

# Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes

2ª edição revista e ampliada

**Fábio Cesar da Silva**  
Editor Técnico

**Embrapa**



# **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Solos  
Embrapa Informática Agropecuária  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

# **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**

**2ª edição revista e ampliada**

*Fábio Cesar da Silva*  
Editor Técnico

*Embrapa Informação Tecnológica  
Brasília, DF  
2009*



Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

**Embrapa Informação Tecnológica**

Parque Estação Biológica (PqEB)  
Av. W3 Norte (final)  
70770-901 Brasília, DF  
Fone: (61) 3448-4236  
Fax: (61) 3448-2494  
vendas@sct.embrapa.br  
www.embrapa.br/liv

**Embrapa Solos**

Rua Jardim Botânico, 1.024  
Jardim Botânico  
22460-000 Rio de Janeiro, RJ  
Fone: (21) 2179-4500  
Fax: (21) 2274-5291  
www.embrapa.br  
<https://www.embrapa.br/fale-conosco/sac/>

**Embrapa Informática Agropecuária**

Av. Dr. André Tosello, 209, Barão Geraldo  
Caixa Postal 6.041  
13083-886 Campinas, SP  
Fone: (19) 3211-5700  
Fax: (19) 3211-5754  
www.embrapa.br  
<https://www.embrapa.br/fale-conosco/sac/>

Coordenação editorial: *Fernando do Amaral Pereira*  
*Mayara Rosa Carneiro*  
*Lucilene Maria de Andrade*

Supervisão editorial e revisão de texto: *Wesley José da Rocha*  
Normalização bibliográfica: *Rosa Maria Barros*  
Projeto gráfico e editoração eletrônica: *Júlio César da Silva Delfino*  
Capa: *Carlos Eduardo Felice Barbeiro*

**1ª edição**

1ª impressão (1999): 2.000 exemplares  
2ª impressão (2003): 1.000 exemplares

**2ª edição**

1ª impressão (2009): 2.000 exemplares  
2ª impressão (2011): 1.000 exemplares  
3ª impressão (2013): 1.000 exemplares  
4ª impressão (2014): 1.000 exemplares

**Todos os direitos reservados**

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte,  
constitui violação dos direitos autorais (Lei no 9.610).

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)**

Embrapa Informação Tecnológica

---

Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes / editor técnico,  
Fábio Cesar da Silva. – 2. ed. rev. ampl. - Brasília, DF : Embrapa Informação  
Tecnológica, 2009.

627 p. : il. ; 22 cm x 16 cm

ISBN 978-85-7383-430-7

1. Adubo. 2. Amostragem. 3. Análise do solo. 4. Fertilidade do solo. I. Silva,  
Fábio Cesar da. II. Embrapa Solos. III. Embrapa Informática Agropecuária.

CDD 631.41

---

© Embrapa 2009

## **Autores**

### **Adriana Delfino dos Santos**

Analista de sistemas, Mestre em Engenharia Elétrica, pesquisadora da Embrapa Informática Agropecuária  
adriana@cnptia.embrapa.br

### **Aline Renée Coscione**

Química, Doutora em Química, pesquisadora do Instituto Agronômico de Campinas  
aline@iac.sp.gov.br

### **André César Vitti**

Engenheiro agrônomo, Doutor em Solos, pesquisador do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (USP)  
acvitti@apta regional.sp.gov.br

### **Antônio Enedi Boaretto**

Engenheiro agrônomo, Doutor em Solos e Nutrição de Plantas, pesquisador do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (USP)  
a.e.boaretto@cena.usp.br

### **Antonio Marcos Coelho**

Engenheiro agrônomo, Ph.D. em Solos e Agricultura de Precisão, pesquisador da Embrapa Milho e Sorgo  
amcoelho@cnpms.embrapa.br

### **Bernardo van Raij**

Engenheiro agrônomo, Ph.D. em Solos, pesquisador do Instituto Agronômico de Campinas  
bvanraij@terra.com.br

### **Carlos Alberto Silva**

Engenheiro agrônomo, Doutor em Agronomia, professor da Universidade Federal de Lavras  
csilva@ufla.br

### **Cassio Hamilton Abreu Junior**

Engenheiro agrônomo, Doutor em Solos e Nutrição de Plantas, professor do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (USP)  
cahabreu@cena.usp.br

### **Ciríaca A. F. Santana do Carmo**

Engenheira agrônoma, Mestre em Nutrição de Plantas, pesquisadora aposentada da Embrapa Solos

**Claudineia Rodrigues da Silva**

Química, Doutora em Química Analítica  
claur2003@yahoo.com.br

**Cleide Aparecida de Abreu**

Engenheira agrônoma, Doutora em Solos e Nutrição de Plantas, pesquisadora do Instituto Agronômico de Campinas  
cleide@iac.sp.gov.br

**Clésio Gianello**

Engenheiro agrônomo, Doutor em Solos, professor da Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
gianello@portoweb.com.br

**Cristiano Alberto de Andrade**

Engenheiro agrônomo, Doutor em Solos e Nutrição de Plantas, pesquisador do Instituto Agronômico de Campinas  
andrade@iac.sp.gov.br

**Daniel Vidal Pérez**

Engenheiro agrônomo, Doutor em Química, pesquisador da Embrapa Solos  
daniel@cnps.embrapa.br

**Dorothy C. Pinatti Casarini**

Bióloga, Doutora em Engenharia Hidráulica, Gerente de Divisão da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb)  
dorothy@cetesbnet.sp.gov.br

**Fábio Cesar da Silva**

Engenheiro agrônomo e florestal, Mestre e Doutor em Solos e Nutrição de Plantas, Pós-doutorado em Modelagem Agrícola, pesquisador da Embrapa Informática Agropecuária e professor da Fatec Piracicaba.  
fcesar@cnptia.embrapa.br

**Fábio Prata**

Engenheiro agrônomo, Doutor em Solos e Nutrição de Plantas, pesquisador da Bayer Crop Science  
fabio.prata@bayercropscience.com

**Fernando de Campos Carvalho**

Engenheiro agrônomo, Doutor em Engenharia, fiscal do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento  
jfcarvalho@agricultura.gov.br

**Gláucia Cecília Gabrielli dos Santos**

Engenheira agrônoma, Doutora em Solos e Nutrição de Plantas, Laboratórios Tasqa  
gcsantos@gmail.com

**Heitor Cantarella**

Engenheiro agrônomo, Doutor em Agronomia, pesquisador do Instituto Agronômico de Campinas  
cantarella@iac.sp.gov.br

**Henriqueta Maria Gimenes Fernandes**

Bióloga, técnica especialista do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (USP)  
hgimenes@cena.usp.br

**João Carlos de Andrade**

Químico, Doutor em Química, professor da Universidade Estadual de Campinas  
dandrade@iqm.unicamp.br

**José Antônio Quaggio**

Engenheiro agrônomo, Doutor em Solos e Nutrição de Plantas, pesquisador do Instituto Agronômico de Campinas  
quaggio@iac.sp.gov.br

**José Carlos Chitolina**

Engenheiro agrônomo, Doutor em Solos, professor da Escola de Engenharia de Piracicaba  
jcchito@yahoo.com.br

**Luiz Manoel Silva Cunha**

Estatístico, Mestre em Ciência da Computação, analista da Embrapa Informática Agropecuária  
luizm@cnptia.embrapa.br

**Marcos Antônio Pavan**

Engenheiro agrônomo, Ph.D. em Solos, pesquisador do Instituto Agronômico do Paraná  
mpavan@iapar.br

**Maria Fernanda Georgina Giné Rosias**

Engenheira química, Doutora em Solos e Nutrição de Plantas, professora do Centro de energia Nuclear na Agricultura (USP)  
mfgine@cena.usp.br

**Marino José Tedesco**

Engenheiro agrônomo, Ph.D. em Solos, professor da Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
labsolos@bol.com.br

**Mário Miyazawa**

Químico, Doutor em Química Analítica, pesquisador do Instituto Agrônomo do Paraná  
miyazawa@iapar.br

**Mônica Ferreira de Abreu**

Química, Doutora em Química, pesquisadora do Instituto Agrônomo de Campinas  
monica@iac.sp.gov.br

**Paulo Augusto da Eira**

Engenheiro agrônomo, Mestre em Agronomia, pesquisador aposentado da Embrapa Solos

**Roberto Hiroshi Higa**

Engenheiro eletricista, Doutor em Ciência da Computação, pesquisador da Embrapa Informática Agropecuária  
roberto@cnptia.embrapa.br

**Silvia Maria Fonseca Silveira Massruhá**

Analista de Sistemas, Doutora em Computação Aplicada, pesquisadora da Embrapa Informática Agropecuária  
silvia@cnptia.embrapa.br

**Taciana Figueiredo Gomes**

Tecnóloga em saneamento ambiental  
tacy0906@yahoo.com.br

**Takashi Muraoka**

Engenheiro agrônomo, Doutor em Agronomia, professor do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (USP)  
muraoka@cena.usp.br

**Waldir Vieira**

Engenheiro agrônomo, fiscal do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento  
waldirvieira@brt14.com.br

**Wanderley José de Melo**

Engenheiro agrônomo, Doutor em Solos e Nutrição de Plantas, professor da Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho  
wjmelo@fcav.unesp.br

**Washington de Oliveira Barreto (*in memoriam*)**

Engenheiro agrônomo, M. Sc. Soil Science (Purdue University), Doutor em Ciência do Solo, pesquisador aposentado da Embrapa Solos

## Apresentação

Historicamente, a análise de solo começou, provavelmente, quando o homem se interessou por saber como as plantas crescem. Pode-se dizer que foi Justus Von Liebig, fundador da química agrícola, o primeiro a fazer a análise de solo e a recomendar o uso de fertilizantes artificiais. Daquela época até o início da década de 1920, pouco progresso foi feito, ainda que Dyer, Hilgard e Burd tivessem dado significativas contribuições para a química de solo. Já entre os anos de 1929 e 1934, importantes contribuições foram feitas por Bray, Herster, Morgan, Spurway e Truog.

No Brasil, a década de 1950 foi decisiva para o desenvolvimento da análise de solo. A partir de 1965, a análise de solo com enfoque no programa de controle de qualidade foi demonstrada em reuniões sobre técnicas empregadas em todo o País, no âmbito do convênio entre o Ministério da Agricultura – representado pela antiga Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, atual Centro Nacional de Pesquisa de Solos, Embrapa Solos – e a Universidade da Carolina do Norte, com apoio da Usaid, e sob liderança do Dr. Leandro Vettori. Esse programa, conhecido como Soil Testing, propiciou grande desenvolvimento da atividade de análise de solos, tornando-se, além disso, o embrião das atuais reuniões de laboratório promovidas pela Sociedade Brasileira de Ciência do Solo (SBCS).

É possível, por meio de uma análise de solo bem feita, avaliar o grau de deficiência de seus nutrientes e determinar as quantidades a serem aplicadas na adubação e calagem. Fator importante para uma alta produtividade sustentável na agricultura, a análise química do solo é o instrumento básico para a transferência de informações sobre calagem e adubação, da pesquisa para o agricultor.

Nesta 2ª edição do *Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes*, mais detalhada e organizada em três partes básicas - 1) Amostragem e Preparo de Amostras, 2) Análises Laboratoriais e 3) Infra-estrutura, Qualidade e Informática –, a amostragem recebe cuidado especial, pois ela dá início a todos os demais procedimentos de quantificação e de avaliação da necessidade nutricional e da qualidade do produto fertilizante. Portanto, se a amostragem estiver "errada", então todo o procedimento subsequente estará comprometido, ou

melhor, não terá validade técnica no tocante às identificações das suas características químicas, físicas e físico-químicas. É conhecida a expressão segundo a qual “a análise não pode ser melhor do que a amostra”.

Outro instrumento complementar utilizado pelos agricultores e descrito no Manual é a avaliação do estado nutricional das plantas. Comumente empregado em diagnose foliar – que se inicia pela coleta representativa de amostras de folhas em talhões de lavouras –, permite obter os teores foliares de nutrientes confiáveis, que são comparados com valores padrões estabelecidos para a espécie vegetal em questão. A interpretação da análise foliar, para culturas anuais, permite a complementação das informações obtidas por meio da análise de solo, de modo a assegurar uma adequada recomendação de adubação para a próxima safra.

A análise química do solo e de plantas será tanto mais útil quanto mais confiáveis forem os resultados, e isso atualmente vem sendo buscado por meio de um importante programa de controle de qualidade feito conjuntamente por quase a totalidade dos laboratórios brasileiros. Esse programa de análise de solo e de diagnose foliar tem sido largamente aceito como fator essencial às formulações de programas de adubação e calagem. As etapas consideradas para se obter um adequado programa de adubação e calagem foram contempladas e descritas no Manual: amostragem; análise química; interpretação dos resultados; recomendação e, finalmente, a verificação da eficácia do programa.

Os programas interlaboratoriais de controle de qualidade em funcionamento no Brasil são cinco: Rolas, para o RS e para SC; Cela, para o PR; IAC, para os laboratórios que usam o método da resina em SP e mais oito estados; Profert, para MG e alguns estados vizinhos; e Embrapa Solos, que cobre o restante do País, especialmente as regiões dos Cerrados, o Sudeste, o Norte e o Nordeste. Cerca de 220 laboratórios participam de tais programas, e a concessão de “selos” que atestam sua vinculação ao programa de proficiência representa um grande incentivo à confiabilidade dos laboratórios.

O objetivo original e principal desde a 1ª edição do *Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes*, elaborada pela equipe técnica da Embrapa Solos, em parceria com outras instituições e Unidades da Embrapa, é a incorporação de metodologias clássicas e atualizadas como suporte à avaliação da reserva nutricional do solo para as plantas.

Este Manual, que reúne os métodos em uso de análise de solo, de plantas, de fertilizantes inorgânicos e orgânicos e de corretivos, aborda princípios, extração, determinação, preparo dos reagentes, equipamento, cálculo, vantagens e desvantagens e, nesta edição, não se restringe à descrição pura e simples de métodos em uso no País ou à divulgação de instruções de coleta de amostras. Ele faz uma análise minuciosa e crítica de procedimentos nos laboratórios e, com isso, abrem-se novos caminhos para sua evolução, usando a automação de processos. Esta edição do *Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes* representa, assim, uma importante fonte de referência que se amplia em temas para o Sistema Nacional de Pesquisa Agropecuária.

*Maria de Lourdes Mendonça Santos Brefin*  
Chefe-Geral da Embrapa Solos





## Prefácio

Num sistema de produção agropecuário sustentável, temos a qualidade do solo como alicerce, e o planejamento da propriedade deverá ser elaborado tendo como ponto fundamental às condições do substrato desse alicerce. Cabe salientar que um bom número de decisões tomadas dentro da propriedade tem como base os laudos de análises de solo. Muitas vezes, porém, por causa dos custos, essas análises deixam de ser feitas. Mas quando se compara esse valor com o custo de formação da lavoura ou com o valor do investimento com base nos resultados das análises, conclui-se que a prática da análise é extremamente econômica.

Atualmente, a análise química do solo como ferramenta de diagnóstico da fertilidade do solo é usada praticamente em todas as partes do globo, com variados graus de sucesso. Esse sucesso depende da quantidade e, principalmente, da qualidade das pesquisas que permitem calibrar e interpretar os resultados da análise, com base nos quais são feitas as recomendações de corretivos e fertilizantes.

É possível, por meio de uma análise de solo bem feita, e de posse das tabelas de interpretação de fertilidade do solo, avaliar o grau de deficiência de nutrientes e determinar as quantidades a serem aplicadas nas adubações de várias culturas, garantia de uma produtividade adequada e de menor risco ambiental.

Dispomos de uma série de ferramentas para efetuar recomendações de aplicações de corretivos e fertilizantes ao solo ou mesmo para a tomada de decisões referentes aos diferentes manejos e à agricultura de precisão que podem ser adotados em situações de solo e clima diversos. Entretanto, sobressai-se ainda como de fundamental importância a análise de solo, pois ela é uma das fontes de dados para transferir conhecimento da pesquisa para os agricultores, por meio da qual buscamos o melhor equilíbrio entre os nutrientes no solo, as necessidades nutricionais das culturas e a segurança ambiental do empreendimento.

O objetivo da 2ª edição do *Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes* foi incorporar às metodologias clássicas de avaliação da reserva nutricional do solo para as plantas – descritas na 1ª edição, 1999 – os aspectos de amostragem dos fertilizantes e corretivos, as análises de fertilizantes orgânicos previstas na legislação e também os aspectos de novas tecnologias de instrumentação e da informação

pertinentes ao tema. Com isso, o livro supre a carência de textos básicos, em português, sobre o assunto – em âmbito nacional.

A publicação deste Manual coincide com a comemoração dos 36 anos da Embrapa e representa uma ampliação da contribuição da Empresa à sociedade brasileira – em especial ao segmento do agronegócio relacionado à fertilidade de solo, nutrição de plantas e adubação – ao reunir informações sobre coleta de amostras, recepção, procedimentos analíticos de referência para análises de fertilidade, nutrição mineral e fertilizantes, erros usuais, controle de qualidade e equipamentos de última geração e, finalmente, sobre a automação de laboratórios e o uso de tecnologia da informação.

*Silvio Crestana*  
Diretor-Presidente da Embrapa

## Prefácio à 1ª edição

O acirramento da competitividade entre os agentes produtivos do setor agrícola tem gerado necessidades de crescente agregação de qualidade aos seus produtos e de redução urgente de custos de produção. Nacionalmente, a qualidade do produto é avaliada não somente pelo seu valor intrínseco, mas como resultante de tecnologia “limpa”, ou seja, que não causa prejuízo ambiental.

No sistema de produção agrícola atual, os insumos, em especial os fertilizantes e corretivos, podem ocupar mais que a quarta parte do total da planilha de gastos. Nesse contexto, as análises químicas de solo e de plantas, que vêm perfazendo 550 mil análises por ano, são os principais veículos de transferência, aos produtores, de tecnologia, de conhecimentos gerados pela pesquisa e de racionalização de custos com adubação e calagem de culturas.

As recomendações de quantidade de adubos e corretivos a aplicar dependem, em grande parte, da qualidade do diagnóstico sobre o grau de deficiência de determinado elemento no solo, proporcionado pelo método de análise. Nesse ponto, alguns procedimentos estratégicos se apresentam para a viabilização de soluções regionalizadas de uso de fertilizantes e corretivos, os quais têm início na adoção de critérios adequados na amostragem de solo e plantas, de protocolos analíticos uniformes e atualizados, de recursos humanos capacitados, de infra-estrutura básica satisfatória, de controle estatístico e automação de processos no laboratório, entre outros assuntos abordados neste livro, os quais, em última análise, irão se refletir na qualidade dos laudos emitidos.

Este Manual aborda, com rigor científico, procedimentos em uso nos laboratórios, oferece soluções criativas sobre tarefas diárias e a respeito da organização eficiente de laboratórios, além de apresentar novos caminhos para a sua evolução, usando a automação de processos. Introduce também a discussão sobre trabalho em equipe, nas técnicas de suporte às decisões relativas à recomendação de fertilizantes, a exemplo dos sistemas especialistas e da agricultura de precisão. Trata-se, portanto, de uma contribuição estratégica e de grande utilidade para o sistema nacional de pesquisa agropecuária, que temos a satisfação de prefaciar.

*José Roberto Rodrigues Peres*  
Diretor-Executivo da Embrapa



# Sumário

## Parte 1 – Amostragem e preparo de amostras ..... 21

<b>Capítulo 1</b> Amostragem de solo para análises de fertilidade, de manejo e de contaminação .....	23
1. Introdução .....	25
2. Amostragem .....	26
3. Plano de amostragem: separação das áreas uniformes .....	29
4. Tipos de amostra e parâmetros a serem medidos na amostra .....	30
5. Tamanho das glebas e número de amostras .....	33
6. Local, profundidade e frequência de amostragem .....	34
7. Agricultura de precisão .....	43
8. Amostragem de espécies químicas consideradas móveis ( $\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{NO}_3^-$ ) .....	49
9. Amostragem de metais pesados em áreas contaminadas .....	49
10. Época de coleta das amostras .....	50
11. Equipamentos usados e cuidados na coleta de solo .....	51
12. Secagem e armazenamento .....	54
13. Referências .....	55

<b>Capítulo 2</b> Amostragem, acondicionamento e preparo de amostras de plantas para análise química .....	59
1. Introdução .....	61
2. Amostragem .....	62
3. Envio ao laboratório, identificação e pré-acondicionamento .....	63
4. Preparação da amostra no laboratório .....	65
5. Referências .....	85

<b>Capítulo 3</b> Amostragem de fertilizantes, corretivos e inoculantes .....	87
1. Introdução .....	89
2. Amostragem e preparo de produtos sólidos: fertilizantes, corretivos e substratos .....	91
3. Amostragem de produtos líquidos .....	100
4. Amostragem de inoculantes .....	102
5. Referências .....	102

**Parte 2 – Análises laboratoriais** ..... 105

**Capítulo 1** Métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo .... 107

1. Introdução .....	109
2. Preparo da amostra .....	111
3. pH em água .....	112
4. pH em CaCl <sub>2</sub> .....	114
5. pH SMP .....	115
6. Extração com KCl 1 mol L <sup>-1</sup> : cálcio, magnésio e alumínio .....	120
7. Extração com solução de Mehlich 1: fósforo, potássio, sódio e micronutrientes .....	130
8. Fósforo remanescente .....	141
9. Extração com solução de Mehlich 3: fósforo, potássio, cálcio, magnésio, sódio e micronutrientes (Fe, Cu, Zn e Mn) (evolução do método de Mehlich 1) .....	144
10. Extração com resina trocadora de íons: fósforo, potássio, cálcio e magnésio ....	148
11. Análise de cobre, ferro, manganês e zinco por extração com DTPA .....	156
12. Análise de boro por meio da solução de cloreto de bário .....	162
13. Acidez potencial (hidrogênio + alumínio) .....	167
14. Valor S, valor T, valor V e valor m .....	170
15. Matéria orgânica .....	170
16. Sulfato .....	177
17. Nitrato e amônio .....	180
18. Informações adicionais .....	183
19. Referências .....	184

**Capítulo 2** Análise química de tecido vegetal ..... 191

1. Introdução .....	193
2. Preparação da amostra .....	193
3. Extração de elementos químicos do tecido vegetal .....	194
4. Determinações .....	201
5. Interpretação de resultados .....	232
6. Referências .....	233

**Capítulo 3** Análises de fertilizantes minerais, organominerais e corretivos ..... 235

1. Introdução .....	237
2. Preparação da amostra para a análise .....	238

3. Preparo da amostra para corretivos de solo .....	238
4. Fertilizantes .....	239
5. Análises químicas de fertilizantes e corretivos .....	240
6. Referências .....	394
Anexo 1 .....	395
Anexo 2 .....	395

<b>Capítulo 4</b> Análises químicas de fertilizantes orgânicos (urbanos) .....	397
1. Introdução .....	399
2. Amostragem e preparo da amostra .....	399
3. Métodos de análise .....	401
4. Patógenos em resíduos .....	437
5. Interpretação de resultados de amostras de fertilizantes orgânicos .....	446
6. Determinação do efeito da adição de resíduos contendo matéria orgânica ao solo .....	459
7. Referências .....	481

<b>Capítulo 5</b> Análise química de metais pesados por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente .....	487
1. Introdução .....	489
2. Aspectos gerais da espectrometria de massas com plasma .....	489
3. Escopo e aplicação do método .....	492
4. Interferência .....	494
5. Segurança .....	502
6. Equipamentos e suprimentos .....	504
7. Reagentes, padrões e brancos .....	505
8. Manipulação, preparo e conservação das amostras .....	515
9. Controle de qualidade da análise .....	516
10. Calibração e padronização .....	522
11. Procedimentos .....	525
12. Análise dos dados obtidos e cálculos .....	527
13. Desempenho do método .....	528
14. Prevenção da poluição .....	533
15. Gerenciamento de resíduos .....	533
16. Referências .....	533



**Parte 3 – Infra-estrutura, qualidade e informática** ..... 537

**Capítulo 1** Controle de qualidade dos resultados analíticos ..... 539

1. Introdução .....	541
2. Cuidados para garantir a qualidade em laboratórios .....	542
3. Estatística em controle de qualidade .....	546
4. Exemplo de preparo e uso da amostra controle .....	550
5. Controle individual de resultados .....	552
6. Programas interlaboratoriais .....	555
7. Referências .....	555
Anexo .....	556

**Capítulo 2** Infra-estrutura laboratorial, gerenciamento de laboratório e automação da informação ..... 561

1. Introdução .....	563
2. Infra-estrutura laboratorial .....	564
3. Automação de rotinas laboratoriais .....	574
4. A utilização da informática no gerenciamento do laboratório .....	577
5. Utilização da informática na organização de dados, de informação e de conhecimentos gerados no setor agrícola .....	588
6. Considerações finais .....	623
7. Referências .....	623

Parte **1**

# **Amostragem e preparo de amostras**



Capítulo 1

# **Amostragem de solo para análises de fertilidade, de manejo e de contaminação**

José Carlos Chitolina  
Fábio Prata  
Fábio Cesar da Silva  
Antonio Marcos Coelho  
Dorothy C. Pinatti Casarini  
Takashi Muraoka  
André César Vitti  
Antônio Enedi Boaretto



## 1. Introdução

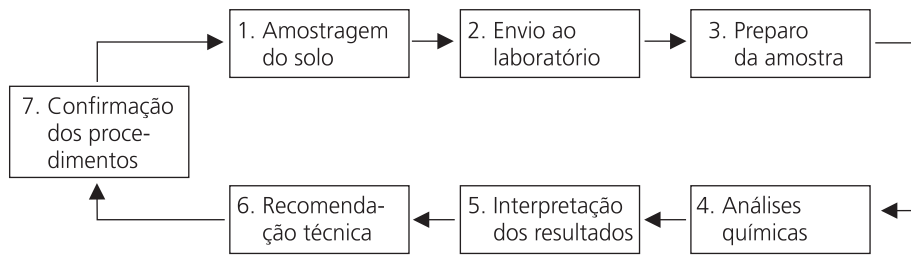
A história da análise de solo, de acordo com Boaretto et al. (1988), pode ser assim resumida:

“A análise de solo provavelmente começou quando o homem interessou-se por saber como as plantas crescem. Pode-se dizer que foi Justus Von Liebig (1840) o primeiro a fazer a análise de solo. Desde aquela época até o início da década de 1920, pouco progresso foi feito, ainda que Dyer (1894), Hilgard (1911) e Burd (1918) tenham dado significativas contribuições para a química de solo. No final da década de 1920 e no início da de 1930, porém, importantes contribuições foram feitas por Bray (1929), Herster (1934), Morgan (1932), Spurway (1933) e Truog (1930). Desde então, a análise do solo tem sido largamente aceita como fator essencial à formulação de um programa de adubação e calagem (MELSTED; PECK, 1973; CATANI; JACINTO, 1974)”.

A análise química do solo é o instrumento básico para a transferência de informações, sobre calagem e adubação, da pesquisa para o agricultor. É possível, por meio de uma análise de solo bem feita, avaliar o grau de deficiência de nutrientes e determinar as quantidades a serem aplicadas nas adubações (RAIJ et al., 1985). Por esse conceito, pode-se concluir que a análise de solo, para avaliação de fertilidade, tem como objetivo conhecer o grau de fertilidade para uma adequada recomendação de corretivos e fertilizantes, com vista à produção, sendo atualmente de constante emprego, e, mais recentemente, é utilizada também para monitoramento de poluição de solos.

Em síntese, a coleta de amostras representativas de solo é essencial para a avaliação precisa das necessidades de corretivos e de fertilizantes, o que possibilita a obtenção de rendimentos econômicos. A amostra representativa é aquela que melhor reflete as condições de fertilidade de uma área específica.

Para que os objetivos sejam atingidos, é necessária a realização de várias atividades, que vão desde a amostragem do solo até a recomendação do corretivo ou do adubo. De fato, correspondem às seguintes etapas (Fig. 1): amostragem do solo, envio ao laboratório, preparo da amostra e análise química (extração e quantificação dos nutrientes), interpretação dos resultados das análises, recomendação propriamente dita e confirmação de procedimentos (CHITOLINA, 1982; BOARETTO et al., 1988).



**Fig. 1.** Diagrama ilustrativo das etapas do programa de análise química de plantas.

Dessas etapas, a que mais induz o trabalho a erros finais é, sem dúvida, a amostragem, como demonstram vários autores (HAUSER, 1973, citado por ORLANDO FILHO; RODELLA, 1983; JORGE, 1986).

Há muito tempo, a amostragem de solo é o primeiro passo imprescindível para o sucesso do empreendimento rural, pois dela dependerá a utilização racional e econômica dos insumos na lavoura.

Atualmente, os esquemas de amostragem podem ser divididos em duas categorias básicas: ao acaso e sistemática. A amostragem ao acaso é o método utilizado para a agricultura convencional. Já a amostragem sistematizada é o sistema recomendado para aplicação das tecnologias da agricultura de precisão e controle de poluição ambiental, sendo o método mais adequado para diagnosticar a variabilidade espacial das propriedades do solo de uma área, pois a variabilidade em todas as direções é levada em consideração.

No levantamento da contaminação de áreas naturais feito pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb) a fim de conhecer as concentrações de metais, em que era possível utilizar ambas as estratégias de amostragem, recomendou-se não secar as amostras à sombra; pelo contrário, as amostras foram conservadas à temperatura de 4 °C para envio ao laboratório, considerando a volatilização de contaminantes de interesse. Um cuidado prático de rotina da Cetesb na investigação de áreas contaminadas é o uso de luvas cirúrgicas no manuseio das amostras.

## 2. Amostragem

A amostragem é a série de operações que permite extrair de um sistema porções que, combinadas e reduzidas a tamanhos apropriados, dão uma parcela com características representativas do sistema

(CHITOLINA, 1982). Cada uma dessas porções é chamada amostra simples e a combinação delas, amostra composta (PAGE et al., 1986).

Informa-se que de 80 % a 85 % do erro total nos resultados usados na recomendação de fertilizantes e corretivos pode ser atribuído à amostragem no campo, e de 15 % a 20 % dele pode ser decorrente do trabalho de laboratório (HAUSER, 1973, citado por ORLANDO FILHO; RODELLA, 1983). Entretanto, Jorge (1986) relata em seu trabalho que a amostragem do solo é a etapa componente do programa de análise responsável por 98 % dos erros.

A quantidade de terra normalmente amostrada, em uso em cada determinação no laboratório, resume-se a alguns gramas, sendo geralmente necessários, no total, cerca de 20 g. O esquema abaixo (MIRANDA, 1982) ilustra bem a necessidade de se proceder a uma boa amostragem:

- Peso médio da camada arável de 1 ha de solo: 2.000.000 kg.
- Peso médio da amostra enviada ao laboratório: 0,5 kg.
- Peso médio da amostra analisada no laboratório: 0,01 kg.

Por esse esquema, percebe-se que o material (terra) analisado em laboratório é mínimo em relação a um contexto de 1 ha, com 20 cm de profundidade. Assim, todas as instruções para coleta devem ser observadas para se obterem amostras representativas. Uma amostra de solo composta não deve ultrapassar 10 ha–20 ha, fração equivalente a 1 ou 2 partes por bilhão do volume de solo amostrado. Em cálculo semelhante, Malavolta (1992) enfatiza essa idéia, ao conferir que aquele número corresponde a 2 segundos em um ano. Assim, ao mesmo tempo em que se atenta para a responsabilidade de quem colhe a amostra, constata-se que o acerto das recomendações de adubação com base numa amostra tão pequena chega a ser um milagre. Portanto, é fundamental estabelecer um adequado plano de amostragem do solo para a obtenção de amostras representativas.

## 2.1 Causas das variações no solo

Várias são as causas que favorecem a maior ou a menor variabilidade dos nutrientes e de elementos traço nos solos, cujos destaques são o tipo e a intensidade de adubação, as características dos nutrientes, o uso de resíduos orgânicos e o sistema solo–planta–atmosfera.



A variação de nutrientes no solo ocorre horizontalmente e em profundidade. No primeiro caso, ela ocorre principalmente em razão da forma de adubação e da planta, ao passo que no segundo a variação é decorrente das características dos elementos, do sistema de manejo e do sistema solo-planta-atmosfera.

### **2.1.1 Variação horizontal**

A variação horizontal pode ser exemplificada pela relação linha de plantio e entrelinha, no plantio direto.

Como nesse sistema não ocorre o revolvimento do solo, sua homogeneização provocaria acúmulo de nutrientes na linha de plantio em relação à entrelinha. Nesse caso, ter-se-ia, em uma gleba homogênea, uma mesma cultura com os mesmos tratos e com variações de nutrientes decorrentes da adubação na linha.

Essa variação ocorre em culturas perenes, de acordo com a relação copa/linha. Por exemplo, em cana-de-açúcar, em sistema de plantio direto (PREVEDELLO, 1987). Boaretto et al. (1988) e Nick et al. (1995) enfocaram a amostragem de solo na cultura do cafeeiro, com ocorrência de variação tanto horizontal quanto vertical nos diferentes parâmetros químicos (pH, Al, K, Ca, Mg, P, C%, V% e CTC). O problema dessa variabilidade é agravado com a tendência de os fertilizantes se localizarem em culturas perenes, pois cria-se um gradiente decrescente de concentração do nutriente no solo à medida que se afasta da fonte fertilizante, o que é difícil de ser representado em uma amostra.

### **2.1.2 Variação vertical**

A variação vertical corresponde às diferentes estratificações dos nutrientes no perfil do solo, ou seja, às variações desses elementos em profundidade.

Tomando como exemplo o caso das chamadas culturas temporárias e os diferentes sistemas de manejo, plantio direto e plantio convencional, pode-se entender melhor a variação vertical.

Ao avaliar a fertilidade do solo em estudos comparativos entre plantio direto e convencional, ambos com 19 anos de implantação, em 4 profundidades (de 0 a 5 cm; de 5 cm a 10 cm; de 10 cm a 15 cm e de 15 cm a 20 cm), Hikishima et al. (1996) constataram que a maior

estratificação dos nutrientes na camada superficial (de 0 a 5 cm) ocorreu no plantio direto, ao passo que no sistema convencional de cultivo os nutrientes se apresentaram mais homogêneos no perfil. Nesse trabalho, os autores mostram a menor variação vertical no plantio convencional em relação ao plantio direto, por causa do não revolvimento do solo neste último.

A comparação dos elementos mostra que o fósforo varia mais verticalmente que o potássio (HIKISHIMA et al., 1996). Isso pode ser atribuído principalmente ao fenômeno de adsorção específica do fósforo, o que torna esse elemento menos percolado que o potássio no perfil, e à maior concentração de matéria orgânica na superfície, que é grande fonte de fósforo para o solo.

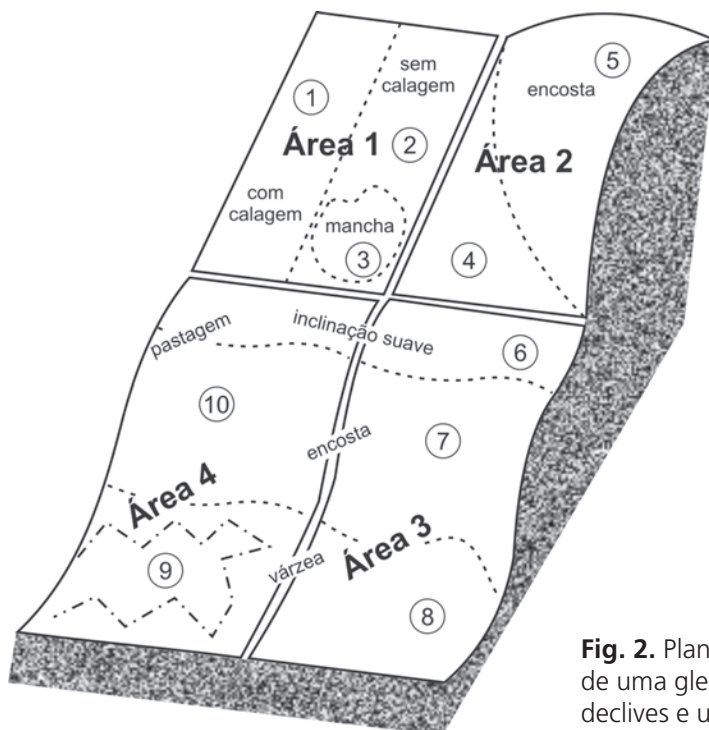
### **3. Plano de amostragem: separação das áreas uniformes**

Quando se pensa em amostragem de solo, o primeiro passo deve ser a divisão da área em glebas homogêneas. Para isso, e de acordo com o mapa de fertilidade da área, devem ser levados em conta o tipo de solo, a topografia, a vegetação e o histórico da cultura de manejo da área.

A homogeneidade das glebas é determinada conforme os seguintes fatores (COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS, 1978; RIBEIRO et al., 1999): relevo, cor do solo, cobertura vegetal ou cultura, textura, drenagem e histórico de manejo da área (SARAIVA, 1989). A Fig. 2 apresenta um plano de amostragem de 4 áreas, em que há necessidade de se coletarem 10 amostras compostas; coletam-se as amostras simples (subamostras) percorrendo o terreno em esquema de ziguezague.

As demarcações das glebas de solos podem ser diferenciadas pela cor, pela textura, pela profundidade do perfil, pela topografia e por outros fatores. Se todos esses fatores forem homogêneos em uma lavoura, mas nela existe uma parte já utilizada ou adubada (ou corrigida com calcário), essa parte deve ser amostrada separadamente.

É conveniente lembrar que uma área considerada homogênea não o é quimicamente. Se isso fosse verdadeiro, não seria necessário lançar mão de um processo de amostragem, bastando a coleta de apenas uma amostra.



**Fig. 2.** Plano de amostragem de uma gleba com diferentes declives e usos do solo.

## 4. Tipos de amostra e parâmetros a serem medidos na amostra

### 4.1 Amostra simples x amostra composta

Para a análise de terra, o agricultor toma ao acaso, de um certo número ( $n$ ) de locais, por toda a área em estudo, amostras da camada de 0 a 20 cm. De cada local, tomam-se, aproximadamente, 500 g de terra, que constituem uma amostra simples. Misturando cuidadosamente todas as amostras simples, obtém-se uma amostra composta, da qual se retira o material a ser analisado. Mesmo que a área estudada seja considerada razoavelmente uniforme ou homogênea, as amostras simples diferem entre si, e sua variação influi nos dados obtidos da amostra composta. A estatística confere que a amostra composta será tanto mais representativa quanto maior for o número de amostras simples que a compõem. Em outras palavras, valores obtidos com uma amostra

composta de 5 amostras simples, por exemplo, são muito menos seguros ou representativos do que uma amostra composta de 20 ou 30 amostras simples (PIMENTEL-GOMES, 1995). Para demonstrar essa situação, Pimentel-Gomes (1987, 1995) apresenta suas considerações fundamentadas em dados de Chitolina (1982).

Admitindo que o nível de pH, por exemplo, da amostra composta de  $n$  amostras simples seja  $m$ , então o erro padrão dessa média  $m$ , em porcentagem, será  $E\% = CV/\sqrt{n}$ , em que o coeficiente de variação  $CV$  é dado por  $CV = (s/m) \times 100$ ;  $s$  é o desvio padrão relativo a cada amostra simples. Está claro que o valor de  $s$  é desconhecido, mas pode ser obtido facilmente por método estatístico simples. Tomando por base os dados obtidos por Chitolina (1982) para uma área de 10 ha de Latossolo Vermelho-Escuro, fase arenosa, média  $m = 4,80$  de pH e  $s = 0,13$ , conclui-se que o coeficiente de variação é  $CV = (0,13/4,80) \times 100 = 2,70\%$ .

Esse coeficiente de variação, muito baixo, contrasta com os valores sempre acima de 20 % para potássio (K) e fósforo (P) trocável nesse mesmo solo e também em terra roxa estruturada.

O erro padrão da média, em porcentagem,  $E\% = 2,70/\sqrt{n}$ , é, para  $n = 5$  (cinco amostras simples ou locais de coleta de amostra),  $E\% = 2,70/\sqrt{5} = 1,21\%$ .

Tomando como 100 % o pH  $m = 4,80$  estimado, pode-se, com 95 % de probabilidade, afirmar que a verdadeira média (desconhecida) estará entre  $100 - 2 \times 1,21 = 97,6\%$  e  $100 + 2 \times 1,21 = 102,4\%$  do valor  $m = 4,80$  estimado, isto é, entre  $(97,6/100) \times 4,80 = 4,68$  e  $(102,4/100) \times 4,80 = 4,92$ .

Tal resultado é excelente e demonstra que o uso de apenas cinco amostras simples é suficiente. Mas, para outros resultados analíticos, isso não pode acontecer. Portanto, o erro padrão da média obtida em análises químicas de uma amostra composta de terra depende do coeficiente de variação ( $CV$ ) e do número  $n$  de amostras simples. Mas esse coeficiente de variação depende da heterogeneidade da área amostrada e também do tipo de análise química.

Os dados relativos a dois tipos de solo mostram que é baixo o coeficiente de variação de pH e matéria orgânica, mas relativamente alto o de Al trocável, K trocável e fósforo (CHITOLINA, 1982). Daí, resulta que o número adequado de amostras simples para uma boa precisão dos teores estimados de pH ou de matéria orgânica pode ser insuficiente para alumínio, potássio (trocáveis) ou fósforo extraível. Como

conseqüência, o número de amostras simples deve ser fixado de acordo com as análises de maior coeficiente de variação. Tal número conferirá ao pH e à matéria orgânica precisão além da necessária, sem prejuízo dos resultados (PIMENTEL-GOMES, 1995).

Mesmo nos piores casos, como o do K ou do P, é provável que com 30 amostras simples se obtenha valor de E em torno de 10 % e intervalo de confiança de comprimento aproximado de 34 %, se adotado o nível de 90 % de probabilidade. De acordo com Pimentel-Gomes (1995), baseado nos dados obtidos por Chitolina (1982), tal precisão deve ser suficiente na maioria dos casos práticos.

Outros estudos sobre solos podzólicos, fase terraço e encosta, apresentam uma estratégia de amostragem de uma área com base na relação  $n = (t \times CV/f)^2$ , em que  $n$  é o número de amostras simples necessárias para que uma amostra composta apresente uma porcentagem de variação ( $f$ ) com 95 % de probabilidade ( $t$ ) em torno do valor analítico médio verdadeiro, conhecendo-se o coeficiente médio de variação ( $CV$ ) da característica em questão. O coeficiente de variação das características estudadas apresentou a seguinte ordem de magnitude:

Terraço: P > K > Al > Ca + Mg > pH

Encosta: K > P > Ca + Mg > Al > pH

Conclui-se daí que o número de 30 amostras simples por hectare desses tipos de solo da região considerada (Viçosa, MG) assegura para pH, P, K, Ca + Mg e Al no terraço – quanto à variação permitida em torno da média – precisões de 1,7 %, 51,5 %, 29,9 %, 6,2 % e 13,5 %, respectivamente; na encosta, os valores são 1,4 %, 22,3 %, 43,1 %, 15,7 % e 13,0 %, respectivamente (BARRETO et al., 1974).

A maioria dos autores concordam que é de 10 a 30 o número de amostras simples que formam 1 amostra composta, valor que pode variar conforme o tamanho da gleba (JACKSON, 1958).

Demonstrou-se, porém, que a obtenção de 1 amostra composta formada por 5 amostras simples pode ser suficiente para que as recomendações de adubação sejam, em sua maior parte, adequadas à resposta das culturas, desde que se tenha um conhecimento prévio da

área a ser amostrada. Tais afirmações mostram que, para 5 amostras simples, o coeficiente de variação é maior em relação a 20 amostras simples na formação da composta. A média, todavia, varia muito pouco, o que não interfere na recomendação de adubação, pelo fato de as tabelas de recomendação de adubação basearem-se em classes de teores de nutrientes no solo, as quais dão considerável amplitude aos teores desses nutrientes (CHITOLINA et al., 1995).

## 4.2 Parâmetros químicos com maior e menor variação

A variabilidade das características químicas e físicas dos solos é um atributo particularizado, que é modificado pelo manejo. Becket e Webster, citados por Saraiva (1989), mostraram que os componentes de variância expressos na forma de coeficientes de variação correspondem a aproximadamente 10 % em propriedades pouco influenciadas pelo manejo, como areia, silte ou P-total; a 25 % em matéria orgânica, capacidade de troca de cátions e N-total; e a 35 %–50 % em fatores de P e K-disponíveis e Ca e Mg trocáveis, que são muito mais afetados pelo manejo. Alguns coeficientes de variação chegaram a superar os 100 %, principalmente nos casos de P e K disponíveis, em solos que já haviam sido adubados. Já o pH e a matéria orgânica são características de menor variabilidade (BARRETO et al. 1974; CHITOLINA, 1982; SARAIVA, 1989).

## 5. Tamanho das glebas e número de amostras

Para glebas uniformes, propõe-se a retirada de 3 amostras compostas, formadas de 20 simples cada uma, em áreas de 5 ha aproximadamente, considerando que variações de 20 % da média dos resultados analíticos de C-total e de Ca e K trocáveis e variações de 5 % de pH não afetaram as conclusões a respeito da fertilidade do solo (CATANI; JACINTO, 1974). Já a Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais (1978) recomenda, para a formação de uma amostra composta, para análise de fertilidade, a mistura de 25 a 30 amostras simples retiradas de áreas de 5 ha a 7 ha. Para a definição da quantidade ou do número mínimo de amostras simples que deverá formar uma composta, é necessário avaliar, antecipadamente, o tamanho da área, conforme a Tabela 1 (MIRANDA, 1982).

Entretanto, Rodrigues e Têneas (1982) recomendam, para cada tipo de manejo do solo, e associada ao aspecto de uniformidade, uma

**Tabela 1.** Número de amostras simples, em relação ao tamanho da área, para formar uma amostra composta (MIRANDA, 1982).

Tamanho da gleba	Número de amostras simples
Até 3 ha	15
De 3 a 5 ha	20
De 5 a 10 ha	30

amostra composta de 20 amostras simples a cada 20 ha. Nos locais onde o uso do solo é intensivo, deve-se tomar uma amostra a cada 2 ha ou no máximo a cada 5 ha. Malavolta (1992), por sua vez, recomenda a coleta de 1 amostra composta de 10 amostras simples para glebas de 1 ha até 50 ha.

No Brasil, de maneira geral, recomenda-se a retirada de 10 a 30 amostras simples (subamostras) para formar uma amostra composta, recolhidas em terreno em ziguezague, como se observa na Fig. 2, em áreas de 10 ha a 15 ha, dependendo da uniformidade do terreno e do manejo do solo.

Na realidade, não existe apenas uma técnica disponível, ou seja, cada comissão estadual adota um direcionamento geral, dependendo de peculiaridades da sua agricultura.

Enquanto alguns autores baseiam o número de amostras conforme o tamanho da área, outros salientam que a área que cada amostra de terra representa (amostra composta) pode variar de um vaso de flores (10 cm<sup>2</sup>) a muitos hectares e que a homogeneidade dada pela adequada escolha da área é o principal fator determinante do tamanho da área abrangida (COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO RIO GRANDE DO SUL E SANTA CATARINA, 1994; CHITOLINA et al., 1995). Ressalte-se que o critério que fundamenta toda amostragem em uso é o fato de as propriedades químicas dos solos variarem até mesmo em pequenas distâncias. No entanto, acima de 20 amostras simples ou subamostras, a variação no erro de amostragem é muito pequena.

## 6. Local, profundidade e frequência de amostragem

A amostragem do solo não é uma técnica tão simples que possa ser resolvida apenas com a análise estatística, pois, além da heterogeneidade química do solo, há que se considerar as várias culturas e sistemas de

cultivo. Entretanto, há consenso sobre o melhor local – que é aquele onde a planta está absorvendo os nutrientes predominantes – e a profundidade ideal para se fazer a amostragem.

Em um sistema de cultivo onde ocorre concentração de nutrientes em determinadas faixas do terreno, como é o caso do plantio direto, no qual o solo não é revolvido, os nutrientes estratificam-se na camada superficial, concentrando-se nas linhas de aplicação. Essa é uma situação completamente diferente da que ocorre no sistema convencional de cultivo, em que o solo é homogeneizado a cada cultivo por meio de aração e gradagem. Diferenças ocorrem também no caso da cultura da cana-de-açúcar, das pastagens e de outras culturas e sistemas.

Na prática, as amostras de solo podem ser coletadas em qualquer época do ano. Entretanto, considerando que o envio para o laboratório exige de 4 a 5 dias (ou até mais) e que são necessárias 3 semanas desde o processamento das amostras no laboratório até o recebimento dos resultados, aconselha-se amostrar o solo 2 meses antes da adubação.

## **6.1 Culturas temporárias**

Culturas temporárias ou anuais são aquelas que se estabelecem numa área durante a safra; em outras palavras, são aquelas culturas que têm ciclo (semente a semente) num determinado período do ano. A rigor, essas culturas podem ser conduzidas em um determinado ambiente sob diferentes sistemas de manejo, como o sistema de plantio convencional ou o plantio direto. Como esses dois sistemas de manejo diferem segundo a distribuição dos nutrientes no solo, eles serão comentados separadamente.

### **6.1.1 Sistema de cultivo convencional**

O sistema de cultivo convencional caracteriza-se pelo preparo do solo com aração e gradagem. Nesse sistema de manejo, o corretivo (aplicado em área total) e o adubo (aplicado em linha) são homogeneizados no solo após os referidos processos de preparo, até uma profundidade média de 20 cm, onde as raízes das plantas se concentram. A literatura é bem clara quanto à recomendação de amostragem para esse sistema de cultivo. Dentro da gleba considerada homogênea, recomenda-se a coleta das amostras em ziguezague, mantendo sempre um volume similar, a 20 cm de profundidade (BARRETO



et al., 1974; MIRANDA, 1982; RAIJ et al., 1985; JORGE, 1986; BOARETTO et al., 1988), onde a maior parte das raízes se concentra.

Em solos de vegetação de cerrado, em razão da freqüente ocorrência de alta saturação de alumínio no subsolo, que prejudica o desenvolvimento do sistema radicular das plantas e, conseqüentemente, da absorção de água nas camadas mais profundas em períodos de verão, é aconselhável fazer amostragem de solo de 30 cm a 40 cm de profundidade, mesmo para culturas anuais. A primeira amostra deve ser tomada entre 0 e 15 cm ou entre 0 e 20 cm e a segunda, entre 15 cm e 30 cm ou entre 20 cm e 40 cm, na mesma cova (MIRANDA, 1982).

A freqüência de amostragem pode variar de 1 a 4 anos, dependendo da intensidade de adubação e do número de culturas anuais sucessivas. Para glebas que receberam maiores aplicações de adubo, deve-se aumentar a freqüência (RAIJ et al., 1985). Existem casos especiais de culturas já implantadas em que, por algum motivo, deve-se proceder a uma amostragem. Nessa situação, o número de amostras deve obedecer a uma relação linha/entrelinha, por causa das diferenças de concentração de nutrientes, podendo, assim, a amostragem ser comparada com o que ocorre no sistema de plantio direto.

### **6.1.2 Sistema de plantio direto**

O sistema de plantio direto na palha caracteriza-se pelo não revolvimento do solo, sendo a cultura semeada diretamente sobre a palhada da antecessora.

A variabilidade dos índices de fertilidade (fósforo, potássio, matéria orgânica, pH e índice SMP) no sistema plantio direto com adubação a lanço é similar àquela no sistema convencional. A variabilidade aumenta quando a adubação do sistema plantio direto é feita na linha de semeadura, sendo maior na fase de implantação (até 5 anos), em relação à fase estabelecida (COELHO et al., 2006).

Com o passar dos anos, ocorre um acúmulo de nutrientes e de matéria orgânica nos primeiros centímetros de solo (SÁ, 1993, 1995a; COMISSÃO DE FERTILIDADE DE SOLO DO RIO GRANDE DO SUL E SANTA CATARINA, 1994; HIKISHIMA, 1996; IAPAR, 1996), em razão basicamente da mobilidade dos íons no solo, da não incorporação de fertilizantes e corretivos por meio do revolvimento e do enriquecimento das camadas mais superficiais pela decomposição dos resíduos culturais (IAPAR, 1996).

Uma amostra coletada entre 0 e 20 cm de profundidade, como se faz no sistema convencional de cultivo, não detecta necessariamente as diferenças acima comentadas, resultando em dados que não representariam a média da lavoura. Por isso, a literatura sugere diferenças na profundidade de coleta das amostras em relação à indicada no plantio convencional.

Atualmente, sugere-se que a amostragem seja feita nas profundidades de 0 a 5 cm e de 6 cm a 20 cm, podendo as amostras serem coletadas também na camada intermediária de 6 cm a 10 cm (COMISSÃO DE FERTILIDADE DE SOLO DO RIO GRANDE DO SUL E SANTA CATARINA, 1994; IAPAR, 1996).

Na cultura do milho em plantio direto, verificaram-se diferenças de P extraível nas profundidades de amostragem de 0 a 10 cm e de 10 cm a 20 cm. No primeiro caso, foi extraído mais P, o que pode ser explicado, principalmente, pelo não removimento do solo (SÁ, 1995b). Encontrou-se também maior correlação entre o P extraído e a resina trocadora de ânions em relação aos atributos da planta quando a coleta da amostra de solo foi feita na camada de 0 a 10 cm – realizada somente nas entrelinhas –, após a colheita do milho (20 amostras simples para a formação de uma composta).

Considera-se ainda que a profundidade de amostragem de referência para a tabela de interpretação dos teores de P pela resina de troca aniônica definida por Raij et al. (1985), por exemplo, é de 0 a 20 cm e que, naturalmente, em razão disso, deve-se definir a camada a ser amostrada que melhor represente a planta e os solos sob plantio direto. Dessa forma, alguns ajustes merecem ser considerados nas tabelas de recomendação de adubação, uma vez que elas são originadas de curvas de calibração nas quais a amostragem do solo foi feita de 0 a 20 cm.

