
- Acrescentar água destilada e centrifugar, descartando o sobrenadante límpido.

Obs.: evitar número acima de seis amostras para maior controle sobre todas as etapas.

3.5.4.2 Desferrificação da amostra

A desferrificação da amostra é realizada após a remoção da matéria orgânica ou em amostra não tratada, pelo método do DCB, conforme Mehra e Jackson (1960). Embora não exclusivo, esse tratamento é, em geral, restrito à fração argila e raramente aplicado ao silte.

- Colocar a amostra de argila (2 g) em tubo de centrífuga de 100 mL e adicionar 40 mL de solução de citrato de sódio dihidratado 0,3 mol L⁻¹ e 5 mL de solução de bicarbonato de sódio 1 mol L⁻¹.
- Aquecer em banho-maria (em capela) à temperatura entre 75 °C e 80 °C (evitar que a temperatura ultrapasse 80 °C).

- Adicionar 1 g de ditionito de sódio em pó, agitando levemente por cerca de 1 minuto, seguido de 5 minutos de repouso (repetir essa operação por mais duas vezes).

Obs.: quando a amostra adquire cores de tons neutros (cinza, cinza-claro a branco), a desferrificação está concluída (Figura 4). Para algumas amostras a adição de apenas 1 g de ditionito de sódio é suficiente, outras podem requerer mais de três.

- Deixar esfriar na capela.
- Centrifugar e descartar o sobrenadante em recipiente próprio para descarte de material tóxico.
- Adicionar água destilada, centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- Repetir a operação de lavagem por mais duas vezes.
- Separar parte dessa amostra e preparar lâmina conforme item 3.5.3.1.

Obs.: para fins específicos, como quantificação ou avaliação de parâmetros cristalográficos, por exemplo, pode ser necessária preparação da lâmina em montagem não orientada.

- Levar ao difratômetro para leitura.
- Dividir o restante da amostra desferrificada em duas partes, para saturação com Mg^{2+} e com K^+ , separadamente.

3.5.4.3 Saturação com magnésio

- Colocar a amostra desferrificada em tubo de centrífuga de 50 mL ou 100 mL.
- Adicionar 10 mL de solução de MgCl_2 1 mol L^{-1} e agitar.
- Deixar em repouso por 12 horas.
- Centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.

- Adicionar 10 mL de solução de MgCl_2 1 mol L^{-1} , deixando em repouso por pelo menos 10 minutos.
- Centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- Adicionar água destilada, para lavagem.
- Centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- Repetir a operação de lavagem por mais duas vezes.
- Confeccionar lâmina para análise, conforme item 3.5.3.1.
- Deixar secar à temperatura ambiente, sob a proteção de um vidro de relógio.
- Levar a lâmina com amostra Mg-saturada ao difratômetro para leitura, e posteriormente proceder à solvatação com etilenoglicol.

3.5.4.4 Solvatação com etileno glicol a frio

- Colocar o etilenoglicol em recipiente adequado (placa de petri ou cápsula de porcelana) no fundo de um dessecador acoplado a uma bomba de vácuo (Figura 5).
- Colocar a lâmina com amostra Mg-saturada sobre a placa de porcelana perfurada do dessecador.
- Tampar o dessecador e ligar a bomba de vácuo por duas horas para retirada do ar e saturação de seu interior com etilenoglicol.
- Fechar a válvula do dessecador, desligar a bomba de vácuo e deixar a lâmina nessa atmosfera saturada por cerca de 15 horas.
- Abrir a válvula do dessecador e retirar a lâmina.
- Levar a lâmina ao difratômetro para leitura.

Obs.: sugere-se realizar o procedimento de solvatação com etilenoglicol ao final do dia, de modo a utilizar o período

noturno para permanência das lâminas sob a atmosfera saturada.

3.5.4.5 *Saturação com potássio e aquecimento*

- Colocar a amostra desferrificada em tubo de centrífuga de 50 mL ou 100 mL.
- Adicionar 10 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹ e agitar.
- Deixar em repouso por 12 horas.
- Centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- Adicionar 10 mL de solução de KCl 1 mol L⁻¹, deixando em repouso por 10 minutos.
- Centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- Adicionar água destilada, para lavagem.
- Centrifugar e descartar o sobrenadante límpido.
- Repetir a operação de lavagem por mais duas vezes.
- Confeccionar lâmina para análise, conforme item 3.5.3.1.
- Deixar secar à temperatura ambiente, sob a proteção de um vidro de relógio.
- Levar a lâmina com amostra K-saturada ao difratômetro para leitura, e posteriormente proceder a tratamento térmico.
- Em forno mufla, submeter a lâmina contendo amostra K-saturada a aquecimento em etapas sucessivas, nas temperaturas de 110 °C, 350 °C e 550 °C, por um período de 2 horas.
- Após cada etapa de aquecimento, deixar a lâmina resfriar no interior da própria mufla e levar ao difratômetro para leitura.

Obs.: após aquecimento a 110 °C, o resfriamento é rápido, sendo possível a retirada das lâminas pouco tempo depois de

desligar a mufla (± 30 min), para execução da leitura ao difratômetro. Para as demais temperaturas (350 °C e 550 °C), sugere-se realizar o aquecimento ao final da tarde, com a retirada das lâminas no dia seguinte. Em qualquer etapa do processo, as lâminas devem ser mantidas sob a proteção de um vidro de relógio após serem retiradas da mufla.

3.5.5 Condições de irradiação e obtenção dos difratogramas

Para obtenção dos difratogramas, a varredura das lâminas é realizada sob uma energia de irradiação de 30 kV e 15 mA, condições fixas do equipamento em uso na Embrapa Solos (modelo Miniflex Rigaku, equipado com tubo de cobre e monocromador de grafite; Figura 6), com passo de 0,050 ° por segundo, que pode ser ajustado conforme os objetivos da análise.

O intervalo de varredura em geral vai de 2 ° a 45 ° (2 θ). Este intervalo é adotado, pois abrange os principais reflexos diagnósticos dos argilominerais e de outros constituintes comumente encontrados em solos. Para alguns casos específicos, leituras com intervalo até 80 ° 2 θ podem ser necessárias.

3.6 Interpretação

Os difratogramas de raios-X (Figura 7) apresentam picos ou reflexos que correspondem às dimensões características dos espaçamentos basais de cada mineral. Esses espaçamentos (valor **d**) são obtidos por meio da conversão, com base na lei de Bragg, do valor em graus 2 θ (escala horizontal do difratograma) pela equação abaixo:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$$

Em que:

n – número inteiro referente à ordem de difração ou reflexão.

λ – comprimento de onda da radiação incidente, que depende do anodo utilizado no equipamento, em nm (Obs.: 0,15418 nm para o cobre).

d – distância interplanar para o conjunto de planos hkl da estrutura cristalina do mineral, em nm.

θ – ângulo de incidência dos raios-X.

Os espaçamentos basais relativos aos picos nos difratogramas podem ser obtidos também em tabelas de conversão, disponíveis em livros texto sobre o assunto, como Brindley e Brown (1984), para diferentes comprimentos de onda da radiação (tubos de Cobre, Cobalto ou Ferro), em geral expressos em Angstrons (1 nm = 10 Å). Em difratômetros automatizados, a conversão é feita automaticamente para nanômetros.

A identificação dos minerais é feita pela comparação dos valores de d , referentes aos reflexos (picos) no difratograma, com as fichas de dados de difração para cada mineral, conforme padrões do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), constante em Berry (1974).

No entanto, devido às imperfeições e variações dos minerais, no que se refere à pureza e cristalinidade, e à íntima associação entre eles no ambiente pedogenético, nem sempre é possível a comparação direta dos resultados com os padrões do JCPDS (obtidos para minerais isolados e bem cristalizados), sendo necessários investigações e tratamentos complementares, como os referidos acima, para subsidiar a identificação dos minerais. Usam-se, também, para interpretação dos resultados, os critérios e tabelas de Barnishel e Bertsch (1989), Brindley e Brown (1984), Dixon e Weed (1989), Fontes (1990), Kämpf et al. (1995), Moore e Reynolds Junior (1997) e Thorez (1976).

Na apresentação dos resultados, os nomes dos minerais são grafados conforme Branco (1987).

Exemplos de interpretação e informações específicas sobre a mineralogia de solos brasileiros podem ser encontrados em Kämpf e Curi (2003) e em Resende et al. (2005). Aspectos sobre

interpretação com enfoque amplo em argilominerais interestratificados, provenientes de ambientes sedimentares, bem como sobre a preparação de amostras, tratamentos químicos e sua possível interferência em alguns dos argilominerais, podem ser obtidos em Alves (1990), Hughes et al. (1994) e Fiore et al. (2010).

3.7 Observações

Para os minerais planares, a expressão dos reflexos no difratograma é favorecida pela orientação da amostra sobre a lâmina de vidro, de modo que as partículas desses minerais fiquem paralelas umas às outras, intensificando, assim, os picos ou os reflexos característicos de cada um deles. Essa orientação pode ser obtida por sedimentação do material em suspensão (método do gotejamento) ou pela fricção do material em estado pastoso entre duas lâminas de vidro (método do esfregaço).

Com relação às amostras em suspensão, nem sempre o simples gotejamento da suspensão sobre a lâmina favorece uma boa orientação dos minerais planares. Uma melhor orientação é, em geral, obtida com o método do esfregaço.

A identificação dos argilominerais requer tratamentos químicos e térmicos específicos, como os descritos no item 3.5.4, avaliando-se a mudança dos padrões dos difratogramas a cada etapa da análise.

3.8 Referências

ALVES, D. B. **Influência dos tratamentos de dispersão de amostra na análise dos argilominerais por difração de raios-X. Aplicação nos folhelhos cretáceos do flanco noroeste da bacia da foz do Amazonas.** 1990. 437 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

BARNISHEL, R. I.; BERTSH, P. M. Chlorites and hydroxy-interlayered vermiculite and smectite. In: DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.).

Minerals in soil environments. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. cap. 15, p. 729-788.

BERRY, L. G. (Ed.). **Joint Committee on Powder Diffraction Standards-JCPDS**: selected powder diffraction data for minerals. Philadelphia: [s.n], 1974. 833 p.

BRANCO, P. de M. **Dicionário de mineralogia**. 3. ed. Porto Alegre: Sagra, 1987. 362 p.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. London: Mineralogical Society, 1984. 495 p.

CALDERANO, S. B.; DUARTE, M. N.; GREGORIS, G. **Análise mineralógica das frações finas do solo por difratometria de raios-X**: revisão e atualização da metodologia e critérios usados na Embrapa Solos. Rio de Janeiro: Embrapa Solos. 2009. 9 p. (Embrapa Solos. Comunicado técnico, 53).

CLAESSEN, M. E. C. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos, 1).

DIXON, J. B.; WEED, S. B. (Ed.). **Minerals in soil environments**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1989. 1244 p.

IORE, S.; CUADROS, J.; HUERTAS, F. J. (Ed.). **Interstratified clay minerals**: origin, characterization and geochemical significance. Bari: Digilabs, 2010. 175 p. (AIPEA educational series, n. 1).

FONTES, M. P. F. Vermiculita ou esmectita com hidróxi nas entrecamadas: proposição de nomenclatura. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 15, n. 1, p. 24-28, 1990.

HUGHES, R. E.; MOORE, D. M.; GLASS, H. D. Qualitative and quantitative analysis of clay minerals in soils. In: AMONETTE, J. E; ZELAZNY, L. W. (Ed.). **Quantitative methods in soil mineralogy**. Madison: Soil Science Society of America, 1994. p. 330-359.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**: advanced course. 2nd ed. Madison: University of Wisconsin, 1985. 894 p.

KÄMPF, N.; AZEVEDO, A. C.; COSTA JUNIOR, M. I. Estrutura básica de argilomineral 2:1 com hidróxi-Al entrecamadas em Latossolo Bruno do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 19, n. 2, p. 185-190, 1995.

KÄMPF, N.; CURI, N. Argilominerais em solos brasileiros. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M. de; LOPES, A. S.; ALVAREZ V., V. H. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v. 3. p. 1-54.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND CLAY MINERALS, 7., 1958, Washington, DC. **Clays and clay minerals: proceedings...** London: Pergamon Press, 1960. p. 317-327.

MOORE, D. M.; REYNOLDS JUNIOR, R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1997. 378 p.

RESENDE, M.; CURI, N.; KER, J. C.; REZENDE, S. B. de. **Mineralogia de solos brasileiros**: interpretações e aplicações. Lavras: UFLA, 2005. 192 p.

THOREZ, J. **Practical identification of clay minerals**. Liege: Liège State University, 1976. 90 p.

3.9 Anexos

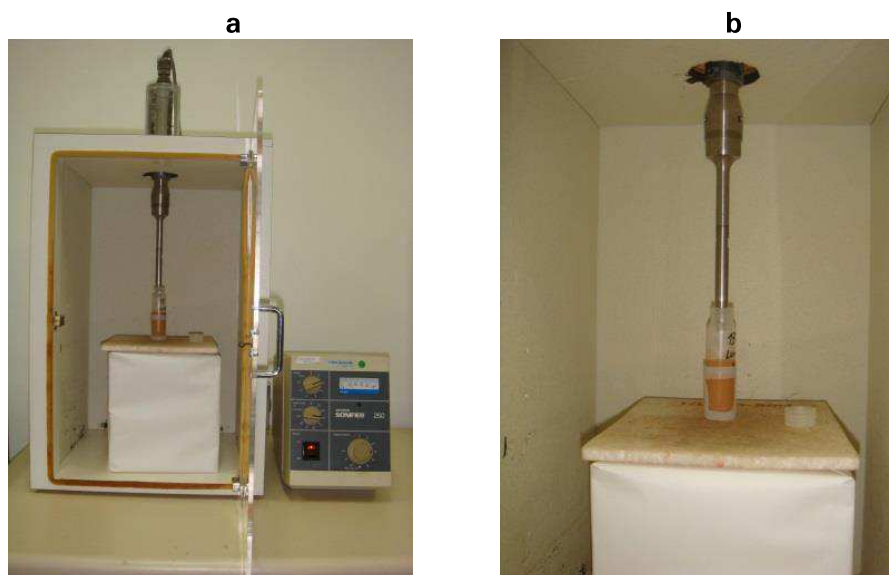


Figura 1. Homogeneização de amostra de argila com ultrassom de ponta: (a) visão geral e (b) detalhe da ponteira e do recipiente contendo a amostra. Fotos: Gilson Gregoris.

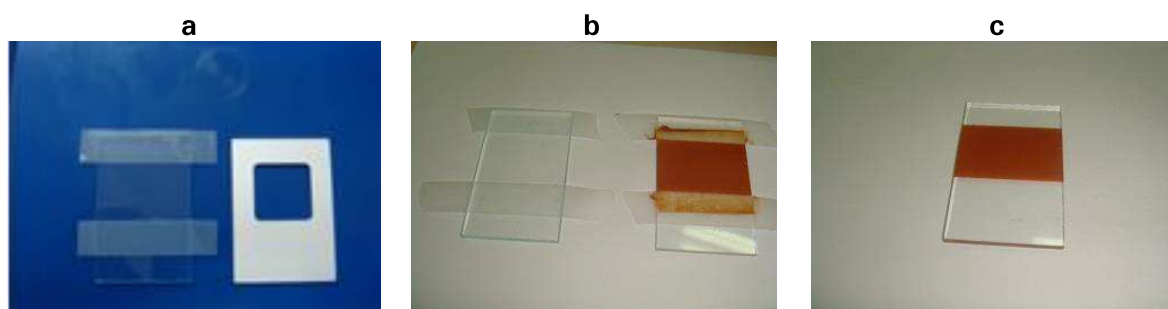


Figura 2. Preparação de lâmina em montagem orientada: (a) delimitação com fita adesiva da área a ser irradiada, conforme o padrão do equipamento (ao lado); (b) disposição da amostra; e (c) lâmina preparada. Fotos: Gilson Gregoris.



Figura 3. Recipientes para montagem não orientada (amostras em pó): (a) lâminas de vidro com cavidade rasa e (b) recipientes de alumínio em porta-amostras. Fotos: Gilson Gregoris.



Figura 4. Alteração da cor de amostras de argila após a desferrificação: amostras não tratadas (superiores) e desferrificadas (inferiores). Foto: Gilson Gregoris.



Figura 5. Sistema para solvatação com etilenoglicol a frio, composto por um dessecador e uma bomba de vácuo. Fotos: Gilson Gregoris.

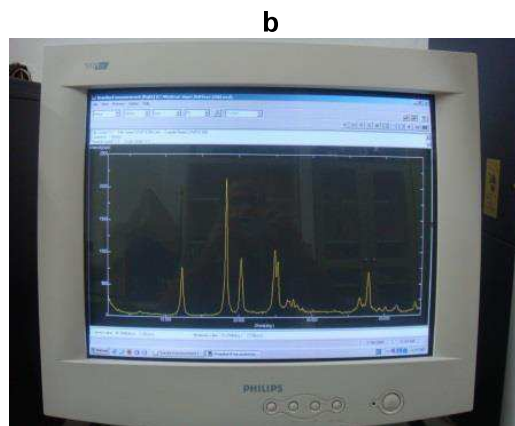
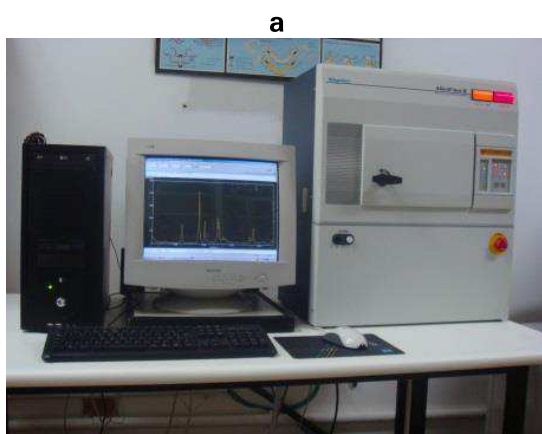


Figura 6. (a) Difratorômetro de raios-X, modelo Miniflex, da Rigaku e (b) detalhe de difratograma na tela do computador acoplado. Fotos: Gilson Gregoris.

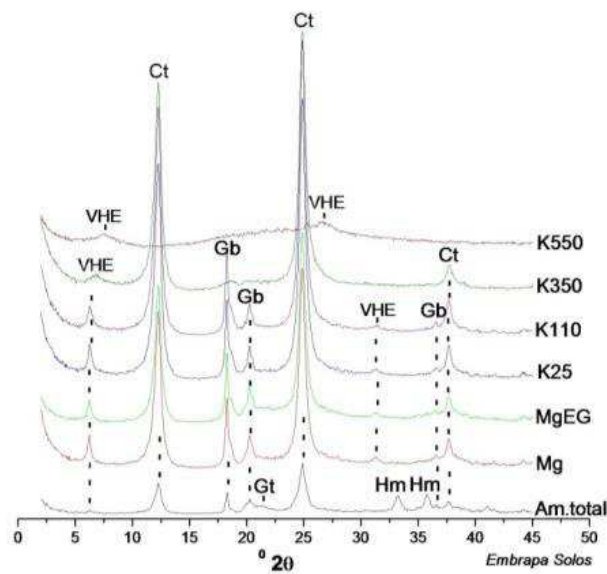


Figura 7. Difractogramas de raios-X (montagem orientada; radiação $\text{CuK}\alpha$) da fração argila de amostra não tratada (Am. total) e submetida a diferentes tratamentos, do horizonte Bwc2 do perfil X RCC - 16 MS (VHE - vermiculita com hidroxi-Al entrecamadas; Ct - caulinita; Gb - gibbsita; Gt - goethita; Hm - hematita). Foto: Sebastião Barreiros Calderano.

— Capítulo 4 —

CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA DOS ÓXIDOS DE FERRO

Alberto Vasconcellos Inda

Jessé Rodrigo Fink

4.1 Introdução

O conhecimento da distribuição relativa das diferentes formas de ferro no solo tem interesse para a interpretação da pedogênese, na avaliação das condições e da intensidade do intemperismo, no entendimento do comportamento físico e químico e na classificação de solos. Neste sentido, muitas técnicas de dissolução, usando diferentes extratores químicos, têm sido propostas objetivando quantificar o teor de Fe no solo e sedimentos (Borggaard, 1988; Loeppert; Inskeep, 1996; Loveland, 1988).

Os procedimentos químicos de dissolução empregados na quantificação do Fe, embora não específicos para cada tipo de mineral, são seletivos para as diferentes formas de Fe no solo (Borggaard, 1988). Os teores de Fe têm sido avaliados basicamente sob três formas: (i) Fe total (Fet); (ii) Fe constituinte dos óxidos de Fe de baixa cristalinidade (Feo); (iii) Fe constituinte da totalidade dos óxidos de Fe pedogênicos (Fed).

O Fe total (Fet) compreende o Fe extraído pela dissolução total dos minerais contidos na amostra, incluindo aluminossilicatos primários e secundários, bem como óxidos de Fe pedogênicos e litogênicos. Os

procedimentos comumente utilizam ácidos inorgânicos, como o ataque triácido HF-HClO₄-HNO₃ (Loeppert; Inskeep, 1996), ataque por H₂SO₄ concentrado (Claessen, 1997; Donagema et al., 2011) ou HCl 6 mol L⁻¹ (Dick; Kämpf, 1988; Fey; Dixon, 1983; Olson, 1965). A importância da determinação do Fet é reconhecida no Sistema Brasileiro de Classificação de Solos (Santos et al., 2013).

O Fe correspondente aos óxidos de Fe de baixa cristalinidade (Feo), representados principalmente pela ferrihidrita e parte das lepidocrocitas, também denominadas formas "mais ativas", é extraído com oxalato de amônio na maioria dos procedimentos (Loveland, 1988; Mckeague; Day, 1966; Schwertmann, 1964).

O Fe extraído pela dissolução seletiva da totalidade dos óxidos de Fe pedogênicos (Fed) inclui o conjunto dos óxidos cristalinos, os de baixa cristalinidade e os não cristalinos, como hematita, goethita, maghemita, lepidocrocita e ferrihidrita. Essa extração era conhecida como referente aos óxidos de Fe "livres", termo atualmente em desuso. Na maioria dos procedimentos para extração desta forma de Fe, é usado ditionito de sódio como redutor químico (Holmgren, 1967; Inda Junior; Kämpf, 2003; Mehra; Jackson, 1960).

A razão entre os teores de Fed e Fet (Fed/Fet) possibilita inferir a proporção do Fe já liberado pelo intemperismo de minerais primários e do Fe precipitado na forma de óxidos de ferro pedogênicos, bem como a presença de fonte de ferro para a formação potencial desses minerais, sendo, portanto, indicativa do estágio de intemperismo do solo. Os teores de Feo e Fed permitem inferir, por meio da razão Feo/Fed, a proporção das formas de maior e menor cristalinidade dentre os óxidos de Fe pedogênicos, sendo esta um primeiro indicativo da presença de ferrihidrita no solo (Schwertmann et al., 1982). É um parâmetro utilizado na caracterização da reatividade desses minerais no solo e de processos pedogenéticos.

A dissolução seletiva dos óxidos de Fe pedogênicos possibilita estimar, além do teor de Fe, o teor de outros metais solubilizados. Estes metais, principalmente o alumínio, têm sido interpretados como elementos que substituem o Fe na estrutura

cristalina, sendo importantes na caracterização dos óxidos de Fe e na relação destes com o ambiente de formação.

A baixa concentração de óxidos de Fe em algumas classes de solo dificulta a identificação e caracterização desta fração, afetando o estudo deste grupo de minerais (Kämpf; Schwertmann, 1982). Para tanto, Norrish e Taylor (1961) propuseram o método de concentração dos óxidos de Fe com solução NaOH 5 mol L⁻¹ a quente.

A difratometria de raios-X (DRX) é considerada a técnica padrão para identificação, quantificação e caracterização de minerais, associada a outras técnicas analíticas e a procedimentos químicos de dissolução seletiva.

4.2 Dissoluções seletivas

4.2.1 Princípio

Dissolução de argilominerais por digestão alcalina em solução de NaOH 5 mol L⁻¹ fervente, com concentração da fração óxidos de Fe.

4.2.2 Material e Equipamentos

- Almofariz.
- Balança analítica com precisão de 0,001 g.
- Balão volumétrico de 1 L.
- Banho de areia.
- Bastão de polietileno.
- Béquer de 1000 mL.
- Béquer de teflon de 400 mL.

- Capela de fluxo de ar contínuo.
- Pipeta graduada de 2 mL.
- Pipeta volumétrica de 20,00 mL.
- Proveta plástica de 500 mL.
- Vidros de relógio para os béqueres de teflon.

4.2.3 Reagentes e soluções

- **Álcool 92,8 °.**
- **Solução de hidróxido de sódio 5 mol L⁻¹** – em capela com circulação de ar contínua, com um béquer de 1 L contendo 500 mL de água destilada, dissolver 200 g de NaOH e adicionar lentamente água destilada até o volume aproximado de 950 mL. Deixar a solução esfriar e transferir o volume para balão volumétrico de 1 L, completando o volume com água destilada. Esta solução deve ser preparada um dia antes de ser usada.
- **Solução de ácido clorídrico 0,5 mol L⁻¹** – adicionar 43 mL de HCl concentrado ($d = 1,19 \text{ g cm}^{-3}$ e 37%) em balão volumétrico de 1 L previamente preenchido até a metade com água destilada ou deionizada. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.

4.2.4 Procedimento

- Pesar 3 g ou 4 g de amostra da fração argila em béquer de teflon de 400 mL (conforme a concentração de óxidos de ferro determinada pela extração com ditonito de sódio ou pelo ataque sulfúrico).
- Adicionar 300 mL da solução de NaOH 5 mol L⁻¹.
- Acomodar em banho de areia a 200 °C.

- Agitar com bastão de polietileno.
- Colocar vidros de relógio sobre o béquer de teflon para evitar evaporação.
- Após 20 minutos, agitar com bastão de polietileno.
- Deixar ferver por 2 horas.
- Retirar os recipientes do banho de areia.
- Deixar em repouso por 1 a 2 horas para esfriar e sedimentar a fração concentrada.
- Descartar ao máximo o sobrenadante vertendo a solução de NaOH para recipiente de descarte.
- Transferir a fração concentrada para béquer de vidro.
- Adicionar 200 mL de solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ e agitar para dissolver a sodalita formada durante o processo.
- Esperar 20 minutos e agitar com bastão de polietileno.
- Esperar mais 20 minutos e retirar o excesso de HCl vertendo a solução para recipiente de descarte.
- Adicionar novamente 200 mL de solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ e agitar.
- Esperar 20 minutos e agitar.
- Esperar 20 minutos e retirar o excesso de HCl vertendo a solução para recipiente de descarte.
- Adicionar 200 mL de álcool 92,8 ° e agitar.
- Esperar 30 minutos e retirar o excesso de álcool (verter a solução para recipiente de descarte).
- Repetir a lavagem com álcool 92,8 °.
- Transferir para béquer de vidro de 100 mL.
- Secar em estufa em temperatura de 50 °C.
- Moer finamente em almofariz de ágata.

4.2.5 Observações

Para amostras com valor $K_i \leq 1,00$, deve-se adicionar 10% de sílica gel (em peso), para evitar a possível dissolução e recristalização de goethitas de baixa cristalinidade e alta substituição em Al, em amostras ricas em gibbsita.

O volume do ácido clorídrico indicado na descrição de preparação da solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ serve para um ácido com pureza de 0,37 (37%) e densidade 1.180 g L^{-1} . Caso sejam utilizados ácidos com diferentes especificações, calcular o V_{HCl} conforme abaixo:

$$V_{\text{HCl}} = \frac{\left[\left(\frac{M \cdot 36,6}{P} \right) \cdot 1000 \right]}{D_{\text{HCl}}}$$

Em que:

M – concentração da solução de HCl requerida, em mol L^{-1} .

P – pureza do ácido (% x 0,01).

D_{HCl} – densidade do ácido clorídrico, em g L^{-1} .

4.3 Difratometria de raios-X

4.3.1 Princípio

A análise por difratometria de raios-X (DRX) permite a identificação mineral através da caracterização de sua estrutura cristalina. Entende-se por difração o desvio na propagação retilínea de uma onda, quando um obstáculo se interpõe ao seu trajeto. A difração de raios-X pelos cristais resulta de um processo em que os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos do cristal, sem mudanças de comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido apenas quando algumas condições geométricas, expressas pela lei de Bragg, são satisfeitas. A

expressão matemática da lei de Bragg é: $d = \lambda / (2 \sin \theta)$, onde d é a distância interplanar, λ é o comprimento de onda e θ é o ângulo de incidência e difração de um feixe de raios-X relativamente a um dado plano atômico.

O resultado da análise é apresentado na forma de um gráfico (difratograma), cujas variáveis são o ângulo $^{\circ}2\theta$ (eixo x) vs a intensidade das reflexões (eixo y). As reflexões no difratograma são produzidas quando, para um dado valor de θ , um dado plano atômico possui distância interplanar (d) que satisfaz a lei de Bragg. Cada estrutura cristalina produz um padrão de difração característico.

4.3.2 Material e Equipamentos

- Rolha de silicone.
- Lâmina de vidro com cavidade central ou porta-amostra específico para o difratômetro de raios-X.
- Difratômetro de raios-X.
- Padrões internos para referência (ex. hematita de itabirito, silício, halita, quartzo).

4.3.3 Procedimento

4.3.3.1 Preparação das amostras

- Distribuir aleatoriamente a amostra, sem orientação preferencial, em lâminas (montagem em pó). Obs.: a essas amostras poderão ser misturados padrões internos, como quartzo ou halita em até 5% do total de amostra.
- Depositar o material previamente moído em almofariz de ágata (item 4.2.4), na cavidade de uma lâmina de vidro ou em porta-amostra disponíveis para essa finalidade.

- Após a deposição do material, compactar levemente com auxílio de uma rolha de silicone. Para não ocorrer orientação do material, basta colocar um pedaço de papel (folha A4) entre a amostra e a rolha.

4.3.3.2 *Obtenção do difratograma de raios-X*

- Após a montagem da amostra no porta-amostra, levar ao difratômetro e acomodar no local indicado.
- Fechar adequadamente o compartimento em que ocorrerá a emissão de raios-X.
- Escolher o programa contendo os parâmetros predeterminados para a análise, iniciar a análise e aguardar até o aparelho indicar que é seguro abrir o compartimento para retirada da amostra.
- Salvar o difratograma que aparecerá no software do difratômetro em um arquivo único. Obs.: o formato do arquivo salvo dependerá da marca do aparelho e do software que será utilizado para a identificação dos minerais.

4.4 Cálculos e interpretação dos parâmetros mineralógicos

Os parâmetros calculados com base nas reflexões dos difratogramas de raios-X, como a substituição do Fe por Al nos octaedros dos óxidos de ferro, o diâmetro médio do cristal (DMC) etc., envolvem a determinação exata da posição e da largura a meia altura das reflexões (LMA). A posição e a LMA das reflexões devem ser corrigidas pelo uso de padrões internos (ex. hematita de itabirito, silício, halita, quartzo) adicionados a todas as amostras analisadas.

4.4.1 Razão hematita/hematita + goethita

A razão hematita/(hematita + goethita), $[Hm/(Hm + Gt)]$, pode ser estimada por meio do cálculo da área das reflexões Hm(012) e Gt(110), multiplicando-se a área da reflexão Gt(110) por 0,30, uma vez que a intensidade da reflexão Hm(012) é 30%.

4.4.2 Substituição de Fe por Al

$$Al_{Gt} = 17,30 - 57,20 \cdot \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{(d_{111(Gt)})^2} - \frac{1}{(d_{110(Gt)})^2}}}$$

$$Al_{Hm} = 31,09 - 61,71 \cdot (2 \cdot d_{110(Hm)})$$

Em que:

Al_{Gt} – substituição de Fe por Al na goethita, em mol mol⁻¹.

Al_{Hm} – substituição de Fe por Al na hematita, em mol mol⁻¹.

$d_{111(Gt)}$ – espaçamento d da reflexão do plano 111 da goethita, em nm.

$d_{110(Gt)}$ – espaçamento d da reflexão do plano 110 da goethita, em nm.

$d_{110(Hm)}$ – espaçamento d da reflexão do plano 110 da hematita, em nm.

4.4.3 Diâmetro médio do cristal

$$DMC_{hkl} = \frac{K \cdot \lambda \cdot 57,3}{\beta \cdot \cos \theta}$$

Em que:

DMC_{hkl} – diâmetro médio dos cristais (DMC) perpendicular aos planos hkl 110 e 111 da goethita e 012, 104 e 110 da hematita.

K – constante referente ao fator de cristalinidade, em geral igual a 0,9.

λ – comprimento de onda da fonte utilizada nas radiações de raios-X, em nm (ex. $\lambda_{Co} = 1,790260$ nm).

β – largura a meia altura corrigida dos reflexos hkl nos difratogramas de raios-X, por meio da fórmula de Scherrer, em graus 2 teta ($^{\circ}2\theta$).

θ – ângulo de Bragg que corresponde à posição da reflexão do plano hkl considerado, obtido de $^{\circ}2\theta/2$.

$$\beta = B - b$$

Em que:

β – correção da largura a meia altura devido ao erro instrumental.

B – largura a meia altura das reflexões, em graus 2 teta ($^{\circ}2\theta$).

b – largura a meia altura do padrão interno, em graus 2 teta ($^{\circ}2\theta$).

4.4.4 Área superficial específica

4.4.4.1 Goethita

$$ASE_{Gt} = \frac{1049}{DMC_{100}} - 5$$

$$DMC_{100} = 0,42 \cdot DMC_{110}$$

Em que:

ASE_{Gt} – área superficial específica da goethita, em $m^2 g^{-1}$.

DMC_{100} – diâmetro médio do cristal de goethita considerando o plano 100, em nm.

DMC_{110} – diâmetro médio do cristal de goethita considerando a reflexão do plano 110, em nm.

4.4.4.2 Hematita

$$ASE_{Hm} = \left(\frac{2 \cdot (r + h) \cdot 103}{r \cdot h \cdot d} \right)$$

$$r = \frac{0,71}{2 \cdot DMC_{110}}$$

$$h = 0,59 \cdot DMC_{012}$$

$$d = 5,26$$

Em que:

ASE_{Hm} – área superficial específica da hematita, em $m^2 g^{-1}$.

d – densidade da hematita, em $g cm^{-3}$.

DMC_{110} – diâmetro médio do cristal de hematita considerando a reflexão do plano 110, em nm.

DMC_{012} – diâmetro médio do cristal de hematita considerando a reflexão do plano 012, em nm.

4.5 Observações

Os elementos mais comuns utilizados na confecção de tubos de raios-X são cobalto, ferro e cobre. O tubo de Co não produz fluorescência em óxidos de ferro, embora atenua as reflexões de silicatos. O tubo de Fe atenua pouco tanto as reflexões de óxidos de ferro como as de silicatos. O tubo de Cu, mesmo não sendo o ideal para análise dos óxidos de ferro, pode ser utilizado mediante a utilização de um monocromador de grafite na configuração do equipamento.

4.6 Referências

- BORGGGAARD, O. K. Phase identification by selective dissolution techniques. In: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. (Ed.). **Iron in soils and clay minerals**. Dordrecht: D. Reidel, 1988. p. 83-98. (NATO ASI Series. Series C, Mathematical and Physical Sciences, v. 217).
- CLAESSEN, M. E. C. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos, 1).
- DICK, D. P.; KÄMPF, N. Comparação da extração de ferro com HCL 6N, H₂SO₄ 1:1 e ditionito-citrato-bicarbonato de sódio em horizontes B-latossólicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 12, p. 185-188, 1988.
- DONAGEMMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. de; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. 230 p. (Embrapa Solos. Documentos, 132).
- FEY, M. U.; DIXON, J. B. Rapid estimation of iron oxides in soils and clays by spectrophotometric analysis. **Soil Science Society of America Journal**, v. 17, n. 6, p. 1261-1263, 1983.
- HOLMGREN, G. G. S. A rapid citrate-dithionite extractable iron procedure. **Soil Science Society of America Proceedings**, v. 31, n. 2, p. 210-211, 1967.

INDA JUNIOR, A. V.; KÄMPF, N. Avaliação de procedimentos de extração dos óxidos de ferro pedogênicos com ditionito-citrato-bicarbonato de sódio. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 6, p. 1139-1147, 2003.

KÄMPF, N.; SCHWERTMANN, U. The 5M - NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. **Clays and Clay Minerals**, v. 30, n. 6, p. 401-408, 1982.

LOEPPERT, R. H.; INSKEEP, W. P. Iron. In: SPARKS, D. L. (Ed.). **Methods of soil analysis: part 3: chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America, 1996. p. 639-664. (SSSA. Book series, 5).

LOVELAND, P. J. The assay for iron in soils and clay minerals. In: STUCKI, J. W.; GOODMAN, B. A.; SCHWERTMANN, U. (Ed.). **Iron in soils and clay minerals**. Dordrecht: D. Reidel, 1988. p. 99-140. (NATO ASI Series. Series C, Mathematical and Physical Sciences, v. 217).

MCKEAGUE, J. A.; DAY, J. H. Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils. **Canadian Journal of Soil Science**, v. 46, n. 1, p. 13-22, 1966.

MEHRA, O. P.; JACKSON, M. L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. In: NATIONAL CONFERENCE ON CLAYS AND CLAY MINERALS, 7., 1958, Washington, DC. **Clays and clay minerals: proceedings**. London: Pergamon Press, 1960. p. 317-327.

NORRISH, K.; TAYLOR, R. M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethites. **Journal of Soil Science**, v. 12, n. 2, p. 294-306, 1961.

OLSON, R. V. Iron. In: BLACK, C. A.; EVANS, D. D.; ESNMINGER, L. E.; CLARK, F. E. (Ed.). **Methods of soil analysis: part 2: chemical and microbiological properties**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. p. 963-973.

SANTOS, H. G. dos; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. H. C. dos; OLIVEIRA, V. A. de; LUMBRERAS, J. F.; COELHO, M. R.; ALMEIDA, J. A. de; CUNHA, T. J. F.; OLIVEIRA, J. B. de. **Sistema brasileiro de classificação de solos**. 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2013. 353 p.

SCHWERTMANN, U. Differenzierung der eisen oxide des bodens durch extraktion unit saurer ammoniumoxalat-losung. **Zeitung Pflanzenernährung**, v. 105, p. 194-202, 1964.

SCHWERTMANN, U.; SCHULZE, D. G.; MURAD, E. Identification of ferrihydrite in soils by dissolution kinetics, differential x-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v. 46, n. 4, p. 869-875, 1982.

4.7 Literatura recomendada

KAMPF, N.; SCHWERTMANN, U. Avaliação da estimativa de substituição de Fe por Al em hematitas de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 22, n. 2, p. 209-213, 1998.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. New York: J. Wiley and Sons, 1974. 966 p.

SCHULZE, D. G. The influence of aluminum on iron oxides: VIII. Unit-cell dimensions of Al-substituted goethites and estimation of Al from them. **Clays and Clay Minerals**, v. 32, n. 1, p. 36-44, 1984.

SCHULZE, D. G.; SCHWERTMANN, U. The influence of aluminium on iron oxides: X. Properties of Al-substituted goethites. **Clay Minerals**, v. 19, p. 521-539, 1984.

SCHWERTMANN, U.; CARLSON, L. Aluminum influence on iron oxides: XVII. Unit-cell parameters and aluminum substitution of natural goethites. **Soil Science Society of America Journal**, v. 58, n. 1, p. 256-261, 1994.

SCHWERTMANN, U.; FITZPATRICK, R. W.; TAYLOR, R. M.; LEWIS, D. JG. The influence of aluminum on iron oxides. Part II. Preparation and properties of Al-substituted hematites. **Clays and Clay Minerals**, v. 27, n. 2, p. 105-112, 1979.

SCHWERTMANN, U.; KÄMPF, N. Properties of goethite and hematite in kaolinitic soils of southern and central Brazil. **Soil Science**, v. 139, n. 4, p. 344-350, 1985.

— Capítulo 5 —

ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL (ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO MÉDIO) APLICADA À MINERALOGIA DE SOLOS

Etelvino Henrique Novotny

5.1 Introdução

A espectroscopia na região do infravermelho médio é um método rápido e econômico aplicável universalmente na análise estrutural tanto de compostos orgânicos como inorgânicos. Seus espectros apresentam uma riqueza de detalhes relacionáveis à composição e estrutura química da substância em análise. Ela é tão versátil que pode ser usada tanto como fonte de parâmetros físicos na determinação da rede cristalina como um meio empírico para elucidação qualitativa de minerais em uma amostra (Russel; Fraser, 1994). Até recentemente, nos estudos mineralógicos, ela era utilizada essencialmente para fins qualitativos, mas com a popularização de métodos quimiométricos, especialmente a análise por componentes principais (PCA) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), seu emprego em análises quantitativas tem se disseminado.

A espectroscopia vibracional pode também complementar a análise por difração de raios-X, especialmente por não haver qualquer limitação quanto a estruturas amorfas e oxi-hidróxidos de ferro e alumínio (Novotny, 2002; Redon; Serna, 1981).

5.2 Princípio

A espectroscopia é o estudo da interação da matéria com a energia na forma de radiação eletromagnética (fótons) e essa interação pode fornecer informações sobre a estrutura da matéria em nível atômico e molecular. Quando a matéria interage com a radiação eletromagnética, sua energia muda e essa mudança pode ser observada por meio da detecção dos fótons absorvidos ou emitidos pela matéria. De acordo com a energia da radiação eletromagnética utilizada, diferentes fenômenos ocorrem.

A energia necessária para provocar alterações nas distâncias e ângulos das ligações químicas está na região do infravermelho (algumas unidades até dezenas de kJ mol^{-1}) e essa energia provoca a vibração das ligações químicas das moléculas, sendo as principais o estiramento e a deformação angular das ligações químicas. Devido a isso, é também chamada de espectroscopia vibracional, sendo seu modo mais usual na região do infravermelho médio, com comprimento de onda na ordem de 2.500 nm a 25.000 nm. Por simplicidade, normalmente se utiliza o recíproco do comprimento de onda (λ^{-1}) em cm^{-1} de tal sorte que os espectros são adquiridos na região de 400 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} . Porém, para estudos dos minerais de argila, é conveniente adquirir-se os espectros na região de 250 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} .

Em uma aproximação muito útil, o modo de vibração das ligações químicas pode ser convenientemente modelado como um sistema massas-mola, onde a ligação química é a mola e os átomos ligados são as massas; dessa forma, quanto maior a energia da ligação química, maior será seu número de onda num espectro de infravermelho, enquanto que quanto maior a massa dos átomos ligados, menor será seu número de onda. Porém, a energia (número de onda) em que ocorrerá a vibração também depende da simetria da célula unitária, da simetria local de cada átomo na célula unitária e do grau de cristalinidade do mineral. Dessa forma, fica evidente o potencial dessa técnica em fornecer

informações relevantes sobre os minerais de argilas, não somente quanto à sua identificação (Van Der Marel; Beutelspacher, 1976), mas também em relação às substituições isomórficas, grau de cristalinidade, assim como propriedades superficiais e reações dos minerais com outras substâncias no ambiente (Russel; Fraser, 1994).

5.3 Material e Equipamentos

- Almofariz e pistilo de ágata.
- Dessecador com pentóxido de fósforo ou sílica gel.
- Espátulas.
- Espectrômetro na região do Infravermelho.
- Estufa.
- Pastilhador.
- Prensa hidráulica com capacidade para, no mínimo, 10 Mg cm⁻².
- Suportes transparentes na região do infravermelho, tais como AgCl, CaF₂, Ge, Si, Irtran 2, Irtran 4) ou cartões de polietileno, por exemplo, que absorvam no infravermelho e possuem bandas fora da região de interesse para argilominerais e outros minerais da fração argila.

5.4 Reagentes

- Brometo de potássio (KBr) grau espectroscópico.

5.5 Procedimento

5.5.1 Preparo das amostras

- A fração argila ($< 0,002$ mm) apresenta o tamanho de partículas ideal para a análise por espectroscopia vibracional, assim sendo, essa fração, obtida para os estudos de difratometria, é adequada para a análise espectroscópica. Da mesma forma, a remoção da matéria orgânica por oxidação com H_2O_2 ou NaBrO é recomendável quando essa se encontra em quantidades apreciáveis.
- Alternativamente, em algumas situações é interessante a aquisição dos espectros em amostras orientadas, o que pode ser efetuado de forma similar às amostras orientadas para a análise por difração de raios-X, ou por sedimentação lenta a partir de suspensões aquosas a 0,5% a 1% p/v (Rouxhet et al., 1977), porém utilizando-se os suportes adequados para infravermelho (AgCl, CaF_2 , Ge, Si, Irtran 2, Irtran 4, cartões de polietileno).

5.5.2 Modo de reflectância difusa

- Ajustar os parâmetros de aquisição, por exemplo: número de *scans* igual a 64; resolução igual a 4 cm^{-1} ; faixa espectral de 250 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} .
- Obter o espectro de fundo (background) de acordo com as especificações do equipamento em uso.
- Acondicionar a amostra a ser analisada no porta-amostra sem compactá-la, sendo que a amostra deverá estar na forma de pó fino e homogêneo.
- Adquirir o espectro.
- Diluir a amostra em KBr (aproximadamente 1 mg de amostra para 100 mg de KBr) misturando ambos no almofariz de ágata durante um a cinco minutos.
- Acondicionar a mistura a ser analisada ao porta-amostra sem compactá-la.
- Adquirir o espectro.

5.5.3 Modo de transmitância

- Ajustar os parâmetros de aquisição, por exemplo: número de *scans* igual a 16; resolução igual a 4 cm^{-1} ; faixa espectral de 250 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} .
- Diluir a amostra em KBr (aproximadamente 1 mg de amostra para 100 mg de KBr) misturando ambos no almofariz de ágata durante 1 a 5 minutos.
- Preparar a pastilha de KBr com amostra, assim como um "branco" (somente KBr) no pastilhador, pressionando a mistura a 10 Mg cm^{-2} e mantendo essa pressão por, no mínimo, 5 minutos.
- Obter o espectro de fundo (background) da pastilha "branco" de acordo com as especificações do equipamento em uso.
- Adquirir o espectro da mistura KBr por amostra.

5.6 Observações

Tanto as amostras como o KBr empregado devem estar bem secos, e, assim, devem ir à estufa a 150 °C até peso constante e, a seguir, serem mantidos em dessecadores. Uma boa prática é levar as pastilhas de KBr já preparadas para estufa a 150 °C overnight antes da aquisição dos espectros, deixando-as esfriar em dessecadores com sílica gel ou pentóxido de fósforo.

No caso de amostras com tamanho de partícula maior do que 2 μm (0,002 mm), é necessário que elas sejam moídas antes da análise. Isso deve ser efetuado com cautela para evitar danos à estrutura do mineral, o que é conseguido moendo-se a amostra úmida com um líquido orgânico, inerte e volátil, tal como álcool isopropílico. Após moer a amostra, secar em estufa a 150 °C, o que garante também a eliminação de qualquer resíduo do álcool isopropílico.

5.7 Referências

NOVOTNY, E. H. **Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo**. 2002. 215 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

RENDON, J. L.; SERNA, C. J. IR spectra of powder hematite: effects of particle size and shape. **Clay Minerals**, v. 16, n. 4, p. 375-382, 1981.

ROUXHET, P. G.; SAMUDACHEATA, N.; JACOBS, H.; ANTON, O. Attribution of the OH stretching bands of kaolinite. **Clay Minerals**, v. 12, n. 2, p. 171-179, 1977.