Outro elemento importante na amostragem de solos sob plantio direto é o local de amostragem. A adubação fosfatada e a potássica são predominantemente realizadas no sulco e no momento do plantio, formando nessa linha de adubação uma faixa de maior concentração desses nutrientes em relação à entrelinha. Essa situação é constatada quando se comparam as culturas de milho, soja e cereais de inverno: as linhas de plantio do milho são maiores que as da soja, que, por sua vez, são maiores que as dos cereais de inverno.

São raros, entretanto, os estudos sobre esse assunto. Exemplos dessa variabilidade em solo após adubação em sulco são os teores de K determinados em amostras simples colhidas a cada 4 cm perpendicular-

mente ao sulco de adubação. Os teores de K mostraram-se bem maiores na linha de adubação, reduzindo-se à medida que se aumentava a distância entre os sulcos, o que também se constatou em P (JAMES; HURST, 1995).

Tal diferença aumentou à medida que a dose de fertilizante aplicado tornou-se maior. Em razão do exposto, e a fim de controlar a variabilidade causada pela aplicação de superfosfato triplo na linha de plantio, na cultura do milho (plantado no espaçamento de 80 cm), 3/4 das amostras podem ser coletados nas entrelinhas e 1/4, nas linhas de plantio.

A Comissão de Fertilidade de Solo do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (1994) recomenda, em áreas adubadas em linha e com solo não revolvido:

- a) Adubação a lanço – Igual à do sistema convencional; amostragem ao acaso, com trado ou pá de corte, em 20 pontos da gleba.
- b) Fase de implantação (até 5 anos) – Amostrar com pá de corte, perpendicularmente ao sentido da linha, uma faixa correspondente à largura da entrelinha da cultura com maior espaçamento introduzida no último ano agrícola (por exemplo, se os dois cultivos da gleba foram soja e trigo, respectivamente, a largura de amostragem deve corresponder ao espaçamento da entrelinha da soja). Deve ser retirada uma fina fatia de solo (aproximadamente 5 cm) em 10 ou até 12 locais por gleba para formar uma amostra composta.
- c) Fase estabelecida (mais de 5 anos), com adubação em linha – Amostrar com pá de corte, perpendicularmente ao sentido da linha, uma faixa correspondente à largura da entrelinha da última cultura. Coletar em 8 ou até 10 locais por gleba para formar uma amostra composta.
- d) Profundidade – No início do sistema, na implantação e por ocasião da próxima amostragem, que deve ocorrer ao término do terceiro cultivo, utilizar a mesma profundidade do sistema convencional (0 a 20 cm). Na amostragem seguinte, que deve ocorrer ao término do sexto cultivo, amostrar de 0 a 10 cm.

Já o Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR, 1996), relata que quando o agricultor fertiliza a cultura de inverno (geralmente cereais), semeadas em espaçamentos menores (15 cm a 20 cm), a distribuição de

fertilizantes na área tende a ser mais homogênea se comparada a casos de fertilização apenas nas culturas de verão (milho, soja, arroz, girassol, etc.), cujos espaçamentos são mais largos (40 cm a 100 cm). Considera ainda que essa desuniformidade tende a desaparecer com o tempo, não constituindo problema caso a área apresente um bom padrão de fertilidade a partir da implantação do sistema. Como a amostragem no sulco recentemente fertilizado pode levar a erros, recomenda-se que nessas áreas a coleta das amostras seja feita no final do ciclo da cultura de verão ou logo após a colheita – quando ainda se podem definir claramente as linhas e as entrelinhas –, não esclarecendo, entretanto, se a coleta de pontos aleatórios nas linhas de plantio levarão ou não a erros de amostragem.

## 6.2 Culturas perenes

As culturas perenes são culturas de ciclo longo que, uma vez estabelecidas, requerem procedimentos especiais para a realização da amostragem de solo, em decorrência do próprio manejo (movimentação mínima do solo), da aplicação superficial e localizada dos fertilizantes, da distribuição radicular, do crescimento mais lento, da demanda diferencial de nutrientes durante o ano e da maior capacidade de armazenamento de nutrientes em comparação com a maioria das culturas anuais (IAPAR, 1996).

Durante a fase de formação, e nas plantas adultas em plena produção, o adubo é colocado em faixas, parte debaixo da copa e parte fora dela na direção da entrelinha. Essas faixas vão ficando cada vez mais largas à medida que a planta cresce, podendo se tocarem com o passar do tempo. Quando isso ocorre, a cultura fica adubada praticamente em área total (MALAVOLTA, 1992).

Enquanto isso não ocorre, estabelece-se um gradiente de fertilidade vertical e também horizontal, decorrente dessa chamada faixa de adubação, que pode apresentar maior acidez em relação às outras partes do pomar, por causa da adubação.

Embora as árvores frutíferas tenham um sistema radicular mais profundo, apresentam menor demanda de elementos químicos por volume de solo e por unidade de tempo do que as culturas temporárias, por conta do crescimento lento e da absorção diferencial de nutrientes durante o ano. Isso exige a avaliação de um maior número de camadas para o diagnóstico da fertilidade (IAPAR, 1996).

A amostragem deve ser feita anualmente no meio da faixa adubada, o que corresponderia à projeção da copa, e a cada dois anos, no meio da rua. Recomenda-se fazer a amostragem à profundidades de 0 a 20 cm, mas pode-se também retirar amostras em profundidades de 0 a 10 cm. A cada quatro anos, deve-se fazer amostragem tanto no meio da faixa adubada quanto no meio da rua, colhendo-se amostras também nas profundidades de 21 cm a 40 cm (MALAVOLTA, 1992).

De acordo com o lapar (1996), devem-se retirar amostras nas profundidades de 0 a 10 cm, 10 cm a 20 cm, 20 cm a 40 cm, e 40 cm a 60 cm, a cada 2 ou 3 anos, na faixa de adubação, e a cada 4 ou 5 anos, no lado externo da faixa e nas mesmas profundidades.

Já Siqueira et al. (1987) recomendam a coleta das amostras nas profundidades de 0 a 20 cm e de 20 cm a 40 cm antes da implantação da cultura. Para reavaliação das condições de fertilidade do solo, esses autores recomendam a coleta das amostras apenas na profundidade de 0 a 20 cm.

Já Miranda (1982) recomenda fazer a amostragem entre 15 cm e 20 cm de profundidade, isto é, na camada arável, e uma segunda amostragem até 50 cm ou 60 cm de profundidade. Se a cultura já estiver formada, as amostragens devem ser feitas na projeção da copa, a uma profundidade de 5 cm a 10 cm.

Muzilli (1978) recomenda a coleta das amostras a duas profundidades, a exemplo de Miranda (1982), mas de 0 a 20 cm e de 20 cm a 40 cm, com uma freqüência de 3 anos.

No caso de implantação da fruticultura, Raij et al. (1985) recomendam a retirada das amostras em toda a área e à profundidade de 20 cm, após a aração. Para pomar já instalado, esse autor recomenda retirar as amostras do local onde o adubo é aplicado.

Em estudo de variação de parâmetros químicos do solo e crescimento de raiz em cultura de café (11 anos), Nick et al. (1995) identificaram diferenças quanto à distribuição dos nutrientes e à concentração do sistema radicular na projeção da saia, à faixa de adubação e à rua do cafeeiro. Propõem, por esse motivo, a coleta das amostras em separado nas três localidades e também em profundidade, nas camadas, de até 40 cm.

Em áreas desconhecidas, é recomendável a retirada de amostras compostas complementares em profundidades de 20 cm a 40 cm e de

40 cm a 60 cm, para análise dos teores de argila e demais características de fertilidade. Essas amostras podem ajudar a identificar o tipo de solo e a verificar se a acidez em profundidade é alta, o que pode limitar o desenvolvimento de culturas mais sensíveis.

Às vezes é interessante retirar amostras mais cedo, antes mesmo da aração e da incorporação dos restos da cultura anterior (RAIJ et al., 1985). Nesses casos, deve-se evitar a retirada de amostras nos sulcos de plantio. Procedendo assim, é provável que a fertilidade seja ligeiramente subestimada, o que não acarreta grandes conseqüências, obtendo-se de qualquer forma amostras mais confiáveis.

### 6.3 Cultura da cana-de-açúcar

A análise do solo durante todo o ciclo da cana-de-açúcar não é comum. O que se faz, em geral, é a análise antes do plantio ou na reforma. A cana-planta é adubada com uma fórmula com alta concentração de fósforo e potássio e baixa de nitrogênio, pois espera-se que o fósforo aplicado no sulco de plantio dure por 3 ou 5 cortes ou mais (longevidade do canavial). A calagem também é feita antes do plantio ou da reforma. As soqueiras recebem fórmulas com alta concentração de nitrogênio e potássio e com pouco ou nenhum fósforo, sendo as doses calculadas conforme as quantidades dos dois primeiros elementos contidos no colmo, não se levando em conta o que o solo possa conter, já que ele não é analisado.

Duas perguntas são propostas pelo autor: será que a calagem antes do plantio ou o fósforo no sulco têm um efeito que dure 3, 4, 5 anos ou mais? Não seria conveniente analisar o solo depois de cada corte?

Essas perguntas ainda não foram respondidas pela pesquisa. Apesar disso, Malavolta (1992) propõe o procedimento da amostragem do solo das soqueiras e relata duas possíveis situações: cana plantada no espaçamento de 1,30 m ou 1,40 m e no espaçamento adensado de 0,90 m a 1,10 m.

No primeiro caso, como a adubação de plantio é feita em sulcos de 40 cm de profundidade e a soqueira recebe o adubo em sulcos mais rasos (15 cm de profundidade) e a 40 cm da touceira cortada, a amostragem deve ser feita logo após o corte, de 1 a 2 meses antes dos tratamentos culturais, variando o local de amostragem segundo se trate de cana de primeiro corte ou de cortes posteriores.

Depois do primeiro corte, as amostras devem ser coletadas em 3 pontos na linha plantada entre as touceiras cortadas e em 7 pontos no centro da entrelinha, formando assim uma amostra simples. Dez amostras simples devem ser coletadas para a formação de uma composta, caminhando-se sempre em ziguezague no canavial.

Depois dos demais cortes, como as soqueiras recebem adubação em sulcos rasos (15 cm de profundidade) e a 40 cm da linha plantada, deve-se coletar as amostras em 3 pontos no local do sulco de adubação de plantio, 5 no centro da entrelinha e 2 no sulco da adubação da soca, sendo os 8 primeiros na profundidade de 25 cm e os 2 últimos na de 10 cm.

No caso do espaçamento de 0,90 m a 1,10 m, em que a entrelinha se confunde com o lugar de adubação de soqueira, depois do primeiro corte devem-se retirar 3 amostras na linha plantada e 6 no centro da entrelinha, a 25 cm de profundidade. Depois dos demais cortes, devem-se retirar 5 amostras na linha plantada, a 25 cm de profundidade, e 5 no sulco de adubação da soca, a 10 cm de profundidade.

Tentando encontrar o local e os procedimentos de amostragem para a cultura da cana-de-açúcar, Prezoto (1982) realizou os seguintes tratamentos:

$T_1 = 2$  amostras simples retiradas na linha de cana.

$T_2 = 2$  amostras simples retiradas na entrelinha de cana.

$T_3 = 1$  amostra na linha + 1 amostra na entrelinha, formando 1 amostra composta.

$T_4 = 1$  amostra na linha + 3 amostras na entrelinha, formando 1 amostra composta.

$T_5 = 1$  amostra na linha + 5 amostras na entrelinha, formando 1 amostra composta.

$T_6 = 1$  amostra na linha + 8 amostras na entrelinha, formando 1 amostra composta.

O autor concluiu que  $T_1$  difere dos demais quando se considera o fósforo e o potássio. Esses resultados não são surpreendentes, uma vez que a adubação usual na cana-de-açúcar é feita com N, P e K aplicados no sulco de plantio, motivando uma superestimação dos teores de P, K e Mg no procedimento estabelecido em  $T_1$ .

Tendo em vista que o tamanho do talhão de cana-de-açúcar está em torno de 9 ha e que, na prática, não é viável a retirada de amostras

representativas em áreas de 1 ha, Prezzoto (1982) concluiu que “uma área uniforme de 9 ha ocupada anteriormente com cultura de cana-de-açúcar terá sua fertilidade média estimada por 2 amostras simples retiradas em posições distintas da área e após o preparo do solo”. Em relação à época de amostragem, Prezzoto deduziu que:

[...] tal época é fundamental para uma boa avaliação da fertilidade do solo com vista a um programa de recomendação de adubação da cana-de-açúcar. Se as amostras forem retiradas com a cultura presente, o nível de fertilidade será superestimado em relação àquele obtido com as amostras colhidas após o preparo do solo (PREZZOTO, 1982).

## 6.4 Pastagem

O Iapar (1996) recomenda a coleta aleatória das amostras de solo, na profundidade de 0 a 10 cm, em pastagens normais. Em pastagens degradadas, que apresentam alta porcentagem de invasoras e exigem reforma com sucessão de culturas anuais, as amostragens devem ser feitas de 0 a 20 cm de profundidade.

Em áreas cultivadas com espécies mais exigentes e sob pastejo, como capim-colonião, grama-estrela, napier, a amostragem deve ser realizada anualmente. Todavia, para forragens menos exigentes, como braquiárias, andropógon, capim-gordura, a amostragem pode ser feita a intervalos de 2 a 3 anos.

Por sua vez, Miranda (1982) sugere a realização da amostragem entre 15 cm e 20 cm de profundidade e, para solos sob vegetação de cerrado, recomenda proceder como no caso das culturas temporárias sob plantio convencional, amostrando também entre 15 cm e 30 cm ou entre 20 cm e 40 cm de profundidade. Entretanto, a profundidade de amostragem, segundo Jorge (1986), deverá ser entre 0 e 10 cm.

## 7. Agricultura de precisão

Os sistemas de produção incorporaram novas técnicas destinadas a aumentar a produtividade das lavouras, ao mesmo tempo em que se busca reduzir os custos de produção. Dentre as alternativas disponíveis para aumentar a eficiência agrônômica do setor produtivo, tornando-o mais competitivo, as tecnologias da agricultura de precisão estão



despontando como bastante promissoras. Conceitualmente, a agricultura de precisão é uma forma integrada de gerenciamento da informação nas lavouras, que se fundamenta na existência de variabilidade espacial e temporal dentro da agricultura convencional (VIEIRA, 1986).

A origem desse moderno sistema resultou da rígida política de proteção ambiental da Europa na década de 1980. Não sendo mais permitido ao agricultor aplicar insumos em excesso, ele passou a adotar mecanismos de orientação e controle. Nos Estados Unidos, deu-se um enfoque mais comercial ao tema (MOLIN, 1997), com a introdução de conceitos da agricultura de precisão, passando a amostragem a ser sistematizada. No Brasil, algumas culturas específicas, como milho, soja, cana-de-açúcar e, com certo potencial, o café, demandam esse tipo de agricultura.

Embora as tecnologias da agricultura de precisão possam ser utilizadas na aplicação de diferentes insumos agrícolas (sementes e densidade de plantio, dosagem de pesticidas, monitoramento de pragas e doenças, etc.), foi no manejo da fertilidade do solo e no monitoramento da disponibilidade de nutrientes para as plantas que esse novo conceito de manejo foi originalmente empregado. Isso tudo ocorreu por causa da adição de fertilizantes em doses que atendam à real necessidade das plantas, que aumentem a renda dos agricultores, reduzam as perdas de nutrientes e diminuam o impacto ambiental associado à aplicação de fertilizantes. O desafio que se apresenta é o de interpretar a variabilidade espacial dos atributos físicos e químicos do solo a fim de que o lucro do agricultor seja aumentado sem que ocorra a aplicação de doses excessivas de fertilizantes (COELHO, 2003).

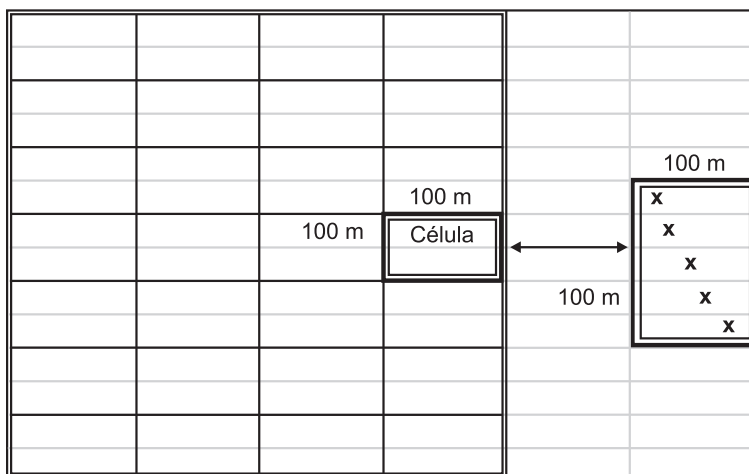
## **7.1 Identificação da variabilidade da fertilidade dos solos**

A primeira etapa é a de identificar a variabilidade espacial dos indicadores de fertilidade do solo e, se possível, dependendo da magnitude e da estrutura espacial dessa variabilidade, estabelecer zonas uniformes de manejo (COELHO, 2003). As ferramentas desenvolvidas para dimensionar e localizar a variabilidade nos atributos físico-químicos dos solos e para aplicação localizada de insumos já se encontram disponíveis no mercado. Embora vários métodos tenham sido recomendados para identificar, caracterizar e entender a variabilidade dos atributos físico-químicos dos solos, a amostragem sistematizada é obrigatória no caso de lavouras de agricultura de precisão.

## 7.2 Amostragem de solos

O método mais comum para a amostragem sistemática de solos numa determinada área é o de sobrepor uma grade quadrada ou retangular em um mapa ou fotografia dessa área, identificar o local, dirigir-se a ele e coletar amostras de solos em cada célula (Fig. 3). Dentro de cada célula, a amostragem pode ser ao acaso, com a coleta de várias subamostras, ou pontual, na qual as subamostras são coletadas em um raio de 3 m a 6 m de um ponto central. A recomendação do espaçamento das grades (malhas) para amostragens de solos varia de 60 m x 60 m a 140 m x 140 m, dependendo da resolução desejada (precisão), associada aos custos. O número de subamostras simples, para compor a amostra composta, coletadas em cada célula, varia de 5 a 10, sendo maior para as células de maiores dimensões. A profundidade de amostragem deve seguir as recomendações, levando em consideração o sistema de manejo dos solos, o preparo convencional e o plantio direto estabelecido.

Pela técnica sistemática de amostragem, a área é dividida em grades de 100 m por 100 m para a coleta de cada subamostra dentro de cada célula. Em cada célula, Coelho et al. (2006) recomendam que a amostragem seja feita ao acaso, com a coleta de várias subamostras, ou pontual, na qual as subamostras são coletadas em um raio de 3 m a 6 m a partir de um ponto central (Tabela 2).



**Fig. 3.** Esquema ilustrativo do sistema de grade (100 m x 100 m) e locais onde subamostras de solos seriam coletadas dentro da célula, Fonte: Coelho et al. (2006).

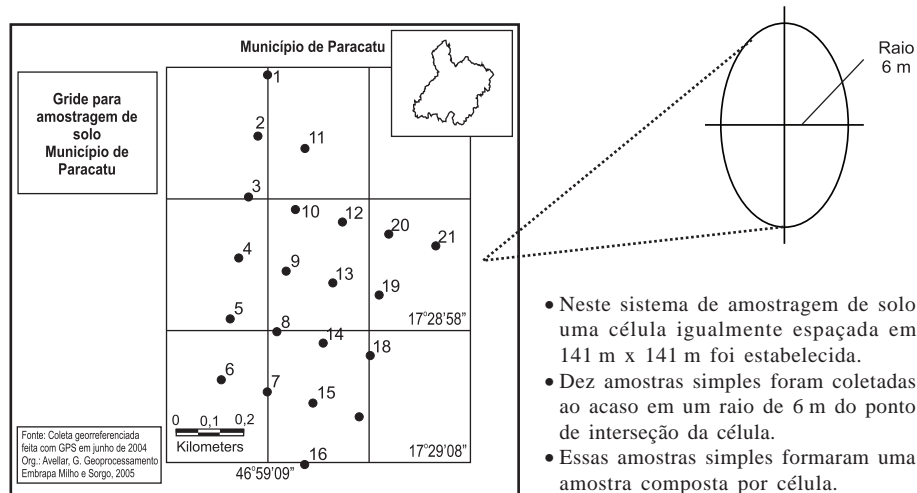
**Tabela 2.** Custos da coleta de amostras de solo (0 a 20 cm) de acordo com o espaçamento da grade de amostragem utilizada<sup>(1)</sup>

Número de amostras	Tempo (horas)	Espaçamento da grade (m)			
		140 (1,96 ha)	91 (0,83 ha)	60 (0,36 ha)	30 (0,09 ha)
		----- R\$ -----			
20	2	<b>4,00</b>			
48	6		12,00		
106	11			<b>22,00</b>	
436	36				72,00

<sup>(1)</sup> Área de 40 ha, com preço da mão-de-obra de R\$ 2,00 por hora.

Fonte: Coelho (2003).

A área é dividida em grade de 100 m x 100 m, cinco subamostras de solo são coletadas dentro de cada célula para formar uma amostra composta. A Fig. 4 mostra um caso real de um sistema de amostragem de solos em malhas de 141 m x 141 m (2,0 ha), em uma área de 38 ha, de uma propriedade no Município de Paracatu, MG, onde foram coletadas 10 subamostras simples em cada célula, totalizando 21 amostras compostas.



**Fig. 4.** Sistema de amostragem de solo em malhas de 2 hectares, de uma propriedade no Município de Paracatu, MG.  
Fonte: Coelho (2005).

Um aspecto importante na análise de solos é a definição dos parâmetros a serem analisados que possibilitem identificar o nível de fertilidade da área em estudo. Nesse sentido, os seguintes parâmetros são sugeridos: pH (água ou  $\text{CaCl}_2$ ), cátions trocáveis ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ), P-disponível, micronutrientes (Zn, Cu, Mn, Fe, B) e matéria orgânica. Essas determinações são importantes, pois são a base das recomendações de corretivos e fertilizantes. Outras determinações, como análise textural (areia, silte, argila), densidade global e condutividade elétrica, podem também ser realizadas.

### 7.3 Custos de amostragem, análises de solo e elaboração de mapas

Um dos questionamentos relacionados ao uso das tecnologias da agricultura de precisão refere-se, principalmente, aos custos da amostragem e análises de solo. Isso decorre do fato de que a utilização do sistema de amostragem em grades aumenta em muito a necessidade de mão-de-obra e o número de amostras a serem coletadas, com grande impacto no preço final das análises. Na Tabela 3, são apresentados os custos praticados pelo Centro de Análises Agrícolas (Campo), Paracatu, MG, e pelo Planejamento e Assistência Técnica (Plantar), Unai, MG, na prestação de serviços georreferenciados de amostragem, análises de solos, elaboração de mapas e acompanhamento de aplicação de corretivos e fertilizantes a taxas variáveis (COELHO, 2005).

**Tabela 3.** Custos, em R\$ ha<sup>-1</sup>, de amostragem de solos, análises e elaboração de mapas de fertilidade do solo.

Área (ha)	Dimensão da malha de amostragem	
	2 ha (10 subamostras) <sup>(1)</sup>	5 ha (10 subamostras)
< 100	36,60 <sup>(2)</sup>	32,10
100 a 200	34,90	30,40
200 a 300	33,80	29,30
300 a 400	32,70	28,10
> 400	31,00	26,50

<sup>(1)</sup> Número de amostras simples coletadas em cada célula para compor uma amostra composta.

<sup>(2)</sup> Preços para prestação de serviços em um raio de atuação de 150 km. Para distâncias superiores, cobra-se R\$ 0,80 por km excedente. Análises de solo incluem as determinações de rotina (pH, H + Al, Al, Ca, Mg, P, K e MO).

Fonte: Coelho (2005).

Enfatiza-se que no cálculo dos custos da aplicação das tecnologias da agricultura de precisão deve-se levar em conta que as informações coletadas podem ser utilizadas por vários anos. Por exemplo, dependendo dos sistemas de produção e de rotação de culturas utilizados, coleta, análises de solos e elaboração de mapas de fertilidade são atividades realizadas a cada 3 ou até a cada 5 anos. Mapas topográficos e cor dos solos em fotografias aéreas podem ser usados por 10 anos ou mais. Assim, quando as informações são utilizadas por vários anos, o custo anual tem dois componentes básicos – oportunidade de custo do dinheiro investido e depreciação –, que devem ser levados em consideração. Por exemplo, de acordo com a Tabela 3, se o agricultor investe R\$ 36,60 por ha em coleta, análises de solo e elaboração de mapas a cada quatro anos, a depreciação anual será de R\$ 9,15 por ha.

O aspecto mais importante relacionado à avaliação econômica da agricultura de precisão é que o valor é proveniente das informações (dados) coletadas no campo e não do uso em si das tecnologias (COELHO, 2003). Assim, as tecnologias disponíveis vão possibilitar a geração de dados que têm de ser analisados e transformados em informações práticas, que podem influenciar as decisões no manejo dos solos e das culturas. Os ganhos provenientes da agricultura de precisão são resultantes das decisões de manejo e não do uso das tecnologias disponíveis.

Esse é o aspecto contrastante das inovações com a agricultura tradicional, na qual o valor é proveniente do uso da nova tecnologia, como uma nova cultivar que aumenta a produção, ou um novo herbicida que reduz as perdas na produção.

O primeiro conceito estabelece que o retorno econômico da agricultura de precisão está diretamente relacionado com a natureza e a extensão da variabilidade do meio biofísico no qual ela é aplicada. Se o meio biofísico é uniforme, então não haverá diferenças no retorno econômico entre a agricultura de precisão e a convencional. Entretanto, na medida em que há um aumento na heterogeneidade do meio biofísico, o retorno econômico tende a aumentar.

O segundo conceito é que o retorno econômico é altamente dependente da capacidade humana de manejar a variabilidade espacial e temporal. Por exemplo, podem-se estimar os custos das tecnologias disponíveis e, com base nos princípios agronômicos, prever as diferenças na eficiência da produção (aumento na produção por unidade de insumo). Entretanto, o retorno econômico pode não ser satisfatório se a decisão agronômica não foi correta ou se o equipamento não foi adequadamente calibrado.

## 8. Amostragem de espécies químicas consideradas móveis ( $\text{SO}_4^{2-}$ e $\text{NO}_3^-$ )

Elementos móveis são aqueles que são percolados no perfil do solo com maior facilidade.

Os ânions sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) são os íons do enxofre e do nitrogênio, respectivamente, predominantemente absorvidos pelos sistemas radiculares, em comparação com as demais formas de ocorrência desses nutrientes. São considerados móveis ou muito móveis no perfil.

A análise desses elementos no solo não é comum no Brasil, por causa principalmente de sua instabilidade vertical e de outras características, como as dificuldades na análise química. Por essa razão, são escassas as publicações referentes à amostragem desses elementos nas condições brasileiras, destacando-se o trabalho de Prochnow e Boaretto (1995).

Em estudos sobre a profundidade de amostragem do solo para avaliação do enxofre disponível em pomar de limão-siciliano (PROCHNOW; BOARETTO, 1995), concluiu-se que a camada a ser amostrada para fins de avaliação desse importante elemento é a de 0 a 20 cm de profundidade, que mostrou-se a mais importante na absorção do enxofre por aquela cultura.

## 9. Amostragem de metais pesados em áreas contaminadas

Não existe na Cetesb um guia de coleta de solos como existe para águas. O Setor EQSS efetuou, em 1997–1998, um levantamento dos níveis naturais de metais pesados em solos sob pouca influência antrópica no Estado de São Paulo. Nesse levantamento, efetuaram-se amostras compostas (10 subamostras) nas profundidades de 0 a 20 cm e de 80 cm a 100 cm. Para cada gleba, coletaram-se 3 repetições. Em um evento realizado na Cetesb, em março de 2000, o grupo de especialistas convidados para discutir a metodologia adotada concluiu – para as próximas coletas com essa finalidade, ou seja, levantamento dos níveis naturais de metais nos solos, com vista à questão ambiental – que somente a camada de 0 a 20 cm deveria ser analisada.

As amostras foram acondicionadas em recipientes de polietileno, de boca larga, com capacidade para 1 kg, tratados com ácido nítrico a

10 %, durante 24 horas, e enxaguadas 5 vezes com água deionizada. As ferramentas utilizadas eram de aço inoxidável.

Nos levantamentos feitos pela Cetesb, normalmente analisam-se os teores totais de metais e não as concentrações ditas disponíveis ou trocáveis. No trabalho específico de levantamento dos teores naturais para o Estado de São Paulo, foram utilizados os métodos analíticos 3050 e 3051, descritos em *Test Methods for Evaluating Solid Waste – SW864*, da EPA, e no capítulo 4, parte 2, que trata de análises de fertilizantes orgânicos.

## 10. Época de coleta das amostras

Por causa das variações nos teores de nutrientes durante o ano, a literatura existente não apresenta muitos estudos sobre a época de coleta de amostras. Existem, porém, algumas recomendações. Como o mais importante é programar a época adequada para o recebimento dos resultados, aconselha-se amostrar o solo 2 meses antes da adubação e da correção.

A orientação básica é coletar as amostras antes da aração ou gradagem, com antecedência de 6 meses, de modo a receber os resultados em tempo para fazer calagem e gessagem de culturas temporárias, quando necessárias. No caso de reforma de canavial ou de pastagem, recomenda-se amostrar antes da destruição da soqueira e antes de arar e gradear, respectivamente (MALAVOLTA, 1992).

Para a cultura do cafeeiro, o autor recomenda a coleta das amostras antes da operação de arruação, sendo possível retirar também as amostras depois da esparramação do cisco. Deve-se, porém, preferir a primeira época, pois isso permite a primeira adubação depois da colheita, melhorando o aproveitamento (BOARETTO et al., 1988; NICK et al., 1995).

No caso de outras culturas perenes, recomenda-se a amostragem depois da colheita ou 1 ou 2 meses depois do último parcelamento da adubação.

A Comissão de Fertilidade de Solo do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (1994) recomenda fazer a amostragem 2 meses antes da adubação. Para pastagens já estabelecidas, recomenda-se amostrar entre 2 e 3 meses antes do máximo crescimento vegetativo e, para culturas perenes, após a colheita. Suas recomendações, no primeiro caso, não levam em conta uma possível necessidade de calagem ou gessagem, pois, segundo Vitti e Luz (1997), o PRNT do calcário é a porcentagem que reage em aproximadamente 3 meses, tempo superior ao da amostragem recomendada.

Para pastagens de forrageiras de verão, recomenda-se que as amostras sejam coletadas entre março e maio; para pastagens de inverno, entre outubro e dezembro (IAPAR, 1996).

Outro aspecto a ser levado em conta é o período de pico de trabalho dos laboratórios, que geralmente ocorre nos 2 meses que antecedem o início do plantio. O recebimento rápido dos resultados não ocorre durante esse período.

## 11. Equipamentos usados e cuidados na coleta de solo

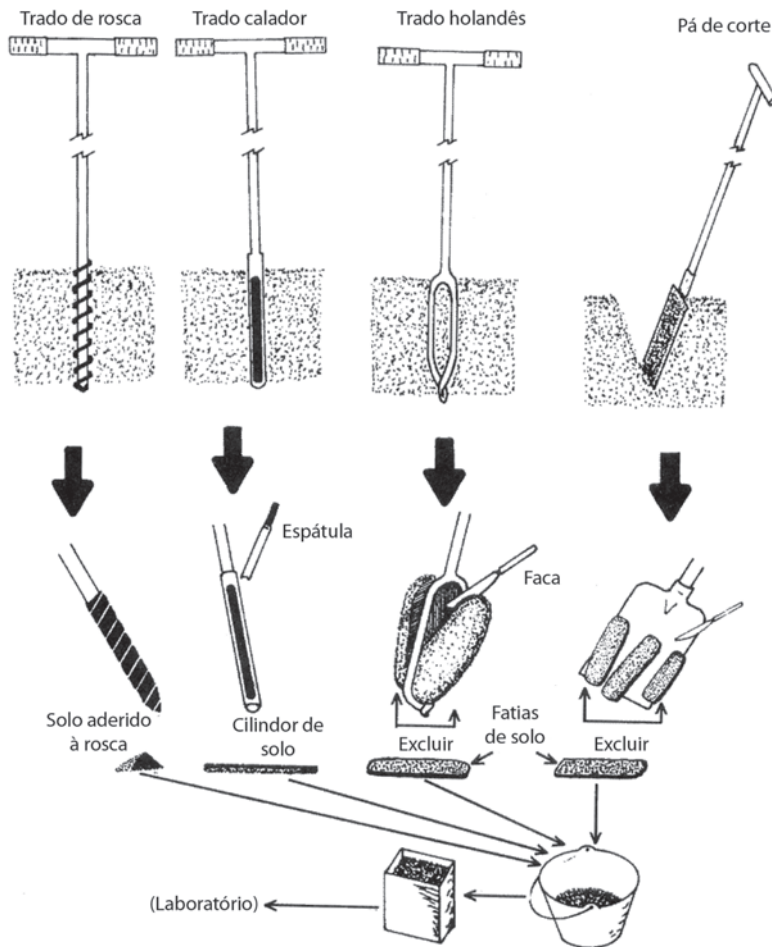
As amostras de solo podem ser coletadas com sondas ou trados, adequados para cada tipo de amostragem, e com cuidados específicos em sua obtenção. Os mais utilizados em rotina são o trado de rosca, o trado meia-lua (calador) e o trado holandês (Fig. 5). A pá de corte representa uma boa opção, porém requer mais tempo.

No momento da coleta, deve-se limpar as laterais do trado com um canivete, de modo a retirar restos de terra de operações anteriores. O calador é utilizado para a coleta de amostras mais superficiais. A amostragem com trado holandês é menos afetada pela textura e pelo teor de umidade do solo do que as amostragens feitas com trado de rosca ou com trado calador.

A coleta de amostras também pode ser feita com pá cortadeira ou com enxadão. Nesse caso, as partes laterais devem ser separadas com canivete, guardando apenas a porção central, e com o cuidado de retirar porções uniformes de solo. O procedimento básico da coleta com pá de corte compõe-se das seguintes etapas:

- a) Escolhem-se 20 pontos ao acaso, dentro de cada área homogênea.
- b) Limpam-se os pontos escolhidos, eliminando a vegetação, as folhas, os ramos e as pedras.
- c) Faz-se uma cova em formato de cunha, de 17 cm a 20 cm de profundidade, ou nas profundidade indicadas para a cultura.
- d) Corta-se com a pá uma fatia de 2 cm a 5 cm de espessura em um dos lados da cova.
- e) Conserva-se a fatia da pá e separam-se, com canivete, os bordos, colocando o miolo no balde.
- f) Mistura-se bem o material proveniente das subamostras e retira-se  $\frac{1}{2}$  kg de terra.





**Fig. 5.** Procedimentos de amostragem de solo utilizando diferentes equipamentos.

- g) Coloca-se o solo num saco de plástico limpo, etiqueta-se, preenche-se o formulário de informações e envia-se ao laboratório (COMISSÃO DE FERTILIDADE DE SOLO DO RIO GRANDE DO SUL E SANTA CATARINA, 1994).

Quando a coleta de solo é feita na linha adubada da planta, são necessários cuidados especiais no caso de culturas com maior espaçamento entre fileiras, para compensar as diferenças de fertilidade decorrentes da localização dos fertilizantes. A diferença básica no procedimento está no

itens 3 e 4: a cunha deve ser de 20 cm de profundidade, com largura variável em razão do espaçamento entre linhas, ficando a linha de aplicação de adubo na parte mediana dessa cunha, e retiram-se mais 6 amostras da mesma linha. Os demais procedimentos são idênticos ao anterior.

A coleta da amostra de solo também pode ser feita por meio de trincheiras: abre-se a trincheira no local desejado e retiram-se as porções de solo nas profundidades que se quer amostrar. É o método mais recomendado e seguro, porém mais trabalhoso, para a coleta das amostras em profundidade. É recomendado para amostragem em plantio direto pela Comissão de Fertilidade do Solo do Rio Grande do Sul e Santa Catarina (1994).

Para a coleta de amostras com trado, deve-se obedecer ao seguinte procedimento:

- a) Introdz-se o trado a 17 cm–20 cm de profundidade, em cerca de 20 pontos, ao acaso, dentro de cada área homogênea. Essas indicações são aplicáveis a culturas anuais (trigo, soja, pastagem, entre outras).
- b) Coloca-se o solo em um balde ou em um saco de plástico. O uso do trado calador (na forma de canaletas) requer a retirada do cilindro de solo amostrado com uma espátula ou com outra ferramenta.
- c) No caso de trado holandês, a utilização de uma faca para remover o solo excedente facilita a retirada do solo do centro do coletor.
- d) Misturam-se bem os materiais provenientes das subamostras e retira-se ½ kg de terra.
- e) Transfere-se o solo para um saco de plástico etiquetado, preenche-se o formulário de informações e envia-se para o laboratório (COMISSÃO DE FERTILIDADE DE SOLO DO RIO GRANDE DO SUL E SANTA CATARINA, 1994).

Em todos os tipos de coleta de amostras simples, elas devem ser colocadas em um balde à medida que forem coletadas. Terminada a coleta, homogeneiza-se bem o volume de solo do balde e retira-se aproximadamente ½ kg de solo. Coloca-se o solo em saco de plástico limpo, etiqueta-se e preenche-se o formulário de informações (COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO RIO GRANDE DO SUL E SANTA CATARINA, 1994).

Convém lembrar que o local de amostragem deve estar limpo antes da coleta – sem o material orgânico que o cobre – e que, para evitar a contaminação da amostra, os instrumentos de coleta não devem estar enferrujados, principalmente no caso de determinações de micronutrientes.

Outro importantíssimo aspecto da amostragem de solo refere-se a quem coleta as amostras. A amostragem deve ser feita por pessoa treinada e não por quem desconheça as técnicas e os procedimentos, pois, como se sabe, a análise nunca pode ser melhor que a amostragem.

## 12. Secagem e armazenamento

Recomenda-se a secagem das amostras à sombra e em local ventilado, sobre uma lona, antes de se separar o ½ kg de solo para posterior ensacamento. Se a amostra não for enviada imediatamente ao laboratório, ela estará, assim, em condições de suportar períodos maiores de armazenagem, sem que ocorram alterações que afetariam o resultado das análises químicas de rotina (pH, H + Al, Ca, Mg, K, MO, P) para fins de avaliação de fertilidade (COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO RIO GRANDE DO SUL E SANTA CATARINA, 1994). Na maioria das vezes, armazenam-se as amostras comerciais de terra por até 6 meses, com exceção de amostras oriundas de experimentos em andamento.

Entretanto, nos resultados da análise, a influência do tempo decorrido entre a retirada da amostra e a análise química do solo não é observada, por todos os autores, em análises comuns de rotina (CHITOLINA, 1982).

No caso de micronutrientes, verifica-se que o processo de secagem e o tempo de armazenamento das amostras alteram drasticamente os teores de Mn trocável (PAVAN; MYIAZAWA, 1984). Em terra fina secada ao ar (TFSA), ocorreram aumentos significativos nos teores de Mn, independentemente do extrator utilizado, sendo os maiores aumentos observados em solos ácidos. A quantidade de Mn extraído aumentou com o período de armazenamento, sendo maior em solos com alto teor de matéria orgânica. Esses autores acrescentam ainda que, se o solo for secado ao ar (TFSA), os resultados referentes ao Mn trocável serão imprevisíveis, dependendo, principalmente, do tempo entre a secagem e a extração, do pH, da matéria orgânica e da textura do solo, fatores que podem causar erros na interpretação dos resultados da análise do elemento para fins de fertilidade.

## 13. Referências

- BARRETO, A. C.; NOVAIS, R. F.; BRAGA, J. M. Determinação estatística do número de amostras simples de solo por área para avaliação de sua fertilidade. **Revista Ceres**, Viçosa, MG, v. 21, n. 114, p. 142-147, 1974.
- BOARETTO, A. E.; CHITOLINA, J. C.; CRUZ, A. de P. Fundamentos para a amostragem de solo. In: SIMPÓSIO SOBRE INTERPRETAÇÃO DE ANÁLISE QUÍMICA DE SOLO E PLANTA PARA FINS DE ADUBAÇÃO, 1988, Botucatu. **Anais...** Botucatu: UNESP, 1988.
- CATANI, R. A.; GALLO, J. R.; GARGANTINI, H.; CONAGIN, A. A amostragem de solo para estudos de fertilidade. **Bragantia**, Campinas, v. 14, n. 3, p. 19-26, 1954.
- CATANI, R. A.; JACINTO, A. O. **Avaliação da fertilidade do solo. Métodos de Análise**. Piracicaba: Livroceres, 1974. 61 p.
- CHITOLINA, J. C. **Contribuição de alguns fatores nos resultados da análise química de terra e seus efeitos nas recomendações de adubação e calagem**. 1982. 200 p. Tese (Doutorado)-Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1982.
- CHITOLINA, J. C.; GLÓRIA, N. A da; LAVORENTI, A. A **representatividade de amostras de terra**. Piracicaba: Esalq-USP, 1995. 20 p.
- COELHO, A. M. Potencial de utilização das técnicas de agricultura de precisão na recuperação de fertilidade dos solos sob pastagens degradadas. In: SIMPOSIO INTERNACIONAL DE AGRICULTURA DE PRECISÃO, 3., 2005, Sete Lagoas. **Anais...** Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2005. 6 p. Palestra.
- COELHO, A. M. Agricultura de precisão: manejo da variabilidade espacial e temporal dos solos e das culturas. In: CURI, N.; MARQUES, J. J.; GUILHERME, L. R. G.; LIMA, J. M. de; LOPES, A. S.; ALVARES, V. V. H. (Ed.). **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 3, p. 249-290, jul. 2003.
- COELHO, A. M.; FRANÇA, G. E. de; PITTA, G. U. E.; ALVES, V. M. C. **Amostragem de solos**: a base para aplicação de corretivos e fertilizantes. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo. 2006. (Embrapa Milho e Sorgo. Sistema de produção, 2). Disponível em: <<http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Sorgo/CultivodoSorgo/solamostra.htm>>. Acesso em: 09 fev. 2006.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO –RIO GRANDE DO SUL E SANTA CATARINA. **Recomendações de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 3. ed. Passo Fundo: SBCS, 1994. 224 p.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. 3. aproximação. Belo Horizonte: Epamig, 1978. 80 p.

HIKISHIMA, M.; PRATA, F.; SANTOS FILHO, A.; MOTTA, A. C. V. Avaliação da fertilidade do solo em plantio direto, convencional e reflorestamento de um Latossolo. In: EVENTO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 4., 1996, Curitiba. **Anais...** Curitiba: UFPR, 1996. p. 196.

IAPAR. Instituto Agrônômico do Paraná. **Amostragem de solo para análise química**: plantio direto e convencional, culturas perenes, várzeas, pastagens e capineiras. Londrina, 1996. 28 p. (Iapar. Circular, 90).

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**. Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1958. 498 p.

JAMES, D. W.; HURST, R. L. Soil sampling technique for band-fertilized, no-till fields with Monte Carlo simulations. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 59, n. 6, p. 1768-1772, 1995.

JORGE, H. D. **Amostragem do solo para análise química**. Porto Velho: Embrapa-Uepae de Porto Velho, 1986. 11 p. (Embrapa-Uepae de Porto Velho. Circular técnica, 8).

MALAVOLTA, E. **ABC de solos e folhas**: amostragem, interpretação e sugestões de adubação. São Paulo: Agronômica Ceres, 1992. 124 p.

MIRANDA, L. N. de. **Amostragem de solo para análise química**. Brasília: Embrapa-CPAC, 1982. 15 p. (Embrapa-CPAC. Circular técnica, .11).

MOLIN, J. P. Qual a filosofia da agricultura de precisão? **Boletim Informativo do Grupo de Estudos "Luiz de Queiroz"**, Piracicaba, n. 11, p. 3, 1997.

MUZILLI, O. **Análise de solos**: interpretação e recomendação de calagem e adubação para o Estado do Paraná. Londrina: Iapar, 1978. 49 p. (Iapar. Circular, 9).

NICK, J. A.; YORINORI, G. T.; MOTTA, A. C. V.; SCOPEL, J.; FERNANDES, J. S. C. Efeito de 11 anos de cultivo de café, em LE, sobre parâmetros químicos do solo e crescimento de raiz, no município de Tomazina-PR. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., 1995, Viçosa. **Anais...** Viçosa, MG: UFV, 1995. v 2, p. 633-635.

ORLANDO FILHO, J.; RODELLA, A. A. Análise química do solo e recomendação de adubação. In: ORLANDO FILHO, J. **Nutrição e adubação da cana-de-açúcar no Brasil**. Piracicaba: Instituto do Açúcar e do Alcool: Planalsucar, 1983. p.155-178.

PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. (Ed.). **Methods of soil analysis**: part 1: physical and mineralogical methods. 2th ed. Madison: ASA, 1986. 1188 p.

PAVAN, M. A.; MYIAZAWA, M. Disponibilidade de manganês no solo; dificuldades e problemas na interpretação da análise para fins de fertilidade. **Revista Brasileira de Ciências do solo**, Viçosa, MG, v. 8, n. 3, p. 285-289, 1984.

PIMENTEL-GOMES, F. **A estatística moderna na pesquisa agropecuária**. 3. ed. Piracicaba: Potafos, 1987. 162 p.

PIMENTEL-GOMES, F. Quantas amostras simples de solo para uma boa amostra composta. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 71, p. 4-5, 1995.

PREVEDELO, B. M. S. **Variabilidade espacial de parâmetros de solo e planta**. 1987. 166 p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1987.

PREZOTTO, M. E. M. **Amostragem de solo para fins de avaliação da fertilidade na área de reforma de canaviais**. 1982. 114 p. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1982.

PROCHNOW, L. I.; BOARETTO, A. E. Profundidade de amostragem do solo para avaliação do enxofre disponível em pomar de limão siciliano (*Citrus limon* Burm). **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 52, n. 1, p. 101-106, 1995.

RAIJ, B. van; SILVA, N. M. da; BATAGLIA, O. C.; QUAGGIO, J. A.; HIROCE, R.; CANTARELLA, H.; BELLINAZZI JÚNIOR, R.; DECHEN, A. R.; TRANI, P. E. **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. Campinas: Instituto Agronômico, 1985. 107 p. (Instituto Agronômico. Boletim técnico, 100).

RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. H. (Ed.). **Recomendação para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais**. 5. aproximação. Viçosa, MG: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. 359 p.

RODRÍGUEZ, T. S.; TENÍAS, J. J. Pautas a seguir para el muestreo de suelos. **Fonaiap Divulga**, Caracas, v. 1, n. 1, p. 14-17, 1982.

SÁ, J. C. de M. **Manejo da fertilidade do solo no plantio direto**. Castro: Fundação ABC, 1993. 96 p.

SÁ, J. C. de M. Fósforo: frações, formas de ocorrência e distribuição no perfil do solo. In: CURSO SOBRE O MANEJO DO SOLO NO SISTEMA DE PLANTIO DIRETO, 1995, Castro. **Anais...** Castro: Fundação ABC, 1995a.

SÁ, J. C. de M. Resposta das culturas de milho, trigo e soja no sistema de plantio direto. CURSO SOBRE O MANEJO DO SOLO NO SISTEMA DE PLANTIO DIRETO, 1995, Castro. **Anais...** Castro: Fundação ABC, 1995b.

SARAIVA, O. F. **Amostragem do solo para avaliação de sua fertilidade**: curso de pecuária leiteira. Coronel Pacheco: Embrapa-CNPGL, 1989. 12 p. (Embrapa-CNPGL. Documentos, 38).

SIQUEIRA, O. J. de S.; SCHERER, E. E.; TASSINARI, G.; ANGHINONI, I.; PATELLA, J. F.; TEDESCO, M. J.; MILAN, P. A.; ERNANI, P. R. **Recomendações de adubação e calagem para os Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. Passo Fundo: Embrapa-CNPT, 1987. 100 p.

VIEIRA, S. **Introdução e bioestatística**. Rio de Janeiro: Campus, 1986. 284 p.

VITTI, G. C.; LUZ, P. H. de C. Calagem e uso do gesso agrícola em pastagens. SIMPÓSIO SOBRE ECOSSISTEMA DE PASTAGENS, 3., 1997, Jaboticabal. **Anais...** Jaboticabal: FCAV: UNESP, 1997. 341 p.



Capítulo 2

**Amostragem,  
acondicionamento  
e preparo de amostras  
de plantas para  
análise química**

Antônio Enedi Boaretto  
Bernardo van Raij  
Fábio Cesar da Silva  
José Carlos Chitolina  
Marino José Tedesco  
Ciríaca A. F. Santana do Carmo





## 1. Introdução

A análise química de plantas tem servido de instrumento para a divulgação de tecnologias que visam à produção econômica de culturas. No Brasil, embora essa prática seja antiga, é crescente o interesse por ela. Dois fatores têm contribuído para isso: o desenvolvimento de equipamentos para análise e o conhecimento acumulado sobre o assunto.

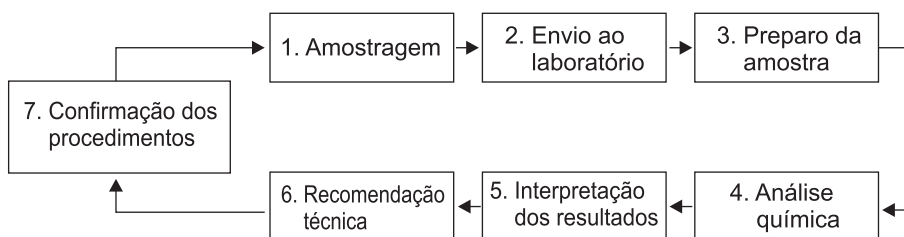
A análise química tem múltiplos objetivos: diagnosticar ou confirmar sintomas de deficiência de nutrientes, identificar o nutriente que está prejudicando a planta, verificar se determinado nutriente foi absorvido pela planta, indicar interações e antagonismos entre nutrientes, avaliar o estado nutricional de uma planta ou cultura, além de outros.

É necessário advertir, porém, que a análise de plantas constitui apenas uma entre as várias etapas de um programa. A Fig. 1 mostra o esquema das sete etapas.

Os resultados auferidos do programa, como um todo, dependem da qualidade dos resultados obtidos pelas partes componentes, as quais, por sua vez, são dependentes das bases experimentais que as sustentam.

A amostragem é a etapa em que ocorrem falhas com maior freqüência. Seja, por exemplo, uma amostragem de folhas retiradas de um pomar de laranjeiras com 5 anos de idade. A amostra de 100 folhas, como é recomendada nos livros especializados, corresponde a uma parcela muito pequena da massa vegetal que ela representa, numa razão de 1:15.000.

Neste capítulo, pretende-se discutir os itens 1, 2, 3 e 5 do programa.



**Fig. 1.** Diagrama ilustrativo das etapas do programa de análise química de plantas.

## 2. Amostragem

O primeiro aspecto importante a ser lembrado a respeito da amostragem de tecido vegetal para análise química, qualquer que seja o seu propósito, é que, se a amostra coletada não for representativa da população analisada, todo o restante do programa estará comprometido. Por isso, deve-se atribuir exclusivamente a pessoas bem treinadas o ato da coleta das amostras.

Como regra geral, pode-se dizer que quanto maior a amostra coletada, mais representativa ela será do todo.

Para fins de levantamento do estado nutricional de uma cultura, há instruções de coleta específicas da parte da planta, do estágio de desenvolvimento e do número de folhas, pois os resultados obtidos pela análise química serão comparados com valores padrões estabelecidos, que são denominados valores críticos ou faixas de suficiência, para então serem interpretados.

Quando a amostragem da planta é feita com outro propósito que não o da avaliação do estado nutricional, o próprio pesquisador estabelecerá o critério de amostragem. Por exemplo, para se identificar o nutriente responsável por um sintoma de deficiência, recomendam-se retirar separadamente amostras de folhas com sintomas acentuados, amostras com sintomas pouco acentuados e, por fim, amostras de tecido sem sintomas, devendo todas as folhas amostradas serem da mesma idade e ocuparem a mesma posição na planta.

Tanto no caso de amostragem de folhas para avaliação do estado nutricional quanto para outros propósitos, alguns procedimentos devem ser adotados. Devem-se excluir amostras de folhas cobertas de solo ou de poeira, as danificadas mecanicamente ou por insetos ou as que apresentem sintomas de doença. Também devem-se evitar as partes mortas das plantas, bem como aquelas com déficit de água. As amostras devem representar áreas de cultura homogênea, isto é, não se deve misturar folhas de variedades diferentes. Por exemplo, no caso de culturas perenes, não misturar porta-enxertos diferentes, nem ramos que possuem frutos com aqueles sem frutos. Na cultura, deve-se coletar as amostras caminhando em ziguezague, evitando ainda as plantas próximas de estradas ou carregadores.

As subamostras que vão compor a amostra composta devem conter o mesmo número de folhas de cada planta amostrada.

Várias coletâneas dão as diretrizes para a coleta de amostras de tecido vegetal para avaliação do estado nutricional, indicando as condições para a interpretação dos resultados obtidos nas amostras. Entre elas, citam-se as seguintes: Chapman (1966); Jones Júnior et al. (1971; 1991); Trani et al. (1983); Martin-Prével et al. (1987); Malavolta et al. (1989); Malavolta (1992) e Raij et al. (1996). Como há variações, entre as diferentes literaturas citadas, quanto ao número de folhas a serem tomadas numa área homogênea ou por hectare, ao estágio de desenvolvimento da cultura e à interpretação dos resultados, para a elaboração deste trabalho tomaram-se como base as recomendações feitas pelo Instituto Agrônomo de Campinas (RAIJ et al., 1997). Os procedimentos da amostragem e a interpretação dos resultados da análise química, com as faixas de teores adequados, estão contidos na Tabela 1.