RUSSELL, J. D.; FRASER, A. R. Infrared methods. In: WILSON, M. J. (Ed.). **Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods**. London: Chapman e Hall, 1994. p. 11-67.

VAN DER MAREL, H. W.; BEUTELSPACHER, H. **Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures**. Amsterdam: Elsevier, 1976. 396 p.

— Capítulo 6 —

TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS NA ANÁLISE MINERALÓGICA DO SOLO

Eder de Souza Martins

Murilo Gomes Torres

6.1 Introdução

As técnicas termoanalíticas constituem uma das ferramentas para a caracterização de fases mineralógicas existentes no solo (Fabris et al., 2009; Karathanasis; Harris, 1994). Nas últimas décadas, estas técnicas têm sido cada vez mais empregadas pela facilidade, rapidez e confiabilidade dos resultados (Plante et al., 2009).

A essência dessas técnicas é a observação da variação das propriedades físicas (massa, temperatura e calor de reação, volume) dos minerais presentes no solo em resposta à variação da temperatura sob condição de atmosfera controlada (Brown; Gallagher, 2008). Em 1887, Le Chatelier escreveu o primeiro trabalho sobre técnicas termoanalíticas aplicadas a estudos de argilominerais e mostrou que a desidratação desses minerais ocorre em determinadas faixas de temperatura.

As principais técnicas termoanalíticas aplicadas no estudo mineralógico são: Análise Termodiferencial (ATD), Análise Termogravimétrica (ATG) e Varredura Calorimétrica Diferencial (VCD) (Plante et al., 2009). Inúmeros trabalhos foram publicados nas décadas de 1930 e 1940 com a utilização da ATD

na tentativa da quantificação de argilominerais (Grim; Rowland, 1944; Karathanasis; Harris, 1994; Smykatz-Kloss, 1974).

Com o passar do tempo, melhorias nas técnicas de análises termais foram ocorrendo, como a introdução de câmaras de baixa e alta pressão nas ATD e VCD e no aumento do desempenho das termobalanças na ATG. Na década de 1980, um grande salto foi dado na área de analisadores termais com a informatização no controle dos experimentos e aquisição de dados (Brown; Gallagher, 2008).

Nessas análises, as reações de desidroxilação são endotérmicas, enquanto que a maioria das reações de mudanças de fase isoquímicas (sem variação de massa) é exotérmica e representam (re)cristalização. Oxidação de material carbonoso (matéria orgânica, grafita) pode ser fortemente exotérmica em atmosfera oxidante, quando também pode ocorrer mudança do estado de oxidação com incorporação de oxigênio. O caso clássico é a oxidação do ferro bivalente de magnetita, que passa a Fe_2O_3 . Exemplos mais comuns de reações endotérmicas são a da desidroxilação da gibbsita e da caulinita. As reações exotérmicas típicas podem ser exemplificadas pela transformação da metacaulinita (formada pela perda de OH da caulinita à temperatura de $\sim 530^\circ\text{C}$) em mullita a 940°C .

6.2 Princípio

6.2.1 Análise termodiferencial (ATD)

Esta técnica consiste em medir a diferença de temperatura relativa (ΔT) entre um material termalmente inerte (geralmente alumina) e a amostra de interesse, durante o aquecimento. A curva de ATD registra essas diferenças na forma de picos, mostrando reações endotérmicas (picos com ΔT negativa) e exotérmicas (picos com ΔT positiva), conforme Figura 1. Uma reação que requer calor para se realizar denota uma reação endotérmica, formando uma curva com inflexão para baixo. Ao contrário, se liberar calor para se realizar, a reação será

exotérmica e forma uma curva com inflexão para cima. As inflexões de um pico representam as temperaturas inicial e final do processo de reação térmica para uma determinada fase mineral.

A amostra de solo e o padrão são colocados no mesmo forno do analisador termodiferencial, onde são medidas a temperatura do forno e a ΔT entre a amostra e o padrão.

6.2.2 Análise termogravimétrica (ATG)

Baseia-se no acompanhamento da variação da massa da amostra em função da programação de temperatura, ou seja, a termobalança acoplada ao forno permite a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura na medida em que ela é aquecida ou resfriada (Figura 2). O registro da variação de massa em função da variação de temperatura produz curvas na forma de rampas, onde cada rampa representa a perda ou, raramente, ganho de massa de uma determinada reação.

6.2.3 Varredura calorimétrica diferencial (VCD)

A energia adicionada a uma amostra desconhecida e a um material de referência é medida em função da temperatura, enquanto as amostras são sujeitas a um programa de controle de temperatura. Há controle do fluxo de calor no forno durante o procedimento.

Na VCD clássica, a amostra e o padrão estão em fornos separados e cada um possui uma resistência de aquecimento e um sensor de temperatura. A VCD fornece informações de parâmetros termodinâmicos, como fluxo de calor, calor de reação e valores de entalpia (ΔH) para uma reação de desidroxilação ou transição isoquímica de fase.

6.3 Material e Equipamentos

6.3.1 ATG

- Acetona ou álcool.
- Almofariz (ou gral) de ágata.
- Analisador termogravimétrico dotado de um forno que suporta temperaturas de até 1500 °C e com uma termobalança acoplada contendo prato que apresenta um porta-amostra composto por um cadinho de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ e com sistema de resfriamento realizado por meio do fluxo de ar externo.
- Peneira de malha de 0,053 mm.

6.3.2 ATG e VCD simultâneos

- Acetona ou álcool.
- Almofariz (ou gral) de ágata.
- Analisador controlado por computador dotado de um forno que suporta temperaturas de até 1500 °C e possui uma termobalança acoplada com prato da balança que apresenta dois porta-amostras. O primeiro porta-amostra é para o acondicionamento da amostra de interesse e o segundo como padrão para a linha de base da VCD. Os pratos são constituídos de $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ e servem de padrão de calibração. Obs.: existe também um sistema de resfriamento com circulação de água para não haver superaquecimento em torno do forno, ou seja, para não haver um aumento de temperatura acima do estabelecido no experimento.
- Peneira de malha de 0,053 mm.

6.4 Procedimento

6.4.1 Preparação da amostra

A amostra deve ser moída com tamanho equivalente ou menor que a fração silte ($< 0,053$ mm), evitando-se excesso de fricção com aquecimento. A moagem deve ser feita em almofariz (ou gral) de ágata ou em moinhos, sempre com adição de acetona ou álcool. Para o caso de uso de moinhos, efetuar moagem branda. Amostras na dimensão da fração argila não necessitam de moagem.

6.4.2 Análise no forno

- Antes de ligar o módulo do forno, é necessário abrir os registros da água e do nitrogênio, pois o forno não pode ser ligado sem refrigeração.
- Colocar o cadinho vazio na balança para tarar. Após, colocar o porta-amostra com a amostra e esperar a estabilização da balança para se iniciar o processo de análise térmica. Isso pode ser efetuado na balança do equipamento, ou numa balança externa, com registro da massa inicial, para inserção no programa (software).
- Durante todo o processo de aquecimento da amostra, é injetado um gás inerte dentro do forno, geralmente nitrogênio, evitando assim reações de oxidação dentro do forno.
- Ao terminar uma análise, deve-se esperar o arrefecimento até $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ para abrir o forno.
- Durante a análise, não se deve encostar na bancada onde o módulo forno estiver apoiado, pois a balança pode sofrer vibrações mecânicas, modificando a curva de ATG e inutilizando os resultados. Assim, deve-se observar para cada equipamento a recomendação dos procedimentos específicos.

6.5 Interpretação das análises

O termograma mostra ΔT no eixo das ordenadas e a temperatura da amostra de referência no eixo das abscissas, em °C. Se uma reação requer calor para se realizar, esta será uma reação endotérmica, formando uma curva com inflexão para baixo. Ao contrário, se liberar calor para se realizar, a reação será exotérmica e forma uma curva com inflexão para cima (Figura 1). As inflexões de um pico representam as temperaturas inicial e final do processo de reação térmica, para uma determinada fase mineral.

A ATD compara a temperatura da amostra enquanto ambos (amostra e padrão) estão sendo aquecidos com a mesma taxa de calor. Quando nenhuma diferença de temperatura entre amostra e padrão é detectada, a ΔT é nula e as curvas são paralelas ao eixo das abscissas, indicando que não está ocorrendo reação térmica.

O termograma produzido pela ATG geralmente é representado pelos valores de massa no eixo das ordenadas (em % ou em valores absolutos) e da variação da temperatura do forno no eixo das abscissas. As curvas produzidas apresentam-se na forma de rampas. Cada rampa representa a perda, ou raramente ganho, de massa de uma determinada reação que caracteriza intervalos de perdas de massa. A avaliação do início e final das reações é melhor realizada por meio da primeira derivada da curva de massa (Figura 2).

A VCD e a ATD são semelhantes. Esta similaridade vem do fato que ambas medem os mesmos tipos de reações, utilizam a mesma terminologia (reação endotérmica e reação exotérmica), e comparam as propriedades termais da amostra com o padrão. Porém, a geometria dos equipamentos e as propriedades físicas medidas são distintas.

A VCD fornece informações de parâmetros termodinâmicos, como fluxo de calor, calor de reação e valores de entalpia (ΔH) para uma reação de desidroxilação ou transição isoquímica de fase.

O analisador termogravimétrico com dois pratos permite a

aquisição de dados de ATG e VCD simultaneamente. O comportamento da VCD deve ser similar à primeira derivada da ATG. Por outro lado, as reações isoquímicas só podem ser verificadas por meio da VCD. Dessa forma, essas técnicas termais conjugadas apresentam vantagens pela complementaridade dos dados obtidos.

Os termogramas são resultados de variações de massa e de variações de calor. O eixo das ordenadas do lado esquerdo do gráfico corresponde à massa em porcentagem peso, o eixo do lado direito corresponde ao fluxo de energia térmica medido em milicalorias por segundo e no eixo das abscissas tem-se o valor da temperatura, em graus centígrados.

6.6 Padrão dos minerais

6.6.1 Óxidos

O grupo dos espinélios, do qual a magnetita é um importante constituinte, apresenta duas fortes reações exotérmicas, em 380 °C e 580 °C (Tabela 1). Uma fraca reação endotérmica pode ser observada a 680 °C.

A reação endotérmica da hematita possui uma ampla deflexão entre 400 °C e 700 °C, com pequeno pico endotérmico em 675 °C. A maioria dos autores afirma que na hematita é observado somente um pequeno pico endotérmico em 675-680 °C.

Tabela 1. Dados de intervalos de reações térmicas para alguns óxidos, em °C.

Mineral	Fórmula	Reações endotérmicas (ΔT)	Reações exotérmicas (ΔT)
Hematita	α -Fe ₂ O ₃	675 (0,1-0,3)	
Maghemita	γ -Fe ₂ O ₃	640 (0,2)	
Magnetita	FeO.Fe ₂ O ₃	450-590 (0,1-0,3)	300-450; 480-700 muito forte
Pirolusita	β -MnO ₂	690	
Hausmanita	MnMn ₂ O ₄	750(0,2)	

6.6.2 Hidróxidos

Os hidróxidos de alumínio podem ser bem diferenciados por análises térmicas (Tabela 2).

Tabela 2. Dados térmicos de alguns hidróxidos, em °C.

Mineral	Fórmula	Reações endotérmicas (ΔT)	Reações exotérmicas (ΔT)
Goethita	α -FeOOH	372 (5,4)	
Al-goethita	α -(Fe,Al)OOH	411 (3,4)	
Lepidocrocita	γ -FeOOH	345 (4,6)	470 (4,6)
Gibbsita	γ -Al(OH) ₃	250, 270 a 300	
Boehmita	γ -AlOOH	545 (6,3)	
Diásporo	α -AlOOH	572 (6,2)	
Bayerita	α -Al(OH) ₃	325 (11)	
Manganita	γ -MnOOH	370 (4,4)	

6.6.3 Filossilicatos comuns em solos

A semiquantificação destes argilominerais (minerais do grupo da caulinita, minerais de estrutura do tipo 2:1 e interestratificados) não é possível apenas por técnicas termoanalíticas, pois minerais como a illita e glauconita possuem posições de reações endotérmicas semelhantes, além da desordem estrutural dessas fases minerais e variação da composição. O conhecimento prévio da mineralogia da amostra é de muita importância para posterior quantificação por VCD e/ou ATG.

6.6.4 Minerais do grupo da caulinita

As reações endotérmicas para este grupo de minerais por varredura calorimétrica diferencial mostram forte deflexão endotérmica entre 530 °C e 700 °C, devido à desidratação e à decomposição da estrutura, e uma deflexão exotérmica entre 940 °C e 1.000 °C, refletindo a cristalização da mullita.

O mineral halloysita, $\text{Al}_2[(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, é caracterizado por uma reação endotérmica adicional entre 110 °C e 130 °C. Este pico é causado pela evaporação da água que ocupa o espaço interplanar.

A temperatura de desidratação dos minerais do grupo da caulinita depende fortemente do grau de ordem da estrutura (Tabela 3). As caulinitas que ocorrem nos solos geralmente sofrem essa desidratação em temperatura menor que 550 °C.

Tabela 3. Dados térmicos de minerais do grupo de caulinitas oriundas de algumas regiões, em °C.

Mineral	Localidade da amostra	Reações endotérmicas (ΔT)	Reações exotérmicas (ΔT)
Caulinita	Novo México	580 (3,2)	983 (2,1)
Caulinita	Arkansas	578 (6,1)	983 (2,0)
Caulinita	Carolina do Sul	575 (4,1)	970 (1,5)
Caulinita	Georgia	569 (4,0)	994 (1,2)
Halloysita	Argélia	555 (6,2)	990 (0,8)
Halloysita	Lawrence	543 (3,7)	975 (1,0)
Dickita	México	708 (4,6)	999 (2,5)

6.6.5 Esmectitas e vermiculitas

A maioria das vermiculitas é tri-octaédrica, o que significa que as posições centrais da camada octaedral são ocupadas por íons divalentes, principalmente Mg^{2+} . A desidratação e a temperatura de decomposição das vermiculitas decrescem com o aumento de Fe^{3+} no mineral.

Os minerais do grupo das esmectitas são dioctaédricos e trioctaédricos. Nas esmectitas dioctaédricas, as posições centrais da camada octaedral são ocupadas principalmente por íons trivalentes como Fe^{3+} e Al^{3+} . O mineral nontronita (rico em Fe^{3+}) mostra baixa temperatura de desidratação e de decomposição, comparado com as Al-esmectitas.

As esmectitas trioctaédricas (hectorita, saponita e sauconita) são decompostas em elevadas temperaturas. Os picos exotérmicos ocorrem a temperaturas maiores que 840 °C. Estes picos refletem a recristalização de novas estruturas (mullita e óxidos), e é um bom critério para a diferenciação entre vermiculitas e esmectitas (Tabela 4). Estas últimas apresentam picos exotérmicos acima de 920 °C.

Tabela 4. Dados térmicos de argilominerais 2:1, em °C.

Mineral	Reações endotérmicas (ΔT)		Reações exotérmicas (ΔT)
	Desidratação (H ₂ O)	Desidratação (OH) e decomposição	
Montmorillonita	135(3,0); 197(1,4)	632(0,35); 653(0,35); 855(1,7)	986(0,3)
Montmorillonita	132(2,7); 190(1,3)	674(1,2); 880(0,6)	1000(0,3)
Montmorillonita	118(2,1)	702(1,5)	936(0,4)
Nontronita	110(2,15); 160(1,6)	470(1,5); 860(0,15)	950(0,25)
Nontronita	126(3,0); 188(1,5)	493(1,5)	
Hectorita	155(2,0)	634(0,1); 769(1,5)	1010(0,4)
Saponita	127(1,3); 204(1,6)	842(2,2)	985(0,2)
Vermiculita	95(0,3); 133(1,5); 240(0,3)	580(1,1); 818(0,15)	845(0,25)
Vermiculita	100(0,3); 151(1,1); 228(0,8); 263(0,5)	610(3,8)	865(0,6)
Vermiculita	115(0,3); 155(1,0); 271(0,4)	636(0,2); 658(0,2); 851(0,3)	878(0,15)

6.7 Referências

BROWN, M. E.; GALLAGHER, P. K. (Ed.). **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. Amsterdam: Elsevier, 2008. v. 5.

ENGLER, P.; IYENGAR, S. S. Analysis of mineral samples using combined instrument (XRD, TGA, ICP) procedures for phase quantification. **American Mineralogist**, v. 72, n. 7/8, p. 832-838, Jul. 1987.

FABRIS, J. D.; VIANA, J. H. M.; SCHAEFER, C. E. G. R.; WYPYCH, F.; STUCKI, J. W. Métodos físicos de análises em mineralogia do solo. In: MELO, V. de F.; ALLEONI, L. R. F. (Ed.). **Química e mineralogia do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2009. v. 1, p. 609-661.

GRIM, R. E.; ROWLAND, R. A. Differential thermal analysis of clays and shales, a control and prospecting method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 27, n. 3, p. 65-76, Mar. 1944.

KARATHANASIS, A. D.; HARRIS, W. G. Quantitative thermal analysis of soil materials. In: AMONETTE, J. E.; ZELAZNY, L. W. (Ed.). **Quantitative methods in soil mineralogy**. Madison: Soil Science Society of America, 1994. p. 360-411.

LE CHATELIER, H. De l'action de la chaleur sur les argiles. **Bulletin de la Société Francaise de Mineralogie et de Cristallographie**, v. 10, p. 204-207, 1887.

PLANTE, A. F.; FERNÁNDEZ, J. M.; LEIFELD, J. Application of thermal analysis techniques in soil science. **Geoderma**, v. 153, n. 1/2, p. 1-10, Oct. 2009.

SMYKATZ-KLOSS, W. **Differential thermal analysis**: application and results in mineralogy. Berlin: Springer-Verlag, 1974. 185 p.

6.8 Literatura recomendada

HAINES, P. J.; READING, M.; WILBURN, F. W. Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry. In: BROWN, M. E. (Ed.). **Handbook of thermal analysis and calorimetry**. Amsterdam: Elsevier Science, 1998. v. 1, p. 279-361.

KELLY, W. C. Application of DTA to identification of the natural hydrous ferric oxides. **American Mineralogist**, v. 41, p. 353-355, 1956.

MACKENZIE, R. C. **Differential thermal analysis**. London: Academic Press, 1970. v. 1.

MACKENZIE, R. C. Investigations on cold-precipitated ferric oxide and its origin in clays. In: FREDERICKSON, A. F.; ROBIE, E. H. (Ed.). **Problems of clay and laterites genesis**. New York: American Institute of Mining Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1952. p. 65-75.

MARTINS, E. de S. **Método integrado de caracterização mineralógica de solos profundamente intemperizados**. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados, 2000. 5 p. (Embrapa Cerrados. Comunicado técnico, 37).

ORCEL, J.; CAILLÈRE, S. L'analyse thermique différentielle des argiles à montmorillonite (bentonite). **Comptes Rendus**, p. 774-777, 1933.

PETERS, T. Differentialthermoanalyse von Vesuvian. **Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen**, v. 41, p. 325-334, 1961.

THIEL, R. Zum system α -FeOOH - α -AlOOH. **Zeitschrift Für Anorganische und Allgemeine Chemie**, v. 326, n. 1/2, p. 70-78, Dec. 1963.

6.9 Anexos

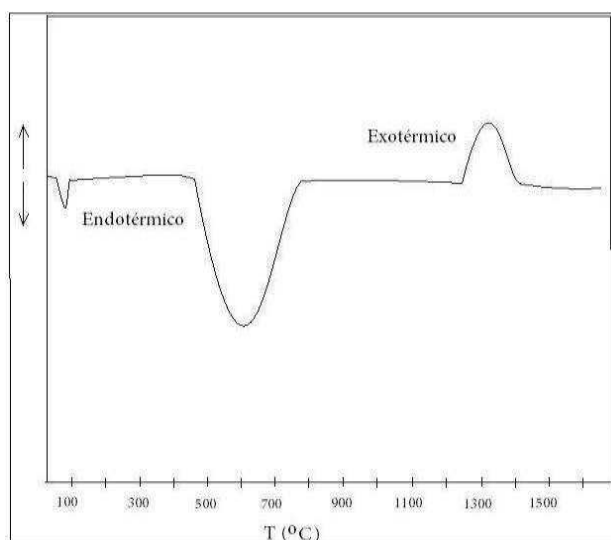


Figura 1. Exemplo de reações endotérmicas e exotérmicas em termograma termodiferencial.

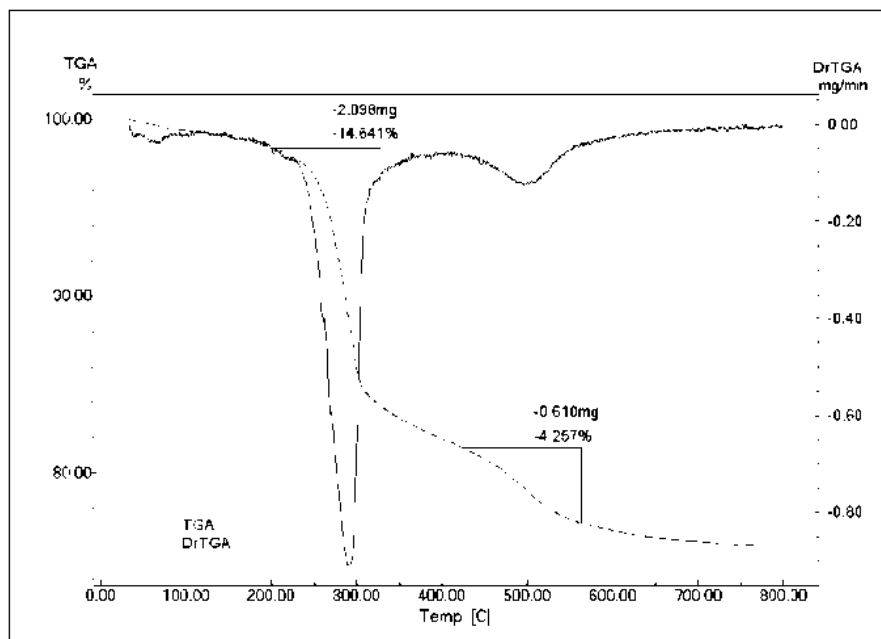


Figura 2. Exemplo de reações de perda de massa em termograma termogravimétrico. No primeiro eixo das ordenadas, podem ser observadas as variações de massa em porcentagem do total (TGA %), e o segundo é referente à primeira derivada da curva de variação de massa [DrTGA (mg min⁻¹)]. As reações de perda de massa são evidenciadas por derivadas com valores negativos.

— Capítulo 7 —

AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DE MINERAIS CRISTALINOS DE SOLOS PELO MÉTODO DE RIETVELD

Marcelo Metri Corrêa

José Coelho de Araújo Filho

Maurício Paulo Ferreira Fontes

7.1 Introdução

O método de Rietveld foi especialmente desenvolvido para refinamento estrutural de minerais por meio de dados de difração de nêutrons (Rietveld, 1969). A possibilidade de seu uso com dados de DRX é descrita desde 1969, o que resultou num crescimento de sua aplicação (Young et al., 1977), tornando-o um dos métodos mais utilizados no estudo de estruturas cristalinas naturais e sintéticas. Hill e Howard (1987) demonstraram seu potencial na determinação da quantidade relativa de diferentes fases (denominação dada para minerais) em uma amostra polifásica.

A aplicação na ciência do solo é relativamente escassa e foi iniciada por Jackman et al. (1997) em argilominerais. Posteriormente, Weidler et al. (1998) demonstraram que a composição mineralógica e química de solos pode ser determinada quantitativamente por meio do método de Rietveld.

Faz-se necessário destacar que na aplicação do método de

Rietveld são utilizados softwares que têm como principal finalidade o refinamento de parâmetros estruturais dos minerais que compõem a amostra. Para isso, torna-se fundamental o conhecimento de cristalografia estrutural e da DRX a partir de amostras não orientadas na forma de pó.