### **3. Envio ao laboratório, identificação e pré-acondicionamento**

O tempo decorrido entre a coleta das amostras e a chegada ao laboratório onde serão analisadas é muito importante, pois as folhas continuam o processo respiratório depois de serem colhidas. O material vegetal fresco não sofre alterações significativas se armazenado por 1 ou 2 dias, a não ser perda de água. Com a perda de água, a poeira acumulada na superfície da folha torna-se difícil de ser retirada. Por esse motivo, o material vegetal deve ser guardado em refrigerador, o que facilita a limpeza das impurezas superficiais a serem feitas no laboratório, pois as folhas se mantêm túrgidas.

Quando a amostra demora até 24 horas para chegar ao laboratório onde sofrerá o preparo, ela deverá ser colocada em saco de plástico com pequenas perfurações, para que haja trocas gasosas, ou em saco de papel de boa qualidade.

Quando o tempo entre a amostragem e a chegada ao laboratório for superior a dois dias, é necessário que as amostras sejam limpas e submetidas à secagem em estufa com temperatura controlada de 65 °C a 70 °C. Se isso não for possível, faz-se a secagem das folhas à sombra.

A limpeza, necessária para que sejam retiradas impurezas da superfície das folhas, é feita com chumaço de algodão limpo, embebido em água destilada, esfregando levemente a superfície das folhas por várias vezes. A seguir, o mesmo procedimento é feito com solução diluída a 0,1 % de detergente neutro, e repete-se a operação com água destilada. Após a limpeza, deve-se retirar a água que ficou na superfície da folha com um chumaço de algodão seco. As amostras limpas são acondicionadas em sacos de papel ou de plástico, com pequenas perfurações, e guardadas em refrigerador, se possível.

As amostras acondicionadas são então identificadas por meio de numeração. Cada número corresponde a uma amostra, perfeitamente identificada. Nas marcações, usar etiquetas com tinta indelével. Depois, preencher um formulário que deverá acompanhar a amostra até o laboratório. A Fig. 2 é um exemplo de formulário disponível no laboratório.

<p><b>1. Identificação</b></p> <p>Nome do proprietário:</p> <p>Nome da propriedade:</p> <p>Endereço:</p> <p>Responsável pela remessa:</p> <p><b>2. Descrição da amostra</b></p> <p>Data da amostragem: ____/____/____</p> <p>Cultura: ..... Variedade: ..... Idade: .....</p> <p>Data da última pulverização foliar: ____/____/____</p> <p><b>3. Nutrientes a serem analisados:</b> .....</p> <p><b>4. Recomendações desejadas:</b> .....</p>
---

Fig. 2. Formulário que acompanha a amostra.

O passo seguinte é o envio da amostra a um laboratório, escolhido entre aqueles com controle de qualidade. Existem no Brasil programas de controle de qualidade de laboratórios supervisionados por entidades oficiais, as quais anualmente divulgam os nomes dos laboratórios com padrões desejáveis de qualidade.

Ao chegarem na recepção do laboratório, as amostras serão registradas, com uma identificação que as acompanharão em todas as operações.

## 4. Preparação da amostra no laboratório

Depois de registradas e identificadas, as amostras de plantas serão submetidas a quatro operações seqüenciais, preparando-as para a análise química propriamente dita. Essas etapas são: descontaminação das amostras; secagem até peso constante para paralisar todas as reações enzimáticas e preparar as amostras para a moagem; moagem mecânica para reduzir as amostras secas a partículas finas; e armazenamento das amostras e nova secagem antes da retirada das subamostra que serão analisadas quimicamente.

### 4.1 Descontaminação

É possível que as amostras contenham poeira ou resíduos de defensivos agrícolas ou de adubos aplicados nas folhas. Se a remoção da poeira não for feita, o teor de Fe encontrado na amostra poderá adulterar o resultado. As folhas amostradas de culturas que recebem aplicações de defensivos agrícolas e adubos foliares precisam ser descontaminadas dos possíveis resíduos que certamente influenciarão os resultados das análises químicas.

Recomenda-se fazer a descontaminação lavando as folhas inicialmente com água destilada, depois com detergente neutro, na concentração de 0,1 %, e, em seguida, novamente com água destilada. Se as folhas tiverem recebido adubação foliar com produtos contendo Zn, Mn e B, há necessidade de uma descontaminação mais consistente, ou seja, além da lavagem já citada, deve-se fazer a lavagem das folhas com solução de HCl na concentração de 3 % em volume, e, a seguir, uma última lavagem com água destilada.

As lavagens com as soluções devem ser rápidas, não excedendo a 2 minutos (3 no máximo) de contato entre as folhas e as soluções descontaminantes, para evitar a perda de K e Ca principalmente.

## **4.2 Secagem**

Imediatamente após a lavagem, as amostras devem ser submetidas à secagem em estufas com temperatura controlada (65 °C a 70 °C), até peso constante. A secagem é necessária para interromper as reações enzimáticas responsáveis pelos processos de decomposição e para retirar a água do material vegetal.

## **4.3 Moagem e armazenamento**

A moagem do material vegetal amostrado, feita geralmente em moinhos de facas de aço inoxidável, tipo Willey, é para reduzir as amostras a um pó fino (peneira de 20 mesh a 40 mesh), facilitando assim a sua manipulação e assegurando a sua homogeneização.

Cuidados de limpeza do moinho entre uma amostra e outra são necessários para que uma amostra não contamine a outra.

As amostras moídas são então armazenadas em sacos de papel manteiga ou em frascos de vidro ou de plástico. Desses frascos, são retiradas as subamostras, com as quais serão preparados os estratos para as determinações posteriores.

**Tabela 1.** Procedimentos na amostragem de folhas e faixa e teores considerados adequados de macro e micronutrientes.

**Cereais**

<p><b>Cultura:</b> arroz  <b>Nº de folhas:</b> mínimo de 50  <b>Época:</b> início do florescimento  <b>Tipo de folha:</b> folha bandeira</p>				<p><b>Cultura:</b> aveia  <b>Nº de folhas:</b> mínimo de 50  <b>Época:</b> início do florescimento  <b>Tipo de folha:</b> folha bandeira</p>			
<b>Nutriente</b>	<b>g kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>mg kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>g kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>mg kg<sup>-1</sup></b>
N	27–35	B	4–25	N	20–30	B	5–20
P	1,8–3,0	Cu	3–25	P	2,0–5,0	Cu	5–25
K	13–30	Fe	70–200	K	15–30	Fe	40–150
Ca	2,5–10,0	Mn	70–400	Ca	2,5–5,0	Mn	25–100
Mg	1,5–5,0	Mo	0,1–0,3	Mg	1,5–5,0	Mo	0,2–0,3
S	1,4–3,0	Zn	10–50	S	1,5–4,0	Zn	15–70
<p><b>Cultura:</b> centeio  <b>Nº de folhas:</b> mínimo de 50  <b>Época:</b> início do florescimento  <b>Tipo de folha:</b> folha bandeira</p>				<p><b>Cultura:</b> cevada  <b>Nº de folhas:</b> mínimo de 50  <b>Época:</b> início do florescimento  <b>Tipo de folha:</b> folha bandeira</p>			
<b>Nutriente</b>	<b>g kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>mg kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>g kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>mg kg<sup>-1</sup></b>
N	25–35	B	5–20	N	17–30	B	5–20
P	2,0–5,0	Cu	5–25	P	2,0–5,0	Cu	5–25
K	19–23	Fe	25–200	K	15–30	Fe	25–100
Ca	2,5–6,0	Mn	14–150	Ca	2,5–6,0	Mn	20–100
Mg	1,5–5,0	Mo	0,2–2,0	Mg	1,5–5,0	Mo	0,1–2,0
S	1,5–5,0	Zn	15–70	S	1,5–4,0	Zn	15–70
<p><b>Cultura:</b> milho  <b>Nº de folhas:</b> 30  <b>Época:</b> pendoamento (50 % das plantas)  <b>Tipo de folha:</b> terço central da folha da base da espiga</p>				<p><b>Cultura:</b> sorgo  <b>Nº de folhas:</b> 30  <b>Época:</b> florescimento  <b>Tipo de folha:</b> folha + 4 ou quarta folha com a bainha visível a partir do ápice</p>			
<b>Nutriente</b>	<b>g kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>mg kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>g kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>mg kg<sup>-1</sup></b>
N	27–35	B	10–25	N	25–35	B	4–20
P	2,0–4,0	Cu	6–20	P	2,0–4,0	Cu	5–20
K	17–35	Fe	30–250	K	14–25	Fe	65–100
Ca	2,5–8,0	Mn	20–200	Ca	2,5–6,0	Mn	10–190
Mg	1,5–5,0	Mo	0,1–0,2	Mg	1,5–5,0	Mo	0,1–0,3
S	1,5–3,0	Zn	15–100	S	1,5–3,0	Zn	15–50

Continua...



**Tabela 1.** Continuação.**Cultura:** trigo**Nº de folhas:** mínimo de 50**Época:** 50 % de plantas com flores visíveis**Tipo de folha:** folha bandeira

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	20–34	B	5–20
P	2,1–3,3	Cu	5–25
K	15–30	Fe	10–300
Ca	2,5–10,0	Mn	25–150
Mg	1,5–4,0	Mo	0,3–0,5
S	1,5–3,0	Zn	20–70

**Culturas estimulantes****Cultura:** cacau**Nº de folhas:** 100 (4 folhas/árvore)**Época:** 8 semanas após o florescimento principal**Tipo de folha:** 2ª e 3ª folhas verdes, a partir do ápice do ramo, na altura média da planta

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	20–25	B	25–60
P	1,8–2,5	Cu	8–15
K	13–23	Fe	60–200
Ca	8–12	Mn	50–250
Mg	3,0–7,0	Mo	0,50–1,50
S	1,6–2,0	Zn	30–80

**Cultura:** chá**Nº de plantas amostradas:** 25**Época:** maio a junho**Tipo de folha:** 2ª folhas dos ramos não lignificados

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	38–48	B	30–50
P	1,9–2,5	Cu	–
K	18–20	Fe	500–1.000
Ca	4–6	Mn	–
Mg	1,5–3,0	Mo	–
S	1,0–3,0	Zn	30–50

**Cultura:** café**Nº de folhas (em cada talhão):****homogêneo):** 100 (2 folhas/planta)**Época:** início do verão (dezembro/janeiro)**Tipo de folha:** 3ª par de folhas a partir do ápice de ramo frutífero, na altura média da planta, retirando igual número de folhas de cada lado das linhas

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	26–32	B	50–80
P	1,2–2,0	Cu	10–20
K	18–25	Fe	50–200
Ca	10–15	Mn	50–200
Mg	3,0–5,0	Mo	0,10–0,20
S	1,5–2,0	Zn	10–20

**Cultura:** fumo**Nº de plantas amostradas:** 30**Época:** florescimento**Tipo de folha:** a superior totalmente desenvolvida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–45	B	20–50
P	2,5–5,0	Cu	5–60
K	25–40	Fe	50–200
Ca	15–30	Mn	20–230
Mg	2,0–6,5	Mo	–
S	2,0–6,0	Zn	20–80

Continua...

**Tabela 1.** Continuação.

**Fibrosa**

**Cultura:** algodão

**Nº de folhas:** 30

**Época:** florescimento

**Tipo de folha:** limbo da 5ª folha a partir do ápice da haste principal

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	33–43	B	30–50
P	2,5–4,0	Cu	5–25
K	15–25	Fe	40–250
Ca	20–35	Mn	25–300
Mg	3–8	Mo	–
S	4–8	Zn	25–200

**Frutíferas**

**Cultura:** abacate

**Nº de folhas:** amostrar 50 árvores

**Época:** fevereiro a março

**Tipo de folha:** folhas com idade entre 5 e 7 meses, recém-expandidas, da altura média das copas

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	16–20	B	50–100
P	0,8–2,5	Cu	5–15
K	7–20	Fe	50–200
Ca	10–30	Mn	30–100
Mg	2,5–8,0	Mo	0,05–1,0
S	2,0–6,0	Zn	30–100

**Cultura:** acerola

**Nº de folhas:** 50

**Tipo de folha:** amostrar os 4 lados da planta, folhas jovens totalmente expandidas, de ramos frutíferos

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	20–24	B	25–100
P	0,8–1,2	Cu	5–15
K	15–20	Fe	50–100
Ca	15–25	Mn	15–50
Mg	1,5–2,5	Mo	–
S	4,0–6,0	Zn	30–50

**Cultura:** abacaxi

**Nº de folhas:** 50

**Época:** pouco antes da indução floral

**Tipo de folha:** folha recém-madura “D” (normalmente a 4ª folha a partir do ápice). Cortar as folhas em pedaços de 1 cm de largura, eliminando a porção basal sem clorofila. Homogeneizar e separar cerca de 200 g para envio ao laboratório

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	15–17	B	20–40
P	0,8–1,2	Cu	5–10
K	22–30	Fe	100–200
Ca	8–12	Mn	50–200
Mg	3–4	Mo	–
S	–	Zn	5–15

**Cultura:** banana

**Nº de folhas:** 30 folhas

**Tipo de folha:** 5 cm–10 cm centrais da 3ª folha a partir da inflorescência, eliminando a nervura central e metades periféricas

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	27–36	B	10–25
P	1,8–2,7	Cu	6–30
K	35–54	Fe	80–360
Ca	3–12	Mn	200–2.000
Mg	3–6	Mo	–
S	2,5–8,0	Zn	20–50

Continua...

**Tabela 1.** Continuação.**Cultura:** citros**Nº de folhas:** 100 (4 folhas/árvore), para cada talhão homogêneo**Tipo de folha:** 3ª folha a partir do fruto, gerada na primavera, com 6 meses de idade, em ramos com frutos de 2 cm a 4 cm de diâmetro

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	23–27	B	36–100
P	1,2–1,6	Cu	4–10
K	10–15	Fe	50–120
Ca	35–45	Mn	35–300
Mg	2,5–4,0	Mo	0,1–1,0
S	2,0–3,0	Zn	25–100

**Cultura:** goiaba**Nº de folhas:** 30 árvores**Tipo de folha:** 3ª par de folhas completamente desenvolvidas, de ramos com frutos terminais

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	13–16	B	20–25
P	1,4–1,6	Cu	20–40
K	13–16	Fe	50–150
Ca	9–15	Mn	40–250
Mg	2,4–4,0	Mo	–
S	–	Zn	25–35

**Cultura:** macadâmia**Nº de folhas:** 100 (4/árvore) por talhão homogêneo**Tipo de folha:** folha recém-madura e totalmente expandida, no meio do último fluxo de vegetação

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	15–25	B	25–50
P	1,0–3,0	Cu	6–12
K	5–15	Fe	25–200
Ca	5–10	Mn	100–400
Mg	1,0–3,0	Mo	0,5–2,5
S	1,0–2,5	Zn	15–50

**Cultura:** figo**Nº de folhas:** 100 (4 folhas/árvore)**Época:** 3 meses após brotação**Tipo de folha:** folha recém-madura e totalmente expandida, da porção mediana do ramo

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	10–25	B	30–75
P	1,0–3,0	Cu	2–10
K	10–30	Fe	100–300
Ca	30–50	Mn	100–350
Mg	7,5–10,0	Mo	–
S	1,5–3,0	Zn	50–90

**Cultura:** maçã**Nº de folhas:** 100 (4 a 8/planta) para talhão homogêneo**Tipo de folha:** recém-madura e totalmente expandida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	19–26	B	25–50
P	1,4–4,0	Cu	6–50
K	15–20	Fe	50–300
Ca	12–16	Mn	25–200
Mg	2,5–4,0	Mo	0,1–1,0
S	2,0–4,0	Zn	20–100

**Cultura:** mamão**Amostra:** coletar 15 pecíolos de folhas jovens, totalmente expandidas e maduras (da 17ª à 20ª folha a partir do ápice), com uma flor visível na axila

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	10–25	B	20–30
P	2,2–4,0	Cu	4–10
K	33–55	Fe	25–100
Ca	10–30	Mn	20–150
Mg	4,0–12,0	Mo	–
S	–	Zn	15–40

Continua...

**Tabela 1.** Continuação.

**Cultura:** manga

**Nº de folhas:** 80 (4/árvore) por talhão homogêneo

**Época:** florescimento

**Tipo de folha:** folhas do meio do último fluxo de vegetação, de ramos com flores na extremidade

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	12–14	B	50–100
P	0,8–1,6	Cu	10–50
K	5–10	Fe	50–200
Ca	20–35	Mn	50–100
Mg	2,5–5,0	Mo	–
S	0,8–1,8	Zn	20–40

**Cultura:** pêssego

**Nº de folhas:** 100 (4/árvore)

**Tipo de folha:** recém-madura e totalmente expandida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–35	B	20–60
P	1,4–2,5	Cu	5–16
K	20–30	Fe	100–250
Ca	18–27	Mn	40–160
Mg	3,0–8,0	Mo	–
S	1,5–3,0	Zn	20–50

**Cultura:** maracujá

**Nº de folhas:** 20

**Época:** outono

**Tipo de folha:** 3ª ou 4ª folha, a partir do ápice de ramos não sombreados. Alternativamente, coletar a folha com botão floral na axila, prestes a se abrir

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	43–52	B	40–60
N <sup>(1)</sup>	33–43	Cu	520
P	1,5–2,5	Fe	100–200
P <sup>(1)</sup>	1,3–2,1	Mn	100–250
K	20–30	Mo	1,0–1,2
K <sup>(1)</sup>	22–27	Zn	50–80
Ca	17–27		
Ca <sup>(1)</sup>	12–16		
Mg	3,0–4,0		
Mg <sup>(1)</sup>	2,5–3,1		
S	3,2–4,0		
S <sup>(1)</sup>	–		

<sup>(1)</sup> Folha com botão floral na axila, prestes a se abrir.

**Cultura:** uva

**Nº de folhas:** 100

**Tipo de folha:** recém-madura mais nova, contada a partir do ápice dos ramos

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–35	B	45–53
P	2,4–2,9	Cu	18–22
K	15–20	Fe	97–105
Ca	13–18	Mn	67–73
Mg	4,8–5,3	Mo	–
S	3,3–3,8	Zn	30–35

Continua...

**Tabela 1.** Continuação.**Hortaliças**

<b>Cultura:</b> abóbora <b>Nº de plantas:</b> 15 <b>Época:</b> início da frutificação <b>Tipo de folha:</b> 9ª a partir da ponta				<b>Cultura:</b> agrião <b>Nº de plantas:</b> 25 <b>Tipo de folha:</b> folhas compostas do topo da planta			
<b>Nutriente</b>	<b>g kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>mg kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>g kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>mg kg<sup>-1</sup></b>
N	30–40	B	25–60	N	40–60	B	25–50
P	4–6	Cu	10–25	P	7–13	Cu	6–15
K	25–45	Fe	60–200	K	40–80	Fe	50–100
Ca	25–45	Mn	50–250	Ca	10–20	Mn	50–250
Mg	5–10	Mo	0,5–0,8	Mg	2–5	Mo	–
S	2–3	Zn	5–100	S	2–4	Zn	20–40
<b>Cultura:</b> aipo <b>Nº de plantas:</b> 20 (parte aérea) <b>Época:</b> 70 dias após o transplântio				<b>Cultura:</b> alcachofra <b>Nº de plantas:</b> 15 <b>Época:</b> 180 dias após a brotação <b>Tipo de folha:</b> desenvolvida			
<b>Nutriente</b>	<b>g kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>mg kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>g kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>mg kg<sup>-1</sup></b>
N	20–30	B	20–80	N	25–35	B	40–80
P	4–6	Cu	5–10	P	4–5	Cu	10–20
K	60–80	Fe	50–130	K	25–40	Fe	60–200
Ca	25–40	Mn	40–130	Ca	20–25	Mn	50–250
Mg	3–6	Mo	–	Mg	5–15	Mo	0,5–1,0
S	2–3	Zn	25–80	S	–	Zn	25–60
<b>Cultura:</b> alface <b>Nº de folhas:</b> 15 <b>Época:</b> metade a 2/3 do ciclo <b>Tipo de folha:</b> recém-desenvolvida				<b>Cultura:</b> alho <b>Nº de plantas:</b> 15 <b>Época:</b> início da bulbificação <b>Tipo de folha:</b> recém-desenvolvida, porção não branca			
<b>Nutriente</b>	<b>g kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>mg kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>g kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>mg kg<sup>-1</sup></b>
N	30–50	B	30–60	N	35–50	B	30–60
P	4–7	Cu	7–20	P	3–5	Cu	5–10
K	50–80	Fe	50–150	K	35–50	Fe	50–100
Ca	15–25	Mn	30–150	Ca	6–12	Mn	30–100
Mg	4–6	Mo	0,8–1,4	Mg	2–4	Mo	–
S	1,5–2,5	Zn	30–100	S	4–6	Zn	30–100

Continua...

**Tabela 1.** Continuação.

**Cultura:** aspargo

**Nº de plantas:** 15

**Tipo de folha:** folha superior, recém-desenvolvida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–50	B	50–120
P	3–6	Cu	7–20
K	20–40	Fe	50–300
Ca	10–20	Mn	50–250
Mg	3–7	Mo	–
S	2–4	Zn	20–100

**Cultura:** beterraba

**Nº de plantas:** 20

**Tipo de folha:** recém-desenvolvida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–50	B	40–80
P	2–4	Cu	5–15
K	20–40	Fe	70–200
Ca	25–35	Mn	70–200
Mg	3–8	Mo	–
S	2–4	Zn	20–100

**Cultura:** cebola

**Nº de plantas:** 20

**Época:** metade do ciclo de crescimento

**Tipo de folha:** folha mais jovem

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	25–35	B	30–50
P	2–4	Cu	10–30
K	30–50	Fe	60–300
Ca	15–30	Mn	50–200
Mg	3–5	Mo	–
S	5–8	Zn	30–100

**Cultura:** berinjela

**Nº de plantas:** 15

**Tipo de folha:** pecíolo da folha recém-desenvolvida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	40–60	B	20–75
P	3–12	Cu	7–60
K	35–60	Fe	50–300
Ca	10–25	Mn	40–250
Mg	3–10	Mo	–
S	–	Zn	20–250

**Cultura:** brócolos

**Nº de plantas:** 15

**Época:** na formação da cabeça

**Tipo de folha:** recém-desenvolvida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–55	B	30–100
P	3–8	Cu	5–15
K	20–40	Fe	70–300
Ca	12–25	Mn	25–200
Mg	2,5–6,0	Mo	–
S	3–8	Zn	35–200

**Cultura:** cenoura

**Nº de plantas:** 20

**Época:** metade a 2/3 do desenvolvimento

**Tipo de folha:** recém-madura

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	20–30	B	30–80
P	2–4	Cu	5–15
K	40–60	Fe	60–300
Ca	25–35	Mn	60–200
Mg	4–7	Mo	0,5–1,5
S	4–8	Zn	25–100

Continua...

**Tabela 1.** Continuação.**Cultura:** chicória**Nº de plantas:** 15**Época:** na formação da 8ª folha**Tipo de folha:** folha mais velha

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	40–50	B	25–75
P	4–7	Cu	5–25
K	50–60	Fe	40–150
Ca	15–25	Mn	15–250
Mg	2,5–5,0	Mo	–
S	–	Zn	30–250

**Cultura:** couve-flor**Nº de plantas:** 15**Época:** na formação da cabeça**Tipo de folha:** recém-desenvolvida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	40–60	B	30–80
P	4–8	Cu	4–15
K	25–50	Fe	30–200
Ca	20–35	Mn	25–250
Mg	2,5–5,0	Mo	0,5–0,8
S	–	Zn	20–250

**Cultura:** espinafre**Nº de plantas:** 20**Época:** de 30 a 50 dias**Tipo de folha:** recém-desenvolvida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–60	B	40–100
P	3–7	Cu	5–25
K	30–60	Fe	60–200
Ca	25–40	Mn	30–250
Mg	6–10	Mo	–
S	4–7	Zn	25–100

**Cultura:** couve**Nº de plantas:** 15**Tipo de folha:** recém-desenvolvida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–55	B	30–100
P	3–7	Cu	4–25
K	20–40	Fe	60–300
Ca	13–25	Mn	30–250
Mg	2,5–7,0	Mo	0,1–0,15
S	–	Zn	30–250

**Cultura:** ervilha**Nº de folíolos:** 50**Época:** no florescimento**Tipo de folíolo:** recém-desenvolvido

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	40–60	B	25–60
P	3–8	Cu	7–25
K	20–35	Fe	50–300
Ca	12–20	Mn	30–400
Mg	3–7	Mo	0,6–1,0
S	–	Zn	25–100

**Cultura:** feijão-vagem**Nº de plantas:** 30**Época:** florescimento ao início da formação das vagens**Tipo de folha:** 4ª folha a partir da ponta

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	40–60	B	20–60
P	3–7	Cu	10–30
K	25–40	Fe	50–300
Ca	15–30	Mn	50–300
Mg	3–8	Mo	0,4–0,8
S	2–5	Zn	30–100

Continua...

**Tabela 1.** Continuação.

**Cultura:** jiló

**Nº de plantas:** 15

**Época:** florescimento

**Tipo de folha:** recém-desenvolvida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	45–60	B	50–80
P	3–7	Cu	11–25
K	20–50	Fe	50–300
Ca	12–25	Mn	70–250
Mg	2,2–5,0	Mo	0,5–1,0
S	–	Zn	20–200

**Cultura:** melão

**Nº de plantas:** 15

**Época:** da metade até 2/3 do ciclo

**Tipo de folha:** 5ª folha, a partir da ponta, excluindo o tufo apical

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	25–50	B	30–80
P	3–7	Cu	10–15
K	25–40	Fe	50–300
Ca	25–50	Mn	50–250
Mg	5–12	Mo	–
S	2–3	Zn	20–100

**Cultura:** nabo

**Nº de plantas:** 20

**Época:** início do engrossamento das raízes

**Tipo de folha:** recém-desenvolvida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	35–40	B	40–100
P	3–6	Cu	6–25
K	35–50	Fe	40–300
Ca	15–40	Mn	40–250
Mg	3–10	Mo	–
S	–	Zn	20–250

**Cultura:** melancia

**Nº de plantas:** 15

**Época:** da metade até 2/3 do ciclo da planta

**Tipo de folha:** 5ª folha a partir da ponta, excluindo o tufo apical

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	25–50	B	30–80
P	3–7	Cu	10–15
K	25–40	Fe	50–300
Ca	25–50	Mn	50–250
Mg	5–12	Mo	–
S	2–3	Zn	20–60

**Cultura:** morango

**Nº de plantas:** 30

**Época:** início do florescimento

**Tipo de folha:** 3ª ou 4ª folha recém-desenvolvida (sem pecíolo)

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	15–25	B	35–100
P	2–4	Cu	5–20
K	20–40	Fe	50–300
Ca	10–25	Mn	30–300
Mg	6–10	Mo	0,5–1,0
S	1–5	Zn	20–50

**Cultura:** pepino

**Nº de plantas:** 20

**Época:** início do florescimento

**Tipo de folha:** 5ª folha a partir da ponta, excluindo o tufo apical

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	45–60	B	25–60
P	3–12	Cu	7–20
K	35–50	Fe	50–300
Ca	15–35	Mn	30–300
Mg	3–10	Mo	0,8–1,3
S	4–7	Zn	25–100

Continua...



**Tabela 1.** Continuação.**Cultura:** pimenta**Nº de plantas:** 25**Época:** do florescimento à metade do final do ciclo**Tipo de folha:** recém-desenvolvida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–45	B	30–100
P	3–7	Cu	8–20
K	30–50	Fe	50–300
Ca	15–35	Mn	30–250
Mg	3–12	Mo	–
S	–	Zn	30–100

**Cultura:** quiabo**Nº de plantas:** 25**Época:** início da frutificação (40–50 dias)**Tipo de folha:** recém-desenvolvida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	35–50	B	40–80
P	3–5	Cu	15–25
K	25–40	Fe	60–120
Ca	35–45	Mn	40–80
Mg	6–9	Mo	0,5–0,8
S	2,5–4,0	Zn	40–80

**Cultura:** repolho**Nº de plantas:** 15**Amostra:** folha envoltória, 2 a 3 meses

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	35–50	B	25–75
P	4–7	Cu	8–20
K	30–50	Fe	40–200
Ca	15–30	Mn	35–200
Mg	4–7	Mo	0,5–0,8
S	3–7	Zn	30–100

**Cultura:** pimentão**Nº de plantas:** 25**Época:** do florescimento à metade do ciclo**Tipo de folha:** recém-desenvolvida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–60	B	30–100
P	3–7	Cu	8–20
K	40–60	Fe	50–300
Ca	10–35	Mn	30–250
Mg	3–12	Mo	–
S	–	Zn	30–100

**Cultura:** rabanete**Nº de plantas:** 30**Tipo de folha:** recém-desenvolvida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–60	B	25–125
P	3–7	Cu	5–25
K	40–75	Fe	50–200
Ca	30–45	Mn	50–250
Mg	5–12	Mo	–
S	–	Zn	20–250

**Cultura:** salsa**Nº de plantas:** 30**Tipo de amostra:** parte aérea

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–50	B	30–100
P	4–8	Cu	5–15
K	25–40	Fe	50–300
Ca	7–20	Mn	25–250
Mg	2–5	Mo	–
S	–	Zn	25–100

Continua...

**Tabela 1.** Continuação.

**Cultura:** tomate

**Nº de plantas:** 25

**Época:** por ocasião do 1º fruto maduro

**Tipo de folha:** com pecíolo

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	40–60	B	30–100
P	4–8	Cu	5–15
K	30–50	Fe	100–300
Ca	14–40	Mn	50–250
Mg	4–8	Mo	0,4–0,8
S	3–10	Zn	30–100

### Leguminosas e oleaginosas

**Cultura:** amendoim

**Nº de plantas:** 50

**Época:** florescimento

**Tipo de folha:** tufo apical do ramo principal

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–45	B	25–60
P	2,0–5,0	Cu	5–20
K	17–30	Fe	50–300
Ca	12–20	Mn	20–350
Mg	3–8	Mo	0,1–5,0
S	2,0–3,5	Zn	20–60

**Cultura:** girassol

**Nº de plantas:** 30

**Época:** florescimento

**Tipo de folha:** 5ª à 6ª folha abaixo do capítulo (cabeça)

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–50	B	35–100
P	3,0–5,0	Cu	25–100
K	30–45	Fe	80–120
Ca	8–22	Mn	10–20
Mg	3,0–8,0	Mo	–
S	1,5–2,0	Zn	30–80

**Cultura:** feijão

**Nº de plantas:** 30

**Época:** florescimento

**Tipo de folha:** 3ªs folhas com pecíolo, tomadas no terço médio das plantas

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–50	B	15–26
P	2,5–4,0	Cu	4–20
K	20–24	Fe	40–140
Ca	10–25	Mn	15–100
Mg	2,5–5,0	Mo	0,5–1,5
S	2,0–3,0	Zn	18–50

**Cultura:** soja

**Nº de plantas:** 30

**Época:** florescimento

**Tipo de folha:** 3ªs folhas com pecíolo

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	40–54	B	21–55
P	2,5–5,0	Cu	10–30
K	17–25	Fe	50–350
Ca	4–20	Mn	20–100
Mg	3–10	Mo	1,0–5,0
S	2,1–4,0	Zn	20–50

Continua...

**Tabela 1.** Continuação.**Ornamentais e flores**

<b>Cultura:</b> antúrio				<b>Cultura:</b> azaléia			
<b>Tipo de folha:</b> madura, totalmente expandida				<b>Tipo de folha:</b> madura, totalmente expandida			
Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>	Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	16–30	B	25–75	N	15–25	B	25–75
P	2,0–7,0	Cu	6–30	P	2,0–7,0	Cu	6–25
K	10–35	Fe	50–300	K	5–15	Fe	50–250
Ca	12–20	Mn	50–200	Ca	5–15	Mn	40–200
Mg	5–10	Mo	–	Mg	2,5–10	Mo	–
S	1,6–7,5	Zn	–	S	2,0–5,0	Zn	20–200
<b>Cultura:</b> begônia				<b>Cultura:</b> crisântemo			
<b>Tipo de folha:</b> madura, totalmente expandida				<b>Tipo de folha:</b> madura, totalmente expandida			
Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>	Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	40–60	B	20–75	N	40–60	B	25–75
P	3,0–7,5	Cu	7–30	P	2,5–10	Cu	6–30
K	25–60	Fe	50–200	K	40–60	Fe	50–250
Ca	10–25	Mn	50–200	Ca	10–20	Mn	50–250
Mg	3,0–7,0	Mo	–	Mg	2,5–10	Mo	–
S	3,0–7,0	Zn	25–200	S	2,5–7,0	Zn	20–250
<b>Cultura:</b> gladiolo				<b>Cultura:</b> gloxínia			
<b>Tipo de folha:</b> madura, totalmente expandida				<b>Tipo de folha:</b> madura, totalmente expandida			
Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>	Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–55	B	25–100	N	30–50	B	25–50
P	2,5–10	Cu	8–20	P	2,5–7,0	Cu	8–25
K	25–40	Fe	50–200	K	25–50	Fe	50–200
Ca	5–45	Mn	50–200	Ca	10–30	Mn	50–300
Mg	1,5–3,0	Mo	–	Mg	3,5–7,0	Mo	–
S	–	Zn	20–200	S	2,5–7,0	Zn	20–50

Continua...

**Tabela 1.** Continuação.

**Cultura:** gypsophila

**Tipo de folha:** madura, totalmente expandida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	43–60	B	25–100
P	3,0–7,0	Cu	9–25
K	35–45	Fe	50–200
Ca	26–40	Mn	50–200
Mg	4–10	Mo	–
S	2,5–7,0	Zn	25–200

**Cultura:** palmeira (areia)

**Tipo de folha:** madura, totalmente expandida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	25–35	B	15–60
P	1,5–8,0	Cu	6–50
K	14–40	Fe	50–250
Ca	10–25	Mn	50–250
Mg	2,5–8,0	Mo	–
S	2,1–7,5	Zn	25–200

**Cultura:** schefflera

**Tipo de folha:** madura, totalmente expandida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	25–35	B	20–60
P	2,0–5,0	Cu	10–60
K	23–40	Fe	50–300
Ca	10–15	Mn	40–300
Mg	2,5–7,5	Mo	–
S	2,0–8,0	Zn	20–200

**Cultura:** hibiscus

**Tipo de folha:** madura, totalmente expandida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	25–45	B	25–100
P	2,5–10,0	Cu	6–50
K	15–30	Fe	50–200
Ca	10–30	Mn	40–200
Mg	2,5–8,0	Mo	–
S	2,0–5,0	Zn	20–200

**Cultura:** rosa

**Tipo de folha:** madura, totalmente expandida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–50	B	30–60
P	2,5–5,0	Cu	7–25
K	15–30	Fe	60–200
Ca	10–20	Mn	30–200
Mg	2,5–5,0	Mo	–
S	2,5–7,0	Zn	18–100

**Cultura:** violeta-africana

**Tipo de folha:** madura, totalmente expandida

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	30–60	B	25–75
P	3,0–7,0	Cu	8–35
K	30–65	Fe	50–200
Ca	10–20	Mn	40–200
Mg	3,5–7,5	Mo	–
S	3,0–7,0	Zn	25–200

Continua...

**Tabela 1.** Continuação.

<b>Raízes e tubérculos</b>			
<b>Cultura:</b> batata		<b>Cultura:</b> batata-doce	
<b>Nº de plantas:</b> 30		<b>Nº de plantas:</b> 15	
<b>Época:</b> 30 dias após o plantio		<b>Época:</b> 60 dias após o plantio	
<b>Tipo de folha:</b> 3ª folha a partir do tufo apical		<b>Tipo de folha:</b> folha mais recente, totalmente desenvolvida	
<b>Nutriente</b>	<b>g kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>mg kg<sup>-1</sup></b>
N	40–50	B	25–50
P	2,5–5,0	Cu	7–20
K	40–65	Fe	50–100
Ca	10–20	Mn	30–250
Mg	3–5	Mo	–
S	2,5–5,0	Zn	20–60
<b>Cultura:</b> mandioca		<b>Cultura:</b> batata-doce	
<b>Nº de plantas:</b> 30		<b>Nº de plantas:</b> 15	
<b>Época:</b> 3–4 meses após o plantio		<b>Época:</b> 60 dias após o plantio	
<b>Tipo de folha:</b> limbo (foliolo) das folhas mais jovens totalmente expandidas		<b>Tipo de folha:</b> folha mais recente, totalmente desenvolvida	
<b>Nutriente</b>	<b>g kg<sup>-1</sup></b>	<b>Nutriente</b>	<b>mg kg<sup>-1</sup></b>
N	45–60	B	15–50
P	2,0–5,0	Cu	5–25
K	10–20	Fe	60–200
Ca	5–15	Mn	25–100
Mg	2–5	Mo	0,11–0,18
S	3–4	Zn	35–100

Continua...

**Tabela 1.** Continuação.

**Outras culturas industriais**

**Cultura:** cana-de-açúcar  
**Nº de plantas:** 30  
**Época:** fase de maior desenvolvimento vegetativo  
**Tipo de folha:** 5 cm a 20 cm centrais da folha +1 (folha mais alta com colarinho visível – TVD) excluindo a nervura central

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	18–25	B	10–30
P	1,5–3,0	Cu	6–15
K	10–16	Fe	40–250
Ca	2,0–8,0	Mn	25–250
Mg	1,0–3,0	Mo	0,05–0,20
S	1,5–3,0	Zn	10–50

**Cultura:** seringueira  
**Nº de plantas:** 25  
**Época:** verão  
**Tipo de folha:** em árvores de até 4 anos, retirar 2 folhas mais desenvolvidas da base de um buquê terminal situado no exterior da copa e em plena luz. Em árvores de mais de 4 anos, colher 2 folhas mais desenvolvidas no último lançamento maduro, em ramos baixos na copa, em áreas sombreadas

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	29–35	B	20–70
P	1,6–2,5	Cu	10–15
K	10–17	Fe	50–120
Ca	0,7–0,9	Mn	40–150
Mg	1,7–2,5	Mo	–
S	1,8–2,6	Zn	20–40

**Cultura:** pupunha  
**Nº de plantas:** 20  
**Época:** fase de maior desenvolvimento (novembro a março), plantas com altura superior a 1,6 m (do solo até a inserção da folha mais nova)  
**Tipo de folha:** folíolos da parte mediana da folha + 2 (segunda folha mais nova com limbo totalmente expandido)

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	22–35	B	12–30
P	2,0–3,0	Cu	4–10
K	9–15	Fe	40–200
Ca	2,5–4,0	Mn	30–150
Mg	2,0–4,5	Mo	–
S	2,0–3,0	Zn	15–40

Continua...

**Tabela 1.** Continuação.**Essências florestais****Cultura:** eucalipto**Nº de plantas:** 20/gleba homogênea (< 50 ha)**Época:** fim do inverno**Tipo de folha:** recém-madura, normalmente o penúltimo ou antepenúltimo lançamento de folhas dos últimos 12 meses. Para as variedades mais responsivas à adubação, retira-se uma folha de cada ponto cardeal do terço médio da copa, no antepenúltimo lançamento de folhas dos galhos

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	13–18	B	30–50
P	0,9–1,3	Cu	7–10
K	9–13	Fe	150–200
Ca	6–10	Mn	400–600
Mg	3,5–5,0	Mo	0,5–1,0
S	1,5–2,0	Zn	35–50

**Cultura:** pinus**Nº de plantas:** 20/gleba homogênea (< 50 ha)**Época:** fim do inverno**Tipo de folha:** recém-madura, normalmente o penúltimo ou o antepenúltimo lançamento de folhas dos últimos 12 meses. Para as variedades mais responsivas à adubação, retira-se uma folha de cada ponto cardeal do terço médio da copa, no antepenúltimo lançamento de folhas dos galhos

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	11–13	B	12–25
P	0,8–1,2	Cu	4–7
K	6–10	Fe	100–200
Ca	3–5	Mn	250–600
Mg	1,3–2,0	Mo	–
S	1,3–1,6	Zn	30–45

**Gramíneas forrageiras****Cultura:** colonião e napier**Época:** crescimento ativo (novembro a fevereiro)**Amostra:** brotação nova e folhas verdes

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	15–25	B	10–30
P	1,0–3,0	Cu	4–14
K	15–30	Fe	50–200
Ca	3–8	Mn	40–200
Mg	1,5–5,0	Mo	–
S	1,0–3,0	Zn	20–50

**Cultura:** coast-cross**Época:** crescimento ativo (novembro a fevereiro)**Amostra:** brotação nova e folhas verdes

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	15–25	B	10–25
P	1,5–3,0	Cu	4–14
K	15–30	Fe	50–200
Ca	3–8	Mn	40–200
Mg	2,0–4,0	Mo	–
S	1,0–3,0	Zn	30–50

Continua...

**Tabela 1.** Continuação.

**Cultura:** tifton

**Época:** crescimento ativo (novembro a fevereiro)

**Amostra:** brotação nova e folhas verdes

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	20–26	B	5–30
P	1,5–3,0	Cu	4–20
K	15–30	Fe	50–200
Ca	3–8	Mn	20–300
Mg	1,5–4,0	Mo	–
S	1,5–3,0	Zn	15–70

**Cultura:** andropógon

**Época:** crescimento vegetativo (novembro a fevereiro)

**Amostra:** brotação nova e folhas verdes

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	18–25	B	10–20
P	1,1–3,0	Cu	4–12
K	12–25	Fe	50–250
Ca	2–6	Mn	40–250
Mg	1,5–4,0	Mo	–
S	0,8–2,5	Zn	20–50

**Cultura:** batatais

**Época:** crescimento vegetativo (novembro a fevereiro)

**Amostra:** brotação nova e folhas verdes

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	12–22	B	10–25
P	1,0–3,0	Cu	4–12
K	12–25	Fe	50–250
Ca	3–6	Mn	40–250
Mg	2,0–4,0	Mo	–
S	0,8–2,5	Zn	20–50

**Cultura:** braquiarião, manduru (*Brachiaria brizantha*)

**Época:** crescimento ativo (novembro a fevereiro)

**Amostra:** brotação nova e folhas verdes

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	13–20	B	10–25
P	0,8–3,0	Cu	4–12
K	12–30	Fe	50–250
Ca	3–6	Mn	40–250
Mg	1,5–4,0	Mo	–
S	0,8–2,5	Zn	20–50

**Cultura:** braquiária, ipean australiana (*Brachiaria decumbens*)

**Época:** crescimento vegetativo (novembro a fevereiro)

**Amostra:** brotação nova e folhas verdes

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	12–20	B	10–25
P	0,8–3,0	Cu	4–12
K	12–25	Fe	50–250
Ca	2–6	Mn	40–250
Mg	1,5–4,0	Mo	–
S	0,8–2,5	Zn	20–50

**Cultura:** gordura

**Época:** crescimento vegetativo (novembro a fevereiro)

**Amostra:** brotação nova e folhas verdes

Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	12–22	B	10–25
P	1,0–3,0	Cu	4–12
K	12–30	Fe	50–250
Ca	3–7	Mn	40–250
Mg	1,5–4,0	Mo	–
S	0,8–2,5	Zn	20–50

Continua...



**Tabela 1.** Continuação.

<b>Leguminosas forrageiras</b>			
<b>Cultura:</b> alfafa		<b>Cultura:</b> estilosate	
<b>Época:</b> início do florescimento		<b>Época:</b> (novembro a fevereiro)	
<b>Amostra:</b> terço superior da planta		<b>Amostra:</b> o ponteiro da planta (cerca de 15 cm)	
Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	35–56	B	30–60
P	2,5–5,0	Cu	8–20
K	20–35	Fe	40–250
Ca	10–25	Mn	40–100
Mg	3–8	Mo	–
S	2,0–4,0	Zn	30–50
<b>Cultura:</b> guandu		<b>Cultura:</b> leucena	
<b>Época:</b> novembro a fevereiro		<b>Época:</b> novembro a fevereiro	
		<b>Amostra:</b> ramos novos com diâmetro até 5 mm)	
Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	20–40	B	20–50
P	1,5–3,0	Cu	6–12
K	12–30	Fe	40–200
Ca	5–20	Mn	40–200
Mg	2,0–5,0	Mo	–
S	1,5–3,0	Zn	25–50
Nutriente	g kg <sup>-1</sup>	Nutriente	mg kg <sup>-1</sup>
N	20–48	B	25–50
P	1,5–3,0	Cu	5–12
K	13–30	Fe	40–250
Ca	5–20	Mn	40–150
Mg	2,0–4,0	Mo	–
S	1,5–3,0	Zn	20–50

## 5. Referências

CHAPMAN, H. D. (Ed.). **Diagnostic criteria for plants and soils**. Riverside: [s.n.], 1966. 793 p.

JONES JÚNIOR, J. B.; LARGE, R. L.; PFLEIDERER, D. B.; KLOSKY, H. S. How to properly sample for a plant analysis. **Crops and Soils**, Madison, v. 23, n. 8, p. 15-18, 1971.

JONES JÚNIOR, J. B.; WOLF, B.; MILLS, H. A. **Plant analysis handbook**. [S.l.]: Micro-Macro Publishing, 1991. 213 p.

MALAVOLTA, E. **ABC da análise de solos e folhas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1992. 124 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1989. 201 p.

MARTIN-PRÉVEL, P.; GAGNARD, J.; GAUTIER, P. **Plant analysis as a guide to the nutrient requirements of temperate and tropical crops**. Paris: Lavoisier, 1987. 722 p.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: IAC, 1997. 285 p. (Boletim técnico, 100).

TRANI, P. E.; HIROCE, R.; BELLINAZZI JÚNIOR, R.; THOMAZIELLO, R. A.; OLIVEIRA, E. G.; TOLEDO FILHO, J. A.; CAMPOS, J. S.; NEGRI, J. D.; PRATES, H. S.; DIAS, C. A. D. **Análise química e adubação foliar**. Campinas: CATI, 1979. 32 p. (Boletim técnico, 110).



Capítulo **3**

**Amostragem de  
fertilizantes, corretivos  
e inoculantes**

Fernando de Campos Carvalho



## 1. Introdução

A qualidade dos fertilizantes pode ser avaliada em relação a diferentes características físicas, químicas e físico-químicas, mas a legislação brasileira considera válidos os seguintes parâmetros: granulometria, solubilidade, índice salino, capacidade de troca de cations (CTC), condutividade elétrica, pH, capacidade de retenção de umidade (CRA), carbono orgânico e teor de nutrientes, que são analisados conforme o tipo de produto.

Do ponto de vista industrial, o controle de qualidade de um produto pode ser entendido como um conjunto de atividades, cujo objetivo é a obtenção de um produto que satisfaça determinados padrões pré-fixados, normalmente em decorrência de exigências de mercado. No âmbito do consumo, há o controle de qualidade desenvolvido por órgãos governamentais, como o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, no Brasil, ou pelos consumidores. Enquanto no primeiro caso o controle de qualidade é efetivo, devendo ser feito em todas as etapas do processo de produção, no segundo ele é comprobatório, sendo as garantias do produto comprovadas por análises laboratoriais.

O controle de qualidade de fertilizantes, corretivos e inoculantes, feito para fins de fiscalização, corresponde essencialmente à sua análise química, física ou biológica. O processo se inicia pela coleta de amostra no local de produção, armazenamento ou utilização do produto, redução da amostra e se completa no laboratório, com o preparo, análises, controle e emissão dos resultados da amostra (CARVALHO, 2001; ASSOCIAÇÃO NACIONAL DIFUSÃO DE ADUBOS, 2004; BRASIL, 2004a, b).

O êxito no controle de qualidade de fertilizante depende fundamentalmente da correta condução de todos os procedimentos da análise química, ou seja, não adianta possuir bons técnicos, metodologia, bons equipamentos e controle de análise no laboratório se a amostra for mal coletada e não for representativa do lote de produto. Analogamente, se o produto é bem coletado e a amostra é representativa do lote, mas o laboratório não possui boa qualidade de análise, não haverá um bom controle de qualidade (ALCARDE, 1992; RODELLA et al., 1995). Em ambos os casos, o resultado da análise será comprometido: no primeiro, o resultado da análise da amostra é exato, mas a amostra não será representativa do lote; no segundo caso, a análise não será exata, apesar de a amostra ser representativa do lote de fertilizante (RODELLA et al., 1995; CARVALHO, 2001).

Diferentemente da análise de solo ou da planta, a variação entre o resultado da análise do produto por iniciativa do consumidor, realizado pela fiscalização oficial, e o teor garantido pelo produtor causa conflito de interesses, podendo chegar à multa para o produtor, apreensão do produto e até suspensão de registro (BRASIL, 2004a, b).

As causas das diferenças de qualidade entre o teor garantido e o resultado da análise podem ser atribuídas a erro tecnológico em decorrência de segregação, a erro de pesagem, a erro na escolha de ingredientes incompatíveis, a erro de amostragem, quando a amostra não é representativa do lote, ou ainda a erro analítico, quando os métodos de análise empregados não são os mais adequados, ou se houver falha do operador ou dos equipamentos.

Com relação a fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, os procedimentos para amostragem e subamostragem estão definidos pela legislação oficial, na Instrução Normativa Nº. 10 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa), de 6 de maio de 2004 (ALCARDE, 1992, 1993; ASSOCIAÇÃO NACIONAL DIFUSÃO DE ADUBOS, 2004; BRASIL, 2004a, b).

A homogeneidade ou heterogeneidade de um fertilizante é função direta do processo tecnológico de produção, sendo os produtos líquidos, de modo geral, mais homogêneos do que os produtos sólidos, podendo haver decisões com relação a que cuidados tomar no processo de amostragem, na redução, no preparo e nas análises laboratoriais com base na estrutura de fabricação.

De modo geral, os fertilizantes complexos, como os fosfatados e fornecedores de micronutrientes, requerem mais cuidados na amostragem, por causa da maior diversidade das matérias-primas utilizadas em sua produção (rochas fosfatadas com composições químicas e mineralógicas diversas e uso de subprodutos e minérios no caso dos micronutrientes). No caso dos fertilizantes potássicos, que também são quase exclusivamente resultantes de beneficiamento mineral, as variações são menores, por causa do tipo de rocha e do processo de beneficiamento. Os fertilizantes nitrogenados, por sua vez, são produzidos a partir da amônia com alta pureza e concentrada, que sempre forma uma solução em fase líquida, o que permite um controle eficiente das variações no teor de nitrogênio no produto final.

Os fertilizantes mistos, sejam mistura granulada, mistura de grânulos, farelado ou pó, devem ser considerados como bastante

heterogêneos, e os cuidados no processo de amostragem devem ser redobrados por causa de problemas de segregação, higroscopicidade e incompatibilidade entre os diversos fertilizantes simples ou complexos usados nas misturas. Os mesmos cuidados e observações devem ser tomados em relação aos fertilizantes orgânicos, aos condicionadores de solo e aos substratos sólidos.

Em relação à amostragem de maneira geral, o emprego de amostragem probabilística é a melhor opção para garantir a representatividade da amostra, uma vez que possíveis diferenças entre a amostra e a população são decorrentes do acaso e, portanto, possíveis de serem eliminadas por métodos de análise estatística. Também é possível diminuir com maior eficiência a variância da média de uma amostragem quando se aumenta o número de indivíduos amostrados.

A possibilidade de ocorrência de erro é muito maior quando se trabalha com material mais heterogêneo, pois ele pode ocorrer não apenas na coleta de amostras mas em todas as etapas, ou seja, na amostragem das porções, na homogeneização, na quarteação, no preparo da amostra e na determinação analítica, o que significa que todas as normas e práticas de uma boa coleta de amostras devem ser observadas e cumpridas.

A seguir, apresentam-se as normas oficiais para a coleta de amostras de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes, com base na Instrução Normativa Nº 10 do Mapa, de 6/5/04.

## **2. Amostragem e preparo de produtos sólidos: fertilizantes, corretivos e substratos**

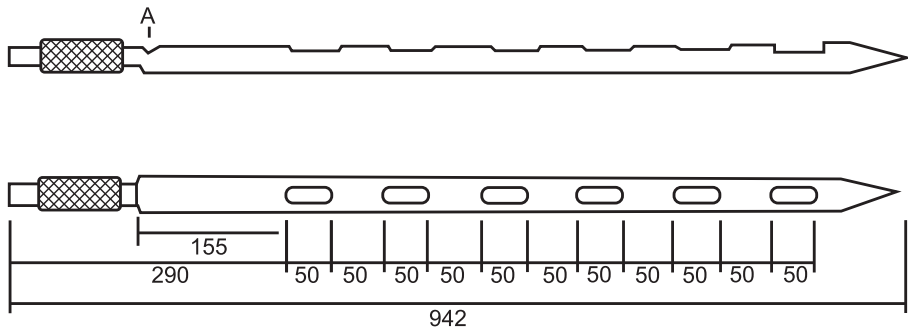
### **2.1 Equipamentos amostradores**

A coleta de amostras de produtos sólidos deve ser feita com sonda dupla perfurada, de ponta cônica, que pode ser de inox, PVC ou outro material resistente à corrosão (Fig. 1).

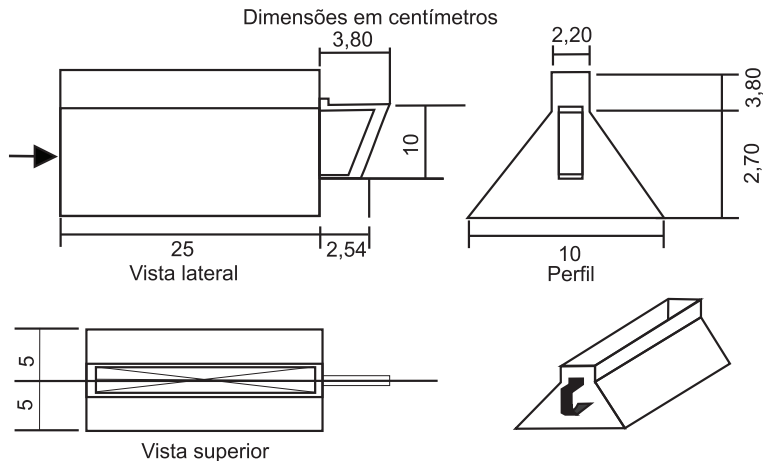
A coleta de amostras de produtos transportados por roscas, correias, calhas ou bicas deve ser feita com o copo amostrador (Fig. 2).