7.2 Princípio

O método de Rietveld é um procedimento estatístico que procura minimizar a soma dos quadrados das diferenças entre as intensidades observada e calculada a cada intervalo 2θ em um espectro de difração de raios-X digitalizado. A estratégia de refinamento adotada deverá garantir que o espectro calculado se ajuste o melhor possível em relação ao espectro observado, o que dependerá de fatores como preparo da amostra, configuração do aparelho, escolha de programa (software), do modelo inicial e da estratégia de refinamento.

7.3 Material e Equipamentos

- Almofariz de ágata.
- Espátula de laboratório.
- Difratômetro de Raio-X.
- Peneira de 0,053 mm de malha.
- Papel rugoso tipo ofício de papelaria.
- Softwares específicos para refinamento estrutural de fases cristalinas.

7.4 Procedimento

7.4.1 Preparo da amostra

- Inicialmente, fazer a separação da fração de interesse (areia, silte ou argila) conforme descrito no Capítulo 1 (“Separação das Frações Granulométricas do Solo para Análises Mineralógicas”). Em parte da fração argila, fazer a remoção dos óxidos de Fe (item 3.5.4.2) ou a concentração dos óxidos de Fe (item 4.2.4).
- Para as análises quantitativas na fração argila, os espectros de DRX devem ser obtidos em amostras não orientadas, na forma de pó. De acordo com Bish e Reynolds Junior (1989), o adequado preparo da amostra deverá ter as seguintes características: tamanho de partícula inferior a 10 μm ; ocupar uma área idêntica à área exigida pelo feixe de raios-X do instrumento; e espessura constante e suficiente para que seja considerada “infinitamente espessa”. Além disso, deverá também garantir que não haja o mínimo de orientação preferencial para qualquer plano atômico de qualquer fase mineral da mistura. Nessa etapa, uma atenção especial deverá ser dispensada na montagem da amostra de solos que contenham minerais com forma planar (Ex. filossilicatos). Para tal, utilizar papel rugoso ou outros procedimentos que não promovam a orientação das partículas.
- A amostra deve ser macerada cuidadosamente em almofariz de ágata até que não haja mudança de coloração, passada em peneira de 0,053 mm e distribuída na cavidade do porta-amostra de forma homogênea e levemente prensada com uma espátula reta para garantir a aderência da amostra no porta-amostra. Nessa última etapa, deverá ser colocado um papel rugoso entre a amostra e a espátula, o qual minimizará a orientação das partículas na superfície da amostra.
- Maiores detalhes do procedimento de confecção da amostra poderão ser obtidos em Amonette e Zelazny (1994).

7.4.2 Configuração do aparelho

- Os espectros de DRX deverão ser acurados e de boa qualidade. O difratômetro deverá escanear a amostra em varredura passo a passo para a obtenção de dados em intervalos constantes do goniômetro. Deve ser adicionado à amostra um padrão interno, na forma de um mineral de alta cristalinidade, como halita.
- O tempo e o incremento de aquisição da intensidade, para cada passo do goniômetro, também são fatores que interferem na acurácia do resultado. Recomenda-se tempo de varredura superior a 3 segundos para passo igual ou inferior a $0,02^\circ 2\theta$.

7.4.3 Escolha do software

Alguns softwares de domínio público que utilizam o método de Rietveld para refinamento estrutural de fases cristalinas e seus respectivos endereços eletrônicos estão listados em seguida.

- PowderCell for Windows – disponível em:
ftp://ftp.bam.de/Powder_Cell/
- *LHPM Rietica* – disponível em:
<http://www.rietica.org/index.html>
- GSAS – disponível em:
<http://www.ncnr.nist.gov/programs/crystallography/software/gsas.html>

Entre os softwares listados, recomenda-se o uso do LHPM Rietica em função da sua praticidade. Entretanto, é importante realizar testes comparativos entre softwares para decidir o que melhor se adapta à realidade financeira e do trabalho de cada laboratório.

7.4.4 Inclusão das fases mineralógicas (modelo inicial)

- Fazer um escaneamento prévio para obtenção do espectro de DRX para identificação dos diferentes minerais que compõem

a amostra (fração do solo que está sendo estudada). Obs.: a modelagem inicia com uma identificação dos componentes da amostra, por exemplo, se há hematita, gibbsita, caulinita.

- Observar outras características, como a existência de deslocamentos de picos, para verificar se os modelos iniciais incorporados ao software (grupo especial, parâmetros da cela unitária, posicionamento dos átomos, fator ocupação dos átomos, etc.) estão próximos da estrutura cristalina real do mineral presente na amostra (Figura 1). Obs.: esses deslocamentos são comuns nos óxidos de ferro de solos de ambientes tropicais, onde o alumínio pode substituir o ferro na estrutura octaédrica em até 13% e 33% para hematitas e goethitas, respectivamente.
- As inclusões das fases minerais deve ser realizada nos campos apropriados do software e com especial atenção no posicionamento atômico.
- Os modelos iniciais podem ser obtidos nos seguintes sites:
 - ***Crystallography Open Database***. Disponível em:
<http://www.crystallography.net/>
 - ***Mincryst***. Disponível em:
<http://database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>
 - ***American Mineralogist***. Disponível em:
http://www.minsocam.org/MSA/Crystal_Database.html
 - ***WebMineral***. Disponível em:
<http://www.webmineral.com/>

7.4.5 Estratégia para o refinamento

- O software escolhido utilizará cálculos numéricos iterativos para encontrar os valores com o menor resíduo (R_y) (Equação 1) das diferenças entre as intensidades dos reflexos dos minerais da amostra e dos modelos.

$$R_y = \sum w_i [y_i(o) - y_i(c)]^2 \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

R_y – menor resíduo das diferenças entre as intensidades dos reflexos dos minerais.

w_i – peso determinado de cada intensidade.

$y_i(o)$ – intensidades observada.

$y_i(c)$ – intensidade calculada que corresponde à soma das contribuições da linha de base e de todos os reflexos de Bragg vizinhos.

- Iniciar o refinamento pelo software por meio do ajuste dos parâmetros de maior interferência no ajuste do espectro calculado, tais como linha de base (ou radiação de fundo), zero (instrumental) e fator de escala das diferentes fases minerais. Posteriormente, refinar os parâmetros de forma, largura e assimetria dos reflexos de Bragg, parâmetros da cela unitária (distâncias e ângulos) e, finalmente, as posições atômicas. O refinamento das posições atômicas deve iniciar pelos cátions de maior massa atômica (McCusker et al., 1999).
- Seguir a seguinte ordem para o refinamento: zero; fator de escala das fases minerais; linha de base; parâmetros que definem a forma; largura e assimetria dos reflexos de Bragg; parâmetros cristalográficos da cela unitária; e o posicionamento atômico.

7.4.5.1 Zero instrumental

- Utilizar um padrão interno de alta cristalinidade descrito no item 7.4.2 para refinar o zero instrumental (Figura 2A). Dessa forma, serão minimizados possíveis erros decorrentes da utilização de picos de referência que naturalmente são

deslocados devido à natureza da amostra (caso substituição isomórfica de ferro por alumínio em goethitas e hematitas).

- Caso não haja uma sobreposição dos espectros calculado e observado, realizar o ajuste (Figura 2B) até verificar uma sobreposição satisfatória dos espectros. Para facilitar esse ajuste, sugere-se que o fator de escala também esteja no modo de ajuste iterativo. Essa correção refere-se ao deslocamento devido à má calibração do aparelho de DRX, sendo descrito como erro instrumental.

7.4.5.2 *Radiação de fundo (linha de base ou ruído)*

- Modelar a linha de base preferencialmente por meio de equações polinomiais de alta ordem (Figura 3A). O parâmetro inicial que define o intercepto no eixo “y” (intensidade; B0) deverá ser obtido inicialmente de forma visual no espectro. Em seguida, solicitar ao programa o ajuste matemático iterativo.
- Em algumas situações, para facilitar o ajuste da linha basal, faz-se necessário eliminar da simulação parte do espectro (Figuras 3A e 3B). Assim, no exemplo da Figura 3, procedeu-se a eliminação da faixa do espectro de DRX entre 5 °2 θ e 9 °2 θ devido à sua assimetria em relação à linha de base. Em seguida, solicitou-se o ajuste do parâmetro B1 da equação polinomial.

7.4.5.3 *Forma dos reflexos de Bragg*

- Modelar as formas dos reflexos de Bragg do espectro de DRX utilizando as funções Pseudo-Voigt e Pearson VII. Ambos os modelos podem ser utilizados no refinamento de Rietveld, entretanto o primeiro apresenta a vantagem de menor complexidade de cálculos (Young; Wiles, 1982). Tais funções são uma combinação linear das equações de Lorentzian e Gaussian ponderadas pelo parâmetro γ (Equação 2), que varia

de 0 a 1 (Pseudo-Voigt) ou de 1 a ∞ (Pearson VII) (Hunter; Howard, 2000).

$$\gamma = \gamma_1 + \gamma_2 2\theta + \gamma_3 (2\theta)^2$$

(Equação 2)

Em que:

γ_1 , γ_2 e γ_3 – parâmetros refináveis a partir do software (γ_3 não é utilizado em Pearson VII).

θ – ângulo de Bragg obtido no espectro de DRX.

- Obter a largura a meia altura (H_{hkl}) (Equação 3), que é outra variável comum, para ambos os modelos (Caglioti et al., 1958).

$$H_{hkl} = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}$$

(Equação 3)

Em que:

U, V e W – parâmetros refináveis a partir do software, de acordo com Hunter e Howard (2000).

θ – ângulo de Bragg obtido no espectro de DRX.

- Iniciar o refinamento pelo parâmetro da equação de Caglioti que independe do ângulo (W) e em seguida os demais (U e V).
- Posteriormente, refinar o parâmetro γ , que define a tendência Gaussiana ou Lorentziana dos reflexos de todo o espectro de DRX (Figura 4).
- Em situações quando o fator γ (Equação 2) assumir valores superiores a 1 (um) após o refinamento, reiniciar o refinamento acrescentando mais uma fase do mesmo mineral, uma vez que a amostra pode conter uma distribuição bimodal do tamanho do cristalito da fase mineral em questão (Young; Sakthivel, 1988).

- Para modelagem de reflexos de Bragg assimétricos, ajustar o parâmetro “Asy1” (Figura 4). Essa assimetria é muito comum em reflexos referentes ao plano (001) da caulinita.
- Recomenda-se não modelar grande número de parâmetros nessa etapa do refinamento. Ajustar apenas aqueles relacionados com a forma dos reflexos de Bragg, descritos nas equações 2 e 3.

7.4.5.4 *Orientação preferencial*

- Realizar o ajuste da função de orientação preferencial apenas para os minerais que apresentem hábito planar (Ex. caulinita) e, ou que possuam clivagem. Os valores ideais são sempre aqueles próximos a 1 (um). Para os óxidos, o valor deve ser mantido em 1 (um) (Figura 4).

7.4.5.5 *Parâmetros da cela unitária e posicionamento dos átomos*

- Inicialmente, realizar o refinamento por meio dos parâmetros cristalográficos relacionados com as distâncias da cela unitária e, posteriormente, os ângulos (Figura 5).
- Evitar o ajuste desses parâmetros de minerais pouco expressivos na amostra.
- Iniciar o ajuste das posições atômicas pelos cátions de maior massa atômica (McCusker et al., 1999). Evitar ajustar o oxigênio e nunca ajustar as posições do hidrogênio em espectros de DRX.
- Ao finalizar o refinamento dos parâmetros da cela unitária, é sempre conveniente realizar um novo ajuste dos parâmetros já refinados. Portanto, fazer uma revisão total do refinamento, tendo o cuidado de verificar em todos os passos dessa etapa se os novos parâmetros obtidos resultam em menores índices R (item 7.5) e se apresentam significado cristalográfico.

7.5 Avaliação do refinamento

- Avaliar a qualidade final do refinamento (que também pode ser utilizada como indicador para cada iteração) e se o refinamento está sendo conduzido de modo satisfatório por meio da visualização da linha de diferença da difração calculada e a observada (Figura 6); verificar o significado cristalográfico do modelo estrutural obtido; e visualizar os índices R (R_{wp} e R_{exp}). De acordo com McCusker et al. (1999), os índices R são indicadores úteis para avaliação do refinamento e são recalculados pelo software a cada iteração.
- O R_{wp} deverá sempre ser reduzido durante o refinamento e, ao final, não deverá apresentar grandes variações no seu valor após cada iteração, indicando assim que o refinamento foi finalizado. Obs.: o aumento no valor R_{wp} após uma iteração sugere que algum(s) parâmetro(s) que está(ão) sendo refinado(s) está(ão) divergindo do valor verdadeiro. Ocorrendo isso, o refinamento deve ser interrompido para uma análise mais minuciosa dos parâmetros refinados.
- Utilizar o R_{exp} que reflete a qualidade dos dados (McCusker et al. 1999).
- Utilizar o índice de qualidade de ajuste χ^2 , que é a relação entre o R_{wp} e R_{exp} , conforme sugerido ou utilizado por vários autores (Hunter; Howard, 2000; Jones et al., 2000; McCusker et al., 1999). Nesse caso, se os dados são coletados com qualidade (alta contagem) o R_{exp} apresenta-se muito pequeno e χ^2 é maior que 1 para toda a estrutura refinada. Contrariamente, caso o espectro seja obtido rapidamente (baixa contagem), tem-se baixos valores de χ^2 (McCusker et al., 1999).

7.6 Avaliação quantitativa

Após ajustar os parâmetros para obtenção do espectro calculado o mais semelhante possível ao espectro observado, o software procede automaticamente a análise quantitativa das fases

minerais cristalinas em amostras multifásicas pela equação 4 (Hunter; Howard, 2000).

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_{i=1}^n S_i(SMV)_i} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

W – peso relativo de uma dada fase “p” em uma mistura de “n” fases.

S – fator de escala de Rietveld.

Z – número de unidades de fórmula por cela unitária.

M – massa da unidade de fórmula, em unidade de massa atômica.

V – volume da cela unitária.

“p” – valor de uma fase particular “i” para “n” fases presentes.

Na Figura 6 (concentrado de óxidos), como exemplo, o software LHPM Rietica utilizou a equação 4 para estimar a quantidade dos minerais na amostra. Utilizando 5,2% de halita como padrão interno. As quantidades determinadas em porcentagem de massa foram: halita (6,6%); anatásio (11%); goethita (56,63%); hematita (21,07%); quartzo (1,25%) e rutilo (3,45%). O valor estimado da halita deve ser distribuído de forma ponderada para as outras fases minerais da amostra.

7.7 Observações

É importante ressaltar que o preparo da amostra é um momento decisivo, pois pode influenciar significativamente na intensidade das difrações que constituem a base para as análises quantitativas. Fatores como a homogeneidade da amostra, concentração das fases cristalinas, tamanho de partículas e seu

grau de flocculação (empacotamento), perfeição e orientação dos cristais, composição química e a presença de fases não cristalinas podem influenciar substancialmente nas intensidades da DRX (Moore; Reynolds Junior, 1997).

Ressalta-se que a utilização da peneira de 0,053 mm não garante o tamanho de partícula adequado (menor que 10 μm). Contudo, quando se tratar de amostras de argila, o tamanho naturalmente será menor que 2 μm .

A determinação quantitativa de minerais do solo normalmente é feita por meio do uso de métodos de alocação química em conjunto com a difratometria de raios-X (DRX). Porém, existe uma grande dificuldade de se identificar os minerais com base na sua composição química, uma vez que esta, embora fixa, pode apresentar pequenas variações para um mineral específico.

De modo geral, os métodos de análises quantitativas por meio da DRX se baseiam no estudo do espectro ou parte do mesmo (um ou grupo de reflexos), com e sem uso de um padrão interno ou externo (Brindley, 1980; Kahle et al., 2002). Entretanto, aqueles que usam características de um único reflexo de referência, tendo como base a sua intensidade e área, podem gerar grandes erros. Isso se deve, muitas vezes, ao fato de que os reflexos mais expressivos podem apresentar interferência de reflexos de outros minerais da amostra em análise. Essa dificuldade pode ser contornada utilizando-se reflexos com menos interferência e menos intensos, mas, por outro lado, isso dificulta a correta quantificação, principalmente quando o conteúdo do(s) mineral(is) em análise é baixo. Assim, o ajuste total do difratograma mostra-se ser um dos mais promissores no estudo morfológico e quantitativo de argilominerais.

Para melhor compreensão e utilização do método de Rietveld, recomenda-se a leitura complementar de outros textos, como Amonette e Zelazny (1994), McCusker et al. (1999) e Young (1993). Revisão sobre os aspectos conceituais e teóricos da utilização do método na determinação quantitativa de minerais do solo pode ser consultada em Fontes (2005). Em solos brasileiros,

sua utilização é ainda incipiente, mas alguns exemplos são encontrados na literatura como Alves et al. (2007, 2008), Corrêa et al. (2008a, 2008b) e Fontes et al. (2003, 2004).

7.8 Referências

ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; FRENCH, D. H.; VAZ, C. M. P. Rietveld-based mineralogical quantitation of deferrified oxisol clays. **Australian Journal of Soil Research**, v. 45, n. 3, p. 224-232, 2007.

ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. P. Comparação de procedimentos de quantificação de caulinita e de gibbsita na fração argila desferrificada de latossolos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 2, p. 569-577, 2008.

AMONETTE, J. E.; ZELAZNY, L. W. (Ed.). **Quantitative methods in soil mineralogy**: proceedings of a symposium sponsored by Division S-9 of the Soil Science Society of America: the symposium was held in San Antonio, Texas on October 23-24, 1990. Madison: Soil Science Society of America, 1994. 462 p.

BISH, D. L.; REYNOLDS JUNIOR, R. C. Sample preparation for x-ray diffraction. In: BISH, D. L.; POST, J. E. (Ed.). **Modern powder diffraction**. 2nd ed. Washington, DC: Mineralogical Society of America, 1989. p. 73-97. (Reviews in mineralogy, v. 20).

BRINDLEY, G. W. Quantitative x-ray mineral analysis of clay. In: BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. (Ed.). **Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980. p 438-441.

CAGLIOTI, G.; PAOLETTI, A.; RICCI, F. P. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. **Nuclear Instrumentation**, v. 3, n. 4, p. 223-228, 1958.

CORRÊA, M. M.; KER, J. K.; BARRÓN, V.; FONTES, M. P. F.; TORRENT, J.; CURI, N. Caracterização de óxidos de ferro de solos do ambiente Tabuleiros Costeiros. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 5, p. 1017-1031, 2008a.

CORRÊA, M. M.; KER, J. K.; BARRÓN, V.; TORRENT, J.; FONTES, M. P. F.; CURI, N. Propriedades cristalográficas de caulinitas de solos do ambiente tabuleiros costeiros, Amazônia e Recôncavo Baiano. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 5, p. 1857-1872, 2008b.

FONTES, M. P. F. Aplicação do método de Rietveld na determinação quantitativa de minerais de solos brasileiros. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 30., 2005, Recife. **Anais...** Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. 1 CD-ROM.

FONTES, M. P. F.; STANJEK, H.; SCHWERTMANN, U. Analytical instrumentation: rietveld analysis of ferrimagnetic minerals from different parent materials in tropical soils. In: PECCHIO, M.; ANDRADE, F. R. D.; D'AGOSTINO, L. Z.; KHAN, H.; SANT'AGOSTINO, L. M.; TASSINARI, M. M. M. L. (Org.). **Applied mineralogy: developments in science and technology**. São Paulo, SP: ICAM, 2004. v. 1, p. 107-111.

FONTES, M. P. F.; STANJEK, H.; SCHWERTMANN, U. Minerais ferrimagnéticos em solos brasileiros: estudo de suas características pela análise de refinamento de estruturas cristalinas de Rietveld. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 29., 2003, Ribeirão Preto. **Anais...** Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. 1 CD-ROM.

HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, p. 467-474, 1987.

HUNTER, B. A.; HOWARD, C. J. **LHPM**: a computer program for Rietveld analysis of x-ray and neutron powder diffraction patterns. Menai: Australian Nuclear Science and Technology Organization: Lucas Heights Research Laboratories, 2000. 27 p.

JACKMAN, J. M.; JONES, R. C.; YOST, R. S.; BABCOCK, C. J. Rietveld estimates of mineral percentages to predict phosphate sorption by selected hawaiian soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 61, n. 2, p. 618-625, 1997.

- JONES, R. C.; BABCOCK, C. J.; KNOWLTON, W. B. Estimation of the total amorphous content of hawai'i soils by the Rietveld method. **Soil Science Society of America Journal**, v. 64, n. 3, p. 1100-1108, 2000.
- KAHLE, M.; KLEBER, M.; JAHN, R. Review of XRD-based quantitative analyses of clay minerals in soils: the suitability of mineral intensity factors. **Geoderma**, v. 109, n. 3/4, p. 191-205, 2002.
- McCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; LOUE, D.; SCARDI, P. Rietveld refinement guidelines. **Journal of Applied Crystallography**, v. 32, p. 36-50, 1999.
- MOORE, D. M.; REYNOLDS JUNIOR, R. C. **X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals**. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 1997. 378 p.
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 2, p. 65-71, 1969.
- WEIDLER, P. G.; LUSTER, J.; SCHNEIDER, J.; STICHER, H.; GEHRING, A. U. The Rietveld method applied to the quantitative mineralogical and chemical analysis of a ferralitic soil. **European Journal of Soil Science**, v. 49, n. 1, p. 95-105, 1998.
- YOUNG, R. A.; MACKIE, P. E.; VON DREELE, R. B. Application of pattern-fitting structure-refinement method to x-ray powder diffractometer patterns. **Journal of Applied Crystallography**, v. 10, p. 262-269, 1977.
- YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A. Bimodal distribution of profile-broadening effects in Rietveld refinement. **Journal of Applied Crystallography**, v. 21, p. 416-425, 1988.
- YOUNG, R. A.; WILES, D. B. Profile shape functions in Rietveld refinements. **Journal of Applied Crystallography**, v. 15, p. 430-438, 1982.
- YOUNG, R. A. (Ed.). **The Rietveld method**. Oxford: Oxford University Press, 1993. 298 p. (International Union of Crystallography monographs on crystallography, 5).

7.9 Anexos

Para amostras contendo goethitas com alta substituição isomórfica, pode ser utilizado, por exemplo, o modelo a seguir: classe de simetria (ortorômbico); grupo espacial (Pbnm); parâmetros da cela unitária ($a = 4,5929 \text{ \AA}$; $b = 9,8480 \text{ \AA}$; $c = 2,9887 \text{ \AA}$) e as seguintes posições atômicas e fatores de ocupação (Quadro 1).

Quadro 1. Posições atômicas e fatores de ocupação dos elementos que compõem uma goethita com $0,20 \text{ mol mol}^{-1}$ de substituição isomórfica do Fe por Al.

N/N	x/a	y/b	z/c	B(j)	Ocupação
1	-0,0481	0,1462	0,2500	0,7200	Fe = 0,80, Al = 0,20
2	0,2902	-0,2011	0,2500	0,2100	O
3	-0,1920	-0,0509	0,2500	1,4700	O

Fonte: http://database.iem.ac.ru/mincryst/s_carta.php?GOETHITE+1777. x/a, y/b, e z/c, posições atômicas nos eixos cristalográficos x, y e z; B(j), parâmetro termal.

Phases

Phase1 | Phase2 | Phase3 | Phase4 | Phase5

Title: Halita Calculation Method: Normal

Space Group: F M 3 M Lattice: Cubic a: 5.64000 ☐ α : 90.0 ☐

Phase Scale: 0.0122111 ☒ Gen Mult: 192 b: 5.64000 ☐ β : 90.0 ☐

Overall Thermal: 0.00000 ☐ Z: 1 c: 5.64000 ☐ γ : 90.0 ☐

#	Mult	Name	Type	x	y	z	B	n
1	4	NA	NA	0.00000	0.00000	0.00000	7.56499	0.02083
2	4	CL	CL	0.00000	0.00000	0.50000	4.41998	0.02083

OK Cancel Help

Figura 1. Esquema para inclusão e avaliação quantitativa de fases cristalinas no software em amostra de argilas, utilizando a halita como padrão interno.