Se, em razão das características dos produtos, a coleta de amostra de fertilizantes orgânicos, condicionadores de solo e substratos não puder ser feita com sonda, então pode-se utilizar outro instrumento (pá, trado, enxada, etc.) ou outro meio que viabilize a amostragem.





**Fig. 1.** Sonda dupla perfurada para produtos armazenados a granel ou ensacados.



**Fig. 2.** Copo amostrador para produtos durante o transporte.

## 2.2 Redução e acondicionamento da amostra

Para a obtenção de uma amostra representativa de um lote de produto, é necessária a coleta de diversas porções dele. A amostra será tanto maior quanto maior for a variabilidade de qualidade e de quantidade do produto. Como as amostras geralmente são grandes, é necessário reduzi-las para que elas possam ser enviadas ao laboratório de análises.

As porções coletadas e recolhidas em recipiente limpo e seco devem ser bem homogeneizadas, por causa da variação de composição

e das características das alíquotas amostradas, antes de serem reduzidas por quarteação, por um dos métodos a seguir.

### a) Quarteação manual

Deposita-se o produto coletado em superfície lisa e limpa, dividindo-o em quatro partes iguais com uma régua, em ângulos retos. Com uma colher de pedreiro, ou com uma espátula, escolhem-se 2 partes, de 2 ângulos opostos, e desprezam-se as outras duas. Juntam-se as 2 partes escolhidas, homogeneizando-as convenientemente, e repete-se a operação quantas vezes forem necessárias para se obter quantidade suficiente para compor 4 subamostras (Fig. 3).

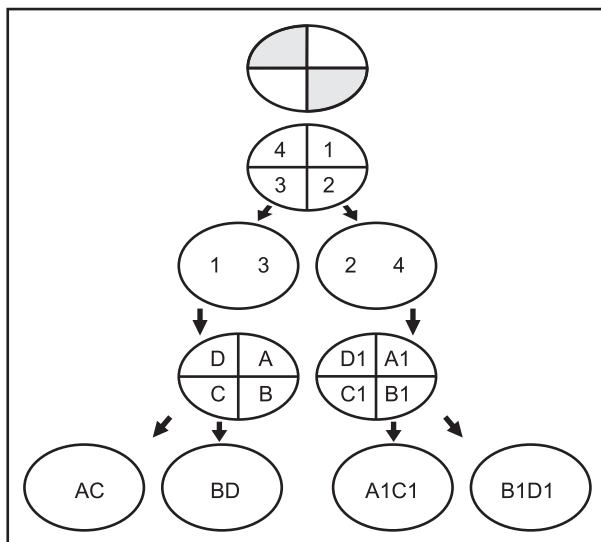


Fig. 3. Esquema de quarteação manual.

### b) Quarteação por quarteador tipo “Jones”

O quarteador tipo “Jones” (Fig. 4), com 8 vãos de separação, de 15 mm de largura, no mínimo, cada um, deve ser usado da seguinte forma: distribuir o produto em uma das bandejas coletoras do quarteador, de modo nivelado. Jogar o produto sobre o quarteador, virando a bandeja com seu eixo maior paralelamente ao eixo maior do quarteador. Desprezar o produto de 1 em cada 2 bandejas coletoras. Repetir a

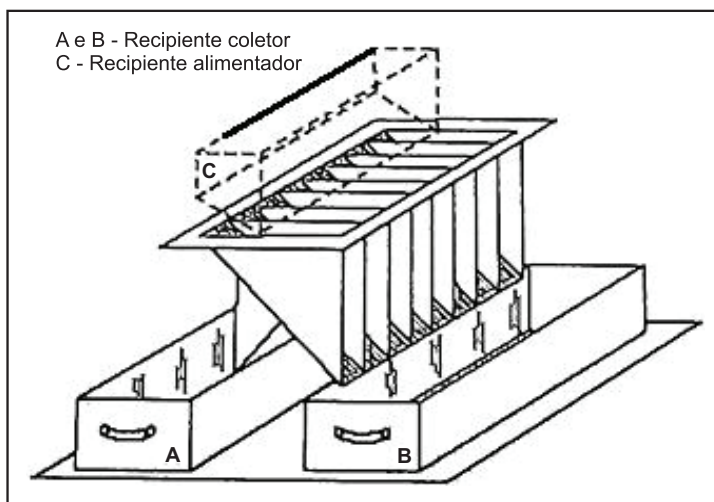


Fig. 4. Quarteador tipo "Jones".

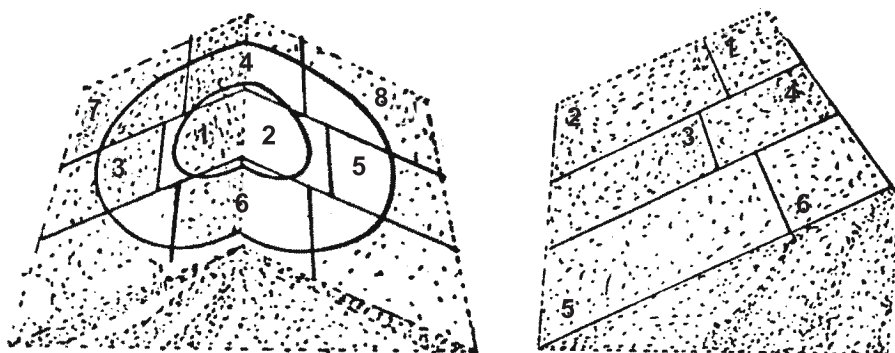
operação até reduzir o produto a uma quantidade suficiente (aproximadamente 1 kg) para compor quatro subamostras, que devem ser colocadas em sacos de plástico limpos, os quais devem ser acondicionados em caixas de papelão lacradas, com a identificação da amostra, para envio ao laboratório.

## 2.3 Coleta de amostra de produto estocado a granel

**Procedimento** – Para lotes de até 100 t de produtos estocados a granel, devem-se coletar 10 porções em caminhamento pela área de estocagem (Fig. 5): insere-se totalmente a sonda fechada no monte, na vertical; abre-se a sonda girando sua parte interna de forma que os furos do tubo interno coincidam com os furos do tubo externo e, em seguida faz-se movimentos para facilitar seu enchimento com o produto. Com a sonda fechada, transfere-se a amostra para um recipiente limpo e seco. Todas as porções coletadas devem ser misturadas, homogeneizadas e quarteadas manualmente (Fig. 3) ou em equipamento tipo "Jones" (Fig. 4).

No caso de lotes com mais de 100 t, devem-ser coletar mais porções no caminhamento, de acordo com o tipo de produto (Tabela 1).

Para lotes com mais de 500 t, o tamanho do lote a ser considerado pela fiscalização deve ser definido com a utilização do redutor para obter uma amostra representativa, como apresentado na Tabela 2.



**Fig. 5.** Esquema de caminhamento para a coleta de amostra de produtos estocados a granel ou em box.

**Tabela 1.** Número mínimo de porções a serem amostradas de acordo com o tipo de produto e o tamanho do lote estocado a granel.

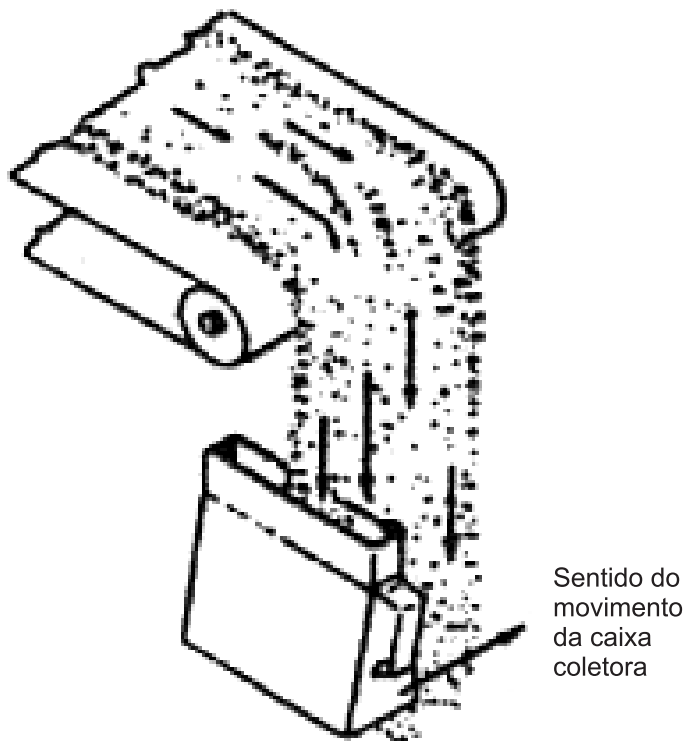
Número mínimo de porções a serem amostradas		
Tamanho do lote (t)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fertilizantes: simples, complexos e mistura granulada</li> <li>• Corretivos: de acidez, alcalinidade e sodicidade</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fertilizantes mistos: mistura de grânulos, pó e farelados</li> <li>• Fertilizantes e orgânicos</li> <li>• Condicionador de solo</li> <li>• Substratos para plantas</li> </ul>
Até 100	10	10
Acima de 100	10 + 1 porção para cada 100 toneladas ou fração	10 + 3 porção para cada 100 toneladas ou fração

**Tabela 2.** Cálculo do tamanho do lote de produtos estocados a granel.

Quantidade (t)	Tamanho do lote considerado (t)
Até 500	500 t
De 500 a 1.500	500 t + 50 % da diferença entre o total existente e 500 t
Acima de 1.500	t + 30 % da diferença entre o total existente e 500 t

## 2.4 Coleta de amostra de produtos transportados por roscas, correias, calhas ou bicas

Devem-se extrair no mínimo 10 porções, a intervalos regulares e proporcionais ao tamanho do lote, após o estabelecimento de fluxo contínuo e uniforme do produto: passa-se o “copo amostrador” em velocidade contínua, perpendicularmente ao produto em queda, evitando o transbordamento, conforme mostrado na Fig. 6. As porções devem ser recolhidas em recipiente limpo e seco, misturadas, homogeneizadas e quarteadas.



**Fig. 6.** Coleta de amostra de produtos transportados por correia.

## 2.5 Coleta de amostra de produtos embalados

### 2.5.1 Número mínimo de embalagens a serem amostradas

Conforme mostra a Tabela 3, o número de embalagens escolhidas ao acaso para serem amostradas depende do tamanho da embalagem e do lote do produto ou partida.

Quando o lote ou partida for muito grande, ou seja, for superior ao número máximo de amostras (unidades) admitidas, a serem coletadas por lote (Tabela 3), então este deverá ser subdividido em lotes ou partidas desse número de embalagens ou fração.

**Tabela 3.** Número mínimo de embalagens a serem amostradas dependendo do peso da embalagem e do tamanho do lote.

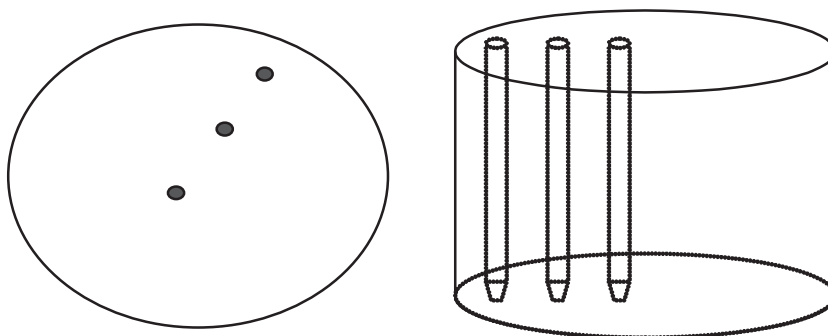
<b>Embalagens de mais de 60 kg (big bags)</b>	
Tamanho do lote ou partida (Nº embalagens)	Número de embalagens a serem amostradas
Até 50	5
De 51 a 100	10
De 101 a 150	15
De 151 a 200	20
<b>Embalagens de 10 kg a 60 kg</b>	
Tamanho do lote ou partida (Nº embalagens)	Número de embalagens a serem amostradas
Até 50	7
De 51 a 100	10
De 101 a 4.000	10 + 2 % da totalidade do lote
<b>Embalagens de menos de 10 kg</b>	
Tamanho do lote ou partida (Nº embalagens)	Número de embalagens a serem amostradas
Até 20	3
De 21 a 50	7
De 51 a 100	10
De 101 a 1.000	10 + 0,5 % da totalidade do lote

Fonte: Carvalho (1995, 2001); Brasil (2004a, b).

## 2.5.2 Procedimentos de coleta

### 2.5.2.1 Produto acondicionado em embalagens de mais de 60 kg (big bags)

Devem-se retirar 3 porções em 3 áreas diferentes de cada embalagem, de tal forma que a amostragem seja representativa da embalagem. Para isso, insere-se a sonda dupla (Fig. 1), verticalmente, conforme Fig. 7, devendo as porções serem recolhidas em recipiente limpo e seco, misturadas, homogeneizadas e quarteadas por técnica manual ou pelo equipamento tipo "Jones". Só podem ser amostradas as embalagens que não estiverem rasgadas e que estejam invioladas com lacre.



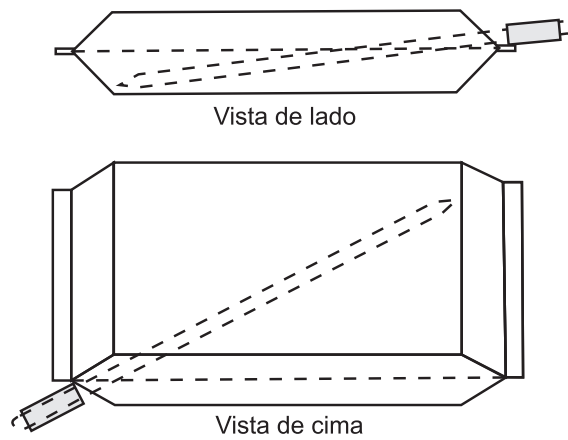
**Fig. 7.** Esquema da sondagem em embalagens de mais de 60 kg.

### 2.5.2.2 Produto acondicionado em embalagens de 10 kg a 60 kg

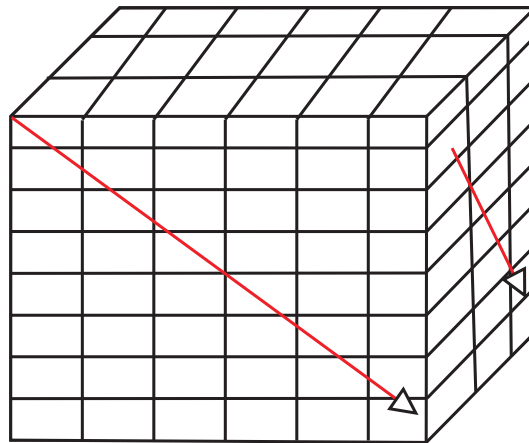
Deve-se retirar 1 porção por embalagem, colocada horizontalmente, inserindo a sonda dupla (Fig. 1) na diagonal vertical, conforme Fig. 8, devendo as porções serem recolhidas em recipiente limpo e seco, misturadas, homogeneizadas e quarteadas.

No caso de produtos estocados em armazéns, o procedimento deve ser aplicado depois do tombamento das embalagens, que tem por objetivo soltar e homogeneizar o produto.

As embalagens devem ser escolhidas ao acaso, em diversos níveis e posições do lote (Fig. 9). Só a embalagem que não estiver rasgada (inviolada) pode ser amostrada.



**Fig. 8.** Esquema de sondagem em embalagens de 10 kg a 60 kg.



**Fig. 9.** Esquema para a escolha de embalagens armazenadas.

### 2.5.2.3 Produto acondicionado em embalagens de menos de 10 kg

Reduzir toda a quantidade do produto de cada embalagem, por processo de quarteação manual ou por quarteador tipo “Jones” (Fig. 3 e 4), até aproximadamente 1 kg. As porções devem ser recolhidas em recipiente limpo e seco, misturadas, homogeneizadas e quarteadas, conforme discutido anteriormente (item 2.2).

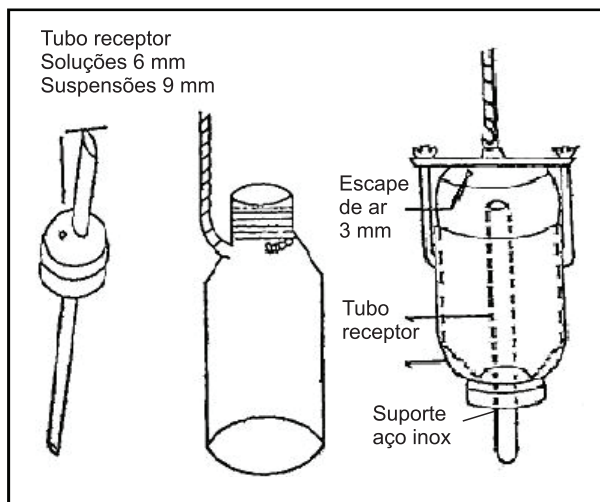


Só a embalagem que não estiver rasgada (inviolada) pode ser amostrada.

### 3. Amostragem de produtos líquidos

#### 3.1 Equipamentos amostradores

A coleta de amostras de produtos fluidos deve ser feita com frascos amostradores, ou outro instrumento que viabilize a amostragem. As frações retiradas devem ser reunidas, homogeneizadas e divididas em quatro partes. A fig. 10 apresenta os frascos amostradores para cada tipo de produto fluido armazenado em tanques ou depósitos.



**Fig. 10.** Frascos amostradores para coleta de líquidos e suspensões armazenados a granel em tanques.

#### 3.2 Produtos armazenados a granel em tanques

##### 3.2.1 Solução homogênea isenta de amônia e material em suspensão

A coleta de amostra de soluções límpidas de produto já homogeneizado é feita na linha de descarga do depósito do seguinte modo: abre-

se a válvula de descarga e, desprezando o primeiro litro, recolhe-se a amostra em frasco de polietileno ou vidro, provido de fecho hermético para evitar evaporação. Quando não houver condições de homogeneização do líquido no depósito, é necessário o uso de frasco amostrador (Fig. 10), introduzindo-o pelo alto, erguendo-o lentamente durante seu enchimento e transferindo o produto coletado para os frascos de amostra com fecho hermético.

### **3.2.2 Suspensões, soluções heterogêneas ou com materiais em suspensão, em que não existe a possibilidade de homogeneização**

A coleta da amostra é feita com frasco amostrador – introduzido pelo alto –, depois de agitar o produto armazenado, por aproximadamente 15 minutos, até completa homogeneização. Durante o enchimento, o frasco deve ser lentamente erguido; o produto coletado deve ser transferido para os frascos de amostra com fecho hermético.

## **3.3 Produtos fluidos embalados**

O número de embalagens a serem escolhidas ao acaso e amostradas depende do tamanho do lote ou partida do produto (Tabela 4).

As porções que vão compor a amostra devem ser retiradas do lote ou partida em unidades ao acaso, após homogeneização do produto na embalagem com qualquer equipamento que possa ser utilizado para uma boa amostragem (mangueira, bomba de combustível, pipeta, béquer, jarra, etc.). As porções amostradas e reunidas, depois de homogeneizadas, devem ser colocadas em quatro frascos herméticos, identificados e lacrados.

**Tabela 4.** Número mínimo de embalagens a serem amostradas dependendo do tamanho do lote ou partida.

<b>Tamanho do lote ou partida</b> (número de embalagens)	<b>Número mínimo de embalagens a serem amostradas</b>
Até 100	1 unidade
Mais de 100	+ 1 unidade para cada 500 ou fração

A coleta de amostras de fertilizantes em solução para pronto uso, acondicionados em embalagens de até 1 L, deve ser feita retirando-se uma fração do lote ou partida, que será composta por quatro unidades, que serão identificadas e lacradas.

## 4. Amostragem de inoculantes

A coleta de amostras de inoculantes deve ser feita com a retirada de uma fração da partida, que será composta por 8 unidades, as quais constituirão 4 amostras de 2 unidades cada.

A remessa das amostras do inoculante, do local de coleta ao laboratório, deve ser feita do modo mais rápido possível, e a amostra deve ser enviada em condições adequadas de conservação, de forma a permitir a máxima sobrevivência do rizóbio (mesmo tipo de acondicionamento do produto feito pela empresa no comércio).

No laboratório, o preparo da amostra para análise deve seguir os seguintes procedimentos:

I – As embalagens, antes de sua abertura, devem ser desinfetadas externamente com algodão embebido em álcool a 75 GL.

II – A abertura das embalagens, para evitar contaminação da amostra, deve ser feita em sala asséptica.

## 5. Referências

ALCARDE, J. C. Qualidade de fertilizantes e corretivos. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20., 1992, Piracicaba. **Anais...** Campinas: Fundação Cargill, 1992. p. 275-329.

ALCARDE, J. C. Controle de qualidade de fertilizantes fluidos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE FERTILIZANTES FLUÍDOS, 1993, Piracicaba. **Anais...** Piracicaba: Esalq-USP, 1993. p. 141-157.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL DIFUSÃO DE ADUBOS. **Manual de amostragem.** São Paulo, 2004. 13 p.

BRASIL. Decreto 4.954, de janeiro de 2004. Aprova o Regulamento da Lei 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 15 de janeiro de 2004a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa MAPA 10, de 6 de maio de 2004. Aprova as disposições sobre a classificação e os registros de estabelecimentos e produtos, as exigências e critérios para embalagem, rotulagem, propaganda e para prestação de serviço, bem como os procedimentos a serem adotados na inspeção e fiscalização da produção, importação, exportação e comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, destinados à agricultura. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 12 de maio de 2004b.

CARVALHO, F. J. P. C. **Fatores de variação dos resultados da análise química e granulométrica de fertilizantes**. 1995. 90 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.

CARVALHO, F. J. P. C. **Segregação de fertilizantes ensacados em “big bag”**. 2001. 110 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C.; CARVALHO, F. J. P. C. Contribuição das etapas da análise química de fertilizantes para a variabilidade do resultado final. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 25., 1995, Viçosa. **Resumos expandidos...** Viçosa, MG: Universidade Federal de Viçosa, 1995.



Parte **2**

# **Análises laboratoriais**



Capítulo 1

# Métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo

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





# 1. Introdução

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 2. Preparo da amostra

### 2.1 Princípio

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

### 2.2 Procedimento

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

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

## 2.3 Equipamento

- Estufa.
- Peneira 2 mm.

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

# 3. pH em água

## 3.1 Princípio

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

## 3.2 Procedimento

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

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

### 3.3 Reagente

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

### 3.4 Cálculo

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

### 3.5 Equipamento

- Potenciômetro com eletrodo combinado.

### 3.6 Vantagens e desvantagens

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

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

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

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

### 4.1 Princípio

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

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

### 4.2 Procedimento

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

### 4.3 Reagente

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

## 4.4 Cálculo

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

## 4.5 Equipamento

- Potenciômetro com eletrodo combinado.

## 4.6 Vantagens e desvantagens

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

Observações:

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

# 5. pH SMP

## 5.1 Princípio

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



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

## 5.2 Procedimento

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

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

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

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

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

## 5.3 Reagente

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

## 5.4 Cálculo

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

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

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

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

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

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

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

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

Os resultados devem ser expressos com uma casa decimal.

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

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

## 5.5 Equipamento

Potenciômetro com eletrodo combinado.

## 5.6 Vantagens e desvantagens

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

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

Observações:

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

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

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

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

Continua...

**Tabela 1.** Continuação.

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

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

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

### 6.1 Princípio

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

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

## 6.2 Extração

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

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

## 6.3 Cálcio + magnésio trocáveis

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

### 6.3.1 Método complexométrico com o emprego do EDTA

#### 6.3.1.1 Determinação

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

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

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

### 6.3.1.2 Reagente

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 6.3.1.3 Cálculo

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

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

### 6.3.1.4 Equipamento

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



### 6.3.1.5 Vantagens e desvantagens

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

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

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

### 6.3.2.1 Determinação

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

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

### 6.3.2.2 Reagente

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

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

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

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

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

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

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

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

### 6.3.2.3 Cálculo

#### Curva de calibração

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

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

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

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

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

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

O teor de magnésio existente na amostra será dado pela igualdade

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

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

### 6.3.2.4 Equipamento

Espectrofotômetro de absorção atômica (EAA).

## 6.4 Cálcio trocável

### 6.4.1 Princípio

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

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

### 6.4.2 Determinação

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

### 6.4.3 Reagente

Além dos já relacionados no item 6.3.1.3:

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

#### 6.4.4 Cálculo

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

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

#### 6.4.5 Equipamento

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

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

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

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

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

### 6.5 Magnésio trocável

#### 6.5.1 Princípio

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

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

## 6.5.2 Cálculo

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

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

## 6.6 Alumínio trocável

### 6.6.1 Princípio

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

### 6.6.2 Determinação

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

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

### 6.6.3 Reagente

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

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

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

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

### 6.6.4 Cálculo

O teor de alumínio existente na amostra é dado pela igualdade

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

### 6.6.5 Equipamento

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

### 6.6.6 Vantagens e desvantagens

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

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

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

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

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

### 7.1 Princípio

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

### 7.2 Extração

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

## 7.3 Fósforo “disponível”

### 7.3.1 Princípio

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

### 7.3.2 Determinação

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

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

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

### 7.3.3 Reagente

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



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

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

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

### 7.3.4 Cálculo

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

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

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

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

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

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

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

### 7.3.5 Equipamento

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

### 7.3.6 Vantagens e desvantagens

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

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

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

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

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

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

## **7.4 Potássio trocável**

### **7.4.1 Princípio**

- Método direto pelo fotômetro de chama.

### **7.4.2 Determinação**

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

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

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

### 7.4.3 Reagente

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

### 7.4.4 Cálculo

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

- Preparo da reta de padrões

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

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

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

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

### 7.4.5 Equipamento

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

### 7.4.6 Vantagens e desvantagens

Não apresenta desvantagens.

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

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

## 7.5 Sódio trocável

### 7.5.1 Princípio

Método direto pelo fotômetro de chama.

## 7.5.2 Determinação

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

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

## 7.5.3 Reagente

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

## 7.5.4 Cálculo

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

- Preparo da reta de padrões

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

- Teor de sódio no solo

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

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

## 7.5.5 Equipamento

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

## 7.5.6 Vantagens e desvantagens

Não apresenta desvantagens.

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

## 7.6 Micronutrientes

### 7.6.1 Princípio

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

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

### 7.6.2 Extração

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

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

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

### 7.6.3 Determinação

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

### 7.6.4 Reagente

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



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

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

**Tabela 4.** Soluções-mãe de metais.

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

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

## 7.6.5 Cálculo

### Reta de calibração

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

### Teor dos metais no solo

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

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

em que:

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

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

$Br$  = absorbância da solução extratora.

$B$  = coeficiente linear da reta de calibração.

$A$  = coeficiente angular da reta de calibração.

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

## 7.6.6 Equipamento

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

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

# 8. Fósforo remanescente

## 8.1 Introdução

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

## 8.2 Preparo das soluções

### 8.2.1 Solução de equilíbrio

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

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

### • Reagente de trabalho (RT)

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

### • Solução "725"

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 8.3 Determinação

### 8.3.1 Contato solo–solução

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

### 8.3.2 Dosagem

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

### 8.3.3 Curva de calibração

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

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

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

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

<sup>(2)</sup> Soluções padrão.

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

Fonte: Braga e Defelipo (1974).

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

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

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

### **9.1 Princípio**

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

### **9.2 Reagente**

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

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

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

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

### 9.3 Extração

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

### 9.4 Determinação de fósforo

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

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

### 9.5 Cálculo

- Estabelecimento da curva padrão

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

- Construção do gráfico

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

- Teor de fósforo no solo

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

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

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

## 9.6 Equipamento

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

## 9.7 Vantagens e desvantagens

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

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

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

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



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

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

### **10.1 Preparo dos extratos**

#### **10.1.1 Princípio**

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

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

#### **10.1.2 Reagente**

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

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

### 10.1.3 Equipamento

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

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

## 10.2 Preparo e manutenção da resina trocadora de íons

### 10.2.1 Pré-condicionamento

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

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

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

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

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

### 10.2.2 Preparo da resina para uso

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

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

### 10.2.3 Recuperação da resina

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

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

### 10.3 Extração dos íons do solo com resina

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

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

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

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

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

## 10.4 Determinação de cálcio, magnésio e potássio

### 10.4.1 Princípio

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

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

### 10.4.2 Reagente

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

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

### 10.4.3 Equipamento

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

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

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

### 10.4.4 Procedimento para cálcio e magnésio

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

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

### 10.4.5 Procedimento para potássio

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

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

## 10.5 Determinação de fósforo

### 10.5.1 Princípio

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

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

### 10.5.2 Reagente

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

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

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

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

### 10.5.3 Equipamento

- Fotocolorímetro e espectrofotômetro.



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

### 10.5.4 Procedimento para fósforo

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

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

## 10.6 Cálculo

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

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

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

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

### 11.1 Princípio

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

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

### 11.1.1 Método de espectrofotometria de absorção atômica

#### 11.1.1.1 Extração

##### Reagente

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

##### Equipamento

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

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

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

### Preparo das amostras

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

#### 11.1.1.2 Determinação

### Reagente

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

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

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

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

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

### Equipamento

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

### Procedimento final

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

### Cálculo

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

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

### 11.1.2.1 Extração

#### Reagente

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

## Equipamento

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

## Preparo das amostras

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

### 11.1.2.2 Determinação

## Reagente

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

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

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

### Equipamento

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

### Procedimento final

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

### Cálculo

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

#### 11.1.2.3 Cuidados gerais

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

#### a) Quanto à lavagem do material

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

### **b) Quanto à extração**

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

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

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

### **c) Quanto à determinação**

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

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

### **12.1 Princípio**

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

### **12.2 Extração**

#### **Reagente**

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

### **Equipamento**

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

### **Procedimento**

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

## **12.3 Determinação por espectrofotometria**

### **a) Reagente**

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



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

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

## b) Equipamento

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

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

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

### c) Procedimento

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

### d) Cálculo

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

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

### a) Reagente

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

### b) Equipamento

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

### c) Procedimento

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

## 12.5 Cuidados

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

### a) Quanto ao material

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

### b) Quanto à extração

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

### c) Quanto à determinação

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

## 12.6 Calibração do forno microondas

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

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

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

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

## 12.7 Cálculo da potência

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

em que:

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

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

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

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

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

t = tempo, em segundos (s).

Exemplo:

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

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

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

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

## 13. Acidez potencial (hidrogênio + alumínio)

### 13.1 Princípio

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

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

### 13.2 Extração

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

### 13.3 Determinação

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

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

### 13.4 Reagentes

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

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

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

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

### 13.5 Cálculo

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

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

em que:

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

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

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

### 13.6 Equipamento

- Balança analítica.
- Bureta.

### 13.7 Vantagens e desvantagens

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

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

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

### 14.1 Cálculo do valor S

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

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

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

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

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

### 14.3 Cálculo do valor V

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

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

### 14.4 Cálculo do valor m

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

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

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

## 15. Matéria orgânica

### 15.1 Princípio

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

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

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

## 15.2 Volumétrico

### 15.2.1 Princípio

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

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



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

### 15.2.2 Extração

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

### 15.2.3 Determinação

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

### 15.2.4 Reagente

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

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

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

### 15.2.5 Cálculo

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

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

em que:

TFSE = terra fina seca em estufa.

V = volume de bicromato de potássio empregado.

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

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

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

"f" = fator de correção para TFSE.

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

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

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

## 15.2.6 Equipamento

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

## 15.2.7 Vantagens e desvantagens

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

Observações:

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

## 15.3 Método colorimétrico

### 15.3.1 Princípio

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

### 15.3.2 Aparelhos e material

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

### 15.3.3 Soluções e amostras para a curva padrão

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

### 15.3.4 Procedimento analítico

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

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

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

### 15.4 Calibração do método colorimétrico

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

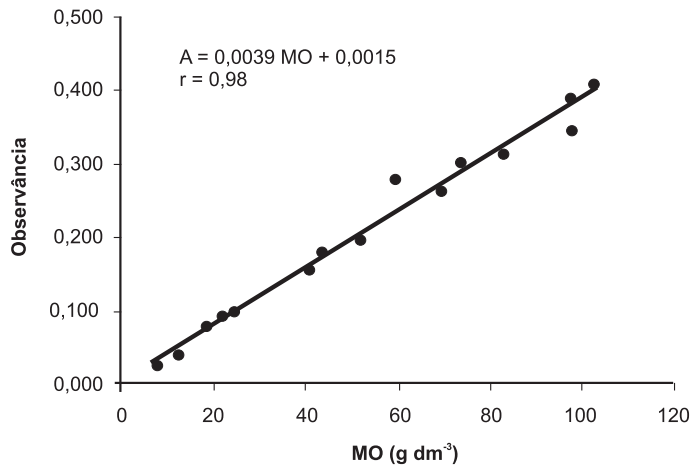


Fig. 1. Calibração do método colorimétrico com base em amostras de solo com teores de matéria orgânica determinados pelo método de titulação.

### 15.4.1 Determinação da matéria orgânica

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

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

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

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

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

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

## 16. Sulfato

### 16.1 Princípio

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

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

## 16.2 Extração

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

## 16.3 Determinação

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

## 16.4 Reagente

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

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

- Carvão ativado p.a.

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

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

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

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

## 16.5 Cálculo

### Preparo da curva padrão

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



### Teor de sulfato no solo

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

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

em que:

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

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

## 16.6 Equipamento

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

## 17. Nitrato e amônio

### 17.1 Princípio

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

### 17.2 Extração

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

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

### 17.3 Determinação

#### Determinação de amônio

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

#### Determinação de nitrato

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

### 17.4 Reagente

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

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

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

## 17.5 Cálculo

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

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

em que:

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

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

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

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

## 17.6 Equipamento

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

## 17.7 Comentários

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

## 18. Informações adicionais

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

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

Coordenador: Dr. Daniel Vital Peres

Embrapa Solos

Rua Jardim Botânico, 1.024

CEP 22470-051 Rio de Janeiro, RJ

daniel@cnps.embrapa.br

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

Coordenador: Dr. Heitor Cantarella

Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo (IAC)

Caixa Postal 28

CEP 13001-970 Campinas, SP

cantarella@iac.sp.gov.br

## 19. Referências

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

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

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

- MIELNICZUC, J.; LUDWICK, A.; BOHNEN, H. **Recomendações de adubo e calcário para solos e culturas do Rio Grande do Sul**. Porto Alegre: UFRGS – Faculdade de Agronomia e Veterinária, 1969. 29 p. (UFRGS. Boletim técnico, 2).
- MURDOCK, J. T.; PAVAGEAU, M.; RUCKEHEIM FILHO, O.; FRASCA FILHO, A.; FRATINI, C.; KALCKMANN, R. E. Determinação quantitativa de calagem. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 12., 1969, Curitiba. **Resumos...** Curitiba: Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1971. p. 60.
- MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 27, p. 31-36, 1962.
- NELSON, D. L.; SOMMERS, L. E. Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: SPARKS, D.L. **Methods of soil analysis**: part 3: chemical methods. Madison: American Society of Agronomy, 1996. p. 961-1010.
- PAVAN, M. A.; BLOCH, M. de F.; ZEMPULSKI, H. de C.; MIYAZAWA, M.; ZOCOLER, D. C. **Manual de análise química de solo e controle de qualidade**. Londrina: Iapar, 1992. 40 p. (Iapar. Circular, 76).
- PEARSON, R. W.; ADAMS, F. **Soil acidity and liming**. Madison: American Society of Agronomy, 1967. (Agronomy, 12).
- PEECH, M. Hydrogen-ion activity. In: BLACK, C. A, (Ed.). **Methods of soil analysis**. Madison: American Society of Agronomy, 1965. part 2, p. 914-926. (Agronomy, 9).
- QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. van. Comparação de métodos rápidos para a determinação da matéria orgânica em solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 3, p. 184-187, 1979.
- RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação de fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285 p.
- RAIJ, B. van; BATAGLIA, O. C. Análise química do solo. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. **Micronutriente na agricultura**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1991. p. 333-335.
- RAIJ, B. van; BATAGLIA, O. C. Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 13, n. 2, p. 205-212, maio/ago. 1989.
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A. **Métodos de análise de solo para fins de fertilidade**. Campinas: Instituto Agrônomo, 1983. 31 p. (IAC. Boletim técnico, 81).
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C. **Análise química de solos para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170 p.



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

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

WALKLEY, A. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils: effect of variation in digestion condition and of inorganic constituents. **Soil Science**, Madison, v. 63, p. 251-264, 1947.

WALKLEY, A.; BLACK, I. A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**, Baltimore, v. 37, p. 29-38, 1934.



Capítulo **2**

**Análise química  
de tecido vegetal**

Mário Miyazawa  
Marcos Antônio Pavan  
Takashi Muraoka  
Ciriaca A. F. Santana do Carmo  
Wanderley José de Melo



## 1. Introdução

Os elementos químicos essenciais que constituem o tecido vegetal são: C, O, H, Ca, Mg, K, N, P, S, Si, Mn, Fe, Cu, Zn, B, Cl, Co, Mo e Se. A soma dos teores de C, O e H na matéria seca do tecido vegetal é superior a 90 %. Porém, raras vezes são determinados os teores desses elementos, porque, em condições normais, as fontes na natureza (CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O) não limitam o desenvolvimento das plantas. Os demais elementos, cerca de 10 %, são constituídos de macronutrientes (ordem de g kg<sup>-1</sup>) – Ca, Mg, K, N, P, S e Si – e de micronutrientes (ordem de mg kg<sup>-1</sup>) – B, Cl, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Se e Zn. Além desses elementos, podem-se encontrar nas plantas: Al, Ba, Cd, Cr, Hg, Ni, Se e Pb, em concentrações normalmente inferiores a mg kg<sup>-1</sup>. Teores mais elevados desses elementos nos tecidos das plantas podem ser um dos indicativos da contaminação do solo por algum tipo de poluente.

A análise química de tecido vegetal é um dos métodos utilizados na avaliação do estado nutricional das plantas. Comparando os valores dos elementos na amostra com um padrão (plantas normais), é possível diagnosticar desequilíbrios nutricionais nas plantas (TRANI et al., 1983; MALAVOLTA et al., 1989). O desequilíbrio nutricional da planta é corrigido com a aplicação de fertilizantes e corretivos de solo. Manejo do solo por rotação de culturas, adubação verde, cobertura morta do solo, sistema de preparo do solo, entre outros, podem também representar a solução de problemas nutricionais das plantas cultivadas.

A análise química de plantas é utilizada também para avaliar a qualidade dos alimentos destinados tanto ao homem quanto a animais domésticos (OHLWEILER, 1974), cuja finalidade irá se refletir na escolha do procedimento mais adequado no laboratório.

## 2. Preparação da amostra

As folhas verdes recém-coletadas no campo são lavadas rapidamente com bastante água de torneira e enxaguadas com água destilada. Folhas secas, murchas ou deterioradas não são recomendadas para análise, porque os elementos químicos podem ser dissolvidos na água de lavagem, causando perdas irreversíveis. Em tecido vegetal com resíduos de pesticidas ou adubos foliares, recomenda-se uma primeira lavagem com HCl 3 % (v/v), seguida de água de torneira e água destilada. Após as

lavagens, as folhas são colocadas em saco de papel, secadas na estufa com circulação forçada de ar a 60 °C até peso constante, trituradas em moinho do tipo Wiley, passadas em peneiras de malha 1,0 mm (20 mesh) e finalmente armazenadas em frasco de vidro para subsequente análise química.

### 3. Extração de elementos químicos do tecido vegetal

Os métodos clássicos utilizados para a extração de elementos químicos do tecido vegetal são: digestão seca, digestão úmida, digestão úmida em forno de microondas e solubilização em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. A maioria das técnicas utilizadas nos laboratórios de análise química de tecido vegetal requer amostras líquidas, nas quais os elementos químicos são dissolvidos em soluções de ácidos ou álcalis e determinados por métodos apropriados. Pela via seca, o tecido vegetal é incinerado em temperatura de 500 °C a 550 °C, e os elementos presentes na cinza são quantitativamente determinados. As vantagens da amostra líquida em relação à sólida são (SARRUGE e HAAG, 1974; MALAVOLTA et al., 1989; MIYAZAWA et al, 1992b):

- Facilidade no preparo de curvas analíticas com soluções padrão.
- Maior precisão.
- Diluição facilitada.
- Permissão de análise em fluxo.
- Possibilidade de separar os analitos dos interferentes e/ou concentrados com solvente orgânico.
- Maior velocidade analítica.

Como características, um reagente ideal para dissolução dos elementos das plantas, deve (MIYAZAWA et al., 1984; KRUG, 1996):

- Apresentar capacidade de dissolução de todos os constituintes químicos do tecido vegetal.
- Ser não agressivo, não corrosivo e não aderente à superfície dos materiais.
- Oferecer processo simples, rápido e com o mínimo de etapas analíticas.
- Ser de fácil aquisição no mercado, fácil purificação e baixo custo.

- Ser de fácil manuseio, não tóxico e não poluente (sem produção de gases ou vapores tóxicos).

Não se conhece, porém, até o momento, um reagente que atenda a todas essas exigências.

### 3.1 Digestão seca

A digestão seca é uma das técnicas mais antigas e simples de análise de tecido vegetal. A matéria orgânica do tecido vegetal é incinerada na mufla elétrica sob temperatura de 450 °C a 550 °C, e o resíduo inorgânico (cinza) é dissolvido na solução de ácido diluído. Podem-se determinar os seguintes analitos nessa solução: Al, B, Ca, Cd, Cl, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Se, Si e Zn.

As principais vantagens desse método são: simplicidade de execução, possibilidade da determinação de vários elementos no material digerido e a não-poluição do ambiente do laboratório com gases ou vapores tóxicos.

Entretanto, como desvantagens, o método mostra-se: lento (gasta mais de 24 horas), trabalhoso (filtração), dificultoso para automação, com possibilidade de perdas de elementos por volatilização, mais sujeito à contaminação externa e mais exigente quanto a materiais especiais (mufla, cadinho de porcelana, cadinho de platina e outros).

Alguns desses problemas, como as perdas dos haletos de Pb, Cd e Na por volatilização, podem ser minimizados com a adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e as de Cl, P e B, com a adição de NaOH ou CaO.

#### Material

- Mufla elétrica com controle de temperatura.
- Cadinho de porcelana de 100 mL.

#### Reagente

- HNO<sub>3</sub> 1 N.
- NaOH 10 % em H<sub>2</sub>O (m/v).

#### Procedimento

- Transferir 500 mg de amostra para cadinho de porcelana e colocar na mufla elétrica.



- Aumentar gradativamente a temperatura até 500 °C, manter por 3 horas e desligar.
- Para as determinações de Al, B, Ca, Cd, Cl, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Se e Zn, adicionar 25 mL de  $\text{HNO}_3$  1 mol L<sup>-1</sup>.
- Para a determinação de Si por espectrofotometria, transferir a cinza para frasco de polietileno de 50 mL e adicionar 5,0 mL de NaOH 10,0 %.

### 3.2 Digestão úmida (sistema aberto)

A matéria orgânica do tecido vegetal é oxidada com ácidos minerais concentrados e a quente. Os ácidos HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  são utilizados individualmente ou misturados. As misturas mais utilizadas são:  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  (3:1),  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (3:1:1) e HCl +  $\text{HNO}_3$  (3:1). São também comuns as combinações de  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$ . A escolha do ácido ou mistura de ácidos depende da natureza da amostra e dos analitos.

- A mistura  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  (3:1) é a mais utilizada para a digestão do tecido vegetal, sendo aplicável a quase todos os tipos de amostras: folhas, sementes, raízes, caules, cascas e outros. Nesse material digerido, é possível determinar todos os elementos citados na digestão seca e dissolvidos na solução ácida. Para sementes com alto teor de óleo (mamona, gergelim, amendoim e outros), recomenda-se efetuar a pré-digestão com  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ , para prevenir a possível explosão do  $\text{ClO}_4^-$  na presença de carbono. O método é rápido (o tempo da digestão é de 1 a 2 horas) e permite análise em série. Entretanto, a grande inconveniência do método é o desprendimento de gases e vapores tóxicos de NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  durante a digestão. Esses vapores são também altamente corrosivos, atacando principalmente o bloco digestor e a capela, o que cria a possibilidade de explosão pelo acúmulo dos vapores de  $\text{HClO}_4$  na capela.
- A mistura  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (3:1:1) é adequada a amostras de plantas que contenham altos teores de cinza (madeira, palha de arroz e outros) que espirram durante a digestão. A adição do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à mistura atenua tal efeito. Os elementos Ca, S e Cl não podem ser determinados nesse extrato digerido. O Ca precipita-

se como  $\text{CaSO}_4$ , o S é componente do  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , e o  $\text{Cl}^-$  se perde por evaporação durante a digestão. Esse método apresenta todas as vantagens e desvantagens do método  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ .

- A mistura  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  é adequada a amostras que contenham alto teor de carbono (sementes de mamona, gergelim e outros).
- A mistura  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$  é utilizada na digestão do tecido vegetal para a determinação de N total ou proteína total e P total. O nitrogênio na forma de proteína, aminoácidos e uréia é transformado em  $\text{NH}_4^+$ . O nitrato encontrado na planta não é determinado nesse extrato digerido. O nitrogênio determinado da digestão sulfúrica também é chamado de N-Kjeldahl. Quando se deseja determinar o  $\text{NO}_3^-$  por esse método, o  $\text{NO}_3^-$  é reduzido previamente para  $\text{NH}_4^+$  com  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  na presença de ácido salicílico, antes da digestão. Além dos elementos citados, nesse extrato digerido podem-se determinar os metais Al, Cr, Fe, Ni e Pb. Entretanto, freqüentemente a contaminação dos reagentes por esses metais dificulta suas determinações.

### 3.2.1 Digestão úmida $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ (3:1)

#### Material

- Bloco digestor para 40 tubos ou placa aquecedora, ambos com controle de temperatura.
- Tubo digestor de 80 mL ou erlenmeyer de 125 mL.

#### Reagente

- $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  (3:1) – Misturar 600 mL de  $\text{HNO}_3$  65 % p.a. e 200 mL de  $\text{HClO}_4$  72 % p.a.

#### Procedimento

- Transferir 500 mg de amostra para tubo digestor de 80 mL (ou erlenmeyer de 125 mL).
- Adicionar 8 mL da mistura ácida, mantendo a frio por período de 3 a 4 horas, e colocar no bloco digestor (ou placa aquecedora).

- Aquecer lentamente até 120 °C, manter até cessar o desprendimento do vapor castanho de  $\text{NO}_2$ , aumentar a temperatura para 200 °C e manter até cessar o desprendimento do vapor branco de  $\text{HClO}_4$  (3 a 4 horas no bloco digestor).
- Esfriar e completar o volume até 25 mL com  $\text{H}_2\text{O}$ .

É possível determinar Al, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S e Zn nesse extrato digerido. Para a determinação de K, é necessária a maior diluição, com vista a prevenir a possível formação do precipitado de  $\text{KClO}_4$ . Quando se pretende determinar somente macroelementos (Ca, Mg, K, P e S), recomenda-se diluir em 100 mL com  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.2.2 Digestão $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ (Kjeldahl)

#### Material

- Bloco digestor para 40 tubos ou forno elétrico.
- Tubo digestor de 100 mL ou balão de Kjeldahl de 100 mL.

#### Reagente

- $\text{H}_2\text{SO}_4$  98 % p.a.
- $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % p.a.
- Mistura de sais  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$  (10:1).

#### Procedimento

- Transferir 100 mg de amostra para tubo digestor (ou balão de Kjeldahl) e adicionar 1 g da mistura de sais, 3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98 % e 1 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 %.
- Colocar no bloco digestor (ou forno elétrico), aquecer lentamente até 350 °C e manter até a obtenção de um líquido viscoso esverdeado.
- Esfriar e completar o volume até 50 mL com  $\text{H}_2\text{O}$ .

Pode-se utilizar Hg, HgO ou Se como catalisadores da oxidação da matéria orgânica. Entretanto, recomenda-se substituir esses reagentes por  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ , por serem menos tóxicos.

### 3.2.3 Digestão úmida em forno de microondas

O tecido vegetal é digerido com  $\text{HNO}_3$  65 % em vaso de Teflon fechado sob temperatura de 170 °C a 180 °C e pressão de 20 bar a 25 bar. A fonte da energia da digestão é a onda de rádio 2.450 MHz com potência de 600 W a 1.000 W. O vaso de Teflon é utilizado na digestão por ser de um material que não absorve a energia de microondas e que resiste aos ácidos oxidantes a quente, até temperatura de 230 °C e pressão de 25 bar.

As principais vantagens do método são:

- Determinação de todos os elementos citados na digestão  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ , sem perdas de analitos pela volatilização.
- Menor tempo de digestão.
- Menor consumo de  $\text{HNO}_3$ .
- Mínimo de contaminação externa.
- Não desprendimento de gases e vapores tóxicos.

As principais desvantagens são:

- Dificuldade de análise em série.
- Número reduzido de amostras para cada fornada, de 4 a 10 amostras.
- Custo elevado do forno de microondas e do vaso de Teflon.

#### Material

- Forno de microondas com controle de temperatura.
- Vaso de Teflon.

#### Reagente

- $\text{HNO}_3$  65 % p.a.

#### Procedimento

- Transferir 500 mg de amostra para vaso de Teflon de 100 mL, adicionar 5 mL de  $\text{HNO}_3$  65 % p.a. e colocá-lo no cilindro de aço de segurança.

- Introduzir o vaso no forno de microondas, aquecer a 170 °C por 10 minutos, esfriar e completar o volume até 25 mL com H<sub>2</sub>O.

### 3.3 Extração com solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> – processo sem digestão

Os elementos químicos do tecido vegetal são solubilizados na solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. A solução HCl 1 mol L<sup>-1</sup> é capaz de extrair elementos químicos do tecido vegetal sem oxidação da matéria orgânica. O método é aplicável para a determinação total de B, Ca, Cd, Co, Cu, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb e Zn. É possível determinar também o NO<sub>3</sub><sup>-</sup> nesse extrato. A solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> pode ser substituída por HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>, sendo, nesse caso, possível a determinação – além dos elementos citados – do Cl<sup>-</sup> (MIYAZAWA et al. 1984).

Principais vantagens do método:

- Não polui o ambiente do laboratório com gases e vapores tóxicos ou corrosivos.
- Dispensa materiais e aparelhos específicos, como capela, mufla, bloco digestor, cadinho e tubo digestor.
- É simples, rápido e adaptável em sistema em série.
- Pode utilizar HCl comercial.
- Tem baixo custo da extração.

A principal desvantagem do método é a extração parcial dos elementos Al, Fe e S.

#### Material

- Banho-maria.
- Frasco de vidro comum ou tubo de polietileno de 50 mL.
- Agitador circular de mesa com controle de velocidade.
- Funil de 15 mL.
- Papel de filtro quantitativo tipo Whatman 42 de 15 mm de diâmetro.

#### Reagente

- Solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>.

### Procedimento

- Transferir 500 mg de amostra para frasco de vidro (ou tubo de polietileno, quando se deseja determinar Na), adicionar 25 mL de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> e anotar o peso total.
- Aquecer por 15 minutos em banho-maria a 80 °C, agitar por 15 minutos no agitador circular a 250 rpm, esfriar, repor a água evaporada até o peso inicial com H<sub>2</sub>O e filtrar.

### Observações

- Para a análise de tecido vegetal na rotina, anotar o peso total no frasco (peso total = peso do frasco + peso da amostra + peso da solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>) para facilitar a reposição da água evaporada.
- Purificação de HCl comercial – Transferir cerca de 2 L de HCl comercial no fundo do dessecador de 8 L. Colocar 3 béqueres de 1 L com 800 mL de H<sub>2</sub>O bidestilada na parte superior do dessecador, tampar e fechar a válvula. O HCl evaporado é capturado na água. Após uma semana à temperatura ambiente, corrigir a concentração do HCl para 1 mol L<sup>-1</sup> com H<sub>2</sub>O.
- Funil de 15 mL – A seringa descartável de 10 mL pode ser utilizada como funil, com a vantagem de ocupar menos espaço do que formas cônicas.
- Papel de filtro de 15 mm – Cortar o papel de filtro quantitativo em 50 cm x 50 cm com vazador de 15 mm.

## 4. Determinações

As principais técnicas para a determinação de elementos químicos nas amostras líquidas são: titulometria, gravimetria, colorimetria, espectrofotometria, potenciometria, condutivimetria, polarografia, amperometria, espectrofotometria de absorção atômica, fotometria de chama, espectrometria de emissão atômica com indução de plasma (EEA-ICP) e cromatografia líquida e gasosa. As principais características das técnicas utilizadas na análise de tecido vegetal em rotina são: rapidez, precisão, baixo custo, sensibilidade a mg kg<sup>-1</sup>, versatilidade (possível determinação de vários elementos) e ausência de danos à saúde dos

analistas. As técnicas que melhor atendem a essas exigências são: espectrofotometria UV-VIS, absorção atômica, fotometria de chama, espectrometria de emissão atômica – ICP e potenciometria.

A escolha de um método depende dos seguintes fatores:

- Disponibilidade do equipamento no laboratório.
- Demanda de análise – método automatizado não é aconselhável para pequeno número de amostras, por exemplo, para a análise em fluxo e a emissão atômica.
- Limite de detecção e precisão – depende do objetivo da análise. Para diagnóstico nutricional da planta, pode-se utilizar um método mais rápido e menos sensível; porém, para uma investigação científica, requerem-se métodos mais sensíveis e precisos.
- Qualificação dos analistas – equipamentos sofisticados requerem analistas capacitados. Por exemplo, métodos espectrofotométricos UV-VIS e EEA-ICP necessitam de analistas mais bem qualificados e treinados do que a titulometria.
- Disponibilidade de recurso – por exemplo, o Fe pode ser determinado por colorimetria com o-fenantrolina, EAA e EEA-ICP. O custo de cada equipamento é de cerca de U\$ 5.000, U\$ 40.000 e U\$ 100.000, respectivamente.

Na química analítica, o sinal analítico de uma amostra é comparado com o sinal da solução de concentração conhecida de um elemento. Essa solução é chamada de solução padrão. As soluções padrão de elementos podem ser preparadas a partir de correspondentes sais de qualidade para análise (p.a.) ou do próprio metal puro dissolvido em ácidos. Encontram-se também no mercado soluções padrão de 1.000 mg L<sup>-1</sup> de elemento com certificado de garantia, como o Titrisol.

As técnicas espectrofotométricas de absorção atômica (EAA) e de emissão atômica (EEA-ICP) são mais utilizadas nas análise de plantas, por apresentarem menores interferências analíticas. Entretanto, a matriz da solução influi nos sinais analíticos por efeito físicos (viscosidade, densidade) e químicos (acidez, força iônica). Por essa razão, todas as soluções padrão devem ser preparadas com os mesmos ácidos e com concentrações semelhantes às das amostras.

Neste trabalho, são descritos alguns métodos mais utilizados na análise de plantas em rotina.

## 4.1 Determinação de nitrogênio

### 4.1.1 Destilação – titulação (Kjeldahl)

Princípio do método – O  $\text{NH}_4^+$  produzido na digestão com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é destilado em meio fortemente alcalino. O  $\text{NH}_4^+$  condensado é coletado na solução de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e titulado com a solução de  $\text{HCl}$ .

#### Material

- Conjunto de destilador semimicro Kjeldahl de 100 mL, cujo equipamento pode ser observado em detalhes na Fig. 1 do último capítulo deste manual.
- Titulador automático.

#### Reagente

- Solução de  $\text{NaOH}$  40 % – Dissolver 400 g de  $\text{NaOH}$  técnico em  $\text{H}_2\text{O}$  e completar o volume até 1.000 mL com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  2 % com mistura de indicadores – Dissolver 20 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  em 800 mL de água quente, adicionar 15 mL da mistura de solução alcoólica de verde-de-bromocresol 0,1 % e vermelho-de-metila 0,04 % (m/v), corrigir a coloração da solução para vinho com a solução de  $\text{HCl}$  ou de  $\text{NaOH}$ .
- Solução de  $\text{HCl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  – Transferir 83 mL de  $\text{HCl}$  36 % p.a. e completar o volume até 1.000 mL com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução de  $\text{HCl}$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  – Pipetar 10 mL da solução de  $\text{HCl}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , completar o volume até 1.000 mL com  $\text{H}_2\text{O}$  e fatorar com biftalato de K.

#### Procedimento

- Transferir todo o extrato digerido de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para o destilador Kjeldahl, conectar um béquer de 100 mL com 25 mL de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  2 % na ponta do destilador e adicionar 10 mL de  $\text{NaOH}$  no digerido.
- Abrir a torneira do vapor de água e destilar até completar 45 mL de solução. A coloração da solução de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  passa de vinho para verde.



- Titular com a solução de HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>. O ponto final da titulação é a coloração inicial de cor vinho.

### Cálculo

$$\text{N-NH}_4 \text{ g kg}^{-1} = (V_b - V_a) \times 1,4$$

em que:

$V_a$  = volume de HCl gasto no branco, em mL.

$V_b$  = volume de HCl gasto na amostra, em mL.

Esse método é recomendado para pequeno número de amostras por causa de sua baixa velocidade analítica.

## 4.1.2 Espectrofotométrica – azul-de-indofenol

Princípio do método – o íon  $\text{NH}_4^+$  reage com NaOCl e fenol em meio alcalino, formando composto de coloração azul, chamado de azul-de-indofenol.

### Material

- Espectrofotômetro UV-VIS.

### Reagente

- Solução de EDTA – Dissolver 12,7 g de Na<sub>2</sub> EDTA em cerca de 900 mL de H<sub>2</sub>O, ajustar o pH da solução para 10 com NaOH e completar o volume da solução até 1.000 mL com H<sub>2</sub>O.
- Solução diluída de EDTA – Dissolver 1,5 g de NaOH em frasco de 1.000 mL, adicionar 15 mL da solução de EDTA pH 10 e completar o volume da solução com H<sub>2</sub>O (solução a).
- Solução de fenol – Dissolver 10 g de cristal de fenol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH), 0,05 g de nitroprussiato de Na [Na<sub>2</sub>Fe(CN)<sub>5</sub>·2H<sub>2</sub>O] e completar o volume até 1.000 mL com H<sub>2</sub>O (solução b).
- Solução de NaOCl – Dissolver 5,0 g de NaOH, 9,4 g de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O, 31,8 g de Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 20 mL de NaOCl 5 % p.a. em 800 mL de H<sub>2</sub>O e completar o volume até 1.000 mL com H<sub>2</sub>O (solução c).

- Solução de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_4^+$  – Dissolver  $4,7138 \text{ g}$  de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  p.a. em  $1.000 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução padrão de  $\text{N-NH}_4^+$  – Preparar soluções de  $\text{N-NH}_4^+$  com  $0$ ;  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ , a partir da solução de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ .

### Procedimento

- Pipetar  $2,0 \text{ mL}$  da solução de extrato digerido com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e completar o volume até  $20 \text{ mL}$  com  $\text{H}_2\text{O}$  (alíquota *b*).
- Pipetar  $1,0 \text{ mL}$  da alíquota *b* (ou solução padrão de  $\text{N}$ ) em tubo de  $30 \text{ mL}$  e adicionar, em seqüência,  $7,0 \text{ mL}$  da solução *a*,  $1,0 \text{ mL}$  da solução *b* e  $1,0 \text{ mL}$  da solução *c* e homogeneizar. Após duas horas, efetuar a leitura no espectrofotômetro a  $640 \text{ nm}$ .
- Construir a curva analítica e estimar a concentração de  $\text{N-NH}_4^+$ .

### Cálculo

$$\text{N g kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 5$$

- A seqüência da adição das soluções deve ser rápida e não pode ser alterada, pois o amônio em meio alcalino se desprende da solução para a atmosfera.

Para evitar a contaminação do laboratório com fenol, que é tóxico e cancerígeno, as operações de adição das soluções, e a espera para a reação ocorrer, devem ser feitas na capela.

### 4.1.3 Espectrofotometria – azul-de-salicílico

Princípio do método – A reação do  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NaOCl}$  e ácido salicílico em meio alcalino é idêntica à do azul-de-indofenol, com a vantagem de não ser tóxico e cancerígeno.

### Material

- Espectrofotômetro UV-VIS.

### Reagente

- Solução de ácido salicílico 5 % – Transferir 50 g de ácido salicílico, 50 g de citrato de Na e 21 g de NaOH em frasco de 1.000 mL e completar o volume com H<sub>2</sub>O (solução a).
- Solução de nitroprussiato de Na 0,1 % – Dissolver 0,2 g de nitroprussiato de Na em 200 mL de H<sub>2</sub>O (solução b).
- Solução de NaOCl 0,15 % – Pipetar 6 mL de NaOCl 5 % p.a. em frasco de 200 mL e completar o volume com H<sub>2</sub>O (solução c).

### Procedimento

- Pipetar 1,0 mL da alíquota *b* ou solução padrão de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (4.1.2); 6,0 mL de H<sub>2</sub>O; 1,0 mL da solução a; 1,0 mL da solução b e 1,0 mL da solução c em tubo de ensaio de 25 mL e homogeneizar.
- Após 60 minutos, efetuar a leitura no espectrofotômetro a 697 nm.

### Cálculo

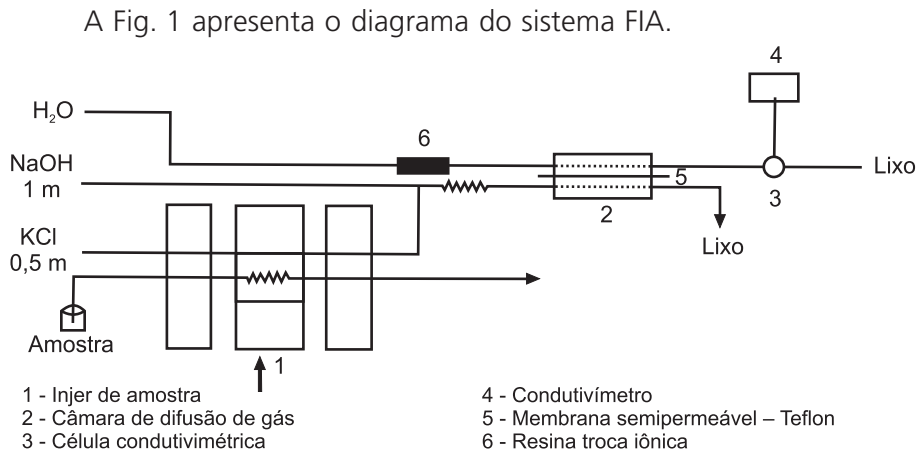
$$N \text{ g kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 5$$

### 4.1.4 Análise em fluxo contínuo (FIA) – condutivimétrica

Princípio do método – O volume selecionado da amostra é injetado no sistema FIA, e ao confluenciar com a solução de NaOH, o NH<sub>4</sub><sup>+</sup> desprende-se do meio como NH<sub>3</sub>. O NH<sub>3</sub> é capturado pela H<sub>2</sub>O e determinado por condutivimetria. A condutividade elétrica da solução é proporcional à concentração do N (JACINTHO et al., 1989). Mais detalhes do sistema FIA para a determinação de NH<sub>3</sub><sup>+</sup> podem ser observados no esquema da Fig. 1.

### Material

- Condutímetro acoplado ao registrador.
- Bomba peristáltica de 4 canais com controle de velocidade.
- Injetora e célula de condutímetro.



**Fig. 1.** Diagrama do sistema FIA para determinação de  $\text{NH}_3$ .

### Reagente

- Solução de NaOH 2 mol/L.
- Solução padrão de  $\text{N-NH}_4^+$  – Preparar soluções de 0; 10  $\text{mg L}^{-1}$ ; 20  $\text{mg L}^{-1}$ ; 40  $\text{mg L}^{-1}$ ; 60  $\text{mg L}^{-1}$ ; 80  $\text{mg L}^{-1}$  e 100  $\text{mg L}^{-1}$ , a partir da solução de 1.000  $\text{mg L}^{-1}$ , em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 N.
- Solução de KCl 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ .
- $\text{H}_2\text{O}$  destilada e deionizada.

### Procedimento

- Injetar 100  $\mu\text{L}$  do digerido do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ou solução padrão de  $\text{N-NH}_4^+$ ) no sistema FIA. As vazões dos reagentes são: 2,0  $\text{mL min}^{-1}$  da solução de NaOH 2M; 2,0  $\text{mL min}^{-1}$  de KCl 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  (solução carregadora) e 2,0  $\text{mL min}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}$  (captor de  $\text{NH}_3$ ).
- Construir a curva analítica e estimar a concentração de N na amostra. A curva analítica da solução e do  $\text{NH}_4^+$  não é linear, pois o  $\text{NH}_4\text{OH}$  é uma base fraca.

### Cálculo

$$\text{N g kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 0,5$$

**Nota:** o método é de baixo custo, rápido e não utiliza reagentes tóxicos.

## 4.2 Determinação de fósforo

### 4.2.1 Espectrofotometria com azul-de-molibdênio

Princípio do método – O íon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  em meio fortemente ácido reage com molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ), formando um complexo de coloração azul, e a intensidade da coloração é proporcional à concentração de P.

#### Material

- Espectrofotômetro UV-VIS.

#### Reagente

- Solução de molibdato de amônio 2 % – Dissolver 20 g de  $(\text{NH}_4^+)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  p.a. em 200 mL de água. Em outro frasco com 500 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , dissolver 2 g de subcarbonato de bismuto e adicionar 150 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98 % p.a. Esfriar, misturar as duas soluções e completar o volume até 1.000 mL com  $\text{H}_2\text{O}$  (solução 1).
- Solução diluída de molibdato – Transferir 300 mL da solução acima para frasco de 1.000 mL e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução padrão de 1.000 mg  $\text{L}^{-1}$  P – Transferir 4,3928 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  p.a. em frasco de 1.000 mL, adicionar 3 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98 % e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução padrão de P – A partir da solução de 1.000 mg  $\text{L}^{-1}$  de P, preparar soluções de 0; 0,5 mg  $\text{L}^{-1}$ ; 1,0 mg  $\text{L}^{-1}$ ; 2,0 mg  $\text{L}^{-1}$ ; 3,0 mg  $\text{L}^{-1}$  e 4,0 mg  $\text{L}^{-1}$  de P.
- Ácido ascórbico p.a., cristal.

#### Procedimento

- Pipetar 5 mL da solução digerida de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ou solução padrão de P) em tubo de 30 mL, adicionar 10 mL da solução diluída de molibdato, uma pitada de ácido ascórbico e agitar.
- Após 30 minutos, efetuar a leitura no espectrofotômetro a 660 nm.

#### Cálculo

$$\text{P g kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 0,5$$

## 4.2.2 Espectrofotometria – amarelo-de-vanadato

Princípio do método – O ânion  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  reage com  $\text{MoO}_4^{2-}$  e  $\text{VO}_3^{2-}$ , em meio ácido, formando um complexo de coloração amarela que absorve a luz na região de 420 nm.

### Material

- Espectrofotômetro UV-VIS.

### Reagente

- Solução de molibdato 5 % – Dissolver 50 g de  $(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_{24}$  p.a. em 800 mL de água quente, esfriar e completar o volume até 1.000 mL com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução de vanadato 0,25 % – Dissolver 2,5 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{VO}_3$  p.a. em 500 mL de água quente e adicionar 350 mL de  $\text{HNO}_3$  65 %, esfriar e completar o volume até 1.000 mL com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Misturar em partes iguais as soluções de molibdato e vanadato, antes do uso (mistura A).
- Solução padrão de P – Preparar solução de P com 0; 5,0 mg  $\text{L}^{-1}$ ; 10,0 mg  $\text{L}^{-1}$ ; 15,0 mg  $\text{L}^{-1}$  e 20,0 mg  $\text{L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,2 mol  $\text{L}^{-1}$ .

### Procedimento

- Pipetar 5,0 mL do extrato da digestão seca (ou  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ; microondas) e completar o volume para 20 mL com  $\text{H}_2\text{O}$  (alíquota *b*).
- Pipetar 10,0 mL da alíquota *b* (ou solução padrão de P) no tubo de 30 mL e adicionar 4 mL da mistura de reagentes A. Após 5 minutos, efetuar a leitura no espectrofotômetro a 420 nm.
- Construir a curva analítica e estimar a concentração de P no digerido.

### Cálculo

$$P \text{ g kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 0,2$$

O método com amarelo-de-vanadato é menos sensível que o com azul-de-molibdênio, porém sua coloração é mais estável. É o método mais usado para a determinação de P em amostras vegetais.

## 4.3 Determinação de enxofre

### 4.3.1 Turbidimétrica

Princípio do método – O S orgânico do tecido vegetal é transformado em  $\text{SO}_4^{2-}$  na digestão úmida ou na seca. O  $\text{SO}_4^{2-}$  forma precipitado branco com  $\text{Ba}^{2+}$ , sendo determinado por turbidimetria ou por espectrofotometria.

#### Material

- Turbidímetro ou espectrofotômetro UV-VIS.
- Agitador de tubo de ensaio.
- Cronômetro.

#### Reagente

- Cristal de  $\text{BaCl}_2$  p.a.
- Solução de  $\text{S-SO}_4^{2-}$  1.000  $\text{mg L}^{-1}$  – Dissolver 5,434 g de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  p.a. em 500 mL de água e completar o volume até 1.000 mL com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução padrão de S – Preparar soluções de 0; 10,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; 15,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; 20,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; 25,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; 30,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; 40,0  $\text{mg L}^{-1}$  e 50,0  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{S-SO}_4^{2-}$  a partir da solução de 1.000  $\text{mg L}^{-1}$ .
- Solução de HCl 6 N – Transferir 500 mL de HCl 36 % para frasco de 1.000 mL, adicionar 20 mL de  $\text{S-SO}_4^{2-}$  1.000  $\text{mg L}^{-1}$  e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### Procedimento

- Pipetar 2,0 mL da solução da digestão seca (ou  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ; microondas) ou solução padrão de S e completar até 20 mL com  $\text{H}_2\text{O}$  (alíquota *b*).
- Pipetar 10,0 mL da alíquota *b* no tubo de 30 mL, adicionar 1,0 mL de HCl 6 N e 0,5 g de cristal de  $\text{BaCl}_2$ . Agitar vigorosamente durante 30 segundos e após 5 minutos exatos (cronometrados) efetuar leitura no turbidímetro (ou espectrofotômetro a 420 nm).
- Construir a curva analítica e estimar concentração do S.

## Cálculo

$$S \text{ mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 0,5$$

É necessário cronometrar a leitura da solução, pois o precipitado  $\text{BaSO}_4$  decanta-se rapidamente.

### 4.3.2 Indireta – por EAA

Princípio do método – Adiciona-se uma quantidade conhecida de  $\text{Ba}^{2+}$  na solução e determina-se o  $\text{Ba}^{2+}$  no sobrenadante por absorção atômica (EAA), após a formação do precipitado  $\text{BaSO}_4$ . A diferença entre a concentração do Ba da prova em branco e a da amostra é proporcional à concentração do S.

#### Material

- Espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) com chama ar-acetileno.
- Lâmpada de cátodo oco de Ba.

#### Reagente

- Solução padrão de S – A partir da solução de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{S-SO}_4^{2-}$  preparar soluções de 0;  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $6,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $12,0 \text{ mg L}^{-1}$  em solução de  $\text{HNO}_3$   $0,05 \text{ N}$ .
- Solução-estoque de Ba  $600 \text{ mg L}^{-1}$  – Transferir  $0,9098 \text{ g}$  de  $\text{BaCl}_2$  para frasco de  $1.000 \text{ mL}$  e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução diluída de Ba  $60 \text{ mg L}^{-1}$  – Pipetar  $100 \text{ mL}$  da solução-estoque de Ba e completar o volume até  $1.000 \text{ mL}$  com  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### Procedimento

- Pipetar  $1,0 \text{ mL}$  da solução da digestão seca (ou microondas,  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ) no tubo de  $30 \text{ mL}$  e completar o volume até  $20 \text{ mL}$  com  $\text{H}_2\text{O}$  (alíquota *b*).
- Pipetar  $5,0 \text{ mL}$  da alíquota *b* (ou solução padrão de S) no tubo de  $30 \text{ mL}$ , adicionar  $5,0 \text{ mL}$  da solução diluída de Ba,



homogeneizar e, após 2 horas, centrifugar e determinar o Ba por EAA.

- Construir a curva analítica e estimar a concentração do S.

### **Cálculo**

$$S \text{ mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 1,0$$

Ambos os métodos, turbidimetria e EAA, apresentam sensibilidade, precisão e velocidade analítica semelhantes entre si.

## **4.4 Determinação de boro por espectrofotometria com azometina-H**

Princípio do método – O boro reage com azometina-H e forma um complexo amarelo que absorve a luz na região de 460 nm.

### **Material**

- Espectrofotômetro UV-VIS.

### **Reagente**

- Solução tampão acetato – Dissolver 250 g de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  e 15 g de  $\text{Na}_2\text{EDTA}$  em 400 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , adicionar 125 mL de  $\text{HOAc}$  glacial e completar o volume até 1.000 mL com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução de azometina-H – Dissolver 1,0 g de ácido ascórbico em 80 mL de água, adicionar 0,45 g de azometina-H e completar o volume até 100 mL com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução de B 1.000  $\text{mg L}^{-1}$  – Dissolver 5,7178 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  em 1.000 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução padrão de B – A partir da solução de 1.000  $\text{mg L}^{-1}$ , preparar soluções de: 0; 1,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; 2,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; 4,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; 6,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; e 8,0  $\text{mg L}^{-1}$  de B.

### **Procedimento**

- Pipetar 1,0 mL da solução da digestão seca (ou microondas) ou solução padrão de B em tubo de 30 mL, adicionar 2,0 mL da

solução tampão e 2,0 mL da solução de azometina-H e homogeneizar. Após 30 minutos, efetuar a leitura no espectrofotômetro a 460 nm.

- Construir a curva analítica e estimar a concentração de B.

### Cálculo

$$B \text{ mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 50$$

As principais vantagens desse método em relação aos que utilizam complexantes carmin e curcumim são: precisão, rapidez e dispensa de aquecimento.

## 4.5 Determinação de cloreto

### 4.5.1 Espectrofotométrica por tiocianato

Princípio do método – O  $\text{Cl}^-$  reage com  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  formando um precipitado de  $\text{HgCl}_2$  e libera  $\text{SCN}^-$ . O ânion  $\text{SCN}^-$  e o  $\text{Fe}^{3+}$  formam um complexo vermelho,  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ , que absorve a luz na região de 450 nm. A concentração do  $\text{Cl}^-$  é proporcional à formação de  $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ .

### Material

- Espectrofotômetro UV-VIS.

### Reagente

- Solução de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  0,06 % – Dissolver 0,6 g de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  p.a. em 150 mL de álcool etílico e completar o volume até 1.000 mL com a solução de  $\text{HNO}_3$  0,2 N.
- Solução de  $\text{Fe}^{3+}$  – Transferir 30 g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  p.a. para frasco de 1.000 mL e completar o volume com  $\text{HNO}_3$  0,2 N.
- Solução de  $\text{Cl}^-$  1.000  $\text{mg L}^{-1}$  – Transferir 2,1028 g de KCl p.a. para frasco de 1.000 mL e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução padrão de  $\text{Cl}^-$  – A partir da solução de 1.000  $\text{mg L}^{-1}$ , preparar soluções de  $\text{Cl}^-$ : 0; 10,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; 20,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; 40,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; 60,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; 80,0  $\text{mg L}^{-1}$  e 100,0  $\text{mg L}^{-1}$  em  $\text{HNO}_3$  0,2 N.

### Procedimento

- Pipetar 2,0 mL da solução da digestão seca (ou microondas) ou 2,0 mL da solução padrão para tubo de 30 mL, adicionar 5,0 mL da solução de  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , 5,0 mL da solução de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  e homogeneizar. Efetuar a leitura no espectrofotômetro a 450 nm.
- Construir a curva analítica e estimar a concentração de  $\text{Cl}^-$ .

### Cálculo

$$\text{Cl mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 50$$

O método é simples e rápido. A reação é praticamente instantânea e estável por mais de 24 horas.

## 4.5.2 Titulação com $\text{Ag}^+$

Princípio do método – O  $\text{Cl}^-$  é titulado com a solução de  $\text{AgNO}_3$ , formando um precipitado branco de  $\text{AgCl}$ , e o ponto final da titulação é indicado pela formação de um precipitado de coloração marrom,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

### Material

- Bureta automática.

### Reagente

- Solução padrão de  $\text{AgNO}_3$  0,0282 mol  $\text{L}^{-1}$  – Transferir 4,791 g de  $\text{AgNO}_3$  p.a. para frasco de 1.000 mL e completar o volume até 1.000 mL com  $\text{H}_2\text{O}$  (1,0 mL dessa solução equivale a 1,0 mg de  $\text{Cl}$ ). Padronizar a solução de  $\text{AgNO}_3$  com a solução de  $\text{NaCl}$  0,03 N, utilizando a solução de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  5 %.
- Solução indicadora  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  5 % – Dissolver 5,0 g de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  p.a. em 80 mL de água, adicionar  $\text{AgNO}_3$  gota a gota, até o início da formação de um precipitado marrom,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

### Procedimento

- Pipetar 5,0 mL da solução da digestão seca, ou da digestão, em forno de microondas em erlenmeyer de 50 mL, adicionar 1 mL

de  $K_2CrO_4$  5 % e titular com a solução de  $AgNO_3$  0,0282 mol L<sup>-1</sup> até o aparecimento de um precipitado marrom de  $Ag_2CrO_4$ .

### Cálculo

$$Cl \text{ mg kg}^{-1} = (V_b - V_a) \times 10$$

em que:

$V_a$  = volume gasto na prova em branco, em mL.

$V_b$  = volume gasto na amostra, em mL.

**Nota:** quando a força iônica da solução for alta, da ordem de mol L<sup>-1</sup>, pode ser dificultada a formação de  $AgCl$ , retardando o ponto de viragem e conseqüentemente superestimando o valor do Cl.

### 4.5.3 Titulação indireta – método Volhard

Princípio do método – Em soluções com força iônica elevada, adiciona-se uma quantidade conhecida de  $Ag^+$  em excesso, titula-se o  $Ag^+$  em meio ácido com  $SCN^-$ , utilizando  $Fe^{3+}$  como indicador.

#### Material

- Bureta automática.

#### Reagente

- Solução de  $AgNO_3$  0,01 mol L<sup>-1</sup> – Transferir 1,6987 g de  $AgNO_3$  p.a. para frasco de 1.000 mL e completar o volume com a solução de  $HNO_3$  0,3 mol L<sup>-1</sup>.
- Solução de  $HNO_3$  6 mol L<sup>-1</sup> – Transferir 500 mL de  $HNO_3$  65 % p.a. para frasco de 1.000 mL e completar o volume com  $H_2O$ .
- Solução padrão de  $KSCN$  0,01 mol L<sup>-1</sup> – Transferir 0,9718 g de  $KSCN$  p.a., seco a 150 °C por duas horas, para frasco de 1.000 mL e completar o volume com  $H_2O$ .
- Solução indicadora de  $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$  – Transferir 40 g de  $NH_4Fe(SO_4)_2$  para frasco de 100 mL e completar o volume com  $H_2O$ .

#### Procedimento

- Pipetar 10 mL da solução da digestão seca (ou microondas) em erlenmeyer de 125 mL, adicionar 1 mL de  $HNO_3$  6 mol L<sup>-1</sup> e 5 mL de  $AgNO_3$  0,01 N.

- Filtrar e lavar o precipitado com a solução diluída de  $\text{HNO}_3$  1 %. Adicionar 1 mL da solução indicadora no filtrado e titular com a solução de  $\text{KSCN}$  0,01 N até o aparecimento de uma coloração marrom.

### Cálculo

$$\text{Cl mg kg}^{-1} = (V_b - V_a) \times 1.772$$

em que:

$V_a$  = volume de  $\text{KSCN}$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  gasto no branco, em mL.

$V_b$  = volume de  $\text{KSCN}$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  gasto na amostra, em mL.

## 4.6 Determinação espectrofotométrica de silício

Princípio do método – O  $\text{SiO}_2$  formado na incineração do tecido vegetal é dissolvido com a solução alcalina e determinado por espectrofotometria com azul-de-molibdênio a 660 nm. A interferência do P é mascarada com oxalato.

### Material

- Espectrofotômetro UV-VIS.

### Reagente

- Solução de molibdato de  $\text{NH}_4$  2 % – Transferir 20 g de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para frasco de 1.000 mL e completar o volume com a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 N.
- Solução de  $\text{NaOH}$  1,0 % – Dissolver 10 g de  $\text{NaOH}$  em 1.000 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução de ácido oxálico 2,0 % – Transferir 20 g de ácido oxálico p.a. para frasco de 1.000 mL e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,5 mol  $\text{L}^{-1}$  – Adicionar 83 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98 % p.a. a 800 mL de água, esfriar e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Ácido ascórbico p.a. em cristal.
- Solução de Si 1.000 mg  $\text{L}^{-1}$  – Transferir 10,1126 g de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  p.a. para frasco de 1.000 mL e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .

- Solução padrão de Si – A partir da solução de 1.000 mg L<sup>-1</sup>, preparar as seguintes soluções: 0; 0,5 mg L<sup>-1</sup>; 1,0 mg L<sup>-1</sup>; 2,0 mg L<sup>-1</sup>; 3,0 mg L<sup>-1</sup>; 4,0 mg L<sup>-1</sup>; 5,0 mg L<sup>-1</sup> e 6,0 mg L<sup>-1</sup> em H<sub>2</sub>O.

**Nota:** todas as soluções devem ser armazenadas em frasco de polietileno.

### Procedimento

- Transferir toda a cinza da digestão seca para tubo de polietileno de 80 mL e adicionar 50 mL da solução de NaOH 1,0 % (alíquota *a*).
- Pipetar 2,0 mL da alíquota *a* e completar o volume para 20,0 mL com H<sub>2</sub>O (alíquota *b*).
- Transferir 5,0 mL da alíquota *b* (ou solução padrão de Si), adicionar 1,0 mL de molibdato 1,0 %, 1,0 mL de ácido oxálico 2 %, 1,0 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,5 M e uma pitada de ácido ascórbico. Após 20 minutos, efetuar a leitura no espectrofotômetro a 660 nm.
- Construir a curva analítica e estimar a concentração de Si.

### Cálculo

$$\text{Si g kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 1,0$$

## 4.7 Determinação de sódio e potássio por fotometria de chama

Princípio do método – O Na e o K da solução aquosa são aspirados na chama ar–GLP, e as energias emitidas por esses elementos são proporcionais às concentrações de Na ou K.

### Material

- Fotômetro de chama.

### Reagente

- Solução de K 1.000 mg L<sup>-1</sup> – Dissolver 1,9067 g de KCl p.a. em 500 mL de água e completar o volume até 1.000 mL com H<sub>2</sub>O.

- Solução de Na 1.000 mg L<sup>-1</sup> – Dissolver 2,5421 g de NaCl p.a. em 500 mL de água e completar o volume até 1.000 mL com H<sub>2</sub>O.
- Solução padrão de Na – A partir da solução de Na 1.000 mg L<sup>-1</sup>, preparar soluções de: 0; 5,0 mg L<sup>-1</sup>; 10,0 mg L<sup>-1</sup>; 20,0 mg L<sup>-1</sup> e 40,0 mg L<sup>-1</sup> de Na em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> ou HNO<sub>3</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup>, conforme a solução extratora.
- Solução padrão de K – A partir da solução de K 1.000 mg L<sup>-1</sup>, preparar soluções de: 0; 5,0 mg L<sup>-1</sup>; 10,0 mg L<sup>-1</sup>; 20,0 mg L<sup>-1</sup> e 40,0 mg L<sup>-1</sup> de K em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> ou HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>, dependendo da solução extratora.

### Procedimento para K

- Pipetar 2 mL da solução da digestão seca (ou HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub>; microondas; extrato do HCl 1 mol L<sup>-1</sup>) em tubo de 30 mL e completar o volume até 20 mL com H<sub>2</sub>O (alíquota *b*).
- Ajustar o fotômetro de chama com a solução padrão de K e efetuar a leitura da alíquota *b*.

### Cálculo para K

$$\text{K g kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 0,5$$

### Procedimento para Na

Ajustar o fotômetro de chama com a solução padrão de Na e efetuar a leitura na solução da digestão seca (ou HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub>; microondas; extrato de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>).

### Cálculo para Na

$$\text{Na mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 50$$

A técnica de determinação de K e Na por fotometria de chama é mais difundida nos laboratórios de análises de plantas, por causa de seu baixo custo, rapidez e sensibilidade.

## 4.8 Determinação de cálcio e magnésio por espectrofotometria de absorção atômica (EAA)

Princípio do método – Os metais das soluções aspiradas na chama na faixa de 2.000 °C a 2.500 °C transformam-se em estado fundamental dos átomos ( $M^0$ ). O átomo de cada elemento químico absorve a energia em um comprimento de onda definida. A quantidade de energia absorvida é proporcional à população do átomo na chama, que, por sua vez, é proporcional à concentração da solução. Na determinação de um metal por EAA, utiliza-se a lâmpada de cátodo oco do próprio metal como fonte de energia. A espectrofotometria de absorção atômica é uma das técnicas com menor interferência na análise (STANDARD, 1982). No entanto, no caso de Ca e Mg, as presenças de fosfatos, Fe e Al interferem, sendo mascarados por La ou Sr.

O tipo de chama para a determinação de Ca e Mg é ar-acetileno, os comprimentos de ondas para Ca e Mg são 422,7 nm e 285,2 nm, respectivamente.

### Material

- Espectrofotômetro de absorção atômica com chama ar-acetileno.
- Lâmpada de cátodo oco de Ca e Mg.

### Reagente

- Solução padrão de Ca e Mg – A partir da solução titrisol de Ca e Mg 1.000 mg L<sup>-1</sup>, preparar soluções com a mistura de Ca e Mg: 0 e 0; 1,0 mg L<sup>-1</sup> e 0,2 mg L<sup>-1</sup>; 2,0 mg L<sup>-1</sup> e 0,4 mg L<sup>-1</sup>; 4,0 mg L<sup>-1</sup> e 0,8 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, em solução ácida.
- Solução de La 0,1 % – Transferir 1,14 g de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para frasco de 1.000 mL, adicionar solução de HNO<sub>3</sub> 10 % (v/v) até total dissolução do óxido e completar o volume com H<sub>2</sub>O.

### Procedimento

- Pipetar 1,0 mL da solução do extrato de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> (ou digestão HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub>; forno de microondas; digestão seca) para um tubo e completar o volume até 20,0 mL com H<sub>2</sub>O (alíquota *b*).



- Pipetar 1,0 mL da alíquota *b* em tubo, adicionar 4,0 mL da solução de La 1 % e determinar Ca e Mg por EAA.

### Cálculo

$$\text{Ca mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 5$$

A adição de La na solução tem como objetivo minimizar a formação de composto refratário de Ca com Al e Fe na chama.

## 4.9 Determinação de cobre

### 4.9.1 Espectrofotometria de absorção atômica

Princípio do método – A energia absorvida a 324,7 nm é proporcional à concentração de Cu da solução aspirada na chama ar-acetileno.

#### Material

- EAA com lâmpada de cátodo oco de Cu.

#### Reagente

- Solução Cu 1.000 mg L<sup>-1</sup> – Transferir 3,927 g de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O p.a. para frasco de 1.000 mL, adicionar 50 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 % e completar o volume com H<sub>2</sub>O.
- Solução padrão de Cu – A partir da solução 1.000 mg L<sup>-1</sup>, preparar: 0; 0,2 mg L<sup>-1</sup>; 0,5 mg L<sup>-1</sup> e 1,0 mg L<sup>-1</sup> de Cu em H<sub>2</sub>O.

#### Procedimento

Após o ajuste do EAA conforme manual do equipamento, efetuar a leitura da solução padrão e da solução da digestão seca (ou HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub>; forno de microondas; HCl 1 mol L<sup>-1</sup>).

### Cálculo

$$\text{Cu mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 50$$

## 4.9.2 Espectrofotometria com dietilditiocarbamato (DEDTC)

Princípio do método – O complexo colorido Cu-DEDTC é extraído com o solvente  $\text{CCl}_4$  e determinado por espectrofotometria a 440 nm. Os metais interferentes são mascarados pelo complexante EDTA.

### Material

- Espectrofotômetro UV-VIS.
- Funil de separação de 125 mL.

### Reagente

- Solução de DEDTC 1 % – Dissolver 1,0 g de  $\text{Na}_2$  DEDTC em 100 mL de  $\text{H}_2\text{O}$  e armazenar em frasco escuro e no refrigerador. Preparar essa solução semanalmente.
- Solução de EDTA 1 mol  $\text{L}^{-1}$  – Transferir 250 g de EDTA para frasco de 1.000 mL, adicionar 500 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , 200 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Indicador fenolftaleína 0,1 % – Transferir 0,10 g de fenolftaleína para frasco de 100 mL, adicionar 70 mL de etanol e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (1:1) – Misturar volumes iguais de  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado e de  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução padrão de Cu – A partir da solução 1.000 mg  $\text{L}^{-1}$  de Cu, preparar: 0; 0,2 mg  $\text{L}^{-1}$ ; 0,5 mg  $\text{L}^{-1}$ ; 1,0 mg  $\text{L}^{-1}$ ; 1,5 mg  $\text{L}^{-1}$  e 2,0 mg  $\text{L}^{-1}$  de Cu em  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Procedimento

- Transferir toda a cinza da digestão seca (ou todo o digerido de  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ; forno de microondas) ou 10,0 mL da solução padrão de Cu para funil de separação de 125 mL e adicionar: 5 mL da solução de EDTA 1 mol  $\text{L}^{-1}$ , 3 gotas do indicador e quantidade suficiente de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1:1 até obter cor rósea.
- Adicionar 2,5 mL de DEDTC 1 % e 4,0 mL de  $\text{CCl}_4$  (volume exato), agitar vigorosamente por 2 minutos, decantar, transferir a fase

orgânica para a cubeta do espectrofotômetro e efetuar a leitura a 440 nm.

- Construir a curva padrão e estimar a concentração de Cu.

### Cálculo

$$\text{Cu mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 20$$

## 4.10 Determinação de ferro

### 4.10.1 Espectrofotométrica com 1-10 orto-fenantrolina

Princípio do método – o  $\text{Fe}^{2+}$  e o-fenantrolina, em pH na faixa de 2 a 6, formam um complexo vermelho-alaranjado, que absorve a luz na região de 508 nm. O complexo é estável por mais de 24 horas.

### Material

- Espectrofotômetro UV-VIS.

### Reagente

- Solução de o-fenantrolina 0,25 % – Dissolver 2,50 g de o-fenantrolina em 800 mL de água a 80 °C, esfriar e completar o volume até 1.000 mL com  $\text{H}_2\text{O}$ . Preparar essa solução mensalmente.
- Solução tampão HOAc 1 mol  $\text{L}^{-1}$  pH 4,5 – Transferir 59 mL de HOAc glacial para frasco de 1.000 mL, adicionar 800 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , ajustar pH para 4,5 com KOH 4M e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Ácido ascórbico p.a.
- Solução de Fe 1.000 mg  $\text{L}^{-1}$  – Transferir 7,016 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a. para frasco de 1.000 mL, adicionar 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98 % e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução padrão de Fe – A partir da solução de 1.000 mg  $\text{L}^{-1}$  de Fe, preparar soluções de: 0; 1,0 mg  $\text{L}^{-1}$ ; 2,0 mg  $\text{L}^{-1}$ ; 3,0 mg  $\text{L}^{-1}$ ; 4,0 mg  $\text{L}^{-1}$  e 5,0 mg  $\text{L}^{-1}$  em  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Procedimento

- Transferir 2,0 mL da solução da digestão seca (ou  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ; forno de microondas) ou 2,0 mL da solução padrão, adicionar: 2,0 mL da solução tampão, 1,0 mL de o-fenantrolina 0,25 % e completar o volume até 10 mL com  $\text{H}_2\text{O}$ . Adicionar 50 mg de ácido ascórbico e agitar. Após 10 minutos, efetuar a leitura no espectrofotômetro a 508 nm.
- Construir a curva analítica e estimar a concentração de Fe.

### Cálculo

$$\text{Fe mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 50$$

## 4.10.2 Espectrofotometria de absorção atômica

Princípio do método – O Fe no estado fundamental absorve a energia na região de 248,3 nm, a qual é proporcional até 8 mg L<sup>-1</sup>. A mistura de gás utilizado para a determinação de Fe é ar-acetileno.

### Material

- Espectrofotômetro de absorção atômica.
- Lâmpada de cátodo oco de Fe.

### Reagente

- Solução padrão de Fe – A partir da solução de 1.000 mg L<sup>-1</sup> de Fe, preparar soluções de: 0; 2,0 mg L<sup>-1</sup>; 4,0 mg L<sup>-1</sup>; 6,0 mg L<sup>-1</sup> e 8,0 mg L<sup>-1</sup> em meio ácido.

### Procedimento

- Após regular o EAA conforme o manual do equipamento, efetuar a leitura das soluções padrão de Fe e das amostras.

### Cálculo

$$\text{Fe mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 50$$

## 4.11 Determinação de manganês por EAA

Princípio do método – A forma atômica de Mn na chama de ar-acetileno absorve a luz na região de 279,5 nm. A energia absorvida é proporcional até 3 mg L<sup>-1</sup> de Mn da solução aspirada na chama.

### Material

- EAA com chama ar-acetileno.
- Lâmpada de cátodo oco de Mn.

### Reagente

- Solução de Mn 1.000 mg L<sup>-1</sup> – Transferir 3,1295 g de MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O para frasco de 1.000 mL, adicionar 10 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98 % e completar o volume com H<sub>2</sub>O.
- Solução padrão de Mn – A partir da solução de 1.000 mg L<sup>-1</sup>, preparar soluções de: 0; 0,5 mg L<sup>-1</sup>; 1,0 mg L<sup>-1</sup> e 3,0 mg L<sup>-1</sup> em meio ácido.

### Procedimento

Ajustar o EAA conforme o manual do equipamento e efetuar a leitura da solução padrão e das amostras.

### Cálculo

$$\text{Mn mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 50$$

## 4.12 Determinação de zinco por EAA

Princípio do método – o Zn da solução aspirada na chama ar-acetileno transforma-se em estado fundamental, absorvendo a luz na região de 213,9 nm. A absorção é linear até 2 mg L<sup>-1</sup> de Zn da solução.

### Material

- EAA com chama ar-acetileno.
- Lâmpada de cátodo oco de Zn.

### Reagente

- Solução de Zn 1.000 mg L<sup>-1</sup> – Transferir 1,000 g de arame de Zn metálico para frasco de 1.000 mL, adicionar 20 mL de HCl 1:1 e completar o volume com H<sub>2</sub>O.
- Solução padrão de Zn – A partir da solução de 1.000 mg L<sup>-1</sup>, preparar soluções de: 0; 0,5 mg L<sup>-1</sup>; 1,0 mg L<sup>-1</sup> e 2,0 mg L<sup>-1</sup> em meio ácido.

### Procedimento

- Efetuar a leitura das soluções padrão e das amostras após ajuste do equipamento conforme manual.

### Cálculo

$$\text{Zn mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 50$$

## 4.13 Determinação de molibdênio

### 4.13.1 Espectrofotometria por método catalítico

Princípio do método – A cinética da oxidação do iodeto para I<sub>2</sub> com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, em meio ácido. A quantidade de I<sub>2</sub> formada, em um tempo definido, é proporcional à concentração do Mo. A concentração do I<sub>2</sub> é determinada por espectrofotometria a 420 nm.

### Material

- Espectrofotômetro UV-VIS.
- Cronômetro.

### Reagente

- Solução de KI 0,5 % – Transferir 0,50 g de KI p.a. para frasco de 100 mL e completar o volume com H<sub>2</sub>O.
- Solução de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – Pipetar 0,65 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 % (v/v) para frasco de 1.000 mL, adicionar 12 gotas de BRIJ-35 a 20 % (surfactante) e completar o volume com H<sub>2</sub>O.

- Solução de  $\text{NH}_4\text{F}$  0,25 % – Transferir 2,50 g de  $\text{NH}_4\text{F}$  p.a. para frasco de 1.000 mL, adicionar 12 gotas de BRIJ-35 a 20 % e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução de HCl 2 N – Transferir 165 mL de HCl 35 % para frasco de 1.000 mL e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução de HCl 0,125 N – Pipetar 62,5 mL da solução de 2 N para frasco de 1.000 mL e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução de Mo 1.000  $\text{mg L}^{-1}$  – Transferir 1,500 g de  $\text{MoO}_3$  p.a. para frasco de 1.000 mL, adicionar 100 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1:1 e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução de Mo 1,00  $\text{mg L}^{-1}$  – Pipetar 1,00 mL da solução de 1.000  $\text{mg L}^{-1}$  para frasco de 1.000 mL e completar o volume com HCl 0,125 N.
- Solução padrão de Mo – A partir da solução de 1,00  $\text{mg L}^{-1}$ , preparar soluções de 0; 0,01  $\text{mg L}^{-1}$ ; 0,03  $\text{mg L}^{-1}$ ; 0,05  $\text{mg L}^{-1}$ ; 0,07  $\text{mg L}^{-1}$ ; 0,10  $\text{mg L}^{-1}$ ; 0,12  $\text{mg L}^{-1}$  e 0,15  $\text{mg L}^{-1}$  em HCl 0,125 mol  $\text{L}^{-1}$ .

### Procedimento

- Adicionar 3 mL de HCl 2 M à cinza obtida de 1,00 g do tecido vegetal da digestão seca e evaporar todo o ácido, aquecendo a 110 °C. A secagem da solução deve ser uniforme. Se apresentar resíduo de ácido, isso altera a concentração do ácido na solução e a cinética da oxidação do  $\text{I}^-$ . Esfriar, adicionar 5,0 mL de HCl 0,125 M e filtrar.
- Pipetar 3,0 mL da alíquota (ou 3,0 mL da solução padrão de Mo) para tubo de 30 mL, adicionar 1,0 mL da solução de  $\text{NH}_4\text{F}$  0,25 % e 1,0 mL da solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Essa mistura é estável por mais de 24 horas.
- Adicionar 1,0 mL de solução de KI 0,5 %, agitar e efetuar a leitura no espectrofotômetro a 420 nm, exatamente 5 minutos (usar cronômetro) após a adição de KI.
- Construir a curva analítica e estimar a concentração do Mo.

### Cálculo

$$\text{Mo mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 5$$

### 4.13.2 Espectrofotométrica com ditiol

Princípio do método – O complexo colorido Mo-ditiol (4-metil 1, 2 dimercap-tobenzeno) é extraído com acetato de butila e determinado por espectrofotometria a 680 nm.

#### Material

- Espectrofotômetro UV-VIS.
- Funil de separação de 125 mL.

#### Reagente

- Acetato de butila p.a.
- Ácido tioglicólico p.a.
- Solução de HCl 1:1 – Misturar volumes iguais de ácido e água.
- Solução de ácido ascórbico 5 % – Dissolver 5 g de ácido ascórbico em 100 mL de H<sub>2</sub>O.
- Solução de NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup> – Transferir 10 g de NaOH para frasco de 1.000 mL e completar o volume com H<sub>2</sub>O.
- Solução de ditiol 0,20 % – Transferir 2,0 g de ditiol para frasco de 1.000 mL e adicionar 800 mL de NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup> a 35 °C. Esfriar e adicionar ácido tioglicólico até o aparecimento da turvação. Filtrar e completar o volume com NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup>.
- Solução padrão de Mo – A partir da solução de 1.000 mg L<sup>-1</sup>, preparar soluções de: 0; 0,05 mg L<sup>-1</sup>; 0,10 mg L<sup>-1</sup>; 0,20 mg L<sup>-1</sup>; 0,40 mg L<sup>-1</sup> e 0,60 mg L<sup>-1</sup> de Mo em H<sub>2</sub>O.

#### Procedimento

- Incinerar 5,0 g de amostra na mufla elétrica a 500 °C por 3 h. Adicionar lentamente 10 mL de HCl 1:1 na cinza e secar a 110 °C.
- Transferir todo o material para funil de separação de 125 mL e completar o volume para 50 mL com água. Para a curva analítica, pipetar 5,0 mL das soluções padrão de Mo para funil de separação e completar o volume para 50 mL com água.
- Adicionar, no funil de separação, 1,0 mL de ácido ascórbico 5 %, 2,0 mL de ditiol 0,2 % e agitar. Após 10 minutos, adicionar



5,0 mL de acetato de butila e agitar vigorosamente por 30 segundos.

- Após separação das fases, transferir a fase orgânica para cubeta e efetuar a leitura no espectrofotômetro a 680 nm.

Construir a curva analítica e estimar a concentração do Mo.

### **Cálculo**

$$\text{Mo mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 1$$

**Nota:** como os reagentes ditiol e acetato de butila são tóxicos, recomenda-se trabalhar na capela.

## **4.14 Determinação de alumínio**

### **4.14.1 Potenciométrica com ESIF**

Princípio do método – O Al é determinado indiretamente por potenciometria com uso de eletrodo seletivo de íon fluoreto (ESIF), adicionando uma quantidade conhecida de F<sup>-</sup> em excesso na amostra. O F<sup>-</sup> forma complexo estável com Al<sup>3+</sup>, (AlFn) e o F<sup>-</sup> livre é determinado por potenciometria (MIYAZAWA et al., 1992a).

#### **Material**

- Potenciômetro com sensibilidade até 0,1 mV.
- Eletrodos para fluoreto e de referência.

#### **Reagente**

- Solução tampão pH 4,5 – Transferir 59 mL de ácido acético glacial para frasco de 1.000 mL, adicionar 74,5 g de KCl p.a., 2,5 g de o-fenantrolina e 800 mL de H<sub>2</sub>O, ajustar o pH da solução para 4,5 com KOH 4 N e completar o volume com H<sub>2</sub>O.
- Ácido ascórbico cristal.
- Solução de NaF 0,1 mol L<sup>-1</sup> – Transferir 4,20 g de NaF p.a. para frasco de 1.000 mL e completar o volume com H<sub>2</sub>O. Armazenar a solução em frasco de polietileno.

- Solução de NaF  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  – Pipetar 10 mL da solução de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para frasco de 1.000 mL e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ . A solução deve ser armazenada em frasco de polietileno.
- Solução de Al  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  – Transferir 1,000 g de lâmina de Al para frasco de 1.000 mL, adicionar quantidade suficiente de HCl 32 % para dissolver a lâmina e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução padrão de Al – A partir da solução de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ , preparar soluções de: 0;  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $4,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  em meio ácido.

### Procedimento

- Pipetar 1,0 mL da solução digerida de  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  (ou digestão seca, em forno de microondas) ou 1,0 mL da solução padrão de Al para tubo de 30 mL, adicionar 1,0 mL da solução tampão pH 4,5 e 1,0 mL da solução de NaF  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e completar o volume até 10 mL com  $\text{H}_2\text{O}$ . Após 10 minutos, efetuar a leitura no potenciômetro, em mV, utilizando ESIF.
- Construir a curva analítica e estimar a concentração de Al.

### Cálculo

$$\text{Al mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 50$$

## 4.14.2 Espectrofotometria de absorção atômica

Princípio do método – O Al é determinado por EAA com chama óxido nitroso-acetileno. A energia absorvida pelo Al na forma atômica ocorre na região de 309,3 nm, e a faixa linear da concentração de Al na solução é de até  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

### Material

- EAA com chama óxido nitroso-acetileno.
- Lâmpada de cátodo oco de Al.

### Reagente

- Solução padrão de Al – A partir da solução de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ , preparar soluções de 0;  $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ ;  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  e  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  de Al em meio ácido.

## Procedimento

Ajustar o EAA conforme manual do equipamento e efetuar a leitura das amostras.

## Cálculo

$$\text{Al mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 50$$

### 4.14.3 Espectrofotométrica com eriocromo cianina R

Princípio do método – O  $\text{Al}^{3+}$  e o reagente orgânico eriocromo cianina R (ECR) formam um complexo colorido que absorve a luz na região de 535 nm. O complexo é estável entre 10 e 30 minutos.

## Material

- Espectrofotômetro UV-VIS.

## Reagente

- Solução de NaOH 0,25 mol  $\text{L}^{-1}$  – Transferir 10 g de NaOH p.a. para frasco de 1.000 mL e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução de ácido ascórbico 2,5 % – Transferir 25 g de ácido ascórbico p.a. para frasco de 1.000 mL e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução de eriocromo cianina R (ECR) 0,15 % – Transferir 1,5 g de ECR para frasco de 1.000 mL, adicionar 800 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , ajustar o pH da solução para 3,0 com HOAc 1 mol  $\text{L}^{-1}$  e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução tampão  $\text{NH}_4\text{OAc}$  4,0 mol  $\text{L}^{-1}$  pH 8,0 – Transferir 308 g de  $\text{NH}_4\text{OAc}$  p.a. para frasco de 1.000 mL, adicionar 800 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ , ajustar o pH da solução para 8,0 com  $\text{NH}_4\text{OH}$  1:1 e completar o volume com  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução padrão de Al – A partir da solução de 1.000 mg  $\text{L}^{-1}$ , preparar soluções de 0; 0,5 mg  $\text{L}^{-1}$ ; 1,0 mg  $\text{L}^{-1}$ ; 2,0 mg  $\text{L}^{-1}$ ; 3,0 mg  $\text{L}^{-1}$ ; 4,0 mg  $\text{L}^{-1}$  e 5,0 mg  $\text{L}^{-1}$  de Al em meio ácido.

## Procedimento

- Pipetar 1,0 mL da solução digerida de  $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$  (ou seca; forno de microondas) ou 1,0 mL da solução padrão de Al para

tubo de 30 mL e adicionar 1,0 mL de NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup>, 1,0 mL de ácido ascórbico 2,5 %, 1,0 mL de ECR 0,15 % e 6,0 mL de NH<sub>4</sub>OH 4 M pH 8,0. Agitar e, após 15 minutos, efetuar a leitura no espectrofotômetro a 535 nm.

- Construir a curva analítica e estimar a concentração de Al.

### Cálculo

$$\text{Al mg kg}^{-1} = \text{mg L}^{-1} \times 50$$

## 4.15 Determinação simultânea de multielementos por espectrometria de emissão atômica com indução de plasma (EEA–ICP)

Princípio do método – Os elementos químicos dissolvidos na solução, quando aspirados na tocha de argônio entre 9.000 K e 10.000 K, perdem elétrons, formando plasmas. Durante a perda da energia, do estado de plasma para o estado fundamental, cada elemento químico emite luzes de comprimentos de ondas definidos. A quantidade de luz emitida é proporcional à concentração desse elemento na solução. Na determinação simultânea de multielementos por EEA–ICP, os detectores são fixados em uma raia de comprimentos de ondas selecionados de cada elemento. O sinal emitido é captado por detector, registrado e transformado para concentração com o auxílio de programas de computador. O espectrômetro de emissão atômica pode determinar simultaneamente mais de 40 elementos.

### Material

- EEA–ICP simultâneo.

### Reagente

- Soluções padrão de multielementos nas seguintes concentrações em meio ácido:
  - a) Ca, Mg, K, P, S = 0,0 mg L<sup>-1</sup>; Al, Fe, Mn, Na = 0,0 mg L<sup>-1</sup>; B, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn = 0,0 mg L<sup>-1</sup>
  - b) Ca, Mg, K, P, S = 100,0 mg L<sup>-1</sup>; Al, Fe, Mn, Na = 1,0 mg L<sup>-1</sup>; B, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn = 0,10 mg L<sup>-1</sup>

c) Ca, Mg, K, P, S = 200,0 mg L<sup>-1</sup>; Al, Fe, Mn, Na = 2,0 mg L<sup>-1</sup>; B, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn = 0,20 mg L<sup>-1</sup>.