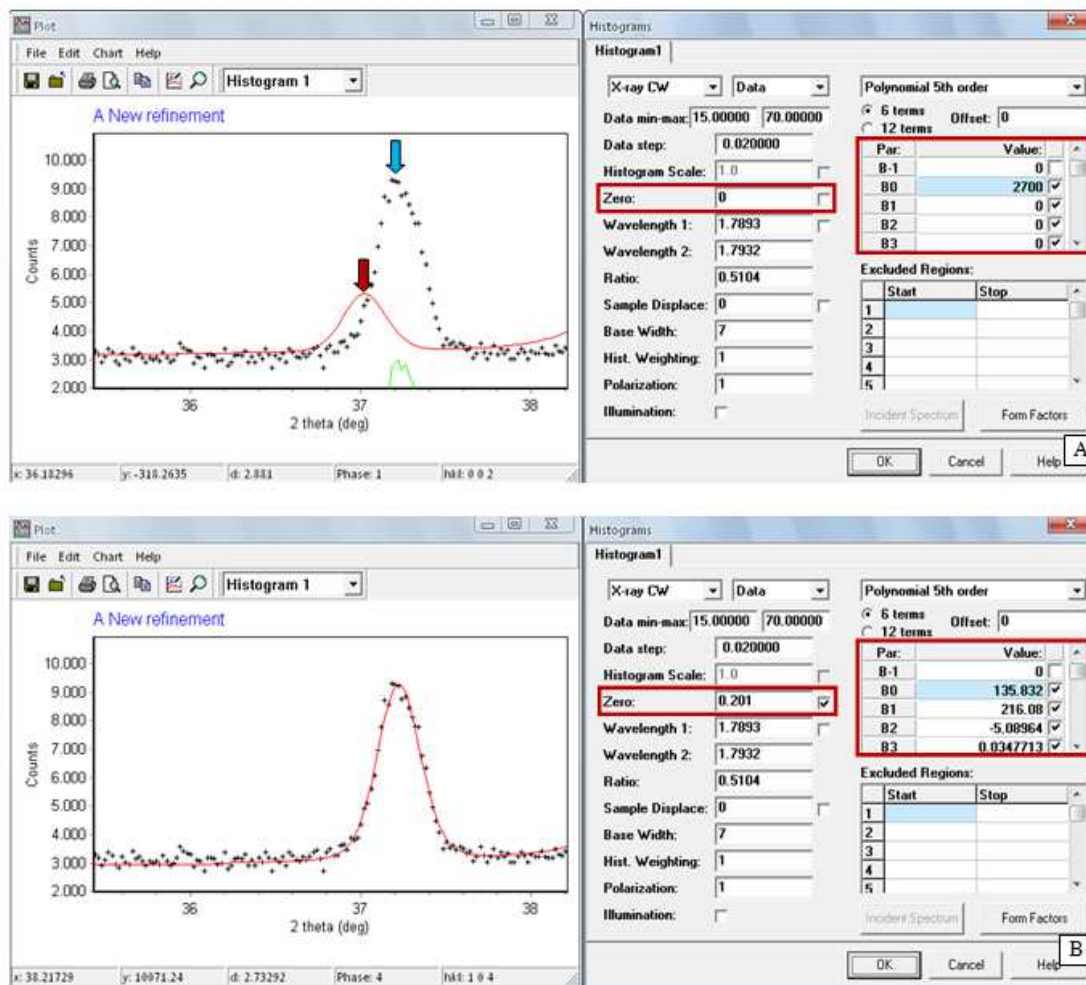


Figura 2. Exemplo de ajuste do zero instrumental no software em que foi utilizado o reflexo de Bragg referente ao plano (200) da halita (padrão interno), utilizando aparelho SIEMMENS D-5000 com radiação $\text{CoK}\alpha$ nas fases: anatásio, goethita, hematita, quartzo, rutilo e halita (padrão interno). (A) antes da realização do ajuste do zero; (B) após a realização do ajuste do zero utilizando como referência o reflexo de Bragg da halita (padrão interno). Linha vermelha representa o espectro calculado; cruzes, o espectro observado; e a linha verde, a diferença entre o calculado e observado. Obs.: para facilitar o ajuste da linha basal, foi inserido o valor inicial de 2.700 para o parâmetro “B0” (2B), obtido visualmente.

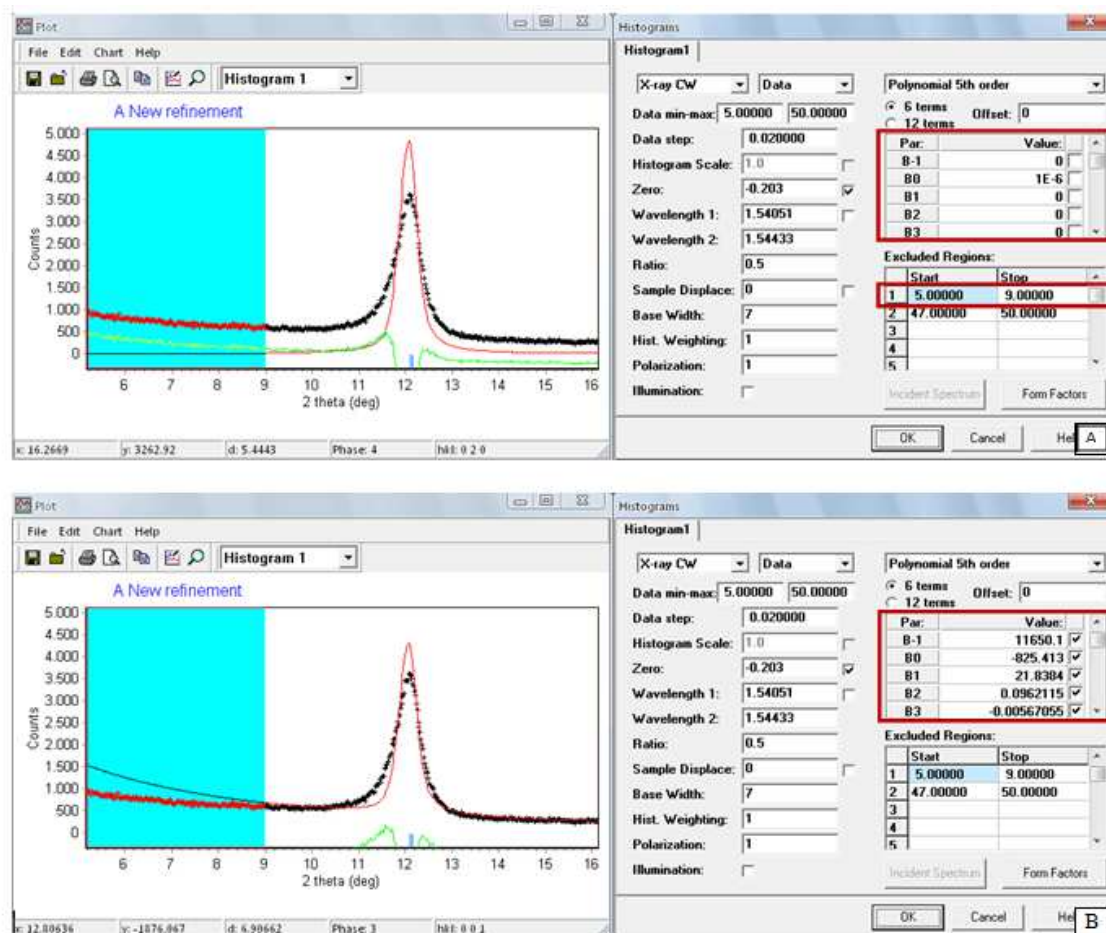


Figura 3. Ajuste da Linha de base (radiação de fundo) no software. (A) eliminação dos dados do espectro entre 5 e 9 °2θ, devido a sua forte assimetria em relação à linha de base a partir de 14 °2θ e solicitação do refinamento iterativo da linha de base, iniciando com o valor de 600 para o parâmetro “B0”; (B) valores iniciais obtidos após o refinamento. Linha vermelha representa o espectro calculado; cruzeiros, o espectro observado; e a linha verde, a diferença entre o calculado e observado.

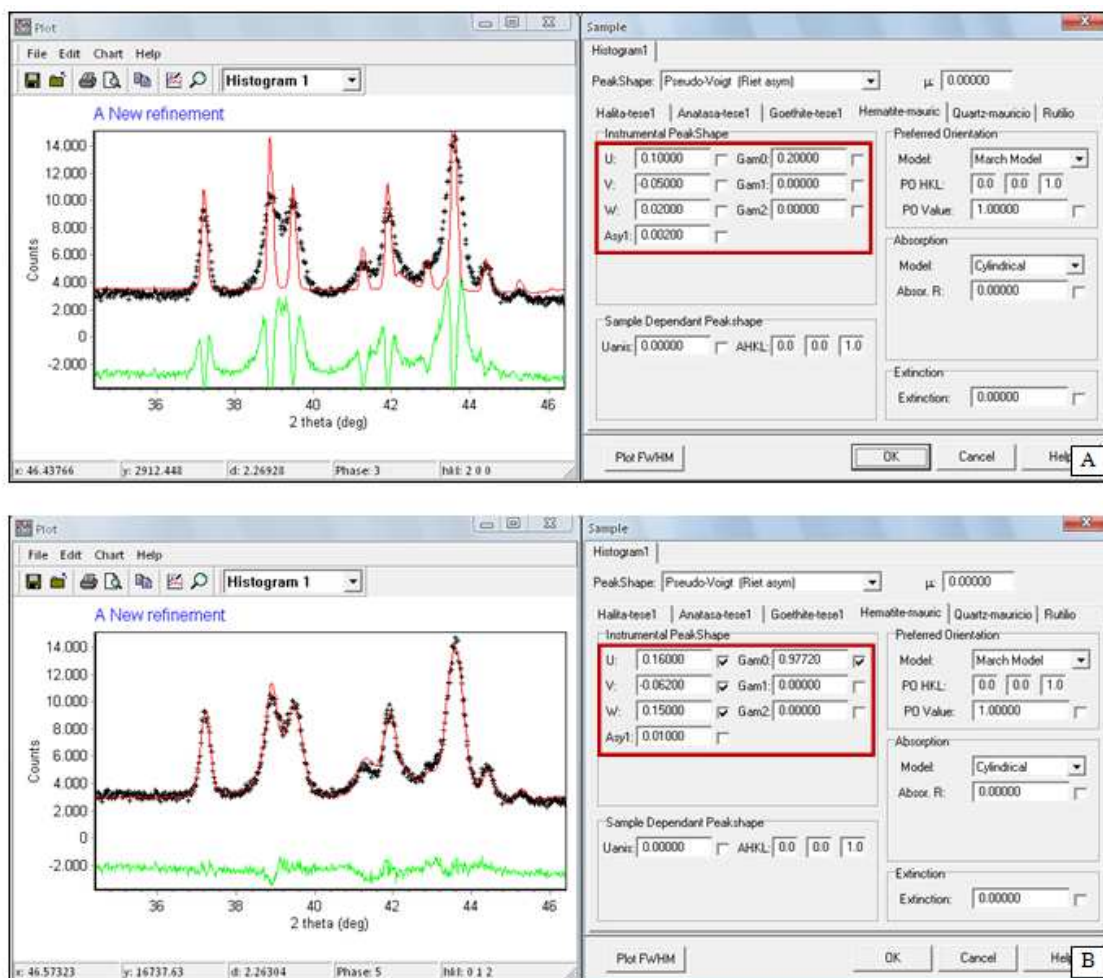


Figura 4. Ajuste no software dos parâmetros relacionados com a forma dos reflexos de Bragg em amostra de concentrado de óxidos obtido por meio de digestão alcalina de argila de Argissolo Amarelo. Linha vermelha representa o espectro calculado; cruces, o espectro observado; e a linha verde, a diferença entre o calculado e observado. Aparelho SIEMMENS D-5000 com radiação $\text{CoK}\alpha$. Fases: anatásio, goethita, hematita, quartzo, rutilo e halita (padrão interno). A – sem ajuste dos parâmetros; B – parâmetros ajustados.

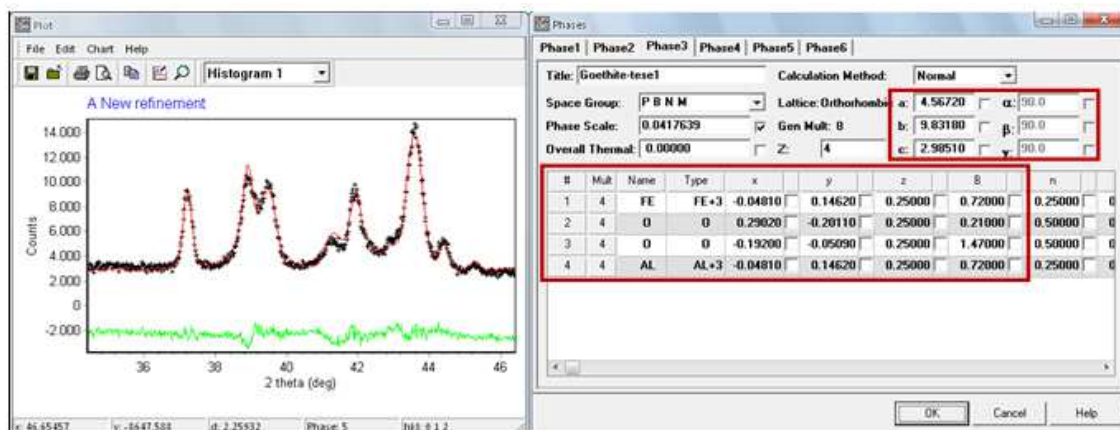


Figura 5. Ajuste no software dos parâmetros da cela unitária e posições atômicas da fase goethita em amostra de concentrado de óxidos obtido por meio de digestão alcalina de argila de Argissolo Amarelo. Linha vermelha representa o espectro calculado; cruzeiros, o espectro observado; e a linha verde, a diferença entre o calculado e observado. Aparelho SIEMMENS D-5000 com radiação $\text{CoK}\alpha$. Fases: anatásio, goethita, hematita, quartzo, rutilo e halita (padrão interno).

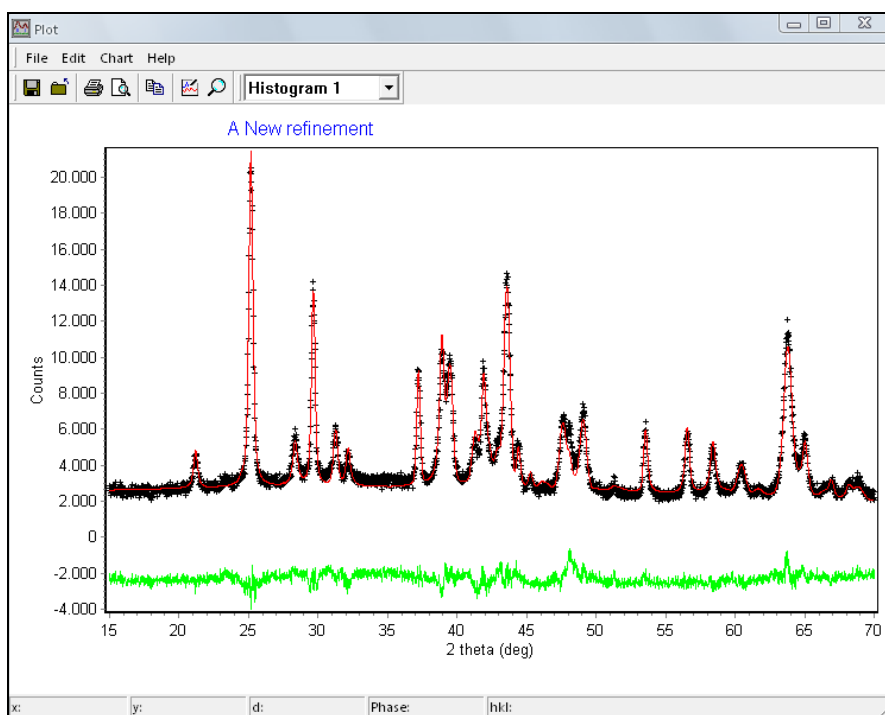


Figura 6. Ajuste no software do espectro calculado ao observado em amostra de concentrado de óxidos obtido por meio de digestão alcalina de argila de Argissolo Amarelo. Linha vermelha representa o espectro calculado; cruzeiros, o espectro observado; e a linha verde, a diferença entre o calculado e observado. Aparelho SIEMMENS D-5000 com radiação $\text{CoK}\alpha$. Fases: anatásio, goethita, hematita, quartzo, rutilo e halita (padrão interno). Os valores R obtidos na análise quantitativa observada nesta figura foram: 5,87 (R_p), 7,55 (R_{wp}) e 1,61 (R_{exp}).

Parte V

Análises Micromorfológicas

— Capítulo 1 —

MICROMORFOLOGIA DO SOLO

Miguel Cooper

Selma Simões de Castro

Maurício Rizzato Coelho

1.1 Introdução

A micromorfologia do solo é o ramo da ciência do solo e da terra que descreve, mede e interpreta os componentes, as feições e as fábricas dos solos, dos saprolitos, dos sedimentos e dos artefatos pré-históricos/históricos na escala microscópica e submicroscópica (Bullock et al., 1985; Stoops, 2003). Contempla uma coleção de conceitos apoiados em ferramentas e técnicas que são utilizadas para obter informações específicas sobre os solos e que não podem ser obtidas diretamente por meio de outros métodos analíticos (Vepraskas; Wilson, 2008).

A micromorfologia do solo não deve ser considerada uma disciplina isolada e, sim, uma técnica complementar que, utilizada em conjunto com outras fontes de informação, pode fornecer dados sobre a formação, evolução e funcionamento dos solos. Os usuários atuais da micromorfologia são cientistas, como pedólogos, geólogos, geógrafos, geomorfólogos, geoquímicos, arqueólogos, quaternaristas e físicos de solo, entre outros, que necessitam das técnicas microscópicas para explorar os materiais de seus campos de interesse.

Assim, os objetivos fundamentais da micromorfologia de solos são (Castro et al., 2003): 1) identificar os constituintes dos solos nas suas diferentes frações; 2) definir as relações existentes entre esses constituintes (tipos de organização, hierarquia e cronologia das organizações); 3) formular hipóteses ou demonstrações acerca da dinâmica genética e evolutiva dos solos na tentativa de esclarecer as controvérsias sobre sua origem, evolução e comportamento.

A micromorfologia é atualmente uma técnica analítica bem estabelecida que fornece informações essenciais para qualquer disciplina da Ciência do Solo cujo foco de estudo sejam partículas, poros e organismos dos solos. Pode ser utilizada como uma ferramenta descritiva ou quantitativa. Nesse último caso, as descrições micromorfológicas são apoiadas por medições morfológicas, (geo)químicas ou mineralógicas. Até meados da década de 1980, a micromorfologia foi amplamente utilizada quase exclusivamente para estudos pedogenéticos, procurando elucidar problemas ligados aos processos de formação do solo. A partir de então, a técnica passou a ser utilizada em outras áreas da Ciência do Solo. Nesse sentido, Miedema (1997) fez uma ampla revisão sobre o tema, destacando sua utilização nos estudos de processos físicos, biológicos e de funcionamento resultante do uso e manejo dos solos, com ênfase nas questões relativas à sua estabilidade estrutural, ao seu funcionamento ecológico e ao seu funcionamento hídrico. O autor apresenta, além das técnicas de observação para cada um desses tipos de aplicações, os modelos de comportamento estrutural, físicos e ecológicos dos solos. Recentemente, Stoops (2009) fez, também, um balanço das principais contribuições da micromorfologia, sobretudo à Ciência do Solo, de 1938 até 2008. Portanto, cerca de 70 anos desde o seu surgimento.

O objetivo deste capítulo é apresentar alguns conceitos básicos e as técnicas de preparo de amostras utilizadas na micromorfologia do solo. Será dada ênfase à coleta de amostras e preparo de lâminas delgadas utilizadas na

descrição de materiais de solos minerais. O preparo de materiais de solos orgânicos não será abordado neste capítulo e pode ser encontrado no trabalho de Fox e Parent (1993). Também não serão abordados os procedimentos de descrição de lâminas delgadas, os quais estão detalhadamente descritos nos trabalhos de Bullock et al. (1985), Castro et al. (2003), Castro (2008) e Stoops (2003).

1.2 Princípio

A análise micromorfológica dos solos corresponde a uma técnica de observação morfológica em escala micrométrica. Tal técnica requer amostras de material pedológico, adequadamente coletadas, previamente impregnadas, geralmente com resinas, finamente cortadas e coladas em lâminas delgadas similares às petrográficas, podendo ser produzidas também em tamanho médio (1,8 mm x 50 mm x 70 mm) ou “mamute” (1,8 mm x 90 mm x 130 mm).

Os materiais assim preparados são observados com auxílio de lupas e microscópios ópticos polarizadores do tipo usado em Petrografia, ambos preferencialmente binoculares, podendo ainda ser submetidos à microscopia eletrônica e microanálise (análise química pontual) após tratamentos adequados, desde que as lâminas não estejam recobertas por lamínulas, ou possam ser facilmente removidas.

Castro et al. (2003) e Castro (2008) ressaltam alguns pontos importantes para quem inicia seus estudos nessa técnica:

- A lâmina contém uma porção minúscula de um material de dimensão espacial muito maior, o que requer uma amostragem criteriosa do que se pretende investigar.
- Para que possa ser útil no esclarecimento das controvérsias pedológicas, é primordial que o material amostrado esteja com sua estrutura conservada, ou seja, não deformada pela coleta, além de corretamente situado quanto à sua

orientação, profundidade, plano de amostragem, razão da coleta naquele ponto, etc.

- Ao se trabalhar sobre lâminas delgadas, ou seja, sobre seções polidas, se está trabalhando bidimensionalmente, o que dificulta realizar cálculos volumétricos.
- O limite da resolução do microscópio óptico (em geral até 1000X, mas idealmente até 600X) impõe restrições às observações de constituintes muito finos, como argilas, por exemplo, as quais podem ser observadas por meio de comportamento óptico de conjunto.
- Com o avanço atual das teorias e métodos em Ciência do Solo, procura-se estudar o solo tal como ele é, numa perspectiva dinâmica no tempo. Com isso, o perfil de solo passou a ter significado não só vertical, mas também lateral na medida em que uma sucessão de perfis alinhados do topo até à base de uma encosta permite identificar tanto a distribuição de seus horizontes, como as relações genético-evolutivas e funcionais entre eles e, com isso, convalidar hipóteses que podem explicá-las.
- Os níveis de organização/observação do solo estão embutidos uns nos outros e constituem unidades de medida que implicam ordens de grandeza extremas, variando do quilômetro (km) ao nanômetro (nm).
- As organizações do solo podem ter sido identificadas em campo e, nesse caso, a micromorfologia permite dissecá-las; contudo, pode também ocorrer o caminho inverso: reveladas pela micromorfologia e, posteriormente, serem reconhecidas no campo, melhorando, com isso, a escala de observação e a interpretação dos resultados.
- Não é recomendável realizar estudos micromorfológicos de solos em escalas de grande generalização cartográfica, os quais devem servir-se de outras técnicas de estudo em nível de paisagem, como levantamentos e mapas pedológicos, entre outros.

1.3 Material e Equipamentos

1.3.1 Coleta de amostras

- Caixas de Kubiena (caixas confeccionadas com chapa de ferro galvanizado com duas tampas) ou de cartolina (12 cm x 7 cm x 4 cm).
- Filme plástico.
- Plástico bolha.
- Faca.
- Tesoura de poda.
- Tesoura.
- Espátula.
- Fita métrica.
- Caixa de madeira, plástico ou isopor.
- Caneta tipo marcador permanente.
- Caderneta de campo.

1.3.2 Remoção de água das amostras

(i) Secagem ao ar ou estufa

- Estufa com ventilação forçada, temperatura ideal de 40 °C.

(ii) Troca de água por acetona

- Caixa plástica (dimensões: 60 cm x 40 cm x 30 cm).
- Mangueiras de silicone (0,8 cm e 1,0 cm).
- Bomba peristáltica.

- Tubos de vidro com entrada na parte superior e saída na parte inferior.
- Bomba de vácuo.
- Dessecadores.
- Capela.
- Querosene.
- Acetona.

1.3.3 Impregnação

- Dessecadores.
- Capela.
- Bomba de vácuo.
- Bastão de vidro de tamanho 1 cm x 20 cm.
- Béquer de 600 mL ou 1 L ou 2 L.
- Resina poliéster não saturada acelerada ou não acelerada.
- Monômero de estireno.
- Acetona.
- Catalisador (Butanox – peróxido de metil etil cetona).
- Acelerador de cobalto.
- Pigmento orgânico solúvel fluorescente (Tynopal OB).

1.3.4 Confeção de lâminas delgadas e blocos polidos

- Serra com disco de corte diamantado.
- Pedra e disco de desbaste.

- Politriz com disco diamantado para desbaste grosseiro.
- Politriz com sistema de alimentação de abrasivo para desbaste fino e polimento.
- Lâminas de vidro (4 cm x 2 cm ou 7 cm x 4 cm ou 13 cm x 9 cm ou 16 cm x 9 cm).
- Prensa para colagem.
- Cola (epoxy) com tempo de secagem de 24h.
- Placa aquecedora.
- Pinça.
- Lixas de diversas granulações (220 até 1.200 mesh).
- Pó abrasivo de óxido de silício ou alumínio de diferentes granulometrias (220 até 1.200 mesh).
- Placa de vidro temperado Φ 2 ou 3 cm x 30 cm.
- Querosene.

1.3.5 Descrição micromorfológica

- Lupa binocular (até 50x de aumento).
- Microscópio petrográfico binocular com jogo de objetivas de baixo (2,5; 3,2; 4X), médio (10; 25X) e alto (40X) aumentos.
- Máquina fotográfica acoplada à lupa e microscópio, idealmente digital.
- Informações morfológicas, analíticas, da paisagem e de localização geográfica do perfil estudado e da posição da amostra coletada no perfil.
- Material de escritório para anotações, desenhos esquemáticos e similares.

1.3.6 Quantificação

- Lupa binocular (até 50X de aumento).
- Microscópio petrográfico binocular com jogo de objetivas (vide item 1.3.5).
- Máquina fotográfica acoplável à lupa e microscópio.
- Programa computacional de aquisição e análise de imagens (há vários softwares no mercado vinculados às marcas dos microscópios).

1.4 Reagentes e soluções

- ***Solução para impregnação de amostras indeformadas de solos*** – Adicionar 1 L de resina de poliéster em béquer de 2 L. A seguir, adicionar 1 L de monômero de estireno (ou acetona pura p.a.) e misturar lentamente. Na sequência, adicionar 15 gotas de catalisador Butanox (peróxido metil-etil-cetona), 5 g de pigmento orgânico solúvel fluorescente (Tynopal OB) e cinco gotas de acelerador de cobalto a 6% (apenas para resina não acelerada). Os produtos devem ser adicionados na ordem em que foram relacionados acima. Misturar lentamente (sem bater) com um bastão de vidro, até que a mistura adquira coloração amarelada (sem pigmento) ou esverdeada (com pigmento) e não contenha pequenas bolhas. Como o produto é tóxico, deve-se evitar a inalação de gases ou vapores e manuseá-lo com EPI tipo máscaras, jaleco e luvas resistentes ao produto, dentro de capela com exaustão apropriada ou ao ar livre. A quantidade preparada (2 L) é suficiente para impregnar uma amostra com dimensão aproximada de 12 cmx7 cmx4 cm.

1.5 Procedimento

1.5.1 Coleta de amostras no campo

A coleta de amostras é uma das etapas mais críticas dos estudos micromorfológicos. Erros na amostragem podem comprometer o que é observado na lâmina delgada e podem levar a conclusões errôneas sobre o material estudado. A micromorfologia requer a coleta e a preparação de amostras indeformadas e orientadas, tal como encontradas no campo ou no experimento. A coleta de amostras representativas é difícil porque o solo é normal e visualmente heterogêneo, mesmo a distâncias centimétricas. Sendo assim, mesmo as lâminas maiores contêm só um pequeno volume de solo. Considerando-se que a vantagem maior da micromorfologia do solo é a possibilidade de se estudar o arranjo espacial dos constituintes dos solos e a relação composicional, hierárquica e cronológica entre eles, a coleta de amostras representativas e não tendenciosas passa a ser um dos pontos mais delicados desse estudo.

Castro (2008), Castro et al. (2003), FitzPatrick (1993), Murphy (1986), Vepraskas e Wilson (2008), entre outros, enumeram uma série de critérios de amostragem que devem ser levados em consideração na hora da coleta, os quais estão descritos a seguir.

- Finalidade da investigação – a finalidade dos estudos micromorfológicos pode ser intencionada para produzir dados qualitativos, quantitativos, descritivos ou para dar suporte a outros tipos de investigação. O objetivo do estudo determina o tamanho, o número de amostras a ser coletado por horizonte, onde coletar (se no meio ou nas transições entre os horizontes), a orientação da amostra, o número de horizontes ou de subamostras e, até mesmo, a técnica a ser empregada na amostragem. Não há um critério absoluto para definir a amostragem e, por isso, é sempre desejável ter em mente que em materiais de solos ocorrem heterogeneidade e descontinuidade. É sempre desejável, quando amostrando uma determinada feição do

solo, incluir materiais das circunvizinhanças para efeitos comparativos.

- Tamanho e número de amostras – considerando-se que componentes e feições do solo podem variar em tamanho, é necessário adequar o número e a quantidade de amostras para aquilatar suas relações, distribuição e quantificação. Além do tamanho, muitos componentes e feições do solo não estão uniformemente distribuídos ou ocorrem a intervalos maiores que as dimensões da lâmina delgada. Dessa forma, pode ocorrer de ficarem ausentes ou serem observados em concentrações maiores do que seria a verdadeira. Todas essas possibilidades conduzem a uma adequação no tamanho, na orientação, na quantidade e posição das amostras, ou no número de lâminas de cada bloco de solo impregnado, necessárias para uma avaliação confiável de cada uma das situações acima expostas.
- Orientação das amostras – pode ser crítica para alguns tipos de investigação e sempre deve ser conhecida. Na maioria dos casos, a orientação é vertical ou horizontal em relação ao perfil de solo. Em caso de necessidade, amostras com orientação inclinada podem ser coletadas. Em casos onde a orientação ideal não é conhecida com antecedência, tanto amostras verticais como horizontais devem ser coletadas.
- Local de amostragem no perfil – a concepção do plano de amostragem deriva dos objetivos da pesquisa, da revisão da literatura e das observações de campo que permitiram caracterizar a morfologia do solo tal como ela se apresenta. O plano de amostragem reflete uma estratégia adotada para que a investigação possa responder às questões formuladas, ou que correm o risco de não serem esclarecidas satisfatoriamente por outras escalas de observação ou métodos, sobretudo de laboratório. Para amostrar um perfil de solo, por exemplo, amostras são coletadas em cada horizonte. Quando os horizontes são

muito difusos, as amostras podem ser espaçadas a intervalos regulares. As transições entre horizontes e feições específicas também devem ser amostradas separadamente. Em estudos onde feições específicas são o foco do estudo, a amostragem deve focar nelas. Pode ocorrer ainda de uma feição ser maior que a amostra prevista; nesse caso, deve-se coletar uma série sucessiva de amostras, do seu aparecimento até seu desaparecimento, incluindo as transições superiores, inferiores e laterais, quando isso for essencial para testar hipóteses, sobretudo genético-evolutivas ou degradacionais.

- Número de repetições – repetições de amostras devem ser coletadas sempre que possível, porque uma amostra isolada muitas vezes não consegue representar a variabilidade dos atributos e feições de uma classe de solo ou de um sistema pedológico (topossequência). Além disso, há a possibilidade de se perderem determinadas amostras durante o seu transporte, armazenamento ou manipulação. Repetições dão maior garantia de que pelo menos uma amostra coletada em campo de um determinado horizonte ou feição seja convertida em lâmina(s) delgada(s). Na prática, a quantidade de amostras a serem coletadas vai depender da capacidade técnica e financeira que o pesquisador dispõe para fabricar as lâminas delgadas. Como medida de segurança, sempre é recomendável coletar duas amostras por horizonte ou do que se quer amostrar. Também é melhor coletar um menor número de amostras maiores que tenham uma maior área representativa do que uma grande quantidade de repetições para fabricar lâminas pequenas. A justificativa para tal é que solo observado em lâminas maiores possivelmente representará melhor a variabilidade e as relações entre as feições ou o que se quer analisar.
- Época de amostragem – como o solo é um sistema dinâmico, respondendo a adições, subtrações,

translocações e transformações de matéria e energia, sua morfologia é variável em função de perturbações causadas por umidade, temperatura, vegetais, animais e do homem (particularmente do uso e manejo). Mudanças a curto tempo podem ser esperadas, como, por exemplo, variações na estrutura e porosidade por acomodações após tratamentos culturais, expansão e contração devido a variações no conteúdo de umidade, translocações por movimentação de solutos ou por arrastes mecânicos por efeito da movimentação da água no solo, entre outras mudanças. Dessa forma, é preciso considerar o momento ou os momentos mais adequados de se proceder a amostragem para que se possa representar uma condição do solo ou detectar a sua variabilidade. Em caso de variações climáticas sazonais, por exemplo, e dependendo do objetivo da pesquisa, convém coletar em cada estação.

O procedimento de coleta de amostras indeformadas envolve os seguintes passos (Figura 1):

- Uma vez determinados os locais de interesse na classe do solo, na topossequência, seleciona-se na parede do perfil de solo uma pequena área a ser amostrada, um pouco maior que a dimensão da caixa de coleta, cuidando-se para que a superfície esteja limpa e relativamente plana, de modo a preservar a estrutura, cuidando para não deformá-la ou desmoroná-la. Se necessário, cortam-se as pontas de pequenas raízes com tesoura bem afiada, sem perturbar a amostra. É conveniente elaborar-se uma listagem na caderneta de campo para a anotação das informações das amostras coletadas, devendo as denominações serem claras para o autor da pesquisa e de fácil reconhecimento quando forem para a preparação e impregnação.
- Desenha-se o contorno da caixa no horizonte, na transição ou feição pedológica que se quer amostrar, com auxílio de um canivete ou faca, e inscrevem-se na parte externa da caixa as anotações de identificação (código de identificação

do perfil, do horizonte e da profundidade) e de orientação da amostra, por meio de uma pequena seta indicando a direção superior do perfil, e eventualmente outra, indicando se a montante ou jusante da vertente.

- As faces do bloco a ser retirado devem ser cuidadosamente esculpidas com uma faca ou canivete, iniciando-se pelas laterais, depois a face superior e, por último, a inferior, aprofundando o corte suavemente, de modo inclinado no início e posteriormente deixando as paredes retas, até que a caixa se ajuste completamente ao bloco. Após isso, acomoda-se a embalagem sobre a amostra e força-se o seu desprendimento fazendo uma pequena alavanca com a faca ou canivete, segurando-se firmemente a caixa e virando-a imediatamente para a posição horizontal. Pode-se, então, colocar a tampa da caixa que se está utilizando e envolvê-la com jornal e filme de poliéster. Outra técnica consiste no uso de caixas metálicas abertas dos dois lados (Caixas de Kubiena), sendo uma das bordas cortante. A caixa deve ser introduzida no perfil de solo, batendo-se sobre uma madeira apoiada na parte de trás. Libera-se, com cuidado, a amostra, aparam-se os excessos e colocam-se o fundo e a tampa. Pode-se ainda recorrer a cordas de violão finas para o corte inferior (basal) do bloco; a corda deve ser esticada e movimentada suavemente como um serrote, até que o bloco esteja inteiramente cortado. É possível, ainda, que se queira coletar um bloco maior e, a partir dele, retirar blocos menores em laboratório. Nesse caso, o procedimento do corte é o mesmo, desde que o bloco grande esteja bem apoiado no balcão.
- Acomodam-se as amostras coletadas em caixas de madeira, papelão ou isopor forradas com jornal, bolinhas de isopor, espuma ou “plástico-bolha”, separando-as das vizinhas também com um desses materiais de proteção, a fim de evitar que se quebrem no transporte para o laboratório.

Procedimentos de coleta para solos que apresentam alta friabilidade, presença de cascalho e pedregosidade, materiais cimentados e coesos e materiais soltos são descritos com bastante detalhe em em Murphy (1986), Castro et al. (2003) e Vepraskas e Wilson (2008).

1.5.2 Remoção de água das amostras

Antes de impregnar as amostras com resina, há a necessidade de eliminar toda a sua água, para permitir que toda a resina penetre nos poros. Além disso, as resinas utilizadas na impregnação das amostras indeformadas têm sua taxa de polimerização comprometida pela presença de água, mesmo em pequenas quantidades. Portanto, para o sucesso da confecção de boas lâminas delgadas, é extremamente importante eliminar a água contida nas amostras. As duas metodologias mais utilizadas para tal são: (i) secagem ao ar e em estufa e (ii) troca de água por acetona. Existe uma terceira metodologia para remover água de uma amostra de solo que é a secagem por sublimação, após congelamento (*freeze drying*). Essa técnica é pouco utilizada e não será abordada neste capítulo. Detalhes podem ser encontrados em Jongerius e Heintzberger (1975).

- Secagem ao ar e estufa – amostras de solo podem ser secas à temperatura ambiente em ambiente ventilado e/ou em estufa com ventilação forçada a 40 °C ou a menores temperaturas (Figura 2A). A secagem ao ar é bastante lenta e demora de 15 a 30 dias, dependendo da textura e densidade da amostra, até que atinja peso constante. Após atingir o peso constante, as amostras são colocadas em estufa a 40 °C por 48h para eliminação da água higroscópica. Um dos problemas da secagem forçada em estufa é que na maioria dos solos, em especial aqueles com argila de atividade alta, ou com muita matéria orgânica, podem ocorrer contrações drásticas com aparecimento de artefatos, tais como rachaduras, ou

mesmo pode ocorrer quebra da amostra. Para minimizar esse problema, deve-se proceder a secagem muito lentamente. Colocar as amostras úmidas diretamente na estufa após a coleta pode aumentar os problemas de contração e re-orientação de partículas do solo.

- Troca de água por acetona – em vez de remover a água por evaporação, ela pode ser trocada por acetona por um processo de troca líquida (Figura 2B). Utilizando-se esse sistema, evita-se o problema de contração do material pela secagem. As amostras úmidas trazidas do campo são colocadas dentro de dessecadores, cujo fundo é recoberto com um pano embebido em acetona. Por ascensão capilar, os poros que não estão preenchidos com água se saturam com acetona. Esse processo demora em torno de 10 a 15 dias. Uma vez saturadas, as amostras são submergidas num banho de acetona que permite a difusão da água nos poros para a solução de acetona circundante. Esse processo ocorre lentamente e demora de 15 a 30 dias, dependendo do tamanho e composição da amostra, para a completa eliminação da água da amostra de solo. A água que se difunde da amostra para a acetona precisa ser eliminada e, para isso, pode-se proceder de duas formas: 1) trocando periodicamente a acetona dos recipientes plásticos (este processo consome muita acetona se não se dispõe de um sistema de recuperação dela); ou 2) utilizando um tamis molecular (normalmente é utilizada a zeólita na forma granulada ou um tamis artificial; este último de uso mais comum), que filtra a mistura de água + acetona por meio da retenção das moléculas de água. A filtração da mistura utilizando um tamis molecular é realizada por meio da circulação da solução de acetona com água através do tamis. Para isso, utiliza-se uma bomba peristáltica que promove uma circulação constante a uma velocidade de 30 mL h^{-1} da mistura de acetona + água, que sai dos recipientes onde estão as amostras e passa através de colunas de vidro onde está o tamis

molecular (formato de bolinha ou bastonete). Utilizam-se três colunas de vidro de 0,93 m de altura e 0,07 m de diâmetro interconectadas por mangueiras de silicone por onde entra, na parte superior da coluna, a acetona contaminada com água e sai, na parte inferior da coluna, a acetona filtrada. Periodicamente, o tamis molecular tem que ser retirado das colunas para secagem e eliminação da água por aquecimento numa estufa a 110 °C por 24h. O processo se completa quando não há mais água na solução de acetona. Para isso, é realizado um teste prático: adicionam-se 10 mL de solvente (por exemplo, querosene) a 20 mL da solução. Se ainda há água na acetona, o solvente irá produzir borbulhas ou turbidez na mistura, uma vez que as duas substâncias são imiscíveis. O método mais preciso de se avaliar a presença de água na solução de acetona + água é medir a sua gravidade específica usando um picnômetro ou hidrômetro.

1.5.3 Preparação da solução impregnadora e impregnação das amostras

Para a confecção das lâminas delgadas, é necessário que a amostra de solo indeformada e coletada em campo seja suficientemente endurecida para poder ser cortada e polida. Basicamente, dois tipos de resinas são atualmente utilizados para impregnar solos para estudos micromorfológicos: as de poliéster e as de epóxi, tal como citadas anteriormente. Ambas são hidrofóbicas que requerem total secagem da amostra para endurecerem. As de poliéster são as mais comuns e têm inúmeros nomes comerciais dependendo do fabricante. A resina escolhida tem que ter as seguintes características: ser transparente, ter um índice de refração de 1,54, ser isotrópica, ter baixa viscosidade para penetrar nos poros menores, apresentar estabilidade dimensional e endurecer sem quebrar.

A fim de se obter maior eficiência de penetração da resina nos solos, dois procedimentos são requeridos: 1) diminuir a sua

viscosidade e 2) proceder à impregnação em ambiente de vácuo. Algumas resinas de poliéster utilizam acetona como diluente para diminuir a viscosidade, mas são mais comuns as que utilizam monômero de estireno. Para acelerar a polimerização das resinas, deve-se adicionar algumas gotas de catalisador naquelas pré-aceleradas. No caso de se utilizarem resinas que não sejam pré-aceleradas, deve-se, ainda, adicionar um acelerador de polimerização.

A solução mais utilizada para impregnar as amostras de solos é composta pela mistura dos seguintes componentes: resina de poliéster ou epóxi, monômero de estireno (ou acetona pura P.A.), catalisador, pigmento orgânico solúvel fluorescente e acelerador de cobalto (apenas para resina não acelerada). O conjunto de componentes utilizados para a preparação da solução impregnadora doravante será denominado de “mistura”. Os seguintes procedimentos devem ser seguidos para a elaboração da mistura: adicionar, um a um, os ingredientes num béquer de 2 L (plástico, vidro comum ou refratário), na ordem em que foram relacionados, misturando-os lentamente, sem bater, com um bastão de vidro, até que a mistura adquira uma cor amarelada sem pigmento ou esverdeada com pigmento). Como o produto é tóxico, é recomendável evitar a inalação de gases ou vapores por meio de máscara e manuseá-lo com luvas resistentes ao produto, dentro de uma capela com exaustão apropriada ou executar todo o procedimento ao ar livre.

As amostras indeformadas de solos devem ser cuidadosamente manuseadas durante todo o preparo, evitando-se, com isso, impactos ou esforços. Caso as caixas de coleta sejam de materiais rígidos (metais, plástico rígido ou madeira), elas devem ser retiradas antes da impregnação, sendo substituídas por recipientes plásticos ou dispostas para impregnação diretamente nas caixas de papel cartão ou cartolina utilizadas nas coletas de campo.

O procedimento de impregnação de amostras secas ao ar e estufa envolve os seguintes passos:

- Dispor as amostras dentro de um recipiente plástico ou metálico (alumínio ou lata), deixando-as no dessecador até receberem a mistura.
- Em seguida, verter a solução por meio do bastão ao lado da amostra (jamais sobre ela) até formar um filme no fundo do recipiente que contém as amostras, sem tirá-lo do dessecador, e evitando que caiam pingos sobre os torrões. No caso de usar um gotejador, fazer com que o bico goteje a mistura igualmente ao lado das amostras e nunca sobre elas. As vidrarias podem ser limpas com acetona pura.
- Tampar o dessecador e ligá-lo a um sistema de vácuo fraco, para facilitar a ascensão da mistura por capilaridade (Figura 3). Quando forem utilizadas bombas de vácuo e a classe textural da amostra for média ou arenosa, usar valores baixos de vácuo, suficientes para favorecer a ascensão capilar da mistura.
- Tão logo a frente de capilaridade seja bem visível e se esgote a mistura do recipiente, repetir a operação, preenchendo o recipiente até atingir a frente de capilaridade. Na última operação, a mistura deve cobrir por completo a amostra. A impregnação pode levar mais de um dia para ser completada.
- Após todo recobrimento da amostra pela mistura, deixá-la em repouso no dessecador ainda sob vácuo por 12h, mas com a bomba de vácuo desligada. É conveniente que a tampa do dessecador esteja bem vedada. Para tal, passa-se vaselina em toda a borda interna da tampa.
- Após esse procedimento, o recipiente com as amostras pode ser retirado do dessecador e deixado em repouso sobre local limpo e firme dentro de uma capela de exaustão (Figura 4), preenchendo o nível da mistura sempre que necessário a fim de manter as amostras cobertas até que endureçam e não se possa mais marcá-las com unha ou instrumento com ponta, o que pode levar até 30 dias.

- Para um endurecimento completo, as amostras já em avançado estágio de endurecimento ao ar são retiradas da capela e colocadas em estufa a 40 °C por 72h.

O procedimento de impregnação de amostras, cuja remoção de água foi realizada por meio da troca da água por acetona, envolve os seguintes passos:

- Retirar as amostras de solo do banho de acetona depois de finalizado o processo de remoção de água, imediatamente submergi-las completamente na mistura dentro de um recipiente plástico ou metálico (alumínio ou lata) e colocar no dessecador.
- Deixar as amostras descansando na solução por 12h sem vácuo.
- Tampar o dessecador e ligá-lo a um sistema de vácuo fraco.
- As amostras devem ficar pelo menos 12h sob vácuo fraco até que não se observe mais a saída de bolhas de ar.
- Após isso, as amostras podem ser retiradas do dessecador e deixadas em repouso sobre local limpo e firme dentro de uma capela de exaustão, preenchendo o nível de mistura, mantendo-as sempre cobertas até que endureçam e não se possa mais marcá-las, o que pode levar até 30 dias.
- Para um endurecimento completo, as amostras já bastante endurecidas ao ar são retiradas da capela e colocadas numa estufa a 40 °C durante uma semana.

Na impossibilidade de impregnar de uma só vez todas as amostras coletadas em campo, é recomendável executá-lo por perfil, ordenando-as em função das informações de campo. É importante reservar réplicas das amostras impregnadas, devidamente identificadas e orientadas para a fabricação de novas lâminas, caso ocorra acidente, ou, o que é mais importante, caso seja necessária a aplicação de algum

reagente ou corante ou, ainda, para testes em ultramicroscopia, microanálise etc. Para esses testes, as lâminas delgadas em duplicata deverão ser confeccionadas sem lamínulas.

1.5.4 Confeção de blocos polidos e de lâminas delgadas

Uma vez impregnadas e endurecidas, resta confeccionar as lâminas delgadas das amostras. Esse procedimento é bastante trabalhoso e exige uma habilidade quase “artística” se o desbaste final e polimento forem realizados manualmente. Atualmente, existem máquinas de corte e polimento altamente sofisticadas, denominadas politrizes, que podem realizar todas as tarefas de laminação com alta precisão.