### Procedimento

Ajustar o EEA-ICP conforme o manual do equipamento e efetuar a leitura das amostras.

Os elementos químicos (Ca, Mg, K, P, S, Cu, Zn, Fe, Mn, Al, B, Cd, Co, Cr, Na, Ni e Pb) são passíveis de determinação por EEA-ICP em extratos digeridos de plantas pela via seca – digestão seca a 500 °C (a) –, pela via úmida com solução de HClO<sub>4</sub> – digestão úmida HNO<sub>3</sub> + HClO<sub>4</sub> (b) – e por forno de microondas (c). Já por meio da extração com solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> (d), não é possível determinar com precisão os teores de S, Fe, Al e Cr no extrato. No caso do uso da digestão sulfúrica – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (e) –, no preparo do extrato, não é possível determinar os teores de Ca, K, S, Cu, B e Na, além do risco da contaminação de seus extratos pelos reagentes como fontes de metais pesados. Os demais elementos podem ser determinados nos extratos. As concentrações normais de Cd, Co, Ni e Pb nas plantas desenvolvidas em solos não poluídos estão menores que o limite de determinação desse método.

## 5. Interpretação de resultados

Os níveis adequados de macro e micronutrientes para interpretação do estado nutricional das principais plantas cultivadas no Brasil devem ser vistos com mais rigor em uma análise detalhada em publicação à parte. No capítulo 2 da parte 1, há um exemplo prático da estreita relação entre a parte amostrada da planta, a época de coleta e os níveis considerados adequados nas plantas, mas trata-se de orientação específica para o Estado de São Paulo (TRANI et al., 1983). Os níveis adequados foram obtidos, na maioria, experimentalmente ou foram importados da literatura internacional e validados para as condições paulistas com o auxílio da relação entre a produção e a concentração do elemento em um órgão vegetal identificado. A maior limitação dessa relação é a que foi obtida em condições experimentais, na qual as variáveis foram o potencial genético da planta e a capacidade de o solo suprir o nutriente. Entretanto, em condições comerciais, as respostas das plantas estão sujeitas a maior número de variáveis ambientais. Portanto, os valores dos níveis adequados devem ser considerados com cautela, não sendo oportuno apresentar uma abordagem superficial sobre o assunto.

Informações complementares sobre este capítulo podem ser obtidas no seguinte endereço:

**Instituto Agrônomo do Paraná – IAPAR**

Laboratório de Solos e Tecido Vegetal

At. Dr. Mário Myazawa

myazawa@iapar.br

Rod. Celso Garcia Cid, km 375, Caixa Postal 481

CEP 86001-970 Londrina, PR

Fone: (43) 3376-2373

## 6. Referências

- JACINTHO, A. O.; RUFINI, I. A.; ANTONIO, R. F. Determinação espectrofotométrica de Al solúvel em águas naturais empregando sistemas de injeção em fluxo. **Química Nova**, São Paulo, v. 12, p. 5-9, 1989.
- KRUG, F. J. **Pré tratamento de amostras**. Piracicaba: Cena-USP, 1996. 106 p. Trabalho apresentado no Workshop on methods of sample decomposition.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas**. Piracicaba: Potafos, 1989. 201 p.
- MIYAZAWA, M.; CHIERICE, G. D.; PAVAN, M. A. Determinação indireta de Al no solo com eletrodo seletivo de fluoreto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 16, p. 133-138, 1992a.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F. M. **Análise química do tecido vegetal**. Londrina: Iapar, 1992b. 17 p. (Circular, 74).
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; BLOCH, M. F. M. Avaliação de métodos com e sem digestão para extração de elementos em tecidos de plantas. **Ciência e Cultura**, São Paulo, v. 36, p. 1953-1958, 1984.
- OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1974. 1040 p.
- SARRUGE, J. R.; HAAG, H. P. **Análises químicas em plantas**. Piracicaba: Esalq, 1974. 56 p.
- STANDARD condition for Ba, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, and Zn. **Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry**. Norwalk: Perkin-Elmer, 1982.
- TRANI, P. E.; HIROCE, R.; BATAGLIA, O. C. **Análise foliar**: amostragem e interpretação. Campinas: Cargil, 1983. 18 p.



Capítulo **3**

**Análises de fertilizantes  
minerais, organominerais  
e corretivos**

Waldir Vieira  
Fábio Cesar da Silva





## 1. Introdução

O controle da qualidade de fertilizantes e corretivos utilizados na agricultura é hoje uma medida de suma importância para a classe produtora rural. Esse controle, cada vez mais necessário, atualmente é executado quase totalmente pelo Serviço Público e possui características singulares no que se refere às atividades de fiscalização. Surge, assim, uma exigência cada vez maior de os laboratórios se adequarem para atender às reais necessidades de nossa época.

A metodologia oficial para análise de fertilizantes e corretivos atende com boa segurança à exatidão dos resultados das análises, mas deixa muito a desejar quanto aos aspectos de economicidade e rapidez de resultados. Para atender a essa grande e crescente demanda, os laboratórios têm, muitas vezes, que lançar mão de artifícios que acelerem os resultados e, entre eles, estão os métodos simplificados, que muito podem auxiliar nos processos de análise. Esses métodos são muito mais rápidos e econômicos, mas exigem bastante atenção porque, por serem muito sensíveis, qualquer descuido pode resultar em erros (ALCARDE, 1979, 1982, 1992, 1993). Para trabalhar com segurança, é preciso fazer a análise primeiramente por métodos simplificados e só então usar o método oficial nas análises que porventura fiquem fora das garantias e tolerâncias estabelecidas na legislação em vigor.

Conseqüentemente, a metodologia para análise de fertilizantes e corretivos compõe-se de dois grupos:

Metodologia oficial – Confere maior segurança, mas é demorada e exige mais reagente. É semelhante às adotadas por outros países – principalmente à norte-americana –, com adaptações para o Brasil.

Metodologia simplificada – Ganha espaço a cada dia por sua rapidez e economia de tempo e de reagentes (ALCARDE, 1982). Atualmente, é mais utilizada nas determinações de nitrogênio, fósforo, potássio, boro e enxofre, já que os métodos oficiais para os demais elementos são mais rápidos.

No presente capítulo, optou-se pela apresentação dos métodos oficiais para preparo e análises de fertilizantes minerais, organominerais e corretivos de solo que atendam às legislações vigentes do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2004a, b).

## 2. Preparação da amostra para a análise

### 2.1 Redução da quantidade da amostra

#### Por quarteação manual

Colocar a amostra sobre um papel limpo e homogeneizar com espátula para formar um monte de base circular. Com o auxílio de uma régua, dividir o monte em 4 partes iguais (em cruz) e tomar 2 partes opostas. Repetir a operação até obter mais ou menos 125 g da amostra.

#### Por quarteador tipo Jones (8 vãos de 15 mm de largura)

Homogeneizar o máximo possível a amostra ainda na embalagem de coleta. Transferi-la para um recipiente do quarteador, sem encher até a borda (se o volume for excessivo, proceder à redução manual antes de levar para o quarteador). Jogar a amostra sobre o quarteador, virando o recipiente segundo seu eixo maior, que deverá se manter paralelo ao eixo maior do quarteador. Desprezar o material coletado em um dos recipientes do quarteador e repetir o processo até que a quantidade da amostra esteja próxima a 250 g.

## 3. Preparo da amostra para corretivos de solo

Após homogeneizar toda a amostra e, se necessário, reduzir por quarteação até obter uma quantidade de aproximadamente 250 g, tomar toda a amostra e transferir para vidro de relógio grande. Levar para a estufa e secar a 110 °C até peso constante.

Pesar toda a amostra com precisão de 0,1 g (P), secar em estufa à temperatura de 105 °C a 110 °C, até massa constante (P<sub>1</sub>). Calcular o teor de umidade pela expressão

$$U = (P - P_1) \times 100/P$$

Dividir a amostra seca em duas frações iguais: uma, destinada à análise granulométrica, não deve sofrer nenhum preparo; a outra se destina à análise química e deve ser reduzida por quarteação a aproximadamente 20 g, que devem ser totalmente moídos e passados em peneira com abertura de malha de 0,3 mm (ABNT n° 50). Homogeneizar e armazenar em recipiente hermeticamente fechado.

## 4. Fertilizantes

### 4.1 Fertilizantes minerais sólidos

Após homogeneizar toda a amostra e, se necessário, reduzir por quarteação até obter uma quantidade de aproximadamente 250 g, dividir essa quantidade, por quarteação, em duas frações iguais. Uma delas será utilizada na análise granulométrica. A outra fração, destinada à análise química, deve ser moída e passada totalmente em peneiras com aberturas de malha de 0,84 mm (ABNT n° 20) para fertilizantes simples ou mistura úmida e de 0,42 mm (ABNT n° 40) para fertilizantes secos com tendência a segregar. Para fosfatos reativos, fritas e materiais que as contenham, moer e passar em peneira com abertura de malha 0,15 mm (ABNT n° 100). Homogeneizar e, se necessário, armazenar em recipiente hermeticamente fechado.

Para as análises químicas de farinha de ossos, fosfatos naturais moídos, termofosfato e escórias de desfosforação, as amostras não devem sofrer nenhum preparo. Homogeneizar esmeradamente com espátula e transferir para frasco com tampa, devidamente numerado.

### 4.2 Fertilizantes organominerais

- Homogeneizar toda a amostra sólida e reduzi-la por quarteação (manual ou com quarteador) a mais ou menos 200 g.
- Retirar cerca de 25 g para a determinação do pH.
- Colocar o restante em uma cápsula de porcelana ou bandeja tarada, pesar e anotar a massa ( $G_1$ ). Colocar em estufa, regulada para temperatura de 65 °C, por 16 horas ou até peso constante, verificado de hora em hora após o transcurso das 16 horas.
- Retirar da estufa, esfriar em dessecador, pesar e anotar a massa ( $G_2$ ).
- Homogeneizar e, por quarteação, dividir em duas partes iguais. Reservar uma delas para a análise granulométrica, quando couber, e moer a outra, passando em peneira com abertura de malha de 0,5 mm (ABNT n°35).

**Nota:** amostras líquidas não sofrem nenhuma preparação, apenas agitação manual de maneira a promover sua completa homogeneização.

## 4.3 Fertilizantes Fluidos

Essas amostras devem ser agitadas, até completa homogeneização, apenas no momento da tomada da alíquota para pesagem.

Amostras em embalagens com vazamento devem ser rejeitadas.

# 5. Análises químicas de fertilizantes e corretivos

## 5.1 Análises de fertilizantes minerais

### 5.1.1 Análise granulométrica

1 – Para especificação granulométrica de fertilizantes farelado grosso, farelado, microgranulado, pó, granulado, mistura de grânulos, mistura granulada, termosfosfatos e escórias de desfosforação, fosfato natural, fosfato natural reativo, termofosfato magnésiano, termofosfato magnésiano grosso e multifosfato.

#### Equipamento

- Peneiras com aro de 20 cm de diâmetro, 5 cm de altura e aberturas de malha de: 4,8 mm (ABNT n° 4); 4,0 mm (ABNT n° 5); 3,36 mm (ABNT n° 6); 2,8 mm (ABNT n° 7); 2 mm (ABNT n° 10); 1,0 mm (ABNT n° 18); 0,84 mm (ABNT n° 20); 0,5 mm (ABNT n° 35); 0,3 mm (ABNT n° 50); 0,15 mm (ABNT n° 100) e 0,075 mm, (ABNT n° 200), limpas, secas e taradas com aproximação de 0,1 g, com fundo tarado e tampa.
- Agitador mecânico de peneiras.

#### Procedimento

- Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,1 g, e transferi-la sobre as peneiras, encaixadas uma sobre a outra, em ordem crescente de abertura de malha – a de malha maior acima –, observando as aberturas conforme o caso (Tabela 1).

**Tabela 1.** Especificação das peneiras conforme a natureza física do fertilizante.

Natureza física do fertilizante	Peneiras (mm)	ABNT (nº)
Farelado grosso	4,8 e 1,0	4 e 18
Farelado	3,36 e 0,5	6 e 35
Granulado, mistura de grânulos, mistura granulada	4,0 e 1,0	5 e 18
Pó	2,0; 0,84 e 0,3	10, 20 e 50
Termosfosfatos e escórias de desfosforação	0,15	100
Microgranulado	2,8 e 1,0	7 e 18
Termofosfato magnésiano grosso	0,84	20
Fosfato natural	0,075	200
Fosfato natural reativo	4,8 e 2,8	4 e 7
Multifosfato magnésiano	2,8 e 0,5	7 e 35

- Tampar, fixar as peneiras no agitador e agitar durante 10 minutos, na intensidade de vibração máxima. Pesar cada peneira e o fundo e calcular a fração neles retida. Em seguida, calcular o percentual do material passante em cada peneira, pelas expressões:

$$\% \text{ da amostra passante na } 1^{\text{a}} \text{ ou } \text{única peneira} = 100 - \frac{R_1 \times 100}{G}$$

$$\% \text{ da amostra passante na } 2^{\text{a}} \text{ peneira} = 100 - \frac{(R_1 + R_2) \times 100}{G}$$

$$\% \text{ da amostra passante na } 3^{\text{a}} \text{ peneira} = 100 - \frac{(R_1 + R_2 + R_3) \times 100}{G}$$

em que:

G = massa (g) da amostra analisada;

R<sub>1</sub> = massa (g) da fração retida na 1ª ou única peneira especificada;

R<sub>2</sub> = massa (g) da fração retida na 2ª peneira especificada;

R<sub>3</sub> = massa (g) da fração retida na 3ª peneira especificada.

## 2 – Para fosfatos naturais moídos

### Equipamento

- Peneira com aro de 20 cm de diâmetro, 5 cm de altura e abertura de malha de 0,075 mm (ABNT nº 200) limpa, seca e tarada com aproximação de 0,1 g.

### Procedimento

- Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,1 g. Transferir totalmente a amostra para a peneira com abertura de malha de 0,075 mm. Lavar com água de torneira com um fluxo moderado até que a água que passa através da peneira esteja límpida. Tomar cuidado para evitar perda da amostra por respingos.
- Secar sob temperatura de 105 °C a 110 °C, até massa constante (aproximadamente 30 minutos), pesar e calcular a fração retida na peneira. Calcular o percentual de material passante na peneira, pela expressão

$$\% \text{ da amostra passante pela peneira} = 100 - R \times 100/G$$

em que:

R = massa (g) da fração retida na peneira;

G = massa (g) da fração da amostra analisada.

## 3 – Para fosfatos naturais moídos contendo argila coloidal e para fosfatos naturais moídos e granulados

### Reagentes

- Solução do agente dispersante – Dissolver 36 g de hexametáfosfato de sódio p.a. e 8 g de carbonato de sódio p.a. em água e completar o volume a 1 litro.

### Equipamento

- Peneira com aro de 20 cm de diâmetro, 5 cm de altura e abertura de malha de 0,075 mm (ABNT nº 200), limpa, seca e tarada com aproximação de 0,1 g.
- Agitador mecânico de peneiras.
- Agitador de haste ou magnético.

## Procedimento

- Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,1 g. Transferir para um copo com 50 mL de solução do agente dispersante e 450 mL de água destilada. Agitar, durante cinco minutos, evitando que o material fique retido na haste do agitador e nas paredes do copo. Transferir a solução para a peneira especificada. Lavar com um fluxo moderado de água de torneira até a água tornar-se límpida. Tomar cuidado para evitar perda da amostra por respingos. Secar a fração retida na peneira, sob temperatura de 105 °C a 110 °C, até massa constante (aproximadamente 30 minutos) e pesar. Calcular a fração retida na peneira. Calcular o percentual de material passante na peneira, pela expressão

$$\% \text{ da amostra passante pela peneira} = 100 - R \times 100/G$$

em que:

R = peso (g) da fração retida na peneira.

G = peso inicial (g) da amostra analisada.

## 5.1.2 Análise química

### 5.1.2.1 Nitrogênio total

#### a) Micrométodo da liga de Raney

##### Princípio

- O método fundamenta-se na amoniação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida numa quantidade em excesso de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com ácido padronizado. A amoniação, em meio ácido, do nitrogênio nítrico é feita por redução deste pela liga de Raney, enquanto a amoniação das formas orgânicas é realizada por oxidação com ácido sulfúrico.

##### Equipamento

- Conjunto microdigestor–destilador para nitrogênio.



## Reagentes

- Indicador verde de bromocresol  $1 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar  $0,1 \text{ g}$  de indicador, triturar em almofariz com  $2,8 \text{ mL}$  de  $\text{NaOH } 0,05 \text{ M}$ , transferir para um balão volumétrico de  $100 \text{ mL}$  e completar o volume com água destilada.
- Indicador vermelho de metila  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  – Dissolver  $0,1 \text{ g}$  de vermelho de metila em álcool etílico e transferir para um balão volumétrico de  $100 \text{ mL}$ . Completar o volume com álcool etílico.
- Indicador alaranjado de metila  $1 \text{ g L}^{-1}$  – Dissolver  $0,1 \text{ g}$  do indicador em água destilada, completar a  $100 \text{ mL}$ , com água.
- Mistura de indicadores – Misturar 1 volume de vermelho de metila  $1 \text{ g L}^{-1}$  e 10 volumes de verde de bromocresol  $1 \text{ g L}^{-1}$ .
- Ácido bórico,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $20 \text{ g L}^{-1}$  com mistura de indicadores – Pesar  $20 \text{ g}$  de ácido bórico p.a. e dissolver em água destilada morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de  $1 \text{ L}$ . Acrescentar  $20 \text{ mL}$  da mistura de indicadores e completar o volume.
- Hidróxido de sódio,  $\text{NaOH}$ ,  $450 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar  $450 \text{ g}$  de  $\text{NaOH}$  p.a., dissolver em água destilada e transferir para um balão volumétrico de  $1 \text{ litro}$ . Esfriar e completar o volume.
- Ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  p.a.
- Liga ou pó catalítico de Raney ( $50 \% \text{ Al} - 50 \% \text{ Ni}$ ).
- Solução de ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,025 \text{ M}$  – Diluir  $14 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  p.a. em  $1.000 \text{ mL}$  com água destilada. Transferir  $100 \text{ mL}$  dessa solução para um balão de  $1.000 \text{ mL}$  e completar o volume com água destilada.

## Padronização

- Pesar exatamente  $1,0000 \text{ g}$  de carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , padrão primário, secado por 2 horas sob temperatura de  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $290 \text{ }^\circ\text{C}$  em estufa, resfriado e mantido em dessecador.
- Transferir para um balão volumétrico de  $100 \text{ mL}$ , completar com água destilada e agitar.
- Transferir  $5 \text{ mL}$  da solução de carbonato de sódio para erlenmeyer de  $125 \text{ mL}$ .
- Adicionar  $50 \text{ mL}$  de água destilada e 5 gotas do indicador alaranjado de metila  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

- Titular com a solução de  $H_2SO_4$  a padronizar até a variação de cor do indicador em relação a uma referência (usar como referência uma solução de 80 mL de água fervida por 2 minutos, acrescida de 3 gotas de alaranjado de metila). Anotar o volume gasto.
- Interromper a titulação e ferver por 2 ou 3 minutos, esfriar e prosseguir a titulação até nova variação de cor do indicador em relação à referência; anotar o volume e somar com o volume anterior.
- Repetir o procedimento de titulação por três vezes e calcular o volume médio gasto (V).
- Calcular a molaridade da solução pela expressão

$$M = \frac{0,4712}{V}$$

em que V = média dos volumes (mL) da solução de  $H_2SO_4$  gastos nas titulações.

**Nota:** a solução 0,025 M de  $H_2SO_4$  pode ser preparada a partir de uma solução padronizada de  $H_2SO_4$  adquirida pronta no comércio.

## Procedimento

- 1) Extração/digestão
  - Pesar 1 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, transferir para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada.
  - Agitar manualmente por 5 minutos e deixar em repouso por mais 30 minutos.
  - Digestão em microdigestor: retirar uma alíquota do extrato que contém de 5 mg a 15 mg de N (Tabela 2) e colocar no tubo de vidro do microdigestor.

**Tabela 2.** Alíquota de nitrogênio conforme a garantia do elemento.

Alíquota	Garantia (em % de N)
25 mL da amostra	Até 5
20 mL da amostra	6 a 10
10 mL da amostra	11 a 25
5 mL da amostra	Acima de 26

- Acrescentar 0,7 g de liga de Raney, elevar o volume a 25 mL com água destilada e adicionar 5 mL de  $H_2SO_4$  p.a., nessa ordem.
- Aquecer no microdigestor até a temperatura de 300 °C, esperar secar ou ficar com a coloração verde-clara cremosa. Esfriar.

## 2) Digestão em copo

- Retirar uma alíquota do extrato que contém de 5 mg a 15 mg de N (Tabela 2) e transferir para um copo de 100 mL.
- Acrescentar 0,7 g de liga de Raney, elevar o volume a 25 mL com água destilada e adicionar 5 mL de  $H_2SO_4$  p.a., nessa ordem.
- Aquecer em chapa aquecedora promovendo a secura da amostra. Esfriar.
- Adicionar 20 mL de água destilada e ferver novamente até dissolver todo o conteúdo digerido.
- Esfriar e transferir para o tubo de destilação do microdestilador.

## 3) Determinação

- Adaptar ao microdestilador, já aquecido, o tubo com a amostra digerida e um erlenmeyer de 125 mL para receber o destilado, contendo 10 mL de  $H_3BO_3$  20 g  $L^{-1}$  com mistura de indicadores e 40 mL de água destilada.
- Adicionar 20 mL de NaOH 450 g  $L^{-1}$  ao tubo.
- Colocar o microdestilador em funcionamento e aguardar que ele execute a destilação da amostra até a obtenção de um volume total de 100 mL.
- Retirar, da amostra do microdestilador, e titular o destilado no erlenmeyer com  $H_2SO_4$  0,025 M padronizado ( $V_a$ ).
- Preparar uma prova em branco ( $V_b$ ).
- Calcular a porcentagem de nitrogênio total presente na amostra pela expressão

$$\% N = \frac{700,35M(V_a - V_b)}{A \times G}$$

em que:

$V_a$  = volume (mL) da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação da amostra.

$V_b$  = volume (mL) da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação da prova em branco.

M = molaridade da solução de ácido sulfúrico.

A = alíquota analisada (mL).

G = peso inicial da amostra (g).

### Cuidados especiais

- O pó catalítico ou liga de Raney reage com água ou umidade, formando alumina. Evitar, portanto, o contato prolongado com água ou umidade do ar durante a estocagem ou uso.
- Adicionar o ácido sulfúrico cuidadosamente, para evitar reação violenta.
- Vistoriar periodicamente o aparelho do destilador para evitar a perda de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.
- Manusear ácidos e bases fortes utilizando os EPI's adequados.

### b) Macrométodo da liga de Raney

#### Princípio

- O método fundamenta-se na amoniação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio, seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida numa quantidade em excesso de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com ácido sulfúrico padronizado. A amoniação – em meio ácido – do nitrogênio nítrico é feita por redução deste pela liga de Raney, enquanto a amoniação das formas orgânicas é realizada por oxidação com ácido sulfúrico. O método é aplicável a todos os tipos fertilizantes, inclusive os orgânicos.

#### Equipamento

- Conjunto macrodigestor–destilador tipo Kjeldhal equipado com regulador de potência.

#### Reagentes

- Pó catalítico de Raney p.a. (50 % de Ni e 50 % de Al).
- Ácido sulfúrico, p.a.,  $H_2SO_4$  (93 %–98 %).

- Sulfato de cobre, p.a.,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
- Sulfato de potássio, p.a.,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .
- Pérolas de vidro ou zinco granulado 8 mesh, p.a.
- Solução de ácido sulfúrico–sulfato de potássio – Acrescentar, vagarosamente e com cuidado, 200 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 625 mL de água destilada e misturar. Sem esfriar, juntar 107 g de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  e continuar a agitação até dissolver todo o sal. Diluir a quase 1 L e agitar. Esfriar, diluir para 1 L com água destilada e homogeneizar.
- Solução de sulfeto ou tiosulfato – Dissolver em água 40 g de  $\text{K}_2\text{S}$  e completar a 1 L. Soluções de 40 g de  $\text{Na}_2\text{S}$  ou 80 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  por litro podem ser usadas.
- Solução de hidróxido de sódio 450 g  $\text{L}^{-1}$ , indicador verde de bromocresol 1 g  $\text{L}^{-1}$ , indicador vermelho de metila 1 g  $\text{L}^{-1}$ , indicador alaranjado de metila 1 g  $\text{L}^{-1}$  e mistura de indicadores (1+10) – conforme descritos no micrométodo da liga de Raney.
- Ácido bórico,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 40 g  $\text{L}^{-1}$  com indicadores – Pesar 40 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  p.a., dissolver em água destilada morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1.000 mL. Acrescentar 20 mL da mistura de indicadores e completar o volume com água.
- Solução padronizada de ácido sulfúrico 0,25 M (ou 0,05 M quando a quantidade de nitrogênio for pequena – usar o procedimento anterior para padronizar o 0,025 M).

### **Padronização da solução $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,25 M**

- Pesar exatamente 3,0000 g de carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , padrão primário, secado por 2 h sob temperatura de 280 °C a 290 °C em estufa e esfriado em dessecador. Transferir para um balão volumétrico de 100 mL e completar com água destilada. Homogeneizar e guardar em refrigerador.
- Tomar 25 mL da solução de carbonato de sódio e transferir para erlenmeyer de 125 mL, adicionar 50 mL de água destilada e 5 gotas do indicador alaranjado de metila a 1 g  $\text{L}^{-1}$  em água.
- Titular com a respectiva solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a padronizar até a variação de cor do indicador em relação a uma referência (usar como referência uma solução de 80 mL de água fervida por 2 minutos acrescidos de 3 gotas de alaranjado de metila).

- Interromper a titulação e ferver por 2 ou até 3 minutos, esfriar e prosseguir a titulação até a variação de cor do indicador.
- Repetir a titulação três vezes e anotar o volume médio gasto (V).
- Calcular a molaridade da solução pela expressão

$$M = \frac{7,0756}{V}$$

em que V = média dos volumes (mL) da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gastos na titulação.

**Nota:** soluções padrão e padronizadas podem ser preparadas a partir de soluções padrão concentradas adquiridas prontas no mercado.

## Procedimento

### 1) Extração

- Transferir uma quantidade de amostra (0,2 g a 2,0 g) para frasco Kjeldahl de 800 mL.

**Nota:** o peso inicial da amostra não deve conter mais de 42 mg de nitrogênio nítrico.

- Juntar 1,7 g de pó catalítico de Raney e 150 mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se houver mais de 0,6 g de matéria orgânica, juntar 2,5 mL de solução ácida para cada 0,1 g da matéria orgânica que exceder a 0,6 g.
- Misturar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl, e colocá-lo sobre o aquecedor frio ou que esteja desligado por 10 minutos, no mínimo. Ligar o aquecedor previamente regulado para o teste de 5 minutos. Quando iniciar a fervura, reduzir o aquecimento, regulando o digestor para teste de digestão de 10 minutos.

**Nota:** testes de 5 minutos e de 10 minutos equivalem a uma intensidade de aquecimento necessário para levar à ebulição 250 mL de água em balão de Kjeldahl de 800 mL, respectivamente em 5 minutos e em 10 minutos.

- Depois de 10 minutos, suspender o frasco na posição vertical e juntar 1,0 g de sulfato de cobre p.a. e 15 g de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p.a.

- Recolocar o frasco Kjeldahl na posição inclinada e aumentar o aquecimento, regulando para o teste de digestão de 5 minutos (caso haja formação de espuma, suspender o Kjeldahl ou diminuir a intensidade de aquecimento). Aquecer, com aquecedor regulado para teste de digestão de 5 minutos, até os densos fumos brancos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tornarem límpido o bulbo do frasco. A digestão está completa para amostras contendo somente N amoniacal, nítrico e amídico. Para outras formas de nitrogênio, agitar – por rotação – o frasco e continuar a digestão por 30 minutos.
- Esfriar, juntar 250 mL de água destilada e 25 mL de solução de tiossulfato de sódio ou de sulfeto de potássio e homogeneizar.

## 2) Determinação

- Juntar 10 pérolas de vidro ou 3–4 grânulos de zinco 8 mesh, inclinar o frasco Kjeldahl e adicionar 105 mL de solução de NaOH a  $450 \text{ g L}^{-1}$ , sem agitar o frasco.
- Conectar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação com a ponta do condensador já mergulhada no erlenmeyer de 500 mL que contém 50 mL de ácido bórico  $40 \text{ g L}^{-1}$  com a mistura de indicadores.
- Agitar o conteúdo e aquecer para destilar até que se obtenha no mínimo 150 mL de destilado.
- Retirar o frasco de erlenmeyer e lavar a ponta do condensador.
- Titular com solução de ácido sulfúrico padronizado 0,25 M ou 0,05 M e anotar o volume ( $V_1$ ).
- Fazer uma prova em branco ( $V_2$ ).
- Calcular o teor de nitrogênio na amostra pela expressão

$$\% \text{ N} = \frac{2,8014M(V_1 - V_2)}{G}$$

em que:

$V_1$  = volume (mL) do ácido gasto na titulação da amostra.

M = molaridade do ácido.

$V_2$  = volume (mL) do ácido gasto na titulação da prova em branco.

G = peso inicial (g) da amostra.

### Cuidados especiais

- O pó catalítico de Raney reage com água ou umidade, formando alumina. Evitar contato prolongado com água ou umidade do ar durante a estocagem ou uso.
- Adicionar ácido sulfúrico cuidadosamente, para evitar reação violenta.
- Vistoriar periodicamente o aparelho destilador para evitar perdas de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.
- Manusear todos os ácidos fortes com auxílio de EPI's.

### c) Método do cromo metálico

#### Princípio

- Este método fundamenta-se na amoniação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio, seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida numa quantidade excedente de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com ácido sulfúrico padronizado. A amoniação – em meio ácido – do nitrogênio nítrico é feita por redução deste pelo cromo metálico, enquanto a amoniação das formas orgânicas de nitrogênio é realizada por oxidação catalítica com ácido sulfúrico. É aplicável a todos os tipos de fertilizantes, inclusive os orgânicos.

#### Equipamento

- Macrodigestor e destilador tipo Kjeldahl com regulador de potência.

#### Reagentes

- Cromo metálico em pó (100 mesh).
- Solução de ácido sulfúrico 11 M – Adicionar 625 mL de  $H_2SO_4$  p.a., a 325 mL de água destilada (vagarosamente).
- Ácido clorídrico p.a.
- Sulfato de potássio p.a.
- Sulfato de cobre p.a.
- Solução de sulfeto ou tiosulfato – Dissolver 40 g de  $K_2S$  ou 80 g de tiosulfato de sódio,  $(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ , em água destilada e completar a 1 litro.



- Solução de hidróxido de sódio 450 g L<sup>-1</sup>.
- Solução de ácido sulfúrico 0,25 M – Conforme descrito para o macrométodo da liga de Raney.
- Indicador vermelho de metila a 1 g L<sup>-1</sup>.
- Indicador verde de bromocresol a 1 g L<sup>-1</sup>.
- Ácido bórico a 20 g L<sup>-1</sup> com mistura de indicadores.

## Procedimento

### 1) Extração

- Pesquisar uma quantidade de amostra que contenha no máximo 60 mg de nitrogênio e transferir para balão Kjeldahl de 800 mL.
- Juntar 1,2 g de cromo em pó e 35 mL de água destilada. Deixar em repouso por 10 minutos, agitando ocasionalmente. Juntar 7 mL de HCl p.a. e deixar em repouso por no mínimo 30 segundos e no máximo, por 10 minutos.
- Colocar o Kjeldahl no digestor pré-aquecido, regular para o teste de 7–7,5 minutos e aquecer durante 3 ou até 5 minutos. Retirar do aquecedor e deixar esfriar. Aquecer em chapa elétrica por 4 minutos (teste 7 minutos). Esfriar.

**Nota:** o teste de aquecimento de 7–7,5 minutos equivale a uma intensidade de aquecimento necessária para levar à ebulição 250 mL de água destilada à temperatura ambiente e em balão Kjeldahl de 800 mL num intervalo de 7 minutos a 7,5 minutos.

- Juntar 22 g de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 g de CuSO<sub>4</sub>, 40 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 11 M e 10 pérolas de vidro.
- Levantar ao aquecimento com aquecedor regulado para o teste de 5 minutos (caso haja a formação de espuma, reduzir temporariamente o aquecimento) até a liberação dos fumos brancos. Retirar e deixar esfriar.

### 2) Determinação

- Juntar ao Kjeldahl 25 mL da solução de tiosulfato ou sulfeto e 300 mL de água destilada e agitar manualmente até dissolver.
- Adaptar o frasco ao destilador, que já possui na outra extremidade um erlenmeyer de 500 mL contendo 50 mL de ácido bórico 40 g L<sup>-1</sup> com mistura de indicadores.
- Juntar 105 mL de hidróxido de sódio 450 g L<sup>-1</sup> ao frasco Kjeldahl e conectar imediatamente ao destilador.

- Aquecer e destilar pelo menos 150 mL. Interromper a destilação e retirar o erlenmeyer.
- Titular com a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> padronizada e anotar o volume em mL (V<sub>1</sub>) gasto.
- Fazer uma prova em branco (V<sub>2</sub>).
- Calcular o teor de nitrogênio na amostra pela expressão

$$\% \text{ N} = \frac{2,8014M(V_1 - V_2)}{G}$$

em que:

V<sub>1</sub> = volume do ácido sulfúrico padronizado (mL) gasto na titulação da amostra.

V<sub>2</sub> = volume do ácido sulfúrico padronizado (mL) gasto na titulação da prova em branco.

M = molaridade do ácido sulfúrico.

G = peso inicial (g) da amostra.

### 5.1.2.2 Fósforo

#### 5.1.2.2.1 Fósforo total

##### a) Método colorimétrico do ácido molibdovanadofosfórico

###### Princípio

- Fundamenta-se na solubilização ácida e a quente da amostra visando a extrair desta o fósforo total presente. Em seguida, procede-se à formação de um complexo colorido entre o fosfato e os reagentes vanadato e molibdato de amônio, de cor amarela, cuja absorvância é medida a 400 nm. Aplica-se a todos os fertilizantes, com exceção de escória básica e de materiais que produzam soluções coloridas ou soluções que contenham íons diferentes do ortofosfato e que também formem complexos coloridos com o molibdovanadato.

###### Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

## Reagentes

- Solução vanadomolibdica – Dissolver 20 g de molibdato de amônio em 200 mL– 250 mL de água destilada em temperatura de 80 °C a 90 °C e deixar esfriar. Dissolver 1 g de metavanadato de amônio em 120 mL–140 mL de água destilada em 80 °C– 90 °C, esperar esfriar e adicionar 180 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Adicionar a solução de molibdato à de metavanadato, aos poucos e com agitação. Transferir para um balão volumétrico de 1.000 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Solução padrão de 500 ppm de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Transferir 0,9600 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, secado por 2 h a 105 °C, para um balão volumétrico de 1.000 mL. Dissolver com água destilada, completar o volume e homogeneizar.

Essa solução contém 0,5 mg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por mL (500 ppm).  
Conservar em geladeira.

- Ácido perclórico, HClO<sub>4</sub>, p.a.

## Procedimento

### 1) Extração

- Transferir 0,5 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, para copo de 250 mL, adicionar 30 mL de ácido nítrico, 5 mL de ácido clorídrico e cobrir com vidro de relógio.
- Ferver até destruir toda a matéria orgânica (os fumos tornam-se brancos).

**Nota:** para fertilizantes orgânicos, ferver a amostra, suavemente, por 30–45 minutos com 20 mL–30 mL de HNO<sub>3</sub>, até a oxidação parcial da matéria orgânica. Esfriar. Adicionar de 10 mL a 20 mL de ácido perclórico p.a., HClO<sub>4</sub>. Ferver novamente até o completo clareamento da solução. Nunca deixar a amostra secar completamente.

- Adicionar 40 mL–50 mL de água destilada, ferver durante 3–5 minutos, esfriar, transferir para balão volumétrico de 250 mL, lavar bem o copo e completar o volume.
- Centrifugar, ou filtrar em papel faixa branca de porosidade média, uma porção do extrato que seja suficiente para a determinação, desprezando os primeiros 20 mL–30 mL.

### Preparo da curva de calibração

- Em 5 balões volumétricos de 50 mL, pipetar 2,0 mL, 2,5 mL, 3,0 mL, 3,5 mL e 4,0 mL da solução padrão de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  que contém 500 mg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  por litro (500 ppm).
- Adicionar a cada balão:
  - 20 mL de água destilada.
  - 15 mL de solução vanadomolibdica.
- Agitar, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Deixar em repouso por 10 minutos e determinar a absorbância das soluções a 400 nm. Essas soluções contêm respectivamente 20 ppm, 25 ppm, 30 ppm, 35 ppm e 40 ppm de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
- Preparar uma curva de calibração, mensalmente, calculando a equação de regressão.

### 2) Determinação

- Transferir, para balão volumétrico de 50 mL, uma alíquota (A) do extrato que contenha de 1,0 mg a 2,0 mg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $50/\text{Gg} \leq A \leq 100/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem).
- Adicionar a cada balão:
  - 25 mL de água destilada.
  - 15 mL de solução vanadomolibdica.
- Completar o volume com água destilada e agitar.
- Esperar 10 minutos e ler a absorbância das soluções, em espectrofotômetro a 400 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 ppm de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (zerar o aparelho com essa solução).
- Calcular a concentração em ppm de  $\text{P}_2\text{O}_5$  na solução de leitura, pela curva de calibração ou pela equação de regressão.
- Calcular a porcentagem de  $\text{P}_2\text{O}_5$  total na amostra pela expressão

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{2,5C}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de  $P_2O_5$  na alíquota analisada.

A = alíquota (mL) tomada do extrato.

G = peso inicial (g) da amostra.

## b) Método gravimétrico do quimociac

### Princípio

- Consiste na solubilização do fósforo da amostra em meio ácido e posterior precipitação do íon ortofosfato como fosfomolibdato de quinolina, o qual é filtrado, secado e pesado.

### Equipamento

- Cadinho de placa porosa (vidro sinterizado) de 30 mL, de porosidade média (nº 3) a fina (nº 4).
- Frasco kitassato de 1.000 mL.
- Bomba de vácuo para filtração.

### Reagentes

- Ácido nítrico,  $HNO_3$ , p.a.
- Ácido clorídrico,  $HCl$ , p.a.
- Ácido perclórico,  $HClO_4$ , p.a.
- Reagente quimociac – Dissolver 70 g de molibdato de sódio,  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ , em 150 mL de água destilada. Dissolver 60 g de ácido cítrico cristalizado,  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , em uma mistura de 85 mL de ácido nítrico p.a. e 150 mL de água destilada. Esfriar e adicionar aos poucos, com agitação, a solução de molibdato à mistura de ácidos cítrico e nítrico. Dissolver 5 mL de quinolina sintética,  $C_9H_7N$ , em uma mistura de 35 mL de ácido nítrico e 100 mL de água destilada. Adicionar essa solução, aos poucos, à solução de molibdato, ácido cítrico e ácido nítrico. Homogeneizar e deixar em repouso durante 24 horas. Filtrar, juntar 280 mL de acetona, completar a 1 litro com água destilada e homogeneizar. Guardar esta solução em frasco de polietileno.

## Procedimento

1) Extração aplicável a todos os fertilizantes

- Transferir 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para copo de 250 mL.
- Adicionar 25 mL de ácido nítrico p.a. e ferver, suavemente, durante 30–45 minutos para oxidar toda a matéria orgânica.
- Esfriar, adicionar 10 mL–20 mL de ácido perclórico e ferver com muito cuidado até a solução ficar quase incolor e desprender densos vapores de  $\text{HClO}_4$ . Porém, não deixar secar, pois isso pode provocar explosão (**cuidado**). Amostras com elevadas quantidades de matéria orgânica devem ser mantidas em ebulição no mínimo por 1 hora após o início de desprendimento de vapores de ácido perclórico. Se necessário, repor esse ácido durante a ebulição. Deixar esfriar parcialmente e então adicionar 50 mL de água, ferver por 5 minutos. Esfriar.
- Transferir o líquido para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Filtrar através de papel de filtro faixa branca (porosidade média), seco. Desprezar os primeiros 20 mL–30 mL e em seguida separar um volume de filtrado límpido suficiente para a determinação.

2) Extração aplicável a fertilizantes com baixa quantidade de matéria orgânica

- Transferir 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para copo de 250 mL, adicionar 30 mL de ácido nítrico e 5 mL de ácido clorídrico. Ferver até destruir toda a matéria orgânica. Adicionar 50 mL de água destilada e ferver por 5 minutos. Esfriar.
- Transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Filtrar através de papel de filtro faixa branca (porosidade média) ou equivalente, seco. Desprezar os primeiros 20 mL–30 mL e separar um volume de filtrado límpido suficiente para a determinação.

3) Determinação

- Pipetar uma alíquota (A) do extrato que contenha de 10 mg a 25 mg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $500/\text{Gg} \leq A \leq 1.250/\text{Gg}$ , em que G é o peso da

amostra em gramas, e g é a garantia em porcentagem) e transferir para copo de 400 mL. Ajustar o volume a 50 mL com água destilada e aquecer até o início de fervura.

- Adicionar 50 mL de reagente quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- Esfriar até atingir a temperatura ambiente. Durante o resfriamento, agitar cuidadosamente 3 ou 4 vezes.
- Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 250 °C e tarado. Lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, com o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- Secar durante 30 minutos a 250 °C. Esfriar em dessecador e pesar como  $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12 MoO_3]$ .
- Calcular o percentual de  $P_2O_5$  da amostra pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{1.603,5m}{A \times G}$$

em que:

m = massa (g) do precipitado.

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota (mL) tomada no extrato.

#### 5.1.2.2.2 Fósforo solúvel em água

##### a) Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

##### Princípio

- Fundamenta-se no uso de água para a extração do fósforo presente na amostra. Na seqüência, a reação entre o fosfato e os reagentes vanadato e molibdato de amônio produzem um complexo de coloração amarela, e sua absorbância é medida a 400 nm. Aplica-se a todos os fertilizantes, com exceção da escória básica e de materiais que produzam soluções coloridas ou soluções que contenham íons diferentes do ortofosfato e que também formem complexos coloridos com o molibdovanadato.

## Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

## Reagentes

- Solução vanadomolibdica – Conforme descrito para o método do fósforo total.
- Solução padrão de 500 ppm de  $P_2O_5$  – Conforme descrito para o método do fósforo total.

## Procedimento

### 1) Extração

- Transferir 0,5 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, para um funil com papel de filtro adaptado a um balão volumétrico de 250 mL. Lavar com porções sucessivas de água destilada até um volume próximo de 250 mL (só adicionar nova porção de água após a passagem completa da porção anterior). Completar o volume com água destilada. A extração deve estar completa em 1 hora; caso contrário, usar vácuo na extração.

### 2) Preparo da curva de calibração

- Em 5 balões volumétricos de 50 mL, pipetar 2,0 mL, 2,5 mL, 3,0 mL, 3,5 mL e 4,0 mL da solução padrão de  $KH_2PO_4$  que contém 500 mg de  $P_2O_5$  por litro (500 ppm).
- Adicionar a cada balão:
  - 20 mL de água destilada.
  - 15 mL de solução de vanadomolibdica.

Agitar, completar o volume com água destilada e homogeneizar.

- Deixar em repouso por 10 minutos e determinar a absorvância das soluções. Essas soluções contêm, respectivamente, 20 ppm, 25 ppm, 30 ppm, 35 ppm e 40 ppm de  $P_2O_5$ .
- Preparar uma curva de calibração a cada lote de análise, ou semanalmente.



### 3) Determinação

- Transferir, para balão volumétrico de 50 mL, uma alíquota do extrato (A) que contenha de 1,0 mg a 2,0 mg de  $P_2O_5$  ( $50/Gg \leq A \leq 100/Gg$ , em que G é a massa em gramas, e g é a garantia em porcentagem).
- Adicionar a cada balão: 25 mL de água destilada e 15 mL de solução vanadomolibdica.
- Completar o volume com água destilada e agitar.
- Esperar 10 minutos e determinar a absorbância das soluções, em espectrofotômetro a 400 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 ppm de  $P_2O_5$  (zerar o aparelho com essa solução).
- Calcular a concentração em ppm de  $P_2O_5$  na amostra de fertilizante pela curva de calibração ou pela equação de regressão.
- Calcular a porcentagem de  $P_2O_5$  solúvel em água na amostra pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{2,5C}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de  $P_2O_5$  na alíquota analisada.

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota (mL) tomada no extrato.

### Cuidados especiais

- Medir com precisão o volume das alíquotas.
- Sempre que perceber variação nas leituras dos padrões, refazer a curva.

### b) Método gravimétrico do quimociac

#### Princípio

- Consiste na extração do fósforo da amostra em meio aquoso, precipitação do íon ortofostato como fosfomolibdato de quinolina,

o qual é filtrado, secado e pesado. Aplicável a todos os fertilizantes minerais.

### Equipamento

- Cadinho de placa porosa (vidro sinterizado) de 50 mL, porosidade de média (nº 3) a fina (nº 4).
- Frasco kitassato de 1.000 mL.
- Bomba de vácuo para filtração.

### Reagentes

- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) p.a.
- Solução de ácido nítrico (1 + 1) – Juntar volumes iguais de água destilada e ácido nítrico p.a.
- Reagente quimociac – Conforme descrito no método do fósforo total.

### c) Procedimento

#### 1) Extração

- Pesar 1,0 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, transferir para papel de filtro adaptado a um funil e colocado sobre um balão volumétrico de 250 mL.
- Lavar com pequenas porções sucessivas de água destilada, com o cuidado de promover a suspensão da amostra e de adicionar nova porção após a anterior ter passado completamente. Proceder à extração até obter um volume de quase 250 mL. A extração deve estar completa em 1 hora; caso contrário, usar vácuo no final da extração. Se o filtrado apresentar turbidez, adicionar de 1 mL a 2 mL de  $\text{HNO}_3$  p.a.
- Completar o volume com água destilada e homogeneizar.

#### 2) Determinação

- Pipetar uma alíquota (A) do extrato que contém de 10 mg a 25 mg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e transferir para copo de 400 mL ( $250/\text{Gg} \leq$

$A \leq 625/Gg$ , em que G é a massa em gramas, e g é a garantia em porcentagem). Diluir, se necessário, a 50 mL com água destilada.

- Acrescentar 10 mL de ácido nítrico (1 + 1) e ferver por 10 minutos.
- Diluir a 50 mL com água destilada, adicionar 50 mL de reagente quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- Durante o resfriamento, agitar cuidadosamente, 3 ou 4 vezes, até se atingir a temperatura ambiente.
- Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 250 °C e tarado, lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, com o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.

**Nota:** no caso de conter fosfito, substituir o ácido nítrico (1 + 1) por 30 mL de ácido nítrico p.a. mais 5 mL de ácido clorídrico p.a. e ferver até quase a secura (volume residual aproximado de 5 mL), adicionar 50 mL de água destilada e 50 mL de quimociac e ferver por 1 minuto. Prosseguir conforme o penúltimo item acima.

- Secar durante 30 minutos a 250 °C. Esfriar em dessecador e pesar como  $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12MoO_3]$ .
- Calcular o percentual de  $P_2O_5$  da amostra, pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{801,75m}{A \times G}$$

em que:

A = alíquota (mL) tomada no extrato.

m = massa (g) do precipitado.

G = massa (g) da amostra na alíquota analisada.

### 5.1.2.2.3 Fósforo solúvel em citrato neutro de amônio mais fósforo solúvel em água

#### a) Método colorimétrico do ácido molibdovanadofosfórico

##### Princípio

- Fundamenta-se na extração do fósforo da amostra em água e em solução neutra de citrato de amônio, formação de complexo colorido entre o fosfato, vanadato e molibdato de amônio, de cor amarela, cuja absorbância é medida a 400 nm. Aplica-se a todos os fertilizantes minerais, exceto escória básica e materiais

que produzam soluções coloridas ou soluções que contenham íons diferentes do ortofosfato e que formem complexos coloridos com o ácido molibdovanadato.

### Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

### Reagentes

- Citrato neutro de amônio (CNA) – Dissolver 370 g de ácido cítrico monoidratado cristalizado,  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , em 1.500 mL de água destilada e adicionar 345 mL de hidróxido de amônio,  $NH_4OH$ , p.a. com 28 % a 29 % de  $NH_3$ . Esfriar e determinar o pH potenciometricamente. Ajustar o pH para 7,0, com hidróxido de amônio 1+9 ou com solução de ácido cítrico a  $100 \text{ g L}^{-1}$ . Determinar a densidade, que deve ser de 1,09 à temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , adicionando água, ou ácido cítrico, se necessário. Guardar a solução em frasco hermeticamente fechado. Verificar semanalmente o pH, acertando quando necessário.
- Citrato neutro de amônio – CNA (1 + 9) – Transferir 25 mL da solução CNA para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume.
- Solução vanadomolibdica – Conforme descrito no método para fósforo total.
- Solução padrão de 500 ppm de  $P_2O_5$  – Conforme descrito no método para fósforo total.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Transferir 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para um copo de 100 mL.
- Acrescentar 25 mL de solução de CNA, cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por 10 minutos. Esfriar.
- Transferir para um balão volumétrico de 250 mL, lavar bem o copo e o vidro de relógio com água destilada e completar o volume. Homogeneizar.

- Centrifugar ou filtrar por papel faixa branca, de porosidade média, uma porção do extrato que seja suficiente para a determinação, desprezando os primeiros 20 mL–30 mL.

### **Extração alternativa**

- Pesar 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para papel de filtro faixa branca (porosidade média) adaptável em funil e balão de 250 mL.
- Lavar a amostra com 5 porções de água destilada, cada uma com 10 mL.
- Transferir o papel de filtro com o resíduo da amostra para copo de 100 mL.
- Adicionar 25 mL da solução de CNA e ferver suavemente por 10 minutos.
- Transferir a polpa formada para o balão que contém o extrato aquoso.
- Lavar quantitativamente o copo e o funil.
- Esfriar e completar o volume com água destilada.

### **Preparo da curva de calibração**

- Em 5 balões volumétricos de 50 mL, pipetar 2,0 mL, 2,5 mL, 3,0 mL, 3,5 mL e 4,0 mL da solução padrão de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  que contém 0,5 mg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  por L (500 ppm).
- Adicionar a cada balão:
  - 20 mL de água destilada.
  - 5 mL de solução de CNA (1 + 9).
  - 15 mL de solução de vanadomolibdica.
- Agitar, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Deixar em repouso por 10 minutos e determinar a absorbância das soluções. Essas soluções contêm respectivamente 20 ppm, 25 ppm, 30 ppm, 35 ppm e 40 ppm de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
- Preparar uma curva de calibração semanalmente. Calcular a equação de regressão.

## 2) Determinação

- Transferir para um balão volumétrico de 50 mL uma alíquota do extrato que contenha de 1 mg a 2 mg de  $P_2O_5$  (alíquota: mL = 50/garantia a 100/garantia ).

## Observações

- O procedimento de compensação de interferência do citrato nas determinações deve utilizar sempre a solução CNA na proporção 1 + 9, desde a curva de calibração.
- A alíquota não deve ser superior a 5 mL. Caso não contenha 1 mg de  $P_2O_5$ , transferir esse volume de extrato e acrescentar 5 mL do padrão 20 ppm (totalizando 1,0 mg ou 20 ppm de  $P_2O_5$ ). Após a determinação da concentração de  $P_2O_5$  na alíquota, subtrair do resultado os 20 ppm de  $P_2O_5$  adicionados.
- Caso a alíquota seja menor que 5 mL, adicionar também um volume de solução de CNA (1 + 9) tal que, somado ao volume da alíquota, proporcione 5 mL.
- Caso a alíquota calculada seja menor do que 1,0 mL, diluir convenientemente o extrato com solução de CNA (1 + 9), de maneira a utilizar, no máximo, uma alíquota de 5 mL.
- Adicionar ao balão volumétrico:
  - 20 mL de água destilada.
  - Um volume de CNA (1 + 9) de forma que, somado à alíquota, resulte em 5 mL.
  - 15 mL de solução vanadomolibdica.
- Agitar, completar o volume com água destilada e homogeneizar. Deixar em repouso por 10 minutos.
- Ler a absorbância das soluções, em espectrofotômetro a 400 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 ppm de  $P_2O_5$  (zerar o aparelho com essa solução).
- Calcular a concentração de  $P_2O_5$  na amostra, em ppm, por meio da curva de calibração ou da equação de regressão.
- Calcular a porcentagem de  $P_2O_5$  solúvel em água na amostra pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{2,5C}{A \times G}$$

Em que:

C = concentração (ppm) de  $P_2O_5$  na solução de leitura.

A = volume (mL) da alíquota analisada.

G = peso inicial (g) da amostra.

## **b) Método gravimétrico do quimociac**

### **Princípio**

- Fundamenta-se na extração do fósforo com o uso de água e de citrato neutro de amônio a 65 °C, seguida de precipitação desse fósforo como fosfomolibdato de quinolina, filtração, secagem e pesagem do precipitado.

### **Equipamentos**

- Cadinho de placa porosa (vidro sinterizado) de 50 mL, de porosidade média (nº 3) a fina (nº4).
- Frasco kitassato de 1.000 mL.
- Bomba de vácuo para filtração.
- Estufa com agitação e temperatura controladas.

### **Reagentes**

- Ácido nítrico,  $HNO_3$ , (1 + 1).
- Reagente quimociac – Conforme descrito para o método do fósforo total.
- Citrato neutro de amônio (CNA) – Conforme descrito para fósforo solúvel em citrato neutro de amônio mais fósforo solúvel em água.