O procedimento de confeção de lâminas delgadas envolve os seguintes passos:

- Após endurecimento, os blocos impregnados (Figura 5) devem ser cortados em fatias de aproximadamente 15 mm de espessura, utilizando-se para tal uma serra com disco adiamantado. A direção do corte deve respeitar a orientação na qual a amostra foi coletada em campo. É importante realizar um pequeno corte na parte superior da amostra para indicar a orientação desta.
- Se a superfície da amostra desprender partículas, especialmente as finas (argilas), é necessário reimpregná-la. Apoiando a lâmina sobre placas de vidro envoltas com folha de alumínio, reimpregnar alternadamente, a cada 1h, as faces expostas por gotejamento, até que estejam bem impregnadas (um filme da mistura deve recobrir a face da fatia). As dosagens dos ingredientes para a reimpregnação são:
 - 30 mL de resina de poliéster (pré-acelerada).
 - 30 mL de acetona pura p.a.

- 0,5 g de pigmento fluorescente.
- Três gotas de catalisador Butanox (peróxido metil-etil-cetona).
- Quando necessária a reimpregnação, deixar secar por 1h e depois endurecer em estufa a 40 °C por cerca de 18h, até que adquiram aspecto de acrílico, deixando-as esfriar no interior de um dessecador.
- Uma vez certificada a boa qualidade da impregnação e do endurecimento, cortar a fatia no tamanho da lâmina de vidro (prestar atenção para não perder a orientação, realizando, para isso, um pequeno corte na parte superior da fatia) (Figura 6).
- Selecionar uma das faces da fatia onde vai ser colada a lâmina de vidro e realizar um desbaste de possíveis irregularidades que por ventura possam ter ocorrido durante o corte. Utilizar abrasivos de óxido de alumínio e carbamato de silício de diferentes granulações para essa tarefa. O ideal é começar com granulações ou papéis de lixa de 220 mesh e finalizar em granulações de 600 a 1.200 mesh até a eliminação das irregularidades e espelhamento da face da fatia. Esse desbaste pode ser executado manualmente ou com máquinas especializadas (politriz). É importante eliminar qualquer resíduo após essa operação, limpando a face com água ou um solvente ou um limpador de ultrassom antes de colar a lâmina.
- Selecionar uma das faces da lâmina de vidro onde vai ser realizada a colagem da fatia da amostra de solo impregnada. Realizar nessa face um polimento com abrasivo de média a baixa granulação (600 a 1.000 mesh) a fim de eliminar qualquer irregularidade que possa ocorrer na superfície do vidro.
- Colar a fatia de solo impregnado na lâmina de vidro respeitando as faces previamente polidas. Para essa colagem, utiliza-se resina epoxy de secamento em 24h ou

resina poliéster não diluída (é importante que a cola tenha índice de refração de 1,54 e seja isotrópica). A colagem é realizada apoiando-se a lâmina sobre uma placa aquecedora levemente aquecida e comprimindo a amostra suavemente com uma pinça para eliminar as bolhas de ar e garantir um bom contato entre a amostra e a lâmina.

- A cura da cola deve ser realizada com a amostra sob pressão para eliminação de bolhas de ar. A pressão pode ser aplicada com pesos ou pequenas prensas especiais construídas para esse fim.
- Quando seca, a lâmina é cortada até a espessura de 1 mm com o uso de uma serra de corte diamantada.
- A seguir, a lâmina é desbastada até uma espessura uniforme de aproximadamente 40 μm . Essa operação pode ser realizada manualmente ou utilizando politriz regulável.
- A espessura final, entre 20 μm e 30 μm , é atingida manualmente utilizando abrasivos ou papéis de lixa de óxido de alumínio e/ou carbamato de silício de granulações entre 600 mesh e 1.200 mesh. Atualmente, existem politrizes sofisticadas que finalizam as lâminas delgadas, sem necessidade das operações de desbaste manual.
- A espessura final é atingida quando a cor de interferência do quartzo, observado em microscópio sob luz polarizada (nicóis cruzados – XPL), torna-se branca ou cinza clara. Quando o procedimento de desbaste da lâmina for manual, controla-se a espessura da lâmina pela observação em microscópio durante o seu desbaste, tornando-a mais frequente à medida que se aproxima de sua espessura final. Sob luz polarizada, os grãos de quartzo passam de multicoloridos (amarelos, vermelhos etc.) quando a lâmina está grossa, para cinza claros ou brancos quando na espessura aproximada de 30 μm .

- Lavar em água corrente de boa qualidade (sem partículas dispersas) ou, no caso de amostras que contêm minerais de argila de atividade alta, utilizar um solvente orgânico (acetona, xileno ou querosene) e deixar secar ao ar. Para obter uma limpeza efetiva, imergir as amostras em equipamentos de ultrassom.
- Se a lâmina não for utilizada para outras análises, como, por exemplo, microscopia eletrônica de varredura, aplicação de reagentes ou microanálise pontual, pode-se colar uma lamínula com a própria resina epoxy.

As lâminas utilizadas são delgadas, frequentemente similares às petrográficas (em geral no tamanho de 1,8 mm x 30 mm x 40 mm), podendo ser produzidas também em tamanhos maiores, usualmente médio (1,8 mm x 50 mm x 70 mm) e “mamute” (1,8 mm x 90 mm x 130 mm) (Figura 7).

Se o objetivo do estudo for realizar a quantificação dos poros e da estrutura do solo por meio de técnicas de análise de imagens, pode-se prescindir a fabricação de lâminas delgadas. Nesse caso, utilizam-se as faces polidas de uma das fatias cortadas dos blocos impregnados tendo sido adicionado pigmento fluorescente à solução impregnante (Figura 8). Assim, o preparo dessas fatias polidas é realizado seguindo as cinco primeiras etapas descritas neste subitem (1.5.4).

Uma vez preparadas e identificadas, as lâminas devem ser acondicionadas em caixas plásticas ou de madeira especiais para essa finalidade, organizadas por perfil ou experimento, a fim de poderem ser facilmente localizadas e seguramente guardadas e manuseadas. Uma lista de controle, com a identificação e localização das lâminas, se faz necessária quando em grande quantidade.

1.5.5 Descrição micromorfológica

Uma vez finalizada a confecção das lâminas delgadas, a

próxima etapa é a descrição e obtenção das informações micromorfológicas necessárias para alcançar os objetivos da pesquisa. Tal como comentado na introdução, não é objetivo deste capítulo descrever as terminologias e conceitos utilizados na descrição de lâminas delgadas. No entanto, é importante ressaltar que o nível de detalhe da descrição micromorfológica varia de acordo com a investigação e que uma terminologia uniforme deve ser utilizada para que especialistas no mundo todo possam entender as descrições. Ao longo dos anos, Brewer (1976), Bullock et al. (1985), FitzPatrick (1984, 1993), Kubiena (1938) e Stoops (2003) propuseram terminologias e conceitos para a descrição de lâminas delgadas. Atualmente, o sistema apresentado por Stoops (2003), baseado no amplamente utilizado sistema de Bullock et al. (1985), representa a terminologia mais atual e utilizada na descrição de fábricas e feições do solo.

A seguir, descreve-se a sistemática e cuidados necessários para uma boa descrição de lâminas delgadas.

Antes de iniciar as observações, é fundamental verificar se o microscópio está corretamente preparado e ajustado para os trabalhos (tensão da rede, iluminação, limpeza das lentes, distância interpupilar, jogo de oculares, equipamento fotográfico, objetivas centralizadas etc.), bem como se os demais acessórios estão disponíveis (*charriot*, pinças etc.).

Em seguida, o pesquisador deve munir-se das notas e fotos de campo, esquema de localização da amostra no perfil e, na sequência, caixa de lâminas e os materiais necessários às anotações e desenho dos croquis (papel, lápis, borracha, lápis de cor, régua, compasso etc.), roteiros para descrição e material de consulta (livros, textos, guias etc.) e dos dados analíticos dos perfis ou amostras estudadas.

Para os registros das observações, é recomendável ter à mão os roteiros, contendo um cabeçalho padrão que inclua: número do perfil, horizonte ou equivalente, profundidade, número ou código da lâmina, croqui de situação da lâmina no

perfil, localização do perfil na topossequência (se for o caso) e o número da(s) fotomicrografia(s) efetuadas de cada lâmina.

O armazenamento das lâminas nas caixas plásticas ou de madeira deve ser feito ordenando-se, preferencialmente, as lâminas de baixo para cima caso se trate de estudos de perfis de solos, sendo que as observações devem obedecer à mesma sequência. No caso de topossequências, a ordenação dos perfis é função da hipótese de campo e do que se busca nas lâminas. No caso de experimentos, ensaios ou simulações, tanto em campo quanto em laboratório, deve-se iniciar pela lâmina da amostra-testemunha não perturbada, ou seja, na condição original, passando-se progressivamente às demais, segundo a lógica dos mesmos (exemplos: amostra não compactada, com compactação fraca, moderada e forte; amostra não irrigada e irrigada etc.).

1.5.5.1 Exame por microscopia óptica

1.5.5.1.1 Observação geral

É recomendável que as lâminas sejam observadas e descritas primeiramente sob menor aumento, procedendo-se uma observação expedita com auxílio de uma lupa binocular. Nessa escala de observação, procede-se ao mapeamento dos conjuntos diferenciáveis na lâmina, identificando-os por códigos a critério do observador (por exemplo: zona 1, zona 2 etc.), anotando e desenhando os croquis da lâmina observada e, preferencialmente, mantendo-se a escala de observação entre as feições observadas. É importante anotar os motivos da separação das zonas e distinguir os padrões e feições dominantes, caso ocorram. Para facilitar o reconhecimento dos diferentes conjuntos identificados nesta etapa, é recomendável desenhar com lápis sobre a lâmina os limites entre eles.

Ainda, com o uso da lupa, procede-se à observação de cada

zona, sob aumentos progressivamente maiores, anotando os detalhes de cada zona e executando desenhos ou fotografias das áreas mais relevantes, sempre procurando manter nos desenhos a escala entre as feições observadas.

1.5.5.1.2 Microscopia óptica de detalhe

Após a observação em lupa, recorre-se à microscopia óptica de detalhe (Figura 9). Esse tipo de observação deve iniciar sob baixo aumento, utilizando-se o microscópio com objetivas de 1X ou 2,5X. Efetua-se a varredura sistemática de toda a superfície da lâmina, por meio de curtos deslocamentos verticais e percursos ao longo de toda a largura da lâmina, ou por zona demarcada durante a observação.

Deve-se inicialmente observar as lâminas sob iluminação normal ou planar (PPL), isto é, com nicóis descruzados e posteriormente com luz polarizada ou nicóis cruzados (XPL), anotando os detalhes observados em cada zona.

Passa-se, então, às observações sob aumentos progressivamente maiores (objetivas, por exemplo, de 3X, 4X, 6X, 10X, 25X e 40X), repassando cada zona e completando as anotações realizadas nas etapas anteriores. Se necessário, devem ser executados desenhos em escala maior ao lado dos desenhos anteriormente feitos, ou das fotografias. Ao fazer ampliação (*zoom*) progressiva, deve-se ter clareza da zona que se está observando e da posição em que se encontra.

Os desenhos ou fotografias devem conter legenda apropriada à escala adotada. Legendas usualmente adotadas estão disponíveis nos textos-guia e nos trabalhos que empregam ilustrações do gênero. As legendas devem reproduzir de modo bastante fiel os contornos e formas das microestruturas encontradas, atribuindo tom cinza ou preto aos poros, contornos pretos com interiores brancos ao material grosso e, sempre que possível, aplicar cores próximas da realidade ao material fino.

A observação das transições de uma zona para outra ou de uma feição para seu entorno são extremamente importantes e devem ser feitas com riqueza de detalhes, uma vez que podem revelar o processo evolutivo das microestruturas.

Após o domínio do conteúdo evidenciado na lâmina, deve-se proceder ao preenchimento completo das fichas ou à descrição textual corrida, sempre seguindo uma ordem ou sistemática de descrição (exemplo: zonas, microestrutura, pedalidade, trama, agregados, fundo matricial, feições pedológicas etc.). Bullock et al. (1985) apresentam um modelo de ficha e apresentam exemplos de descrições textuais corridas que são de grande ajuda para guiar a descrição das lâminas.

Outra questão importante diz respeito ao dimensionamento ou quantificação por meio de cálculos dos elementos observados, ainda que feito de forma aproximada. Pode-se fazê-lo por zona e/ou por tipo (ex.: material fino e material grosso).

Os passos descritos devem ser repetidos para cada lâmina, ou zona da lâmina, até a conclusão de todo o perfil de solo quanto à evolução das microestruturas, caso o perfil seja o objeto em estudo.

A partir de então, tenta-se estabelecer uma hierarquia e cronologia para os fatos observados na lâmina, procedendo-se às devidas anotações. Os dados encontrados devem ser reunidos na ordem das lâminas analisadas, tentando-se também estabelecer uma hierarquia e cronologia das feições e microestruturas no perfil estudado, anotando-se também as próprias reflexões sobre o conjunto analisado. O passo seguinte consiste na redação de uma síntese das observações de cada lâmina, do perfil, da topossequência ou mancha de solo em questão.

As feições e microestruturas representativas podem ser fotografadas, segundo critérios que atendam aos objetivos do estudo em curso. As feições e microestruturas de interesse devem estar bem centradas, nítidas e corretamente iluminadas.

É útil tomar as fotos dos diferentes aumentos com auxílio de uma escala milimétrica antes de fotografar as amostras propriamente ditas, facilitando, posteriormente, a inscrição da escala de referência (mm ou μm) sobre as fotos. No caso de a lupa ou microscópio estar acoplado a um sistema de análise de imagens, deverá ser realizada a calibração dentro do sistema dos aumentos utilizados na fase da descrição. Dessa forma, a escala pode ser gravada na foto ou imagem de acordo com a calibração programada de acordo ao aumento utilizado.

É conveniente registrar os seguintes dados sobre as fotografias tomadas durante a descrição das lâminas: código da lâmina, sua posição na lâmina, aumento utilizado, grau de iluminação do microscópio, ajustes e filtros utilizados e ajustes de abertura e velocidade da câmera, mesmo que funcionando no modo automático. Essas anotações permitem rever os campos escolhidos e refotografá-los com novos ajustes, caso não haja sucesso na primeira tentativa.

Se necessário, selecionam-se sítios para execução de ultramicroscopia ou microanálise, fotografando-os ou desenhando-os em aumentos compatíveis com o equipamento a ser utilizado. A escolha definitiva desses sítios deve ocorrer ao final do trabalho de análise microscópica.

É conveniente uma organização de pastas de descrição micromorfológica apropriadamente identificadas, capazes de arquivar as descrições textuais ou fichas, desenhos, fotografias, etc.

As fotografias devem ser ordenadas, identificadas e legendadas. Para todo o material resultante da descrição das lâminas e fotografias, é importante providenciar cópias de arquivos de segurança (backups).

1.5.5.2 *Quantificação*

Dois métodos de quantificação de feições e microestruturas

do solo serão discutidos. A contagem de objetos é um método manual utilizado para adquirir dados globais, enquanto a análise de imagens utilizando sistemas computadorizados é utilizada para medidas de feições específicas.

1.5.5.2.1 Contagem de objetos

A contagem de objetos é a técnica mais comum para quantificar objetos por análise de imagens. É comumente utilizada para verificar a quantificação de uma feição ou microestrutura por análise de imagens (Aydemir et al., 2004). A técnica consiste em colocar um *grid* de pontos regularmente espaçados sobre a amostra (bloco polido e/ou lâmina delgada) e depois identificar os tipos de feições sob cada ponto. Existem várias formas de definir os pontos do *grid*. Uma das formas mais comuns, utilizada principalmente em amostras pequenas (blocos ou lâminas até 7 cm x 4 cm) é mover as amostras ao longo de linhas sob a objetiva. Utilizando a barra de escala da ocular, podem-se definir os pontos do *grid* onde serão realizadas as observações de feições, que podem ser feitas em espaçamento regulares ou ao acaso. A definição de várias linhas paralelas de pontos pode ser contada para amostrar uma porção ou a área total da lâmina delgada.

1.5.5.2.2 Análise de imagens utilizando sistemas computadorizados

O estudo da estrutura e da porosidade do solo pelos métodos micromorfológicos, originalmente qualitativos, ganhou uma dimensão quantitativa com o desenvolvimento de métodos de morfologia matemática (Horgan, 1998; Serra, 1982) e da informática. Essa área, que se especializa nos estudos quantitativos da estrutura e da porosidade do solo, é chamada de pedologia quantitativa. Um método quantitativo amplamente difundido na pedologia quantitativa é a utilização da análise de imagens para medir a estrutura em seções 2-D de amostras indeformadas (Miedema, 1997).

Outras técnicas de análise de imagens já são usadas (tomografia computadorizada e ressonância magnética) para a análise 3-D da porosidade e estrutura do solo. Elas estão ganhando mais resolução, favorecendo as pesquisas futuras sobre a formação e dinâmica da estrutura do solo (Miedema, 1997).

O procedimento básico de aquisição de imagens para quantificar feições do solo em lâminas delgadas ou blocos polidos é descrito a seguir:

- Para esse tipo de análise, utilizam-se lâminas delgadas ou blocos polidos que foram impregnados com pigmento fluorescente.
- Identificar as áreas na lâmina ou bloco que serão fotografadas utilizando-se um gabarito (cartolina ou lâmina de plástico de 7 cm x 4 cm que apresenta um corte retangular no centro no tamanho da foto ou imagem a ser adquirida), que varia de acordo com o aumento e tamanho de campo a ser fotografado (Figura 10).
- Colocar a lâmina ou bloco no *plateau* da lupa binocular ou microscópio petrográfico ou sobre uma base de fundo branco, no caso de se obter a imagem diretamente de uma câmera fotográfica digital, sem uso de lupa ou microscópio.
- Iluminar a lâmina ou bloco com luz ultravioleta de comprimento de onda de 450 nm (luz negra).
- Adquirir a imagem digital utilizando câmeras digitais acopladas à lupa binocular ou microscópio petrográfico nos aumentos desejados. Podem-se obter imagens da amostra inteira utilizando-se de câmeras digitais externas montadas sobre tripés.
- Processar a imagem utilizando sistemas específicos de análise de imagens (Figura 11).

Após a aquisição da imagem, passa-se ao processamento da imagem para a sua quantificação.

A seguir, são descritos os procedimentos para a quantificação de poros sobre uma lâmina delgada ou bloco polido:

- Abrir a imagem colorida obtida seguindo o procedimento relatado acima.
- Transformar a imagem colorida em imagem com 255 tons de cinza.
- Utilizando a técnica de limiarização (*"thresholding"*), transformar a imagem em tons de cinza numa imagem binarizada, onde os pixels tomam o valor 0 (cor preta) ou 1 (cor branca) (Russ, 2006). Normalmente, o objeto a ser quantificado (poro ou material sólido) é representado pelos *pixels* com valor 1, ou seja, são representados pela cor branca (Figura 12).
- Para individualizar os objetos a serem quantificados (por exemplo, cada poro do universo total de poros), é realizada a operação de etiquetagem (*"labeling"*). Essa operação é importante para quantificar os parâmetros básicos do objeto.
- Após a individualização dos objetos, é realizada a operação de análise, sendo aplicados os algoritmos de quantificação predefinidos dentro do programa de análise de imagens ou, se o programa permite, construídos pelo usuário.
- Exportar os resultados do sistema de análise de imagens para programas de planilhas e de construção de gráficos para posterior processamento e interpretação.

Um grande número de parâmetros pode ser utilizado para descrever quantitativamente a estrutura do solo e a sua porosidade (Cooper et al., 2010; Cooper; Vidal-Torrado, 2005; Hallaire; Cointepas, 1993; Moran et al., 1988; Ringrose-Voase, 1987; Ringrose-Voase; Bullock, 1984). Os

parâmetros foram classificados por Murphy et al. (1977) em dois grupos: um chamado de *básicos*, que inclui a área, o número de objetos, o perímetro, os diâmetros de Feret horizontais e verticais e as projeções horizontais e verticais do objeto; e outro chamado de *derivados*, que consiste de dois ou mais parâmetros combinados, como, por exemplo, sua forma e orientação, objetivando uma caracterização mais completa da estrutura do solo e dos poros. Mermut (2009) apresentou uma revisão sobre a análise de imagens em micromorfologia.

1.6 Medidas de segurança associadas à confecção de lâminas delgadas

A preparação de amostras indeformadas de solo com a finalidade de realizar análises micromorfológicas acarreta uma série de medidas de segurança que devem ser obrigatoriamente cumpridas.

A maioria dos produtos químicos utilizados na impregnação das amostras apresenta um nível de toxicidade elevada. Por isso, é obrigatória a utilização de equipamentos de proteção individual (EPIs), tais como: avental, luvas de borracha (tipo cirúrgicas), máscara de gás com filtros específicos para vapores orgânicos e óculos de proteção. Todo procedimento de secagem e impregnação das amostras deve ser realizado em capelas com extratores de ar forçado (de preferência de fluxo laminar). O ambiente deve estar bem arejado e equipado com extratores de ar que promovam fluxos de ar das partes baixas do ambiente para saídas localizadas nas partes altas do ambiente (muitos vapores orgânicos são mais densos que o ar e tendem a se acumular próximo ao piso do laboratório). Toda a instalação elétrica deve estar isolada dos vapores orgânicos para evitar problemas, como explosões, e os produtos devem ser armazenados em armários do tipo corta-fogo.

Nas operações de corte e desbaste das amostras

impregnadas, é importante o uso de luvas de tela metálica fina (tipo açougueiro), avental, óculos de proteção e protetores auriculares. No caso de amostras que necessitam de desbastes com a utilização de solventes orgânicos (ex.: querosene) para limpeza e lubrificação, as operações devem ser realizadas em capelas dotadas de extração forçada de ar, com o operador utilizando avental, luva de borracha, óculos de proteção e máscara de gás com filtros para vapores orgânicos.

1.7 Referências

AYDEMIR, S.; KESKIN, S.; DREES, L. R. Quantification of soil features using digital image processing (DIP) techniques. **Geoderma**, v. 119, p. 1-8, 2004.

BREWER, R. **Fabric and mineral analysis of soils**. New York: Robert E. Krieger Publishing Company, 1976. 482 p.

BULLOCK, P.; FEDOROFF, N.; JONGERIUS, A.; STOOPS, G.; TURSINA, T. **Handbook for soil thin section description**. Albrington: Waine Research, 1985. 152 p.

CASTRO, S. S. **Micromorfologia de solos**: bases para descrição de lâminas delgadas. 2. ed. Campinas: Unicamp; Goiânia: UFG, 2008. 135 p.

CASTRO, S. S.; COOPER, M.; SANTOS, M. C.; VIDAL-TORRADO, P. Micromorfologia do solo: bases e aplicações. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M.; LOPES, A. S.; ALVAREZ V., V. H. (Ed.). **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2003. v. 3, p. 107-164.

COOPER, M.; VIDAL-TORRADO, P. Caracterização morfológica, micromorfológica e físico-hídrica de solos com horizonte B nítico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 29, n. 4, p. 581-595, 2005.

COOPER, M.; VIDAL-TORRADO, P.; GRIMALDI, M. Soil structure transformations between ferralic and nitic horizons on a toposequence in southeastern Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 34, n. 5, p. 1685-1699, 2010.

FITZPATRICK, E. A. **Micromorphology of soils**. London: Chapman and Hall, 1984. 434 p.

FITZPATRICK, E. A. **Soil microscopy and micromorphology**. New York: J. Wiley & Sons, 1993. 304 p.

FOX, C. A.; PARENT, L. E. Micromorphological methodology for organic soils. In: CARTER, M. R. (Ed.). **Soil sampling and methods of analysis**. Boca Raton: CRC Press, 1993. p. 473-485.

HALLAIRE, V.; COINTEPAS, J. P. Caractérisation de la macroporosité d'un sol de verger par analyse d'image. **Agronomie**, v. 13, p. 155-164, 1993.

HORGAN, G. W. Mathematical morphology for analysing soil structure from images. **European Journal of Soil Science**, v. 49, n. 2, p. 161-173, 1998.

JONGERIUS, A.; HEINTZBERGER, G. **Methods in soil micromorphology**: a technique for the preparation of large thin sections. Wageningen: Soil Survey Institute, 1975. 150 p.