### **Procedimento**

- 1) Extração para amostras com compostos solúveis em água
  - Transferir 1 g, com aproximação de 0,1 mg, da amostra para papel de filtro, faixa branca (porosidade média), adaptado em funil, e colocá-lo sobre um balão volumétrico de 500 mL.
  - Lavar com aproximadamente 120 mL de água destilada, em pequenas porções, com o cuidado de promover a suspensão da amostra e de adicionar nova porção após a anterior ter passado completamente.

- Transferir o papel de filtro com o resíduo para erlenmeyer de 250 mL e lavar quantitativamente o funil com água destilada, ainda no balão volumétrico.
- Adicionar 100 mL de solução de citrato neutro de amônio previamente aquecida a 65 °C.
- Tampar o frasco com rolha de borracha, agitar vigorosamente até reduzir o papel de filtro à polpa. Remover momentaneamente a rolha para diminuir a pressão.
- Colocar o frasco bem fechado na estufa com agitação e agitar durante 1 hora, mantendo a temperatura de 65 °C.
- Após exatamente 1 hora, retirar o frasco do agitador, esfriar à temperatura ambiente e transferir o conteúdo do erlenmeyer para o balão volumétrico de 500 mL que contém o fósforo solúvel em água. Completar o volume e agitar.
- Deixar em repouso até obter um sobrenadante límpido (pode-se também filtrar ou centrifugar).

Extração alternativa:

- Pesar 0,5 g da amostra e transferir para copo de 100 mL.
- Adicionar 50 mL da solução de CNA e ferver suavemente por 25 minutos.
- Retirar, esfriar e transferir para balão de 250 mL.
- Completar o volume e homogeneizar.

2) Extração para amostras sem compostos solúveis em água

- Transferir 1,0 g, com aproximação de 0,1 mg, da amostra para papel de filtro faixa branca (porosidade média), seco.
- Transferir o papel de filtro com a amostra para erlenmeyer de 250 mL e adicionar 100 mL de solução de citrato neutro de amônio previamente aquecida a 65 °C. Tampar o frasco com uma rolha de borracha, agitar vigorosamente até reduzir o papel de filtro à polpa e remover, momentaneamente, a rolha para diminuir a pressão.
- Colocar o frasco bem fechado no agitador e agitar durante 1 hora, mantendo a temperatura de 65 °C.



- Após exatamente 1 hora, retirar o frasco do agitador, esfriar à temperatura ambiente e transferir o conteúdo do erlenmeyer para um balão volumétrico de 500 mL. Completar o volume e agitar.
- Deixar em repouso até obter um sobrenadante límpido (pode-se também filtrar ou centrifugar).

### 3) Determinação

- Pipetar uma alíquota do extrato A que contenha de 10 mg a 25 mg de  $P_2O_5$  ( $250/Gg \leq A \leq 625/Gg$ , onde G é a massa em gramas, e g é a garantia em porcentagem), transferir para copo de 400 mL e ajustar o volume a 50 mL com água destilada.
- Acrescentar 10 mL de ácido nítrico (1 + 1) e ferver suavemente durante 10 minutos.
- Ajustar a aproximadamente 50 mL com água destilada e aquecer até início de fervura.
- Adicionar 50 mL do reagente quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro de capela.
- Esfriar à temperatura ambiente, agitando cuidadosamente por 3 ou 4 vezes durante o resfriamento.
- Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 250 °C e tarado, lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, com o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- Secar durante 30 minutos a 250 °C. Esfriar em dessecador por 30 minutos e pesar como fosfomolibdato de quinolina,  $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12MoO_3]$ .
- Calcular o percentual de  $P_2O_5$  solúvel em água mais o solúvel em solução neutra de citrato de amônio, pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{1.603,5m}{A \times G}$$

em que:

m = massa (g) do precipitado.

A = volume (mL) da alíquota do extrato usado na determinação.

G = peso inicial (g) da amostra.

#### 5.1.2.2.4 Fósforo solúvel em ácido cítrico a 2 %, relação 1:100

##### a) Método colorimétrico do ácido molibdovanadofosfórico

###### Princípio

- Consiste em solubilizar o fósforo da amostra numa solução de ácido cítrico a 20 g L<sup>-1</sup> por agitação, com posterior formação de complexo colorido entre o fosfato, o vanadato e o molibdato de amônio, de cor amarela, cuja absorbância é medida a 400 nm. Aplica-se a todos os fertilizantes minerais, exceto escória básica e materiais que produzam soluções coloridas ou soluções que contenham íons diferentes do ortofosfato e que formem complexos coloridos com o molibdato e o vanadato.

###### Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

###### Reagentes

- Solução de ácido cítrico 2 g/100 mL – Pesar 20 g de ácido cítrico cristalizado monoidratado p.a. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O e dissolver em água destilada, transferir para balão volumétrico a 1 L e completar o volume. Conservar essa solução em geladeira ou usá-la sempre recém-preparada.
- Solução padrão de 500 ppm de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Conforme descrito para o método do fósforo total.
- Solução vanadomolibdica – Conforme descrito para o método do fósforo total.

###### Procedimento

###### 1) Extração

- Pesar 1,0000 g da amostra e transferir para erlenmeyer de 250 mL.
- Juntar exatamente 100 mL de ácido cítrico a 20 g L<sup>-1</sup>, tampar e agitar em agitador Wagner por 30 minutos a 40 rpm–50 rpm.
- Retirar e filtrar, se necessário.

## 2) Preparo da curva padrão

- Pipetar 2 mL, 2,5 mL, 3,0 mL, 3,5 mL e 4,0 mL da solução de 500 ppm de  $P_2O_5$  e transferir para os balões de 50 mL, numerados de 1 a 5.
- Juntar cerca de 20 mL de água destilada e 5 mL da solução ácido cítrico a  $20\text{ g L}^{-1}$  e 15 mL da solução vanadomolibdica.
- Completar com água destilada, agitar e esperar 10 minutos. Essas soluções são de 20 ppm, 25 ppm, 30 ppm, 35 ppm e 40 ppm.
- Ler a absorbância a 400 nm em espectrofotômetro e estabelecer a equação de regressão, acertando o zero com a solução padrão de 20 ppm de  $P_2O_5$ .
- Preparar a curva semanalmente. Calcular a equação de regressão.

## 3) Determinação

- Tomar uma alíquota (A) do extrato que contém de 1 a 2 miligramas de  $P_2O_5$  ( $10/g \leq A \leq 20/g$ , em que g é a garantia em porcentagem) e transferir para balão de 50 mL.

**Nota:** para amostras com garantia acima de 10 %, diluir 20 mL do extrato a 50 mL, com solução de ácido cítrico a  $20\text{ g L}^{-1}$  e recalculer a alíquota ( $25/g \leq A \leq 50/g$ ).

- Adicionar cerca de 20 mL de água destilada e um volume de ácido cítrico a  $20\text{ g L}^{-1}$  de forma que somado à alíquota resulte em 5 mL.
- Juntar 15 mL da solução vanadomolibdica, completar com água destilada e agitar.
- Esperar 10 minutos e ler a absorbância a 400 nm.
- Encontrar a concentração em ppm de  $P_2O_5$  na solução de leitura pela equação de regressão.
- Calcular o teor de  $P_2O_5$  solúvel em ácido cítrico a 2 % na amostra pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{0,5C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de  $P_2O_5$  na solução de leitura.

D = fator de diluição (sem diluição,  $D = 1$ ; para diluição 20:50,  $D = 2,5$ ).

A = alíquota (mL) utilizada na diluição para o balão de 50 mL.

G = peso inicial (g) da amostra.

## b) Método gravimétrico do quimociac

### Princípio

- Consiste em solubilizar o fósforo da amostra com solução de ácido cítrico, precipitação desse fósforo na forma de fosfomolibdato de quinolina, filtração, secagem e pesagem desse precipitado.

### Equipamento

- Cadinho de placa porosa (vidro sinterizado) de 50 mL, de porosidade média (nº 3) a fina (nº 4).
- Frasco kitassato de 1.000 mL.
- Bomba de vácuo para filtração.
- Agitador de rotação tipo Wagner, regulado entre 30 rpm e 40 rpm.

### Reagentes

- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) p.a.
- Reagente quimociac – Conforme descrito para o método do fósforo total.
- Solução de ácido cítrico 20 g  $\text{L}^{-1}$ .

### Procedimento

#### 1) Extração

- Transferir exatamente 1,0000 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL seco.
- Juntar exatamente 100 mL de ácido cítrico contendo 20 g  $\text{L}^{-1}$ , recém-preparada, colocar imediatamente no agitador e agitar durante 30 minutos entre 30 rpm e 40 rpm.
- Filtrar imediatamente através de papel de filtro faixa branca de porosidade média. Desprezar os primeiros 20 mL–30 mL e

separar, em seguida, um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

## 2) Determinação

- Pipetar uma alíquota (A) do extrato contém de 10 mg a 25 mg  $P_2O_5$  ( $100/g \leq A \leq 250/g$ , em que g é a garantia em porcentagem) e transferir para copo de 400 mL. Ajustar o volume a 50 mL com água destilada.
- Acrescentar 10 mL de ácido nítrico (1 + 1) e ferver suavemente durante 10 minutos.
- Ajustar o volume a aproximadamente 50 mL com água destilada e aquecer até início de fervura.
- Juntar 50 mL de reagente quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- Esfriar à temperatura ambiente, agitando 3 ou 4 vezes durante o resfriamento.
- Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 250 °C e tarado. Lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, com o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- Secar durante 30 minutos a 250 °C. Esfriar em dessecador e pesar como fosfomolibdato de quinolina,  $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12MoO_3]$ .
- Calcular o teor de  $P_2O_5$  solúvel em solução de ácido cítrico na amostra, pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{320,7m}{A \times G}$$

em que:

m = massa (g) do precipitado.

A = volume (mL) da alíquota do extrato usado na determinação.

G = peso inicial (g) da amostra.

### 5.1.2.2.5 Análise de fosfito pelo método colorimétrico

#### Princípio

- Consiste em determinar colorimetricamente em uma primeira alíquota o teor de fósforo total pela oxidação do fosfito a fosfato, utilizando ácidos concentrados. Em outra alíquota do mesmo extrato, determina-se o teor de fósforo na forma de fosfato. Por diferença, obtém-se o teor de fosfito na amostra. Aplica-se aos fertilizantes com conteúdo de fósforo total ou parcial na forma de fosfito.
- Numa alíquota do extrato, oxida-se o íon fosfito ( $\text{PO}_3^{3-}$ ) a íon fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e determina-se o fósforo total ( $\text{P}_2\text{O}_5 = \text{PO}_3^{3-} + \text{PO}_4^{3-}$ ).
- Noutra alíquota do extrato, determina-se somente o íon fosfato ( $\text{P}_2\text{O}_5 = \text{PO}_4^{3-}$ ).
- A diferença das determinações acima dará o teor de fosfito (expresso em porcentagem) de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

#### Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

#### Reagentes

- Os mesmos utilizados no método colorimétrico do fósforo total.

#### Curva de calibração

- Conforme método do fósforo total.

#### Procedimento

##### 1) Extração

- Pesar 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, transferir para erlenmeyer de 250 mL.
- Acrescentar 150 mL de água destilada e tampar com rolha de borracha, colocar o frasco no agitador Wagner e agitar por 15 minutos a 30 rpm–40 rpm.
- Deixar em repouso por 15 minutos e avolumar a 200 mL com água destilada.
- Filtrar para copo de 250 mL, obtendo um extrato límpido, que será a solução-amostra, concluindo assim a etapa de extração.

Caso não se obtenha um filtrado límpido, recorrer à centrifugação do extrato aquoso.

## 2) Determinação

- Pipetar uma primeira alíquota (A) do extrato que contém de 1 mg a 2 mg de  $P_2O_5$  ( $25/Gg \leq A \leq 50/Gg$ , em que G é a massa em gramas, e g é a garantia em porcentagem) e transferir para copo de 100 mL.
- Adicionar 4 mL de  $HNO_3$  e 1 mL de HCl e aquecer até próximo à secura. Adicionar 10 mL de água destilada e aquecer novamente até o início da fervura.
- Esfriar e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 50 mL.
- Adicionar 15 mL da solução vanadomolibdica e completar o volume com água destilada.
- Aguardar 10 minutos e ler a absorvância em espectrofotômetro a 400 nm. Essa leitura vai gerar a concentração, em ppm de  $P_2O_5$  na solução final ( $PO_3^{3-} + PO_4^{3-}$ ).
- Desenvolver uma prova para fosfato, com o mesmo volume da primeira alíquota, mas eliminando a oxidação ácida prevista no 2º item acima e adicionando 2 mL do padrão 500 ppm de  $P_2O_5$  (caso a coloração fique muito intensa, pela alta concentração de fosfato, desenvolver a prova novamente eliminando os 2 mL do padrão).
- Estabelecer a curva padrão (com os mesmos padrões utilizados no método colorimétrico do fósforo total).
- Usando a equação de regressão, calcular a concentração  $C_1$  (em ppm de  $P_2O_5$  total) na solução final referente à primeira alíquota.
- Utilizando a equação de regressão, calcular a concentração  $C_2$ , em ppm de  $P_2O_5$  na forma de  $PO_4^{3-}$ , subtraindo os 20 ppm de  $P_2O_5$  (se o padrão foi adicionado) da concentração encontrada referente à segunda alíquota.
- Calcular o teor de fosfito na amostra pela expressão

$$\% P_2O_5 \text{ (fosfito)} = \frac{1,25(C_1 - C_2)}{A \times G}$$

em que:

$C_1$  = concentração (ppm) de  $P_2O_5$  total, obtida nas leituras do 5º item acima.

$C_2$  = concentração (ppm) de  $P_2O_5$  (fosfato), obtida nas leituras do 9º item acima.

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota (mL) do extrato tomado na diluição para o balão de 50 mL.

### 5.1.2.3 Potássio ( $K_2O$ ) solúvel em água

#### a) Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio

##### Princípio

- Baseia-se na solubilização a quente do potássio solúvel em água, precipitação dele com uma quantidade em excesso de solução padronizada de tetrafenilborato de sódio e titulação desse excesso com solução padronizada de brometo de cetil trimetil amônio (BCTA) ou cloreto de benzalcônio ou cloreto de Zefiran.

##### Equipamento

- Equipamentos comuns.

##### Reagentes

- Solução de hidróxido de sódio, NaOH, a 200 g  $L^{-1}$ .
- Formaldeído,  $H_2CO$ , p.a. a 37 %.
- Solução de oxalato de amônio,  $(NH_4)_2C_2O_4$ , a 40 g  $L^{-1}$  – Pesar 40 g do reagente e dissolver em água destilada morna. Completar a 1 litro com água destilada.
- Solução do indicador amarelo de Clayton – Dissolver 0,040 g de amarelo de Clayton (amarelo de titânio) em água e completar a 100 mL. Homogeneizar.
- Solução de cloreto de benzalcônio 6,3 g  $L^{-1}$  – Pesar 6,3 g de brometo de cetiltrimetilamônio p.a. ou cloreto de benzalcônio ou Zefiran e dissolver em água quente. Esfriar e completar a 1 litro com água destilada.



No caso do cloreto de benzalcônio ou Zefiran, pode-se partir de soluções comerciais concentradas encontradas normalmente em fornecedores de produtos farmacêuticos.

A equivalência entre essa solução e a de TFBS deve ser aproximadamente 2:1 em volume.

Para determinar a relação entre as soluções, em volume, transferir para erlenmeyer de 125 mL:

- 25 mL de água.
- 1 mL de hidróxido de sódio a 200 g L<sup>-1</sup>.
- 2,5 mL de formaldeído a 37 %.
- 1,5 mL de solução de oxalato de amônio.
- 5,0 mL de solução de tetrafenilborato de sódio.
- 6 a 8 gotas de indicador amarelo de Clayton.

Titular com a solução de cloreto de benzalcônio até a viragem para a cor rosa (V<sub>1</sub>). Em seguida, calcular o fator de equivalência do volume da solução de TFBS correspondente a 1 mL de solução de cloreto de benzalcônio, pela expressão

$$F_1 = \frac{5}{V_1}$$

em que V<sub>1</sub> = volume gasto de solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio (mL). O fator deverá ser aproximadamente 0,5.

- Fosfato monopotássico, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, p.a. padrão primário – Secar a 105 °C durante 2 horas e esfriar em dessecador. Preparar uma solução padrão de fosfato monopotássico, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, dissolvendo 2,5000 g em água, adicionar 50 mL da solução de oxalato de amônio a 40 g L<sup>-1</sup>, completar o volume a 250 mL com água destilada. Homogeneizar. Essa solução contém 3,46133 mg de K<sub>2</sub>O por mililitro.
- Solução de tetrafenilborato de sódio NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, padronizada – Dissolver 12 g de tetrafenilborato de sódio, p.a., em 800 mL de água, adicionar de 20 g a 25 g de hidróxido de alumínio Al(OH)<sub>3</sub>, agitar durante 5 minutos e filtrar em papel de filtro faixa azul (porosidade fina). Caso o filtrado inicialmente se apresente turvo,

refiltrá-lo. Adicionar 2 mL de hidróxido de sódio a 200 g L<sup>-1</sup> ao filtrado límpido e completar a 1 litro. Homogeneizar e deixar em repouso em recipiente de polietileno durante 2 dias, antes da padronização.

### Padronização

- Transferir uma alíquota de 10 mL da solução padrão de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, medida com uma pipeta volumétrica contendo 34,6133 mg de K<sub>2</sub>O, para um balão volumétrico de 100 mL.
- Adicionar 2 mL de NaOH a 200 g L<sup>-1</sup>, 5 mL de formaldeído a 37 % e 30,00 mL da solução de tetrafenilborato de sódio.
- Agitar lentamente evitando a formação de espuma. Completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Após 10 minutos, filtrar através de papel de filtro faixa azul (porosidade fina), seco.
- Transferir uma alíquota de 50 mL de filtrado para um erlenmeyer de 250 mL e adicionar de 6 a 8 gotas do indicador amarelo de Clayton.
- Titular o excesso da solução de tetrafenilborato de sódio, até a viragem para a cor rosa, com a solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio (V<sub>2</sub>).
- Em seguida, calcular o fator correspondente a mg de K<sub>2</sub>O por mL da solução de TFBS, usando a expressão

$$F_2 = \frac{34,6133}{30,00 - 2(V_2 \times F_1)}$$

em que:

V<sub>2</sub> = volume gasto de BCTA ou cloreto de benzalcônio (mL).

F<sub>1</sub> = fator da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Transferir 2,5 g da amostra ou 1,25 g se o teor de K<sub>2</sub>O for maior que 50 %, com aproximação de 0,1 mg, para um copo de 400 mL, adicionar 50 mL de solução de oxalato de amônio a 40 g L<sup>-1</sup> e 125 mL de água, ferver suavemente durante 30 minutos. Se a

amostra contiver matéria orgânica, juntar 2 g de carvão ativo, isento de  $K_2O$ , antes da fervura.

- Esfriar, transferir para um frasco volumétrico de 250 mL, completar o volume e homogeneizar.
- Filtrar através de papel de filtro faixa branca (porosidade média) para um copo seco, desprezando os primeiros 20 mL–30 mL.

## 2) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) contendo de 10 mg a 40 mg de  $K_2O$  ( $100/Gg \leq A \leq 400/Gg$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) para um balão volumétrico de 100 mL, adicionar 2 mL de NaOH  $200 \text{ g L}^{-1}$  e 5 mL de formaldeído a 37 %. Homogeneizar e deixar em repouso por 5 minutos.
- Adicionar 1 mL da solução de tetrafenilborato de sódio para cada 1,5 mg de  $K_2O$  esperado e mais um excesso de 8 mL para garantir a precipitação ( $V_3$ ) ( $0,067AGg + 5 \text{ a } 8 \text{ mL}$ ).
- Completar o volume com água, agitar energeticamente e, após 10 minutos, filtrar em papel de filtro faixa azul ou equivalente, seco.
- Transferir uma alíquota de 50 mL do filtrado para um erlenmeyer de 250 mL, adicionar de 6 a 8 gotas do indicador amarelo de Clayton e titular com a solução padrão de BCTA ou cloreto de benzalcônio, usando bureta semimicro, até a viragem para a cor rosada ( $V_4$ ).
- Calcular o teor de potássio na amostra pela expressão

$$\% K_2O = \frac{25F_2[V_3 - (2V_4 \times F_1)]}{A \times G}$$

em que:

$V_3$  = volume (mL) de solução de TFBS adicionado.

$V_4$  = volume (mL) da solução de BCTA gasto na titulação.

$F_1$  = fator da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio.

$F_2$  = fator da solução de TFBS.

G = peso inicial (g) da amostra.

## b) Método por fotometria de chama

### Princípio

- Consiste na solubilização do potássio com água e na medida da sua emissão em fotômetro de chama devidamente calibrado.

### Equipamento

- Fotômetro de chama digital.

### Reagentes

- Solução padrão de 1.000 ppm de  $K_2O$  – Pesar exatamente 1,5828 g de cloreto de potássio, KCl, p.a., previamente secado em estufa a 100 °C durante 2 horas e esfriado em dessecador. Dissolver com água destilada em balão volumétrico de 1 litro. Completar o volume com água e homogeneizar (solução estoque).
- Solução de 40 ppm de  $K_2O$  – Pipetar 20 mL da solução estoque e passar para o balão volumétrico de 500 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Solução de 16 ppm de  $K_2O$  – Pipetar 100 mL da solução de 40 ppm de  $K_2O$  e transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar. Essa solução contém 16 ppm de  $K_2O$  e é usada como padrão.

### Procedimento

#### Extração

- Pesar “P” gramas da amostra, com aproximação de 0,1 mg, conforme a Tabela 3, transferir para copo, adicionar 50 mL de água e ferver por 10 minutos.

**Tabela 3.** Quantidade a pesar conforme o nível de garantia.

Garantia	P (Gramas)	Volume do balão 1
Até 30 %	8/garantia	100 mL
Acima de 30 % e até 45 %	20/garantia	250 mL
Acima de 45 %	40/garantia	500 mL

- Esfriar e transferir para balão volumétrico (balão 1) e homogeneizar.
- Filtrar em papel de filtro faixa branca (porosidade média), se necessário.
- Pipetar 2 mL e transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- Ajustar o fotômetro de chama em "80" (ou em 16 ppm para os fotômetros digitais), com a solução padrão de 16 ppm de  $K_2O$ , usando água destilada para zerar o aparelho.
- Medir o valor da emissão do potássio na solução diluída da amostra, obtendo a leitura em L ou ppm de  $K_2O$  (L').
- Calcular a porcentagem  $K_2O$ , pelas expressões

$$\% K_2O = L \times V_b / 1.000G \text{ ou}$$

$$\% K_2O = L' \times V_b / 200G \text{ (se a leitura for em ppm),}$$

em que:

$V_b$  = volume do balão utilizado na primeira avolumação.

L = leitura da solução diluída da amostra.

L' = leitura da solução diluída da amostra (ppm).

G = peso inicial da amostra, em gramas (P).

**Nota 1:** caso a leitura encontrada tenha sido abaixo de 75 (15 ppm) ou acima de 85 (17 ppm), o resultado é considerado aproximado. Deve-se repetir então a análise, recalculando a massa "P" da amostra, usando o percentual aproximado encontrado.

**Nota 2:** em caso de instabilidade nas leituras, recorre-se ao uso de soluções tensoativas, como o monooleato de sorbitan etoxilado (diluir 5 + 100 com água e utilizar 10 mL por amostras e padrões).

#### 5.1.2.4 Cálcio

##### a) Método quelatométrico do EDTA

###### Princípio

- Consiste na extração do cálcio da amostra e titulação dele com solução padronizada de EDTA, após a eliminação dos interferentes. Aplicável a amostras com teor de Mn ou Zn igual ou inferior a 0,2 %.

## Equipamento

- Equipamentos comuns.

## Reagentes

- Solução de hidróxido de potássio 200 g L<sup>-1</sup> – Transferir 100 g de KOH para copo de 600 mL, dissolver com 400 mL de água destilada, passar para balão de 500 mL, esperar esfriar, completar o volume e agitar.
- Solução de hidróxido de potássio e cianeto de potássio (**cuidado! Veneno**). Dissolver 280 g de hidróxido de potássio, p.a., KOH, e 66 g de cianeto de potássio, p.a., KCN, em 1 litro de água destilada.

Indicador: calceína ou calcon ou murexida.

- Calceína – Moer a mistura formada de 0,2 g de calceína, 0,12 g de timolftaleína e 20 g de nitrato de potássio, KNO<sub>3</sub>.
- Solução de calcon a 5 g L<sup>-1</sup> – Transferir 100 mg de calcon para copo de 100 mL contendo 10 mL de trietanolamina e 10 mL de álcool metílico. Esperar dissolver, transferir para recipiente de plástico e conservar em geladeira.
- Murexida – Moer a mistura formada de 0,1 g de murexida e 10 g de cloreto de sódio NaCl. Conservar em frasco escuro, bem fechado.
- Solução de sulfato duplo de ferro III e amônio a 136 g L<sup>-1</sup> – Transferir 68 g de sulfato duplo de ferro III e amônio, FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, para um copo de 600 mL contendo 400 mL de água destilada e 2,5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p.a., agitar para dissolver e passar para um balão de 500 mL, filtrando caso a solução não se apresente límpida. Completar o volume e agitar.
- Solução padrão de cálcio contendo 1,0 mg de Ca/mL – Transferir 2,4973 g de carbonato de cálcio, padrão primário, previamente secado a 100 °C–105 °C, durante 2 horas e mantido em dessecador, para balão volumétrico de 1 litro, dissolver com 70 mL–80 mL de solução de HCl (1 + 1), completar o volume com água desmineralizada ou bidestilada e agitar.
- Solução aquosa de trietanolamina (1 + 1) – Juntar o reagente e água destilada em volumes iguais.

- Solução de ferrocianeto de potássio 40 g L<sup>-1</sup> – Dissolver 4,0 g de K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O em 100 mL de água destilada.
- Solução de EDTA dissódico 4 g L<sup>-1</sup> – Dissolver 4,0 g de sal dissódico do EDTA em 400 mL–500 mL de água destilada, transferir para balão volumétrico de 1 litro, completar o volume e agitar.

### Padronização

- Transferir 10 mL da solução padrão de cálcio para um frasco de erlenmeyer de 300 mL.
- Adicionar 100 mL de água bidestilada, 10 mL de solução de hidróxido de potássio e cianeto de potássio, 2 gotas de solução de trietanolamina, 5 gotas de solução de ferrocianeto de potássio e 15 ± 1 mg do indicador calceína, ou 6 gotas de solução do indicador calcon, ou 0,2 g–0,4 g do indicador murexida, agitando após a adição de cada reativo.
- Titular imediatamente com a solução do EDTA 4 g L<sup>-1</sup>, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para rosa; o calcon muda de vinho para azul puro e a murexida muda de vermelho para violeta intenso.
- Titular 3 ou mais alíquotas e, a partir da média dos volumes, calcular o título da solução de EDTA, ou o número de mg de cálcio correspondente a 1 mL da solução do EDTA (t<sub>1</sub>):

$$t_1 = 10/V$$

Calcular o número de mg de magnésio por mL de solução de EDTA (t<sub>2</sub>):

$$t_2 = t_1 \times 0,6064$$

**Nota:** a solução de EDTA pode ser preparada diretamente como padrão, desde que apresente elevado grau de pureza. Pesar 3,7225 g do sal dissódico di-hidratado do ácido etileno diaminotetracético (previamente secado a 70 °C–80 °C, por 2 horas), transferir para balão de 1 litro e completar o volume com água destilada.

### Procedimento

- 1) Extração de materiais inorgânicos, exceto fritas
- Transferir 1 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para copo de 150 mL, adicionar 10 mL de HCl concentrado, ferver e

evaporar em chapa aquecedora até próximo à secura, sem deixar queimar o resíduo.

- Dissolver o resíduo com 20 mL de solução HCl 2 M, ferver ligeiramente e, se necessário, filtrar por papel faixa branca (porosidade média), recebendo o filtrado em um balão de 100 mL. Lavar o copo e o filtrado com 5 porções de 10 mL de água destilada e completar o volume com água destilada.
- Desenvolver uma prova em branco.

### 2) Extração de materiais contendo matéria orgânica

- Transferir 1 g da amostra, com aproximação de 0,1mg, para cadinho de porcelana de 50 mL, levar à mufla e queimar a 500 °C por 1 hora, proporcionando uma adequada aeração, principalmente no início.
- Retirar da mufla, esfriar, adicionar 20 mL de HCl 1 + 1, ferver por 10 minutos. Acrescentar 20 mL de solução HCl 2 M, ferver ligeiramente e, se necessário, filtrar com papel faixa branca (porosidade média), recebendo o filtrado em um balão de 100 mL. Lavar o copo e o filtrado com 5 porções de 10 mL de água destilada e completar o volume com água destilada.
- Desenvolver uma prova em branco.

### 3) Extração de fritas e misturas que as contenham

- Pesar 1 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg (moída e passada em peneira ABNT 100), para cadinho de platina e acrescentar 5 mL de  $\text{HClO}_4$  e 5 mL de HF.
- Colocar o cadinho em uma cápsula de porcelana de fundo chato e o conjunto, sobre uma chapa aquecedora.
- Aquecer até o desprendimento de densos vapores brancos de  $\text{HClO}_4$ .
- Retirar da chapa, esfriar, filtrar em papel faixa branca (porosidade média), recebendo o filtrado num balão de 100 mL. Lavar o cadinho com 5 porções de 10 mL de água destilada e completar o volume com água destilada.
- Preparar uma prova em branco.



#### 4) Determinação

- Transferir 50 mL do extrato para um copo de 250 mL.
- Ajustar o pH da solução a  $4 \pm 0,1$ , com solução de KOH  $200 \text{ g L}^{-1}$ , utilizando potenciômetro e agitador mecânico para homogeneizar a solução. Se o pH passar de 4, corrigir com HCl (1 + 4).
- Adicionar um volume variável de solução de sulfato duplo de ferro III e amônio  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ , de acordo com o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  do fertilizante (5 mL para fertilizantes com menos de 7 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 10 mL para fertilizantes com 7 % a 15 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 15 mL para fertilizantes com 16 % a 30 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 20 mL para fertilizantes com mais de 30 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).
- Ajustar o pH da solução a  $5 \pm 0,1$ , com solução de KOH  $200 \text{ g L}^{-1}$ , ou com solução de HCl (1 + 4) se o pH for maior do que 5, utilizando potenciômetro e agitador mecânico.
- Esfriar e transferir a suspensão do copo para um balão volumétrico de 250 mL, lavar o copo com várias porções de água destilada, passando o líquido para o balão, completar o volume, agitar e deixar em repouso para o precipitado sedimentar.
- Filtrar o líquido sobrenadante do balão, com cuidado para evitar que o precipitado entre em suspensão, através de papel faixa branca (porosidade média), até obter de 100 mL a 120 mL de filtrado, o qual servirá também para a determinação do magnésio.
- Transferir 50 mL do filtrado para um frasco de erlenmeyer de 300 mL e adicionar 100 mL de água destilada.
- Adicionar 10 mL de solução de hidróxido de potássio–cianeto de potássio, KOH–KCN, 2 gotas de solução de trietanolamina, 5 gotas de solução de ferrocianeto de potássio,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $15 \pm 1 \text{ mg}$  do indicador calceína ou 6 gotas de solução do indicador calcon ou de 0,2 g a 0,4 g do indicador murexida.
- Colocar o frasco sobre um fundo branco e de preferência usar um agitador magnético em frente a uma luz fluorescente. Titular imediatamente com a solução padronizada de EDTA  $4 \text{ g L}^{-1}$ , agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para rosa; o calcon muda de vinho para azul puro, e a murexida muda do vermelho para violeta intenso. Anotar o volume ( $V_1$ ) da solução de EDTA consumido.

- Desenvolver uma prova em branco ( $V_1'$ ).
- Calcular a porcentagem de cálcio pela expressão

$$\% \text{ Ca} = \frac{(V_1 - V_1')t_1}{G}$$

em que:

$V_1$  = volume (mL) da solução de EDTA consumido na titulação da alíquota da amostra.

$V_1'$  = volume (mL) da solução de EDTA consumido na titulação da prova em branco.

$t_1$  = título da solução de EDTA expresso em mg de Ca/mL.

$G$  = peso inicial (g) da amostra.

## b) Método espectrofotométrico de absorção atômica

### Princípio

- Consiste na extração do cálcio total da amostra e na medida de sua concentração pela técnica da absorção atômica.

### Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica, equipado com lâmpada para cálcio.

### Reagentes

- Ácido clorídrico, HCl, p.a.
- Solução de HCl 2 M e 0,5 M – Tomar, no caso do 2 M, 100 mL de ácido clorídrico p.a. e juntar mais 500 mL de água destilada. Para obter o 0,5 M, basta juntar 1 parte do ácido 2 M com 3 partes de água destilada.
- Solução de lantânio, 50 g L<sup>-1</sup> – Transferir 29,33 g de óxido de lantânio, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para um copo de 400 mL, cobrir com vidro de relógio e adicionar vagarosamente 250 mL de HCl (1 + 1) para dissolver o óxido. Transferir para um balão de 500 mL e completar o volume com água destilada.
- Solução padrão de cálcio contendo 500 ppm – Transferir 1,2486 g de CaCO<sub>3</sub>, padrão primário, para copo de 250 mL, cobrir

com vidro de relógio, dissolver com 10 mL–20 mL de solução de HCl 3 M, transferir para balão de 1 litro, lavar o vidro de relógio e o copo e completar o volume com água destilada.

**Nota:** a solução padrão estoque de cálcio pode ser adquirida pronta.

- Solução padrão contendo 25 ppm de Ca – Transferir 25 mL da solução 500 ppm para um balão de 500 mL e completar o volume com ácido clorídrico 2 M.
- Soluções padrão de trabalho contendo 0; 5 ppm; 10 ppm; 15 ppm e 20 ppm de Ca – Transferir, para balões de 25 mL, 0; 5 mL; 10 mL; 15 mL e 20 mL da solução 25 ppm Ca. Adicionar 5 mL de solução de lantânio a 50 g L<sup>-1</sup> a todos os balões e completar o volume com ácido clorídrico 2M. Essas soluções devem ser preparadas semanalmente ou a cada 10 dias.

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4)

### 2) Determinação

- Tomar uma alíquota de 10 mL do extrato e diluir a 100 mL com água destilada. Dessa solução, tomar uma nova alíquota (A) que contenha no máximo 0,5 mg de cálcio ( $A, \text{mL} \leq 50/Gg$ , em que G é a massa em gramas, e g é a garantia em porcentagem) e transferir para balão de 25 mL. Juntar 2 mL de óxido de lantânio 50 g L<sup>-1</sup> e completar com ácido clorídrico 0,5 M.
- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cálcio (lâmpada de cátodo oco para Ca, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.
- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada, verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura.

- Calcular a porcentagem de cálcio no material analisado, usando concentração encontrada, pela expressão

$$\% \text{ Ca} = \frac{2,5C}{A \times G}$$

em que:

C = leitura (ppm) de cálcio na solução final.

A = alíquota (mL) tomada do extrato diluído.

G = peso inicial da amostra, em gramas.

### 5.1.2.5 Magnésio

#### a) Método quelatométrico do EDTA

##### Princípio

- Consiste na extração do magnésio da amostra e titulação dele em solução padronizada de EDTA, após a eliminação dos interferentes.

##### Equipamento

- Equipamentos comuns.

##### Reagentes

- Solução tampão, pH = 10 – Dissolver 67,5 g de cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , em aproximadamente 200 mL de água destilada, adicionar 570 mL de hidróxido de amônio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , e diluir a 1 litro. Testar o pH, diluindo 5 mL da solução tampão a 100 mL com água destilada. Corrigir o tampão, se necessário.
- Solução de cianeto de potássio, KCN, 20 g  $\text{L}^{-1}$  (**cuidado! Veneno**).
- Solução aquosa de trietanolamina (1 + 1).
- Solução do indicador eriocromo preto T em álcool metílico e com hidroxilamina – Dissolver 0,2 g do indicador em 50 mL de álcool metílico contendo 2 g de cloridrato de hidroxilamina,  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ . Conservar em geladeira.
- Solução de EDTA dissódico a 4 g  $\text{L}^{-1}$  padronizada – (já descrita no item dos reagentes do método, para determinação do cálcio).

- Solução de ferrocianeto de potássio 40 g L<sup>-1</sup> – Dissolver 4 g de K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].3H<sub>2</sub>O em 100 mL de água destilada.
- Solução de KOH 200 g L<sup>-1</sup> – Pesar 200 g do reagente e diluir, com água a 1 litro.

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Determinação

- Transferir 50 mL do extrato para um copo de 400 mL e acrescentar de 50 mL a 70 mL de água destilada.
- Ajustar o pH da solução a 4,0 ± 0,1, com solução de KOH 200 g L<sup>-1</sup>, utilizando potenciômetro e agitador mecânico, para homogeneizar. Se o pH passar de 4,0, reajustar com HCl (1 + 4).
- Adicionar um volume variável de solução de sulfato duplo de ferro III e amônio, FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, de acordo com o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do fertilizante (5 mL para fertilizantes com menos de 7 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10 mL para fertilizantes com 7 % a 15 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 15 mL para fertilizantes com 16 % a 30 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 20 mL para garantias acima de 30 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).
- Ajustar o pH da solução a 5,0 ± 0,1, com solução de KOH 200 g L<sup>-1</sup>, ou com solução de HCl (1 + 4) se o pH for maior do que 5,0, utilizando potenciômetro e agitador mecânico;
- Esfriar e transferir a suspensão do copo para um balão volumétrico de 250 mL, lavar o copo com várias porções de água destilada, passando o líquido para o balão, completar o volume, agitar e deixar em repouso para o precipitado sedimentar.
- Filtrar o líquido sobrenadante do balão, com cuidado para evitar que o precipitado entre em suspensão, através de papel faixa branca (porosidade média), até obter de 100 mL a 120 mL do filtrado.
- Transferir 50 mL do filtrado para um frasco de erlenmeyer de 300 mL e adicionar 100 mL de água destilada.
- Adicionar 5 mL de solução tampão (pH = 10), 2 mL de solução de KCN 20 g L<sup>-1</sup>, 2 gotas de solução de trietanolamina, 5 gotas de solução de ferrocianeto de potássio e 8 gotas de solução do

indicador eriocromo preto T, homogeneizando após a adição de cada reagente.

- Colocar o frasco sobre um fundo branco e, de preferência, usar um agitador magnético e titular imediatamente com solução padronizada de EDTA 4 g L<sup>-1</sup>, agitando continuamente até que a solução passe da cor vinho para azul puro. Anotar o volume (V<sub>2</sub>).
- Desenvolver uma prova em branco (V<sub>2</sub>’).
- Calcular a porcentagem de Mg pela expressão

$$\% \text{ Mg} = \frac{[(V_2 - V_2') - (V_1 - V_1')]t_2}{G}$$

em que:

V<sub>1</sub> = volume (mL) de EDTA consumido na titulação do cálcio do procedimento do método quelatométrico do EDTA para determinação do cálcio).

V<sub>1</sub>’ = volume (mL) de solução de EDTA consumido pela prova em branco na titulação do cálcio.

V<sub>2</sub> = volume (mL) de EDTA consumido na titulação.

V<sub>2</sub>’ = volume (mL) de EDTA consumido pela prova em branco na titulação.

t<sub>2</sub> = título da solução de EDTA, expresso em mg de Mg por mL, calculado conforme reagentes do método quelatométrico do EDTA para determinação do cálcio.

G = peso inicial (g) da amostra.

## b) Método espectrofotométrico de absorção atômica

### Princípio

- Consiste na extração do magnésio total e na medida de sua concentração pela técnica de absorção atômica. Aplicável a qualquer tipo de fertilizante.

### Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica, equipado com lâmpada para Mg.

## Reagentes

- Solução padrão de Magnésio a 1.000 ppm – Pode ser obtida no mercado ou preparada com 1,0000 g de magnésio metálico, dissolvido em 20 mL de ácido clorídrico 2 M, e avolumar a 1.000 mL.
- Solução padrão de Magnésio a 25 ppm – Tomar 5 mL da solução a 1.000 ppm e diluir com ácido clorídrico 2 M em balão de 200 mL.
- Soluções padrão de trabalho, de magnésio – Transferir 0; 0,5 mL; 1,0 mL e 2,5 mL da solução 25 ppm de Mg para um balão de 25 mL. Adicionar 2 mL de solução de lantânio 50 g L<sup>-1</sup> a todos os balões e completar o volume com água destilada. Essas soluções contêm 0; 0,5 ppm de Mg; 1,0 ppm de Mg; e 2,5 ppm de Mg e devem ser preparadas a cada semana ou a cada 10 dias. As demais soluções necessárias acham-se descritas no método para determinação do cálcio.

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4)

### 2) Determinação

- Tomar 10 mL do extrato e diluir a 100 mL com água destilada. Tomar uma alíquota (A) do extrato que contém, no máximo, 60 microgramas de Mg ( $A, \text{mL} \leq 0,6/\text{Gg}$ , em que G é a massa em gramas, e g é a garantia em porcentagem) e transferir para balão de 25 mL. Juntar 2 mL de óxido de lantânio 50 g L<sup>-1</sup> e completar com ácido clorídrico 0,5 M.

**Nota:** para garantias maiores que 0,6 %, diluir 5 mL do extrato em balão de 200 mL e completar o volume com água destilada. Recalcular a alíquota ( $A \leq 24/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem).

- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do magnésio (lâmpada de cátodo oco para Mg, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.

- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura.
- Calcular a porcentagem de magnésio no material analisado, usando a concentração encontrada, pela expressão

$$\% \text{ Mg} = \frac{0,25C \times D}{A \times G}$$

em que:

A = alíquota (mL) tomada para a diluição final.

C = leitura (ppm) de magnésio na solução final.

G = massa da amostra (mg) contida na alíquota tomada para a solução de leitura.

D = 40, quando feito a diluição; se não for feita a diluição, tomar

D = 1.

#### 5.1.2.6 Enxofre

##### **a) Método gravimétrico e simplificado do cloreto de bário**

###### **Princípio**

- Consiste na extração do enxofre total na forma de sulfato, sua precipitação com cloreto de bário e pesagem desse precipitado. Aplicável somente a fertilizantes cuja fonte de enxofre esteja na forma de sulfato.

###### **Equipamento**

- Bomba a vácuo.

###### **Reagentes**

- Solução de cloreto de bário 100 g L<sup>-1</sup> – Pesar 100,0 g de cloreto de bário, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL, adicionar 500 mL de água, agitar até dissolução do sal, completar e homogeneizar. Guardar em frasco bem tampado.



- Solução de nitrato de prata  $10 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar 1,0 grama de nitrato de prata em balão volumétrico de 100 mL, completar com água, agitar e homogeneizar. Guardar em frasco de vidro âmbar com tampa esmerilhada.
- Ácido clorídrico, HCl p.a.
- Ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  p.a.

## Procedimento

### 1) Extração

- Pesar, com aproximação de 0,1 mg, uma massa (G, gramas) da amostra contendo de 50 mg a 150 mg de enxofre para um copo de 250 mL ( $5/\text{g} \leq G \leq 15/\text{g}$ , em que g é a garantia em porcentagem).
- Adicionar 25 mL de  $\text{HNO}_3$ , 10 mL de HCl p.a. e aquecer dentro de capela até oxidar todo o material orgânico (quando cessar a emissão de vapores castanhos).

### 2) Determinação

- Adicionar 50 mL de água destilada e ferver novamente por 5 minutos.
- Adicionar 5 ou 6 gotas de solução de cloreto de bário  $100 \text{ g L}^{-1}$  e, após 1 minuto, acrescentar lentamente mais 25 mL da solução de cloreto de bário.
- Cobrir com vidro de relógio, deixar digerir em banho-maria ou chapa aquecedora com aquecimento branco sem fervura, durante 30 minutos. Remover e deixar sedimentar durante 15–20 minutos e filtrar em papel faixa azul (porosidade fina).
- Lavar com 10 porções de 10 mL (cada uma) de água destilada a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ – $90 \text{ }^\circ\text{C}$  e continuar a lavagem caso o teste de cloreto executado no filtrado, com 3 mL de solução de  $\text{AgNO}_3$   $10 \text{ g L}^{-1}$ , seja positivo, até o filtrado não acusar a presença de cloreto (o aparecimento de uma turvação/precipitado branco significa teste positivo).
- Colocar o papel com o precipitado num cadinho de porcelana tarado e levar à mufla à temperatura de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantendo a porta entreaberta durante a elevação da temperatura. Fechar a porta do forno e conservá-lo nessa temperatura durante 1 hora.

- Retirar o cadinho, colocar em dessecador, esperar esfriar e pesar.
- Calcular a porcentagem de enxofre total mediante a expressão

$$\% S = \frac{13,74m}{G}$$

em que:

m = massa (g) do precipitado de BaSO<sub>4</sub>.

G = massa (g) da amostra.

## b) Método gravimétrico do peróxido de hidrogênio

### Princípio

- Consiste em oxidar o enxofre elementar, transformando-o em sulfato, e na precipitação e pesagem deste como sulfato de bário. Aplicável aos fertilizantes que contêm enxofre nas formas de sulfato e elementar (inclusive flor-de-enxofre).

### Equipamento

- Mufla.
- Dessecador a vácuo.

### Reagentes

- Ácido clorídrico (1 + 1) – Juntar volumes iguais de ácido clorídrico p.a. e água destilada.
- Solução de cloreto de bário 100 g L<sup>-1</sup> – Pesar 100,0 g de cloreto de bário, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL, adicionar 500 mL de água, agitar até dissolução do sal, completar e homogeneizar. Guardar em frasco bem tampado.
- Solução de nitrato de prata 10 g L<sup>-1</sup> – Pesar 1,0 grama de nitrato de prata em balão volumétrico de 100 mL, completar com água, agitar e homogeneizar. Guardar em frasco de vidro âmbar com tampa esmerilhada.
- Hidróxido de sódio p.a.
- Solução de peróxido de hidrogênio a 30 % em massa ou 130 volumes.

## Procedimento

### 1) Extração

- Pesar uma quantidade da amostra,  $G$  gramas, que contém de 50 mg a 300 mg de enxofre ( $5/g \leq G \leq 30/g$ , onde  $g$  é a garantia em porcentagem).
- Transferir para um copo de 400 mL e juntar 6 g de hidróxido de sódio p.a. e 20 mL de água destilada.
- Cobrir com vidro de relógio e ferver por 5 minutos em chapa aquecedora.
- Recolher com um jato de água de pisseta a porção da amostra aderente às paredes do copo.
- Ferver por 20 minutos e esfriar.
- Adicionar por várias vezes 2 mL de peróxido de hidrogênio, até não haver reação visível (em geral, de 6 mL a 8 mL são suficientes).
- Deixar em repouso por 1 hora e ferver por mais 30 minutos. Esfriar.
- Juntar cerca de 50 mL de água e 50 mL de ácido clorídrico (1 + 1).
- Avolumar a 250 mL com água destilada. Filtrar, se necessário, em papel faixa branca (porosidade média).

### 2) Determinação

- Tomar uma alíquota de 100 mL do extrato, adicionar 20 mL de ácido clorídrico (1 + 1) e ferver por 5 minutos.
- Adicionar 25 mL de cloreto de bário  $100 \text{ g L}^{-1}$  e deixar em banho-maria ou chapa aquecedora em ebulição por 30 minutos.
- Deixar em repouso por mais 30 minutos.
- Filtrar em papel de filtro faixa azul (porosidade fina).
- Proceder às sucessivas lavagens com água a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ – $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , até a eliminação completa do excesso de cloreto de bário, testando sua presença no filtrado com a solução de nitrato de prata  $10 \text{ g L}^{-1}$ , até que o resultado do teste seja negativo para cloreto (o aparecimento de uma turvação/precipitado branco significa teste positivo).
- Colocar o papel com o precipitado num cadinho de porcelana tarado e levar à mufla à temperatura de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantendo a

porta entreaberta durante a elevação da temperatura. Fechar a porta do forno e conservá-lo nessa temperatura durante 1 hora.

- Retirar o cadinho e colocar em dessecador, por 30 minutos, para esfriar.
- Pesquisar e calcular o teor de enxofre pela expressão

$$\% S = \frac{34,35m}{G}$$

em que:

m = massa (g) do precipitado.

G = peso inicial (g) da amostra.

### c) Método gravimétrico do nitroclorato de potássio

#### Princípio

- Fundamenta-se na oxidação do enxofre elementar a sulfato pela ação de uma solução saturada de nitroclorato de potássio, com precipitação e pesagem deste como sulfato de bário. Aplicável a fertilizantes que contêm enxofre nas formas de sulfato e elementar (inclusive flor-de-enxofre).

#### Equipamento

- Mufla.
- Dessecador a vácuo.
- Cadinho de porcelana.

#### Reagentes

- Ácido nítrico p.a., HNO<sub>3</sub>.
- Ácido clorídrico p.a., HCl.
- Cloreto de bário p.a., BaCl<sub>2</sub>.
- Solução saturada de nitroclorato de potássio, K<sub>2</sub>ClO<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> – Em um copo de 2.000 mL, colocar 1.000 mL de ácido nítrico p.a., adicionar lentamente o reagente clorato de potássio até ser obtida uma solução saturada. Não há necessidade de aquecimento, e a solução deverá ser utilizada após 2 dias de

seu preparo, quando ainda deverá apresentar clorato de potássio precipitado no fundo. Armazenar em frasco de vidro, dentro da capela de exaustão, com o cuidado de não fechar hermeticamente o frasco, para evitar a formação de pressão.

- Solução de cloreto de bário  $100 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar  $100,0 \text{ g}$  de cloreto de bário, transferir para balão volumétrico de  $1.000 \text{ mL}$ , adicionar  $500 \text{ mL}$  de água e agitar até dissolução do sal. Completar e homogeneizar. Guardar em frasco bem tampado.
- Solução de nitrato de prata  $10 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar  $1,0 \text{ grama}$  de nitrato de prata em balão volumétrico de  $100 \text{ mL}$ , completar com água, agitar e homogeneizar. Guardar em frasco de vidro âmbar com tampa esmerilhada.

## Procedimento

### 1) Extração

- Em um copo de  $250 \text{ mL}$ , pesar  $G$  gramas da amostra previamente preparada, contendo de  $50 \text{ mg}$  a  $150 \text{ mg}$  de enxofre ( $5/\text{g} \leq G \leq 15/\text{g}$ , em que  $g$  é a garantia em porcentagem).
- Trabalhando em capela, adicionar  $15 \text{ mL}$  de ácido nítrico, p.a., e levar à chapa aquecendo até a redução do volume para próximo de  $3,0 \text{ mL}$ . Esfriar.
- Adicionar  $20 \text{ mL}$  de solução saturada de nitroclorato de potássio,  $\text{K}_2\text{ClO}_3\text{NO}_3$ , e agitar 5 vezes antes de ir à chapa aquecedora, em intervalos de 5 minutos.
- Aquecer em chapa aquecedora, lentamente de início e subir aos poucos até a fervura, quando poderá ser colocado o vidro de relógio. Atenção: promover o início de fervura antes da colocação do vidro de relógio, pois pode ocorrer, em alguns casos, a liberação de gases de forma muito rápida, e isso fazer saltar o vidro de relógio.
- Prosseguir à digestão da amostra até reduzir o volume a cerca de  $2,0 \text{ mL}$ .
- Esfriar e repetir o procedimento de oxidação com nitroclorato se for verificada a presença de enxofre elementar não oxidado (partículas amarelas).

- Adicionar 10 mL de água e 15 mL de ácido clorídrico p.a., voltando ao aquecimento na chapa até a redução do volume a aproximadamente 5,0 mL.
- Esfriar e adicionar 50,0 mL de água e 10 mL de ácido clorídrico p.a., e voltar ao aquecimento por mais 5 minutos.
- Proceder à filtração em papel de filtro faixa branca (porosidade média), seguida de 3 lavagens sucessivas com água destilada a 80 °C–90 °C, recebendo o filtrado em erlenmeyer ou copo de 250 mL. Nessa operação, aguardar a passagem da solução pelo papel de filtro antes de adicionar água novamente.

## 2) Determinação

- Aquecer o filtrado até o início da ebulição e, em seguida, adicionar de 5 a 10 gotas da solução de cloreto de bário 100 g L<sup>-1</sup>.
- Após 1 minuto, acrescentar lentamente mais 25 mL da solução de cloreto de bário. Cobrir com vidro de relógio e manter na chapa em temperatura próxima à da fervura durante uma hora, para completar a reação de formação e precipitação do sulfato de bário, BaSO<sub>4</sub>.
- Remover do aquecimento e aguardar a completa sedimentação do precipitado.
- Filtrar em papel de filtração lenta, faixa azul, e proceder às sucessivas lavagens com água a 80 °C–90 °C, até a eliminação completa do excesso de cloreto de bário, testando sua presença no filtrado com a solução de nitrato de prata a 10 g L<sup>-1</sup>, até que o resultado do teste seja negativo para cloreto (o aparecimento de uma turvação/precipitado branco significa teste positivo).
- Transferir o papel de filtro com o precipitado para cadinho de porcelana previamente tarado (P<sub>2</sub>). Transferir o cadinho para a mufla, elevando sua temperatura até 800 °C, mantendo a porta do forno entreaberta durante a elevação da temperatura. Fechar a porta do forno e calcinar o precipitado a 800 °C, durante 1 hora.
- Retirar o cadinho, esfriar em dessecador por 30 minutos e pesar (P<sub>3</sub>).
- Calcular a porcentagem de enxofre total, mediante a expressão

$$\% S = \frac{13,74(P_3 - P_2)}{G}$$

em que:

$G$  = peso inicial (g) da amostra.

$P_2$  = massa (g) do cadinho.

$P_3$  = massa do cadinho (g) com o precipitado de  $BaSO_4$  após a calcinação.