KUBIENA, W. L. **Micropedology**. Iowa: Collegiate Press Inc., 1938. 243 p.

MERMUT, A. R. Historical development in soil micromorphological imaging. **Journal of Mountain Science**, v. 6, p. 107-112, 2009.

MIEDEMA, R. Applications of micromorphology of relevance to agronomy. **Advances in Agronomy**, v. 59, p. 119-169, 1997.

MORAN, C. J.; KOPPI, A. J.; MURPHY, B. W.; MCBRATNEY A. B. Comparison of the macropore structure of a sandy loam surface soil horizon subjected to two tillage treatments. **Soil Use and Management**, v. 4, p. 96-102, 1988.

MURPHY, C. P. **Thin section preparation of soils and sediments**. Berkhamsted: A B Academic Publishers, 1986. 149 p.

MURPHY, C. P.; BULLOCK, P.; TURNER, R. H. The measurement and characterisation of voids in soil thin sections by image analysis. Part I. Principles and techniques. **Journal of Soil Science**, v. 28, p. 498-508, 1977.

RINGROSE-VOASE, A. J. A scheme for the quantitative description of soil macrostructure by image analysis. **Journal of Soil Science**, v. 38, p. 343-356, 1987.

RINGROSE-VOASE, A. J.; BULLOCK, P. The automatic recognition and measurement of soil pore types by image analysis and computer programs. **Journal of Soil Science**, v. 35, p. 673-684, 1984.

RUSS, J. C. **The image processing handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2006. 885 p.

SERRA, J. **Image analysis and mathematical morphology**. London: Academic Press, 1982. 610 p.

STOOPS, G. **Guidelines for analysis and description of soil and regolith thin sections**. Madison: Soil Science Society of America, 2003. 184 p.

STOOPS, G. Seventy years of micropedology 1938-2008: the past and future. **Journal of Mountain Science**, v. 6, p. 101-106, 2009.

VEPRASKAS, M. J.; WILSON, M. J. Soil Micromorphology: concepts, techniques, and applications. In: ULERY, A. L.; DREES, R. **Methods of soil analysis**. Madison: Soil Science Society of America, 2008. p. 191-225.

1.8 Anexos

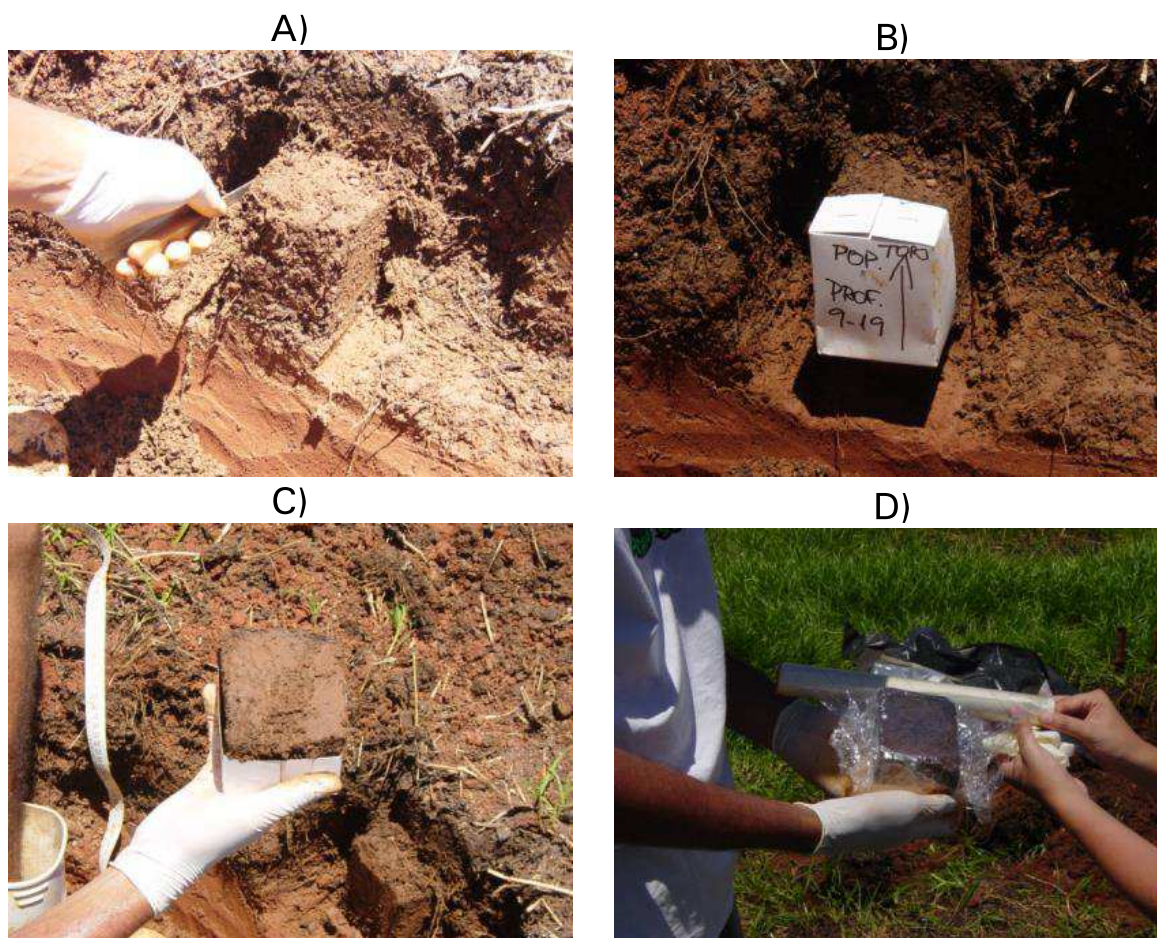


Figura 1. Sequência de coleta de amostras de solo indeformadas. A) Amostra esculpida com faca; B) embalagem de cartolina sobre a amostra; C) retirada da amostra indeformada do perfil; D) recobrimento da amostra com filme plástico. Fotos: Miguel Cooper.



Figura 2. Remoção de água das amostras. A) Secagem ao ar; B) sistema de troca de água por acetona. Fotos: Miguel Cooper.



Figura 3. Sistema de impregnação utilizando dessecadores e vácuo. Foto: Miguel Cooper.



Figura 4. Capela de exaustão de ar forçado com amostras em processo de polimerização. Foto: Miguel Cooper.



Figura 5. Amostras impregnadas. Foto: Miguel Cooper.



Figura 6. Máquinas de corte e polimento. Foto: Miguel Cooper.

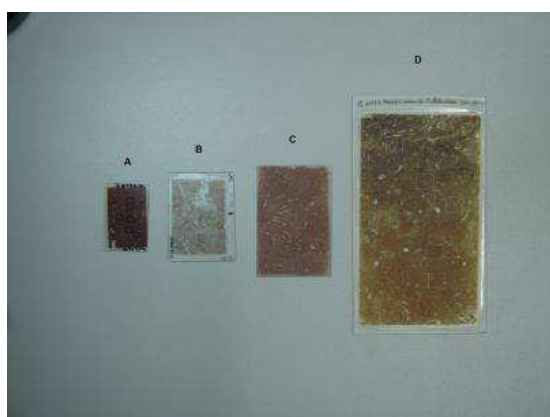


Figura 7. Lâminas delgadas de diferentes tamanhos: A = 3x2 cm; B = 4x3 cm; C = 7x4 cm; D = 16x9 cm. Foto: Miguel Cooper.

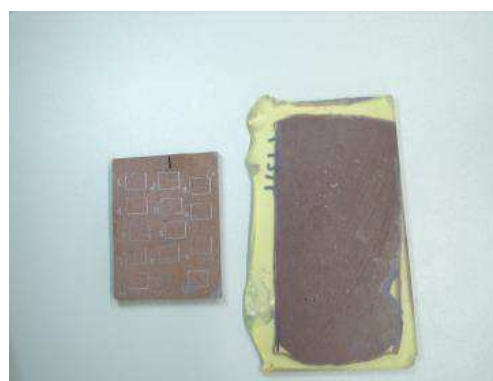


Figura 8. Blocos polidos utilizados para estudos de análises de imagens (observam-se as áreas desenhadas para aquisição da imagem). Foto: Miguel Cooper.



Figura 9. Microscópio petrográfico acoplado a um sistema de aquisição de imagens. Foto: Miguel Cooper.

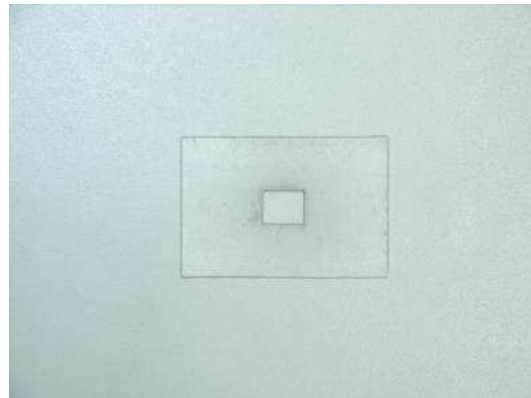


Figura 10. Gabarito de plástico utilizado para marcar as áreas para aquisição de imagens em blocos polidos e lâminas delgadas. Foto: Miguel Cooper.



Figura 11. Sistema de análise de imagens com câmera fotográfica digital acoplada a uma lupa binocular. Foto: Miguel Cooper.

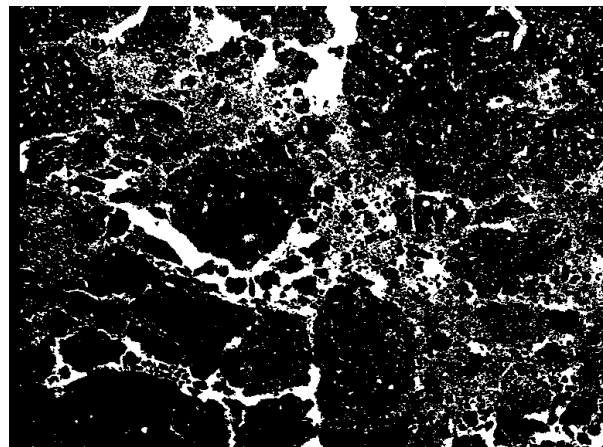


Figura 12. Imagem binária obtida após o processo de limiarização (*thresholding*). Foto: Miguel Cooper.

Apêndice

Expressão dos resultados das análises de solo e fatores de conversão

1 Expressão dos resultados

1.1 Análises Físicas

Tabela 1. Unidades e precisão para expressão dos resultados das análises físicas solo na 1ª, 2ª e 3ª edições do manual de métodos de análises de solo.

Determinações	1ª edição (1979) ⁽¹⁾	2ª edição (1997) ⁽²⁾	3ª edição (2017)	Precisão (Casa decimal)
Terra fina, cascalho e calhaus	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	0
Umidade atual				
• Conteúdo gravimétrico de água	g/100 g	g/100 g	kg kg ⁻¹	1
• Conteúdo volumétrico de água	g/100 cm ³	g/100 cm ³	m ³ m ⁻³	1
Umidade residual	g/100 g	g/100 g	kg kg ⁻¹	1
Fator "f"	-	-	-	3
Retenção de água por: extrator de Richards, mesa de tensão, psicrômetro e centrífuga.				
• Conteúdo gravimétrico de água	g/100 g	g/100 g	kg kg ⁻¹	1
• Conteúdo volumétrico de água	g/100 cm ³	g/100 cm ³	m ³ m ⁻³	1
Densidade do solo	g/cm ³	g/cm ³	kg dm ⁻³	2
Densidade de partículas	g/cm ³	g/cm ³	kg dm ⁻³	2
Porosidade total				
• Macroporosidade	cm ³ /100 cm ³	cm ³ /100 cm ³	m ³ m ⁻³	0
• Mesoporosidade	-	-	m ³ m ⁻³	0
• Microporosidade	cm ³ /100 cm ³	cm ³ /100 cm ³	m ³ m ⁻³	0
• Criptoporosidade	-	-	m ³ m ⁻³	0
Análise granulométrica				
• areia grossa (2 - 0,2 mm)	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	0
• areia fina (0,2 - 0,05 mm)	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	0

Continua...

Tabela 1. Continuação.

Determinações	1ª edição (1979)⁽¹⁾	2ª edição (1997)⁽²⁾	3ª edição (2017)	Precisão (Casa decimal)
• silte (0,05 - 0,002 mm)	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	0
• argila total (< 0,002 mm)	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	0
Relação silte / argila	-	-	-	2
Argila dispersa em água	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	0
Grau de flocculação	g/100 g	g/100 g	dag kg ⁻¹ ou %	0
Condutividade hidráulica	mm/h ou cm/h	mm/h ou cm/h	cm h ⁻¹	3
Estabilidade de agregados				
• Diâmetro médio ponderado	-	-	mm	3
• Índice de estabilidade de agregados	-	-	%	0
Limite de liquidez	g/100 g	g/100 g	g g ⁻¹	0
Limite de pegajosidade	g/100 g	g/100 g	%	0
Ensaio de compressão				
• Redução da porosidade total	-	-	%	0
Superfície específica	m ² /g	m ² /g	m ² g ⁻¹	1

Fonte: ⁽¹⁾ Oliveira (1979); ⁽²⁾ Claessen (1997).

1.2 Análises Químicas

Tabela 2. Unidades⁽¹⁾ e precisão para expressão dos resultados das análises químicas do solo na 1ª, 2ª e 3ª edições do manual de métodos de análises de solo.

Determinações	1ª edição (1979) ⁽²⁾	2ª edição (1997) ⁽³⁾	3ª edição (2017)	Precisão (Casa decimal)
pH (água, KCl, CaCl ₂)	-	-	-	1
Fósforo disponível	ppm	mg/kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	1
Cátions trocáveis				
• Alumínio trocável	meq/100 g	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
• Cálcio + magnésio trocáveis	meq/100 g	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
• Cálcio trocável	meq/100 g	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
• Magnésio trocável	meq/100 g	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
• Potássio trocável	meq/100 g	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹ ou mg kg ⁻¹	2
• Sódio trocável	meq/100 g	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹ ou mg kg ⁻¹	2
Acidez	meq/100 g	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
Hidrogênio extraível	meq/100 g	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
Complexo sortivo do solo				
• Soma de bases	meq/100 g	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
• CTC efetiva	meq/100 g	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
• CTC total	meq/100 g	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
• Valor V	%	%	%	0
Saturação por alumínio	%	%	%	0
Saturação por sódio	%	%	%	0
Ataque sulfúrico				
• Silica	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	1
• Ferro no extrato sulfúrico	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	1
• Titânio no extrato sulfúrico	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	2
• Alumínio no extrato sulfúrico	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	1

Continua...

Tabela 2. Continuação.

Determinações	1ª edição (1979)⁽²⁾	2ª edição (1997)⁽³⁾	3ª edição (2017)	Precisão (Casa decimal)
• Manganês no extrato sulfúrico	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	2
• Fósforo no extrato sulfúrico	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	2
Ki e Kr	-	-	-	2
Relação Al₂O₃ / Fe₂O₃	-	-	-	2
Ferro, alumínio, manganês e sílica livres (extraíveis)	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	2
Sais solúveis				
• Pasta saturada	%	%	%	0
• Condutividade elétrica	mmhos/cm (25°C)	mS/cm (25°C)	mS cm ⁻¹ (25°C)	1
• Cálcio	meq/l	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
• Magnésio	meq/l	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
• Sódio	meq/l	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
• Potássio	meq/l	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
• RAS	-	-	-	-
• Carbonatos	meq/l	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
• Bicarbonatos	meq/l	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
• Cloretos	meq/l	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
• Sulfatos	meq/l	cmol _c /kg	cmol _c kg ⁻¹	1
Equivalente de carbonato de cálcio	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	0
Enxofre	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	2
Microelementos	ppm	mg/kg ⁻¹	mg kg ⁻¹	0
Ataque triácido	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	0
Fósforo remanescente	-	-	mg L ⁻¹	1

⁽¹⁾ Os resultados são expressos em terra fina seca ao ar ou em estufa (105 °C).

Fonte: ⁽²⁾ Oliveira (1979); ⁽³⁾ Claessen (1997).

1.3 Análises da matéria orgânica

Tabela 3. Unidades e precisão para expressão dos resultados das análises da matéria orgânica do solo na 1ª, 2ª e 3ª edições do manual de métodos de análises de solo.

Determinações	1ª edição (1979) (1)	2ª edição (1997) (2)	3ª edição (2017)	Precisão (Casa decimal)
Carbono orgânico	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	1
Nitrogênio total	g/100 g	g/100 g	g kg ⁻¹	1
Nitrato e amônio	-	-	mg kg ⁻¹	1
Carbono e nitrogênio total (Analisador elementar)	-	-	g kg ⁻¹	2
Matéria orgânica	g/100 g	g/kg	g kg ⁻¹	1
Fracionamento químico da matéria orgânica				
• Carbono: frações ácidos fúlvicos; ácidos húmicos e humina	-	-	g kg ⁻¹	1
• Valores participativos das frações	-	-	%	0
• Razões entre frações	-	-	-	2
Fracionamento físico da matéria orgânica				
• Carbono e nitrogênio: fração leve livre; fração leve livre intra-agregado; fração areia; fração silte + argila e fração argila	-	-	g kg ⁻¹	1
• Valores participativos das frações	-	-	%	0
Solos altos teores de matéria orgânica				
• Material mineral	-	-	%	0
• Densidade da matéria orgânica	-	-	Mg m ⁻³	2
• Resíduo mínimo	-	-	cm cm ⁻¹	1

Fonte: ⁽¹⁾ Oliveira (1979); ⁽²⁾ Claessen (1997).

2 Fatores de conversão

Tabela 4. Fatores multiplicativos (fm)⁽¹⁾ de transformação dos resultados analíticos do solo, quando expressos em mg kg⁻¹, g kg⁻¹, dag kg⁻¹, % ou cmol_c kg⁻¹.

Expressões por transformar	Y			
	mg kg ⁻¹	g kg ⁻¹	dag kg ^{-1 (2)}	cmol _c kg ⁻¹
X mg kg ⁻¹	1	0,001	0,0001	1/F ₁ ⁽³⁾
X g kg ⁻¹	1.000	1	0,1	1.000/F ₁
X dag kg ⁻¹	10.000	10	1	10.000/F ₁
X cmol _c kg ⁻¹	F ₁	0,001 x F ₁	0,0001 x F ₁	1

⁽¹⁾Y = (fm . X); ⁽²⁾ dag kg⁻¹ = % (m m⁻¹); ⁽³⁾ F₁ = (peso molecular/valência) x 10.

Fonte: Adaptado de Ribeiro et al. (1999) e Freire et al. (2013).

Tabela 5. Fatores multiplicativos (fm)⁽¹⁾ de transformação de unidade de pressão/sucção e potencial de água no solo mais comumente usados no Brasil.

Expressões por transformar	Y				
	kPa ⁽²⁾	Bar	mca ⁽³⁾	mm Hg	PSI ⁽⁴⁾
X kPa	1	98	9,8	0,1333	6,8947
X Bar	0,0102	1	0,1	0,0014	0,0704
X mca	0,102	10	1	0,0136	0,7035
X mmHg	7,5006	735,06	73,506	1	51,7149
X PSI	0,14503	14,2137	1,4214	0,0193	1

⁽¹⁾Y = (fm . X); ⁽²⁾ geralmente as unidades de pressão em Pascal (Pa) são expressas em quilo (k) ou mega (M) Pascal; ⁽³⁾ mca se refere a metros (m) de coluna de água; ⁽⁴⁾ PSI refere a libras por polegada quadrada (pounds per square inch). Obs.: uma unidade tradicional, mas não mais recomendada nas publicações em física do solo, é o pF referindo-se ao valor do log(10) da pressão/sucção expressa em cm de coluna de água.

Tabela 6. Fatores multiplicativos (fm)⁽¹⁾ entre as unidades e formas dos macronutrientes.

	Centimol de carga	Forma elementar	Forma de óxido	Forma de radical	Forma de sal
Para N	Y cmol_c	Y g N	Y g NO₃⁻ ⁽³⁾	Y g NH₄⁺	Y g NH₄NO₃
X cmol _c	1 ⁽²⁾	0,14007	0,62007	0,18039	0,80046
X g N	7,1393	1	4,42689	1,28786	2,85736
X g NO ₃ ⁻	1,6127	0,22589	1	0,29092	1,29092
X g NH ₄ ⁺	5,5435	0,77648	3,43739	1	4,43739
X g NH ₄ NO ₃	1,2493	0,34997	0,77464	0,22536	1
Para P	Y cmol_c	Y g P	Y g P₂O₅	Y g PO₄³⁻	Y g Ca(H₂PO₄)2H₂O
X cmol _c	1	0,10325	0,23658	0,31658	1,26037
X g P	9,6855	1	2,29140	3,06624	4,06912
X g P ₂ O ₅	4,2269	0,43641	1	1,33815	1,77582
X g PO ₄ ³⁻	3,1588	0,32613	0,74730	1	1,32707
X g Ca(H ₂ PO ₄)2H ₂ O	0,7934	0,24575	0,56312	0,75354	1
Para K	Y cmol_c	Y g K	Y g K₂O		Y g KCl
X cmol _c	1	0,39098	0,47098	-	0,74551
X g K	2,5577	1	1,20461	-	1,90677
X g K ₂ O	2,1232	0,83014	1	-	1,58289
X g KCl	1,3414	0,52445	0,63176	-	1
Para Ca	Y cmol_c	Y g Ca	Y g CaO		Y g CaCO₃
X cmol _c	1	0,20039	0,28039	-	0,50045
X g Ca	4,9903	1	1,39922	-	2,49736
X g CaO	3,5665	0,71468	1	-	1,78482
X g CaCO ₃	1,9982	0,40042	0,56028	-	1
Para Mg	Y cmol_c	Y g Mg	Y g MgO		Y g MgCO₃
X cmol _c	1	0,12153	0,20153	-	0,42158
X g Mg	8,2288	1	1,65830	-	3,46908
X g MgO	4,9622	0,60303	1	-	2,09195
X g MgCO ₃	2,3720	0,28826	0,47802	-	1
Para S	Y cmol_c	Y g S		Y g SO₄²⁻	Y g CaSO₄.2H₂O
X cmol _c	1	0,16033	-	0,48033	0,86072
X g S	6,2371	1	-	2,99588	5,36843
X g SO ₄ ²⁻	2,0818	0,33379	-	1	1,79193
X g CaSO ₄ .2H ₂ O	1,1618	0,18627	-	0,55806	1

(1) Y = (fm . X). (2) Esses fatores, exceto cmol_c, podem ser usados em outras transformações com unidades ponderais. (3) Não é óxido, mas sim radical. Fonte: Ribeiro et al. (1999).

3 Referências

CLAESSEN, M. E. C. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: EMBRAPA-CNPS, 1997. 212 p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos, 1).

FREIRE, L. R.; BALIEIRO, F. de C.; ZONTA, E.; ANJOS, L. H. C. dos; PEREIRA, M. G.; LIMA, E.; GUERRA, J. G. M.; FERREIRA, M. B. C.; LEAL, M. A. A.; CAMPOS, D. V. B. de; POLIDORO, J. C. (Eds.). **Manual de calagem e adubação do Estado do Rio de Janeiro**. Brasília, DF: Embrapa; Seropédica, RJ: Editora Universitária Rural, 2013. 430p.

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: EMBRAPA-SNLCS, 1979.

RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T.; ALVAREZ V., V. H. (Eds.). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. 5ª Aproximação. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. 359p.



A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), em colaboração com diversas instituições de ensino e de pesquisa, apresenta a 3ª edição do Manual de Métodos de Análise de Solo, com o seu conteúdo atualizado e ampliado. Mantendo o estilo das edições anteriores, este manual descreve métodos tradicionais e inovadores para a determinação dos principais atributos físicos, químicos, mineralógicos e micromorfológicos de solos tropicais.

Embrapa

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO


BRASIL
GOVERNO FEDERAL