### 5.1.2.7 Boro total

#### a) Método volumétrico do D-manitol (D-sorbitol)

##### Princípio

- Solubilização da amostra em meio ácido e a quente, complexação do boro com D-manitol ou D-sorbitol e titulação do complexo ácido formado com solução de hidróxido de sódio padronizado.

##### Equipamento

- Dois conjuntos, cada um constituído de uma bureta diretamente ligada a um reservatório destinado a conter solução de NaOH livre de  $CO_2$ . Proteger os reservatórios e as buretas de forma a reter o  $CO_2$  do ar. Sob uma das buretas colocar um agitador magnético e, ao lado deste, um potenciômetro sensível a 0,05 unidade de pH.

##### Reagentes

- Solução padrão de ácido bórico contendo 0,1748 mg de boro por mL – Dissolver 1,0000 g de  $H_3BO_3$ , p.a. em água destilada quente, transferir para balão de 1 litro e completar o volume.

**Nota:** a solução padrão de B pode ser adquirida pronta.

- Solução de NaOH, aproximadamente 10 M ou 400 g  $L^{-1}$  – Dissolver 40 g de NaOH em 70 mL–80 mL de água destilada, esfriar e transferir para balão de 100 mL e completar o volume. Transferir para frasco de plástico e deixar em repouso por aproximadamente 10 dias (para precipitar carbonato de sódio) ou filtrar através de cadinho de placa porosa (vidro sinterizado). Tomar medidas para que o filtrado seja protegido do  $CO_2$  do ar (tubo contendo cal sodada).
- Solução de NaOH, aproximadamente 0,025 M, livre de  $CO_2$  – Ferver 2 litros de água destilada por 20 minutos para remover o

CO<sub>2</sub>, transferir para um recipiente que permita a entrada de ar livre de CO<sub>2</sub> e que esteja ligado a uma bureta, deixar esfriar e juntar 5 mL do sobrenadante ou filtrado da solução 10 N de NaOH (livre de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Completar e homogeneizar.

### Padronização

- Transferir 25 mL da solução padrão de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para um copo de 250 mL, adicionar 3,0 g de NaCl e 3 ou 4 gotas de solução de vermelho de metila 1 g L<sup>-1</sup>.
- Adicionar solução de HCl 0,5 M, gota a gota e com agitação, até obter a cor amarela do indicador, diluir a aproximadamente 150 mL com água destilada e ferver por 2–3 minutos para eliminar CO<sub>2</sub>.
- Esfriar à temperatura ambiente e prosseguir, daqui por diante, a partir do 3º item do procedimento para a determinação, adiante descrito.
- Desenvolver uma prova em branco, substituindo os 25 mL de solução padrão de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> por água destilada.
- Quantidade de boro equivalente a 1 mL da solução de NaOH (fator A):

$$A = \frac{4,369}{V_1 - V_2}$$

em que:

V<sub>1</sub> = volume (mL) de solução padronizada de NaOH consumido na titulação do padrão.

V<sub>2</sub> = volume (mL) de solução padronizada de NaOH consumido na titulação da prova em branco.

- Solução de NaOH, aproximadamente 0,5 M, livre de CO<sub>2</sub> – Proceder de maneira idêntica à do preparo da solução de NaOH 0,025N livre de CO<sub>2</sub> já descrita. Ferver apenas 500 mL de água destilada e juntar 25 mL do sobrenadante ou filtrado da solução 400 g L<sup>-1</sup> de NaOH.
- Solução de HCl, aproximadamente 0,5 M – Diluir 4 mL de HCl concentrado a 100 mL, com água destilada (não é necessário padronizar).



- Solução de HCl, aproximadamente 0,02 M – Diluir 1,5 mL de HCl concentrado em água destilada e completar o volume a 1 litro (não é necessário padronizar).
- Solução alcoólica de vermelho de metila 1g L<sup>-1</sup> – Dissolver 0,1 g do indicador em 100 mL de álcool etílico a 90 %–95 %.
- Cloreto de sódio, NaCl, p.a.
- D-manitol, p.a. ou D-sorbitol cristalizado, p.a.
- Solução de nitrato de chumbo – Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 100 g L<sup>-1</sup>.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Pesas, com aproximação de 0,1 mg, 1 g da amostra, se ela contiver até 0,45 % de B (se o teor de B na amostra for maior, pesar uma quantidade menor), e transferir para um copo de 250 mL.
- Adicionar 50 mL de água destilada, 3 mL de HCl concentrado, ferver à ebulição e conservar quente por 5–10 minutos.
- Mantendo a solução quente, mas sem ferver, proceder ao seguinte tratamento:
  - Adicionar solução de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 100 g L<sup>-1</sup> usando 1 mL dessa solução para cada 1,2 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> garantido na amostra.
  - Adicionar NaHCO<sub>3</sub> sólido, pouco por vez, até a suspensão se aproximar da neutralização, o que é reconhecido pela formação de um precipitado branco junto do material insolúvel presente.
  - Adicionar 3 ou 4 gotas de solução de vermelho de metila e continuar a adição de NaHCO<sub>3</sub>, pouco por vez, até a suspensão adquirir a cor amarela ou alaranjada do indicador.
- Manter a solução quente, mas não fervendo, por 30 minutos, adicionando pequenas quantidades de NaHCO<sub>3</sub>, se necessário, para manter a mesma cor do indicador. Se a cor do indicador clarear pela presença de nitrato, adicionar mais indicador e, se necessário, utilizar um teste externo de gotas para acompanhar a neutralização. Após a neutralização e o aquecimento, devem restar 40 mL–50 mL de solução.
- Filtrar através de papel faixa branca (porosidade média), para um copo de 250 mL, e lavar o copo e o precipitado com 5 porções de 10 mL de água destilada quente.

## 2) Determinação

- Acidificar o filtrado do extrato com HCl (1 + 1), gota a gota, até obter a cor vermelha do indicador, e ferver por 2–3 minutos para eliminar CO<sub>2</sub>.
- Neutralizar a solução quente com solução de NaOH 0,5 M, reacidificar com solução de HCl 0,5 M e acrescentar 0,3 mL–0,5 mL em excesso. Diluir a aproximadamente 150 mL, ferver novamente por 2–3 minutos para eliminar o CO<sub>2</sub> remanescente e esfriar à temperatura ambiente em água corrente.
- Neutralizar grosseiramente com solução de NaOH 0,5 M, livre de CO<sub>2</sub>, levar o copo para o conjunto de titulação, mergulhando os eletrodos e o agitador. Ligar o agitador e ajustar o pH da solução a exatamente 6,30 pela adição de solução de NaOH 0,025 M livre de CO<sub>2</sub> ou HCl 0,02 M, conforme o caso (quando adequadamente ajustado, o pH deve ser invariável. Flutuações são freqüentemente decorrentes da incompleta remoção do CO<sub>2</sub>).
- Encher a bureta com solução padronizada de NaOH 0,025 M, livre de CO<sub>2</sub>, adicionar 20 g de D-manitol ou D-sorbitol cristalizado à solução do copo e titular com a solução padronizada de NaOH 0,025 M, livre de CO<sub>2</sub>, até o pH da solução voltar a exatamente 6,30. Anotar o volume gasto (V<sub>1</sub>).
- Desenvolver uma prova em branco e anotar o volume de solução padronizada de NaOH 0,025 M gasto (V<sub>2</sub>).
- Calcular a porcentagem de boro na amostra pela expressão

$$\% \text{ B} = \frac{A(V_1 - V_2)}{10G}$$

em que:

A = massa (mg) de boro equivalente a 1 mL de solução de NaOH 0,025 M, calculado conforme padronização.

V<sub>1</sub> = volume (mL) da solução padronizada de NaOH gasto na titulação da amostra.

V<sub>2</sub> = volume (mL) da solução padronizada de NaOH gasto na titulação da prova em branco.

G = peso inicial (g) da amostra.

## b) Método colorimétrico da azomethina-H

### Princípio

- Em solução aquosa, a azomethina-H se dissocia no ácido 4-amino-5-hidroxi-2,7-naftalenodissulfônico e aldeído salicílico. Em presença do ácido bórico, ocorre o deslocamento do equilíbrio no sentido da recomposição da azomethina-H, intensificando a cor amarela. Assim, o ácido bórico se comporta como catalizador da reação, e sua determinação é feita colorimetricamente no comprimento de onda de 410 nm.

### Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

### Reagentes

- Solução padrão de boro a 100 ppm – Dissolver 0,5716 g de ácido bórico,  $H_3BO_3$ , p.a., secado a 50 °C–60 °C, de 4 a 5 horas, em água, e diluir a um litro. Misturar bem e armazenar em frasco plástico.
- Solução de trabalho de 5,0 ppm de boro – Pipetar, com pipeta volumétrica, 5 mL da solução estoque de 100 ppm para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com solução de ácido clorídrico 10 mL L<sup>-1</sup> de água. Homogeneizar bem e transferir para frasco plástico.  
**Nota:** a solução padrão de estoque B pode ser adquirida pronta.
- Solução de azomethina-H – Dissolver 0,9 g de azomethina-H, p.a. e 2,0 g de ácido ascórbico p.a. em 100 mL de água. Descartar após 7 dias. Idealmente, pode-se trabalhar com essa solução preparada no mesmo dia do seu uso. Usar à temperatura ambiente.
- Solução-tampão complexante – Dissolver 140 g de acetato de amônio, p.a., 10 g de acetato de potássio, p.a., 4 g de ácido nitrilotriacético sal dissódico, p.a. e 10 g de EDTA p.a., em 350 mL de solução de ácido acético a 100 mL L<sup>-1</sup> de água. Diluir a 1 litro com água destilada. Ajustar o pH a 5,4, se necessário, usando acetato de amônio ou ácido acético 100 mL L<sup>-1</sup>. Usar à temperatura ambiente.

## Procedimento

### 1) Extração

- Pesar 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, e transferir para copo de 250 mL, adicionar 50 mL de água destilada e 3 mL de HCl concentrado, p.a.
- Aquecer até o início da ebulição, esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.

### 2) Determinação para preparo da curva de calibração

- Transferir 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL e 5 mL da solução de 5,0 ppm de boro para balões volumétricos de 25 mL.
- Adicionar 5 mL de água e, em seguida, 5 mL da solução-tampão. Homogeneizar e aguardar 5 minutos.
- Juntar 2 mL da solução de azometina e aguardar 5 minutos.
- Completar com água destilada e homogeneizar. Aguardar 60 minutos para fazer as leituras.
- Paralelamente, preparar o branco, excluindo apenas a presença da solução padrão de boro.
- Essas soluções conterão, respectivamente, 0; 0,2 ppm; 0,4 ppm; 0,6 ppm; 0,8 ppm e 1,00 ppm de B.
- Construir a curva de calibração plotando as leituras de absorbância x concentração dos padrões.

### 3) Determinação para as amostras

- Transferir uma alíquota (A) que contenha, no máximo, 25 microgramas de boro para balão de 25 mL ( $A \leq 0,25/Gg$ , em que G é o peso da amostra em gramas, e g é a garantia em porcentagem).

**Nota:** para garantias superiores a 0,25 % mL, tomar 5 mL do extrato e diluir a 100 mL e recalcular a alíquota ( $A \leq 5/Gg$ ).

- Adicionar 5 mL de água e em seguida 5 mL da solução-tampão. Homogeneizar e aguardar 5 minutos.
- Juntar 2 mL da solução de azometina e aguardar 5 minutos.
- Completar com água destilada e homogeneizar. Proceder à leitura dos padrões e amostras após 60 minutos.

- Estabelecer a correlação entre absorvância e concentração (ppm) de B na solução lida por meio da equação de regressão. Calcular a concentração em ppm de boro na solução final.
- Calcular a porcentagem de boro total na amostra, conforme a expressão

$$\% B = \frac{0,25C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de B na solução de leitura;

G = peso inicial (g) da amostra;

A = alíquota (mL) tomada na diluição final;

D = 20, se diluir o extrato; se não diluir, D = 1.

### **Cuidados especiais**

- Em produtos que contêm matéria orgânica, é necessária a adição de carvão ativado ( $\pm$  1g) durante a extração, para prevenir a interferência da cor amarela produzida pelo constituinte orgânico.
- O controle do pH e de interferentes é crítico, sendo promovido pela presença da solução tampão complexante.
- Soluções de azomethina-H armazenadas, mesmo por pequenos períodos, até 7 dias, podem comprometer os resultados. Deve-se, portanto, dar preferência para soluções preparadas no mesmo dia, com reagentes de qualidade comprovada.
- Alternativamente, podem-se usar 7,5 mL da solução tampão complexante (em vez de 5 mL) se for verificado algum problema na estabilização do pH ou controle de interferentes.

#### 5.1.2.8 Zinco total

##### **a) Método espectrofotométrico de absorção atômica**

###### **Princípio**

- Fundamenta-se na extração do zinco total da amostra e na medida da sua concentração por meio da técnica de absorção atômica.

## Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica equipado com lâmpada para zinco.

## Reagentes

- Solução contendo 1.000 ppm de Zn – Dissolver uma ampola padrão de zinco em 1.000 mL de água destilada ou transferir 1,0000 g de zinco metálico para copo de 250 mL, cobrir com vidro de relógio, dissolver com 10 mL de solução de HCl (1 + 1), transferir para balão volumétrico de 1 litro, lavando o copo com 5 porções de 10 mL de HCl 0,5 M e completar o volume com água destilada.
- Solução contendo 50 ppm de Zn – Transferir 5 mL da solução 1.000 ppm em zinco para balão de 100 mL e completar o volume com solução de HCl 0,5 M. Homogeneizar.
- Soluções padrão de zinco – Transferir 0; 0,5 mL; 1,0 mL e 2,0 mL da solução de 50 ppm de zinco para balões de 50 mL e completar o volume com solução de HCl 0,5 M. Essas soluções contêm, respectivamente, 0; 0,5 ppm; 1,0 ppm e 2,0 ppm de zinco.

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Determinação

- Pipetar uma alíquota do extrato (A) que contém, no máximo, 100 microgramas de Zn ( $A, \text{mL} \leq 1/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) e transferir para balão de 50 mL. Completar com HCl 0,5 M.

**Nota:** para garantias de 1 % a 20 %, diluir o extrato 5:100 ( $D = 20, A \leq 20/\text{Gg}$ ); para garantias superiores a 20 %, diluir 2:100 ( $D = 50; A \leq 50/\text{Gg}$ ).

- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do zinco (lâmpada de cátodo oco para Zn, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.

- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador depois de cada leitura.
- Calcular a porcentagem de zinco no material analisado, usando a concentração encontrada, pela expressão

$$\% \text{ Zn} = \frac{0,5C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração de zinco (ppm) na solução final;

G = peso inicial (g) da amostra;

A = alíquota (mL) utilizada na diluição;

D = fator de Diluição (D = 1, se não diluir; D = 20 ou 50, conforme diluição).

## **b) Método espectrofotométrico zincon**

### **Princípio**

- Consiste em extrair o zinco total do fertilizante por meio de aquecimento em meio ácido e em sua medição pela colorimetria.

### **Equipamento**

- Espectrofotômetro digital.

### **Reagentes**

- Solução tampão pH 8,5 – Transferir 10 g de ácido cítrico monoidratado para copo de 500 mL, adicionar cerca de 300 mL de água destilada e ajustar o pH em 8,5 com hidróxido de amônio p.a. ou ácido cítrico 100 g L<sup>-1</sup>. Esfriar bem e transferir para balão de 500 mL e completar o volume com água destilada. Reajustar o pH, se necessário.
- Solução tampão pH 9,5 – Transferir 46,0 g de ácido bórico p.a. para copo de 600 mL, adicionar cerca de 400 mL de água destilada e dissolver o sal. Transferir 56 g de cloreto de potássio p.a. para outro copo de 500 mL e adicionar cerca de 100 mL de água destilada e dissolver. Misturar as duas soluções e ajustar o

pH a 9,5 com hidróxido de sódio a  $500 \text{ g L}^{-1}$ . Diluir a 1.000 mL e acertar o pH, se necessário.

- Solução de ditiocarbamato de sódio  $20 \text{ g L}^{-1}$  – Dissolver 2 g do sal em água destilada e avolumar a 100 mL (com água).
- Solução de zincon  $0,52 \text{ g L}^{-1}$  – Dissolver 0,13 g do reagente com 2 mL de hidróxido de sódio 1 M e transferir para balão de 100 mL. Completar com água destilada e homogeneizar.
- Solução de hidróxido de sódio – Pesar 4,0 g do reagente e dissolver em água. Completar a 100 mL com água destilada.
- Solução de ácido clorídrico 0,1 M – Transferir 8,3 mL do ácido p.a. para balão de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.
- Solução de 1.000 ppm de zinco – Preparar a partir de padrões adquiridos no comércio ou a partir de 1,0000 g de zinco metálico (secado a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora), dissolvendo com 20 mL de ácido clorídrico (1 + 1) e fervendo em chapa até dissolver. Esfriar e transferir para balão de 1.000 mL e completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Solução 100 ppm de zinco – Diluir 10 mL para 100 mL com água destilada e homogeneizar.

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Preparo da curva de calibração

- Transferir 0; 0,2 mL; 0,4 mL e 0,6 mL da solução de 100 ppm de zinco para balões volumétricos de 50 mL e adicionar 10 mL de ácido clorídrico 0,1 M, 10 mL de solução tampão pH 9,5 e 5 mL da solução de zincon. Completar o volume com água destilada, homogeneizar, aguardar 15 minutos e ler a absorbância a 620 nm.
- Essas soluções são de 0; 0,4 ppm; 0,8 ppm e 1,2 ppm de zinco.

### 3) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) do extrato que contém, no máximo, 120 microgramas de zinco ( $A, \text{ mL} \leq 1,2/\text{Gg}$ , em que G é o peso



em gramas, e g é a garantia em porcentagem) e transferir para funil de separação de 125 mL e fazer um volume aproximado de 40 mL.

**Nota:** para garantias acima de 1,2 % de zinco, diluir 5 mL do extrato para 100 mL com água e recalculer a alíquota ( $A \leq 24/Gg$ ).

- Neutralizar com hidróxido de amônio (1 + 4) em presença de 1 gota de fenolftaleína a  $10 \text{ g L}^{-1}$ , até a cor rosada.
- Adicionar 10 mL da solução tampão pH 8,5 e 2 mL da solução de ditiocarbamato de sódio  $20 \text{ g L}^{-1}$ , homogeneizando após cada adição.
- Efetuar 3 extrações (agitação com 5 mL de clorofórmio por 30 segundos, no mínimo).
- Juntar as 3 fases orgânicas das extrações em outro funil de separação e acrescentar 10 mL de ácido clorídrico 0,1 M. Descartar a fase orgânica e transferir a fase aquosa para balão de 50 mL, adicionar 10 mL da solução tampão pH 9,5 e 5 mL de zincon. Completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Aguardar 15 minutos e ler a absorbância a 620 nm.
- Calcular a concentração de zinco na alíquota, em ppm, usando a equação de regressão.
- Calcular o teor de zinco pela expressão

$$\% \text{ Zn} = \frac{0,5C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de Zn na solução final.

D = fator de diluição (se não diluir,  $D = 1$ ; diluindo 5:100,  $D = 20$ ).

A = alíquota (mL) para a diluição no balão de 50 mL.

G = peso inicial (g) da amostra.

### 5.1.2.9 Cobre total

#### a) Método espectrofotométrico de absorção atômica

##### Princípio

- Consiste em extrair o cobre total da amostra e medir sua concentração por meio da técnica de absorção atômica.

## Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica, equipado com lâmpada para cobre.

## Reagentes

- Cobre metálico puro (eletrolítico).
- Solução estoque contendo 1.000 ppm de cobre – Tomar uma ampola padrão de cobre e diluir a 1.000 mL com água destilada ou transferir 2,0000 g de cobre metálico puro para copo de 250 mL, cobrir com vidro de relógio, acrescentar 2 ou 3 gotas de  $\text{HNO}_3$  e 5 mL de solução de HCl (1 + 1). Ferver até quase secar, diluir com solução de HCl 0,1 M, transferir para balão de 2 litros e completar o volume com o mesmo ácido.
- Solução a 50 ppm de Cu – Transferir 5 mL da solução anterior para balão de 100 mL e completar o volume com ácido clorídrico 0,5 M.
- Soluções padrão de trabalho, de cobre – Transferir 0; 2,0 mL; 5,0 mL e 10,0 mL da solução que contém 50 ppm de cobre para balões de 50 mL e completar o volume com solução de HCl 0,5 M. As soluções padrão contêm 0; 2 ppm; 5 ppm e 10 ppm de cobre e devem ser preparadas semanalmente ou a cada 10 dias. As demais soluções necessárias acham-se descritas no método para determinação do cálcio por absorção atômica.
- Solução de ácido clorídrico 0,5 M – Diluir 5 mL do ácido p.a. com 125 mL de água destilada.

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) do extrato que contém, no máximo, 0,5 miligramas de cobre para balão de 50 mL (A, mL  $\leq$  5/Gg, em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) e completar com ácido clorídrico 0,5 M.

**Nota:** para garantias acima de 5 %, diluir 5 mL do extrato para 100 mL (D = 20) e recalcular a alíquota (A  $\leq$  100/Gg).

- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cobre (lâmpada de cátodo oco para Cu, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.
- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada, verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura.
- Calcular a porcentagem de cobre no material analisado, usando a concentração encontrada, pela expressão

$$\% \text{ Cu} = \frac{0,5C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração de cobre (ppm) na solução final de leitura;

G = peso inicial (g) da amostra;

A = alíquota (mL) utilizada na diluição;

D = fator de diluição (D = 1, se não diluir; D = 20, se diluir 5:100).

## b) Método volumétrico do tiosulfato de sódio

### Princípio

- Consiste em extrair o cobre total da amostra e medir sua concentração por tiosulfatometria.

**Nota:** o tiosulfato de sódio é o redutor mais empregado como titulante de iodo gerado nas metodologias iodométricas. Normalmente, as soluções são preparadas a partir do sal pentahidratado  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (PF = 248,18 g mol<sup>-1</sup>) e devem, posteriormente, ser padronizadas, pois esse sal não se enquadra como padrão primário. Normalmente as soluções são preparadas com água destilada previamente fervida, para eliminar o  $\text{CO}_2$  dissolvido e para prevenir a decomposição do tiosulfato por bactérias.

### Equipamento

- Vidraria.

### Reagentes

- Hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) p.a.

- Bifluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) p.a.
- Iodeto de potássio (KI) p.a.
- Solução de HCl, aproximadamente 1 M.
- Dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) padrão primário.
- Solução verde do bromocresol  $1 \text{ g L}^{-1}$  – Transferir 0,1 g do indicador para almofariz de ágata, acrescentar 1,5 mL de solução de NaOH 0,1 M e triturar até dissolver. Transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Solução de amido  $10 \text{ g L}^{-1}$  – Transferir 1 g de amido p.a. para um copo. Adicionar água suficiente para fazer uma pasta, adicionar 100 mL de água fervente e ferver por 1 minuto, com agitação.
- Solução padronizada de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), aproximadamente  $0,1 \text{ M}$  – Dissolver 25 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 1 litro de água destilada. Ferver por 5 minutos e transferir, enquanto quente, para um frasco escuro previamente limpo com solução sulfocrômica quente e lavado com água fervida. Esperar esfriar e padronizá-la.

### Padronização

- Transferir 0,2000 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (padrão primário), secado por 2 horas a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , para frasco de erlenmeyer de 250 mL–300 mL.
- Acrescentar, aproximadamente, 80 mL de água destilada e agitar até a completa dissolução.
- Acrescentar 2 g de KI e agitar até dissolver.
- Adicionar 20 mL de solução de HCl 1 M e, imediatamente, colocar o frasco num lugar escuro por 10 minutos.
- Titular com a solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $0,1 \text{ M}$  até a solução do erlenmeyer adquirir cor amarela clara. Interromper a titulação.
- Adicionar 1 mL da solução de amido, prosseguir até o desaparecimento da cor azul e anotar o volume gasto.
- Calcular a molaridade da solução pela expressão

$$M = \frac{4,0788}{V}$$

em que V = volume (mL) da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gasta na titulação (média de 3 repetições).

- Solução padronizada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,025 N – Preparar por diluição da solução padronizada 0,1 M, no momento do uso (25 mL para 100 mL).

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Determinação

- Transferir uma alíquota que contenha de 10 mg a 90 mg de Cu ( $0,1/\text{Gg} \leq A \leq 0,9/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) para erlenmeyer de 250 mL, adicionar 3 gotas da solução de verde de bromocresol, seguida de hidróxido de amônio p.a., até o indicador mudar para cor verde clara (pH = 4,0).

**Nota:** para garantias superiores a 0,9 %, fazer diluição do extrato 5:100 (D = 20) e recalcular alíquota ( $2/\text{Gg} \leq A \leq 18/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem).

- Esfriar à temperatura ambiente. Se o indicador mudar para a cor amarela, adicionar hidróxido de amônio (1 + 3), gota a gota, até o indicador voltar a verde claro. Evitar excesso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
- Adicionar 2 g de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (**Cuidado! Tóxico**), agitar até dissolver e deixar em repouso por 5 minutos.
- Adicionar de 8 g a 10 g de KI, agitar até dissolver e titular com a solução padronizada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,025 M até a solução adquirir uma cor amarela clara. Interromper a titulação, adicionar 1 mL de solução de amido e prosseguir a titulação até o desaparecimento da cor azul, que não deverá voltar dentro de 20 segundos de repouso. Anotar o volume gasto (V) em mL.
- Calcular a porcentagem de cobre na amostra pela expressão

$$\% \text{ Cu} = \frac{6,354V \times M \times D}{G}$$

em que:

V = volume (mL) da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gasto na titulação.

M = molaridade da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

D = diluição (D = 1, se não diluir; D = 20, se diluir 5:100).

G = massa (g) da amostra contida na alíquota analisada.

## 5.1.2.10 Manganês total

### a) Método espectrofotométrico de absorção atômica

#### Princípio

- Consiste em solubilizar o manganês total da amostra e medir sua concentração por meio da técnica de absorção atômica.

#### Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica, equipado com lâmpada para manganês.

#### Reagentes

- Solução estoque contendo 1.000 ppm de Manganês – Preparar a partir da diluição de uma ampola de solução padrão de manganês.
- Solução padrão 50 ppm de manganês – Transferir 5 mL da solução que contém 1.000 ppm para balão de 100 mL e completar o volume com solução de HCl 0,5 M.
- Soluções padrão de trabalho – Transferir 0; 2 mL; 4 mL e 6 mL da solução 50 ppm para balões de 50 mL. Completar o volume com HCl 0,5 M. Essas soluções contêm 0; 2 ppm; 4 ppm e 6 ppm de Mn e devem ser preparadas semanalmente ou a cada 10 dias.
- As demais soluções necessárias acham-se descritas no método de determinação do cálcio total por absorção atômica.

#### Procedimento

##### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

##### 2) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) do extrato que contenha, no máximo, 300 microgramas de Mn ( $A, \text{mL} \leq 3/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) para balão de 50 mL e completar o volume com ácido clorídrico 0,5 M.

**Nota:** para garantias acima de 3 %, diluir 5 mL do extrato para 100 mL com água e recalcular a alíquota ( $A, \text{mL} \leq 60/\text{Gg}$ ).

- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do manganês (lâmpada de cátodo oco para Mn, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.
- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada, verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura.
- Calcular a porcentagem de manganês no material analisado, usando a concentração encontrada, pela expressão.

$$\% \text{ Mn} = \frac{0,50C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de manganês na solução final de leitura.

D = fator de diluição (se não diluir, D = 1; D = 20, se diluir 5:100).

A = volume (mL) da alíquota utilizada na diluição final.

G = peso inicial (g) da amostra.

## **b) Método colorimétrico do permanganato de potássio**

### **Princípio**

- Consiste em solubilizar o manganês em meio ácido e a quente e medir sua concentração pelo método colorimétrico do permanganato.

### **Equipamento**

- Espectrofotômetro digital.

### **Reagentes**

- Ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) p.a.
- Oxalato de sódio ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) padrão primário.
- Solução de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (1 + 9).
- Periodato de potássio ( $\text{KIO}_4$ ) p.a.

- Solução padrão estoque de Mn contendo 1.000 ppm (preparar a partir de ampola adquirida no comércio).
- Solução 50 ppm de Mn – Transferir 5 mL da solução 1.000 ppm de Mn para balão de 100 mL e completar com ácido clorídrico 2 M.
- Soluções padrão de manganês – Transferir 0; 2,5 mL; 5 mL; 10 mL; 15 mL e 20 mL da solução 50 ppm de Mn para balões volumétricos de 50 mL e completar o volume com água destilada previamente fervida, com 0,3 g de  $(\text{KIO}_4)$  por litro. Tais soluções contêm 0; 2,5 ppm; 5 ppm; 10 ppm; 15 ppm e 20 ppm, respectivamente.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

#### 2) Preparo da equação de regressão ou curva padrão

- Transferir para tubos de colorímetro, ou cubetas de espectrofotômetro, um volume adequado de cada solução padrão.
- Determinar a absorbância de cada solução a 530 nanômetros, usando como referência a prova em branco.
- Estabelecer a curva padrão e/ou a equação de regressão relacionando os valores da absorbância com os respectivos valores da concentração das soluções padrão.

#### 3) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) do extrato que contém, no máximo, 2 mg de Mn ( $A, \text{mL} \leq 20/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) para copo de 250 mL.
- Adicionar 10 mL de solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1 + 9), aquecer até o início da ebulição e, com agitação da solução, adicionar 0,3 g de  $\text{KIO}_4$ . Manter a temperatura entre 90 °C e 100 °C, por 30–60 minutos. Esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume. Desenvolver uma prova em branco.
- Transferir 10 mL da solução para outro balão de 100 mL, completar o volume e determinar a absorbância em colorímetro



ou espectrofotômetro a 530 nm, tendo como referência a prova em branco.

- Calcular a concentração de manganês no extrato de leitura, em mg por litro, a partir da curva padrão ou da equação de regressão.
- Calcular a porcentagem de manganês na amostra analisada, pela expressão

$$\% \text{ Mn} = \frac{10C}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de Mn no extrato de leitura.

A = alíquota utilizada na primeira diluição.

G = massa (mg) da amostra na alíquota analisada (10 mL).

### 5.1.2.11 Ferro total

#### a) Método volumétrico do dicromato de potássio

##### Princípio

- Consiste em extrair o ferro total da amostra e medir sua concentração na solução final por dicromatometria.

##### Equipamento

- Equipamentos comuns.

##### Reagentes

- Solução de difenilamina 10 g L<sup>-1</sup> – Dissolver 1 g de difenilamina em 100 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado.
- Solução de difenilaminassulfonato de sódio 5 g L<sup>-1</sup> – Dissolver 0,5 g do sal em 70 mL–80 mL de água destilada, transferir para balão de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Solução de dicromato de potássio 0,100 N – Transferir 4,9032 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, secado a 100 °C durante 2 horas, para balão volumétrico de 1 litro. Dissolver e completar o volume com água. Homogeneizar (não padronizar).

- Soluções de dicromato de potássio 0,050 M e 0,010 M – Preparar a partir da diluição da solução 0,100 M, diluindo 50:100 mL e 10:100 mL de água, respectivamente.
- Solução saturada de cloreto de mercúrio II – Dissolver de 7 g a 8 g de  $\text{HgCl}_2$  em 500 mL de água destilada e transferir para frasco de vidro com rolha esmerilhada. Deixar em repouso durante um período de 12 a 18 horas.
- Solução de cloreto de estanho II, 200 g  $\text{L}^{-1}$  – Transferir 20 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para um copo seco de 250 mL, adicionar 20 mL de HCl e aquecer suavemente (pode-se utilizar banho-maria). Transferir para balão de 100 mL e completar o volume com solução de HCl (1 + 2).
- Solução de ácido fosfórico (1 + 1).

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Determinação

- Transferir uma alíquota do extrato (A) que contém de 25 mg a 100 mg de ferro (A,  $\text{ml} \leq 1/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) para frasco de erlenmeyer de 300 mL e avolumar a aproximadamente 100 mL com água destilada.

**Nota:** para garantias superiores a 1 %, diluir 5 mL do extrato para 100 mL com água destilada, recalculando a alíquota (A,  $\text{mL} \leq 20/\text{Gg}$ ).

- Aquecer à ebulição, adicionar 3 gotas de solução de difenilaminossulfonato de sódio e solução de cloreto de estanho II, gota a gota, até desaparecer a cor violeta e então adicionar 2 gotas em excesso de solução de  $\text{SnCl}_2$ .
- Ajustar o volume da solução a 110 mL–120 mL com água destilada, esfriar rapidamente em água corrente e adicionar 10 mL de solução saturada de  $\text{HgCl}_2$  (pequena quantidade de cloreto de mercúrio I deve precipitar).
- Adicionar 5 mL de solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1 + 1), 1 ou 2 gotas de solução sulfúrica de difenilamina e titular com solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

0,010 M (amostras com teor igual ou maior que 4 % de Fe) ou 0,002 M (amostras com menos de 4 % de Fe) até a solução adquirir cor azul, ou verde (quando o teor de ferro é baixo).

- Calcular a porcentagem de ferro pela expressão

$$\% \text{ Fe} = \frac{33,510V \times M \times D}{G}$$

em que:

V = volume (mL) da solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  gasto na titulação.

M = molaridade da solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

D = diluição (D = 1, se não diluir; D = 20, se diluir 5:100).

G = massa (g) da amostra contida na alíquota titulada.

## b) Método espectrofotométrico de absorção atômica

### Princípio

- Consiste em solubilizar o ferro total da amostra e medir sua concentração pela técnica de absorção atômica.

### Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica, equipado com lâmpada para ferro.

### Reagentes

- Solução estoque contendo 1.000 ppm de ferro – Preparar a partir da aquisição de solução padrão de ferro adquirida no comércio.
- Solução padrão de 100 ppm de ferro – Transferir 10 mL da solução anterior para balão de 100 mL. Completar com HCl 0,5 M.
- Soluções padrão de trabalho – Transferir 0; 2 mL; 4 mL e 6 mL da solução de 100 ppm de ferro para balão de 50 mL. Completar com HCl 0,5 M. Essas soluções contêm 0; 4 ppm; 8 ppm e 12 ppm de ferro e devem ser preparadas semanalmente ou a cada dez dias.

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) do extrato que contém, no máximo, 600 microgramas de ferro (A, ml  $\leq$  6/Gg, em que G é o peso em gramas da amostra, e g é a garantia em porcentagem), para balão de 50 mL e completar o volume com HCl 0,5 M.

Para garantias acima de 6 %, diluir 5 mL do extrato para 100 mL com água (D = 20) e recalculer alíquota (A, mL  $\leq$  120/Gg).

- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do ferro (lâmpada de cátodo oco para Fe, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.
- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura.
- Calcular a porcentagem de ferro no material analisado, usando a concentração encontrada, pela expressão.

$$\% \text{ Fe} = \frac{0,5C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de ferro na solução final.

D = fator de diluição (D = 1, se não diluir; D = 20, se diluir 5:100).

A = alíquota para diluição em balão de 50 mL.

G = peso inicial (g) da amostra.

## 5.1.2.12 Cloro solúvel em água

### Método de Mohr

#### Princípio

- Fundamenta-se na solubilização do cloro da amostra com água quente e titulação deste com uma solução padronizada de nitrato de prata.

## Equipamento

- Dessecador a vácuo.
- Bureta para titulação.

## Reagentes

- Solução de cromato de potássio 50 g L<sup>-1</sup> – Transferir 5 g de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> para balão volumétrico de 100 mL. Dissolver com água, completar o volume. Homogeneizar.
- Solução de cloreto de sódio 0,100 M – Transferir 5,8443 g de NaCl, secado a 105 °C–110 °C por 1 hora, para balão volumétrico de 1 litro, dissolver com água destilada, completar o volume e homogeneizar.
- Solução de nitrato de prata 0,05 M – Transferir 8,5 g de AgNO<sub>3</sub> para balão volumétrico de 1 litro, dissolver com água destilada, completar o volume e homogeneizar. Conservar em frasco escuro.

## Padronização

- Transferir 20 mL de solução de NaCl para frasco de erlenmeyer de 300 mL.
- Adicionar de 60 mL a 70 mL de água destilada, 1 mL de solução de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 50 g L<sup>-1</sup> e titular com a solução de AgNO<sub>3</sub> até a formação e persistência de um precipitado de coloração pardo-avermelhada (Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>).
- Calcular a normalidade da solução de AgNO<sub>3</sub> pela expressão

$$N = \frac{2}{V}$$

## Procedimento

- Transferir 2,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para um papel de filtro faixa branca (porosidade média), adaptado em funil, e colocá-lo sobre um balão volumétrico de 250 mL.
- Lavar com 10 porções sucessivas de 15 mL–20 mL de água quente (90 °C–95 °C), esfriar, completar o volume e homogeneizar.

- Transferir de 25 mL a 50 mL da solução para um frasco de erlenmeyer de 300 mL.
- Ajustar o volume a 100 mL, aproximadamente, com água destilada e adicionar 1 mL de solução de  $K_2CrO_4$  50 g L<sup>-1</sup>.
- Titular com a solução padronizada de  $AgNO_3$  até a formação e persistência de um precipitado de coloração pardo-avermelhada. Anotar o volume (V) gasto.
- Calcular o percentual de cloro pela expressão

$$\% Cl = \frac{3,545V \times M}{G}$$

em que:

V = volume (mL) da solução  $AgNO_3$  gasto na titulação.

M = molaridade da solução de  $AgNO_3$ .

G = peso (mL) da amostra contida na alíquota.

### 5.1.2.13 Molibdênio total

#### a) Método colorimétrico do tiocianato de sódio

##### Princípio

- O molibdênio VI em solução ácida é convertido em Mo V pelo cloreto estanoso (agente redutor), em presença de ferro. O Mo V é determinado colorimetricamente pelo método do tiocianato.

##### Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

##### Reagentes

- Solução padrão de molibdênio a 500 ppm – Pesar 0,9201 g de molibdato de amônio  $(NH_4)_6MO_7 \cdot 4H_2O$ , p.a., e dissolver em água. Completar a 500 mL com água destilada, ou adquirir solução padrão pronta de comprovada qualidade.
- Solução padrão de trabalho de Mo 25 ppm – Tomar 10 mL da solução estoque de molibdênio e diluir a 200 mL com água destilada.

- Mistura  $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$  – Adicionar, com cuidado, 50 mL de  $\text{HClO}_4$  a 200 mL de  $\text{HNO}_3$  p.a.
- Solução de tiocianato de sódio,  $\text{NaSCN}$ ,  $100 \text{ g L}^{-1}$  em água – Pesar 25 g do reagente e dissolver em água destilada. Completar a 250 mL com água destilada.
- Solução de sulfato férrico  $50 \text{ g L}^{-1}$  – Dissolver 12,5 g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  em água destilada, adicionar 25 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 + 1) e diluir a 250 mL com água destilada.
- Solução de cloreto estanoso  $100 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar 10 g de  $\text{SnCl}_2$ , acrescentar 40 mL de  $\text{HCl}$  (1 + 1) e diluir a 100 mL com água destilada. Essa solução deve ser recente (preparada no momento da análise).
- Ácido perclórico,  $\text{HClO}_4$ , p.a.
- Ácido sulfúrico (1 + 1).

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Preparo da equação de regressão ou curva padrão

- Transferir, da solução de trabalho de 25 ppm de Mo, alíquotas de 0; 0,5 mL; 1,0 mL; 2,0 mL; 3,0 mL e 4,0 mL para balões volumétricos de 25 mL. Acrescentar, homogeneizando após cada adição:
  - 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 + 1).
  - 1 mL de  $\text{HClO}_4$  concentrado e 0,5 mL de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$   $50 \text{ g L}^{-1}$ . Aguardar 5 minutos.
  - 4 mL da solução de  $\text{NaSCN}$   $100 \text{ g L}^{-1}$ , adicionada lentamente e com agitação, e mais 2,5 mL da solução de  $\text{SnCl}_2$  a  $100 \text{ g L}^{-1}$ , adicionados da mesma forma.
  - Aguardar 5 minutos, completar o volume e homogeneizar. As soluções padrão são de 0; 0,5 ppm; 1,0 ppm; 2,0 ppm; 3,0 ppm e 4,0 ppm de Mo.
- Fazer as leituras de absorvância a 460 nm.

### 3) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) da amostra que contém de 2,5 a 100 microgramas de Mo para balão de 25 mL ( A, mL ≤ 1/Gg, em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem). A alíquota a ser pipetada não deve exceder a 10 mL do extrato.

**Nota:** para garantias de mais de 1 %, diluir 5 mL do extrato para 100 mL (D = 20) ou 2 mL para 100 mL (D = 50).

- Seguir o procedimento indicado para a curva padrão.
- Proceder às leituras de absorvância a 460 nm e calcular a concentração de Mo em ppm.
- Calcular o teor de Mo na amostra pela expressão

$$\% \text{ Mo} = \frac{0,25C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de Mo.

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota (mL) do extrato usado na diluição para balão de 25 mL.

D = fator de diluição (D = 1, se não diluir; D = 20, se diluir 5:100; D = 50, se diluir 2:100).

## b) Método de absorção atômica

### Princípio

- Consiste na extração do molibdênio total da amostra e na determinação de sua concentração pela técnica de absorção atômica.

### Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica, equipado com lâmpada para molibdênio.

### Reagentes

- Solução padrão estoque de molibdênio de 1.000 ppm – Tomar uma ampola padrão de molibdênio, adquirida no comércio, e diluir a 1.000 mL com água destilada.



- Solução padrão de trabalho de molibdênio de 10 ppm de Mo – Diluir 10 mL da solução padrão estoque de 1.000 ppm a 1 litro com água destilada. Guardar em frasco escuro.
- Solução de oxina ( $C_9H_6NOH$ ) 200 g L<sup>-1</sup> ou 8-hidroxiquinolina – Pesar 20 g de oxina, transferir para copo de 150 mL, adicionar 50 mL de ácido acético concentrado, aquecer em banho-maria até dissolver, esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Solução de HCl 1 M.
- 2-heptanona ou metil-isobutil-cetona.
- Solução aquosa com 10 g L<sup>-1</sup> de alumínio – Dissolver 24,69 g de cloreto de alumínio,  $AlCl_3$ , p.a. em água. Completar a 500 mL com água destilada.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

#### 2) Preparo da equação de regressão ou curva padrão

- Transferir 0; 1 mL; 5 mL; 10 mL; 15 mL e 20 mL da solução padrão de trabalho (10 ppm) para balão volumétrico de 100 mL.
- Adicionar 10 mL de solução de HCl 1 M, 5 mL da solução de oxina e fazer um volume de aproximadamente 80 mL. Agitar vigorosamente e deixar em repouso por 2–3 minutos.
- Adicionar exatamente 5 mL ou 10 mL de 2-heptanona ou metil-isobutil-cetona, agitar vigorosamente por 1–2 minutos e deixar em repouso por 2–3 minutos. Adicionar água destilada de maneira que a fase orgânica se localize na parte superior do pescoço do balão.

#### 3) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) do extrato que contém de 10 a 200 microgramas de Mo para balão volumétrico de 100 mL (A, mL  $\leq$  2/Gg, em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem).

**Nota:** para garantias maiores que 2 %, diluir 5 mL do extrato para 100 mL ( $D = 20$ ) e recalcular a alíquota ( $A \leq 40/Gg$ ).

- Executar os dois últimos procedimentos do preparo da curva padrão, acima.
- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do molibdênio (lâmpada de cátodo oco para molibdênio, comprimento de onda 313 nm e chama adequada) ou selecionar o método nos modernos equipamentos.
- Calibrar o aparelho com a prova em branco e os padrões e realizar as leituras das amostras, aspirando a fase orgânica no queimador do aparelho e lavando o queimador com água destilada a cada amostra.
- Calcular a porcentagem de molibdênio na amostra pelas expressões

$$\% \text{ Mo} = C \times D/20A \times G \text{ (se usar 20 mL de extrator)}$$

ou

$$\% \text{ Mo} = C \times D/10A \times G \text{ (se usar 10 mL de extrator)}$$

em que:

C = concentração (ppm) de Mo na fase orgânica.

D = fator de diluição ( $D = 1$ , sem diluição;  $D = 20$ , se diluir 5:100).

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota (mL) do extrato usado na diluição para 100 mL.

Alternativamente, quando a garantia não for tão baixa, a determinação do molibdênio poderá ser conduzida em soluções aquosas, sem concentrar na fase orgânica, com a adição de alumínio (refratário), como supressor de ionização nas soluções de leitura, da seguinte maneira:

- Transferir alíquotas de 0; 1,0 mL; 2,5 mL; 5,0 mL; 7,5 mL e 10 mL da solução de trabalho de 50 ppm Mo para balões volumétricos de 25 mL.
- Usar uma alíquota da solução da amostra que contém de 50 a 500 microgramas de Mo ( $A, \text{ mL} \leq 5/Gg$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) e proceder de forma semelhante aos padrões. Desenvolver uma prova em branco para as amostras.

- Acrescentar 2,5 mL da solução de cloreto de alumínio  $10 \text{ g L}^{-1}$  aos balões de padrão e amostra e completar o volume com água destilada.
- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do molibdênio (lâmpada de cátodo oco para Mo, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.
- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador depois de cada leitura.
- Calcular a porcentagem de molibdênio no material analisado, usando a concentração encontrada, pela expressão

$$\% \text{ Mo} = \frac{0,25C}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) final de Mo na alíquota.

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota tomada na diluição.

#### 5.1.2.14 Cobalto total

##### a) Método colorimétrico do sal nitroso-R

###### Princípio

- O método colorimétrico do sal nitroso-R aplica-se à determinação de cobalto em baixos teores. Baseia-se no complexo vermelho e solúvel que se forma quando íons cobalto reagem com o sal nitroso-R (1-nitroso-2-hidroxinaftaleno-3,6-dissulfonato de sódio). Três moles do reagente combinam-se com um mol de cobalto.
- O complexo de cobalto é formado usualmente em meio de acetato-ácido acético quente. Após o desenvolvimento de cor, adiciona-se o ácido clorídrico ou nítrico para decompor os complexos da maioria de outros metais pesados que possam estar presentes.

## Equipamento

- Espectrofotômetro visível.

## Reagentes

- Ácido clorídrico, HCl, p.a.
- Ácido nítrico, HNO<sub>3</sub>, p.a.
- HCl 2 M.
- HCl a 10 mL L<sup>-1</sup> em água.
- HNO<sub>3</sub> a 10 mL L<sup>-1</sup> em água.
- Mistura HNO<sub>3</sub> - HClO<sub>4</sub> – Adicionar, com cuidado, 50 mL de HClO<sub>4</sub> a 200 mL de HNO<sub>3</sub> p.a.
- Sal nitroso-R – Solução 2 g L<sup>-1</sup> em água.
- Acetato de sódio – Solução aquosa 200 g L<sup>-1</sup>.
- Solução padrão com 250 ppm de Co – Pesar 1,0100 g de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, dissolver em água destilada, acrescentar 10 mL de HCl concentrado e avolumar para 1.000 mL em balão volumétrico; ou, alternativamente, adquirir solução padrão pronta de reconhecida qualidade.
- Solução padrão com 25 ppm de Co – Diluir 10 mL da solução 250 ppm para balão de 100 mL com água.

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Preparo da curva de calibração

- Transferir 0; 2 mL; 4 mL; 8 mL e 10 mL da solução padrão de 2,5 ppm de Co para copo de 100 mL.
- Acrescentar 5 mL de HCl a 10 mL L<sup>-1</sup>, mais 5 mL de HNO<sub>3</sub> 10 mL L<sup>-1</sup> em água, e ferver suavemente por 10 minutos.
- Deixar esfriar e adicionar 3 mL de solução de sal nitroso-R a 2 g L<sup>-1</sup> mais 10 mL de acetato de sódio 200 g L<sup>-1</sup> em água. Verificar o pH, que deverá ser de 5,5. Acertar com hidróxido de sódio 0,1 M g L<sup>-1</sup> ou ácido acético 50 mL L<sup>-1</sup>.

- Ferver por 1 minuto e esperar esfriar.
- Juntar 1 mL de ácido clorídrico, HCl, concentrado.
- Transferir para balões de 25 mL e avolumar com água destilada.
- Proceder a leituras de absorvância a 500 nm e estabelecer a curva padrão ou equação de regressão.

### 3) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) do extrato que contém de 1 a 20 microgramas de cobalto para copo de 100 mL (A, mL  $\leq$  0,2/Gg, em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem).

**Nota:** para garantias acima de 0,2 %, diluir 2 mL do extrato para 100 mL ( D = 25) e recalcular a alíquota (A  $\leq$  5/Gg).

- Acrescentar 5 mL de HCl a 50 mL L<sup>-1</sup>, mais 5 mL de HNO<sub>3</sub> 10 mL L<sup>-1</sup> em água, e ferver suavemente por 10 minutos.
- Deixar esfriar e adicionar 3 mL de solução de sal nitroso-R, 2 g L<sup>-1</sup>, mais 10 mL de acetato de sódio 200 g L<sup>-1</sup> em água. Verificar o pH, que deve estar em torno de 5,5. Se não, acertar com hidróxido de sódio 0,1 M ou ácido acético 50 mL L<sup>-1</sup>.
- Ferver por 1 minuto. Esfriar.
- Juntar 1 mL de ácido clorídrico, HCl, p.a.
- Transferir para balão de 25 mL e avolumar com água destilada.
- Desenvolver uma prova em branco.
- Ler a 500 nm e determinar a concentração de cobalto pela equação de regressão.
- Calcular o teor de cobalto nas amostras de acordo com a fórmula

$$\% \text{ Co} = \frac{0,25C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de Co.

D = fator de diluição (D = 1, se não diluir o extrato; D = 50, se diluir 2:100).

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota usada na diluição para 25 mL.

## b) Método de absorção atômica

### Princípio

- Consiste em extrair o cobalto total da amostra e determinar sua concentração pela técnica de absorção atômica.

### Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica equipado com lâmpada para cobalto.

### Reagentes

- Solução padrão estoque de cobalto, contendo 1.000 ppm – Diluir uma ampola padrão de cobalto adquirida no mercado para 1.000 mL com água destilada ou dissolver 4,0530 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 20 mL de solução de HCl (1 + 1). Transferir para balão volumétrico de 1 litro e completar o volume.
- Solução padrão estoque de cobalto, contendo 100 ppm – Transferir 10 mL da solução estoque 1.000 ppm para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Soluções padrão de trabalho de cobalto, contendo 0; 2,0 ppm; 4,0 ppm; 6,0 ppm; 8,0 ppm e 10 ppm – Transferir 0, 2 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL e 10 mL da solução estoque 100 ppm para balões volumétricos de 100 mL e completar o volume.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração o cálcio (item 5.1.2.4).

#### 2) Determinação

- Tomar uma alíquota (A) do extrato que contenha no máximo 500 microgramas de Co ( $A, \text{mL} \leq 5/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) para balão de 50 mL e completar com ácido 0,5 M.

**Nota:** para garantias acima de 5 %, diluir 5 mL do extrato para 100 mL ( $D = 20$ ) e recalcular a alíquota ( $A, \text{mL} \leq 100/\text{Gg}$ ).

- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cobalto (lâmpada de cátodo oco para cobalto, comprimento de onda e chama adequados) ou selecionar o método nos modernos equipamentos.
- Calibrar o aparelho com a prova em branco e os padrões. Fazer as leituras das amostras, aspirando a fase orgânica no queimador do aparelho, lavando o queimador com água destilada a cada amostra.
- Calcular a porcentagem de cobalto na amostra pela expressão

$$\% \text{ Co} = \frac{0,5C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de cobalto no extrato diluído.

D = fator de diluição (D = 1, se não diluir; D = 20, se diluir 5:100).

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota (mL) tomada no extrato para balão de 50 mL (se a leitura for no extrato sem diluição, considerar A = 1).

### 5.1.2.15 Níquel

#### a) Método da absorção atômica

##### Princípio

- Consiste em extrair o níquel total da amostra e determinar sua concentração pela técnica de absorção atômica.

##### Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica equipado com lâmpada para leitura de níquel.

##### Reagentes

- Solução padrão de 1.000 ppm de Ni – Diluir uma ampola padrão de Ni em balão de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.

- Solução padrão de 50 ppm de Ni – Transferir 5 mL da solução 1.000 ppm para balão de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Soluções padrão de 0, 2 ppm, 6 ppm, 12 ppm de Ni – Transferir 0; 2 mL; 6 mL e 12 mL da solução 50 ppm para balões de 50 mL e completar o volume com ácido clorídrico 0,5 M.
- Os demais reagentes estão descritos no método do cálcio.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

#### 2) Determinação

- Tomar uma alíquota (A) do extrato que contém, no máximo, 60 microgramas de níquel e transferir para balão de 50 mL (A, mL  $\leq 0,6/Gg$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem).

**Nota:** para garantias acima de 0,6 %, diluir 5 mL do extrato para 200 mL com água destilada (D = 40) e recalcular a alíquota (A  $\leq 24/Gg$ ).

- Completar o volume com ácido clorídrico 0,5 M e homogeneizar.
- Colocar o aparelho nas condições adequadas de leitura do Ni: lâmpada, chama, fenda, comprimento de onda, ou selecionar o método para níquel nos modernos aparelhos.
- Calibrar o aparelho com o branco e padrões. Obter a concentração de Ni pela leitura das amostras ou por equação de regressão.
- Calcular o teor de Ni na amostra pela equação

$$\% \text{ Ni} = \frac{0,50C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de Ni na solução final.

D = fator de diluição (1 ou 40).

A = alíquota (mL) na diluição final.

G = peso (g) da amostra.



## **b) Método da determinação com dimetilglioxima**

### **Princípio**

- A dimetilglioxima é empregada como agente precipitante, que é um reativo orgânico precipitante de grande especificidade. Em dissolução ligeiramente alcalina, precipita isoladamente o Ni (II).

### **Equipamento**

- Cadinho de placa porosa com porosidade média.
- Mufla.

### **Reagentes**

- Solução de ácido tartárico  $100 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar 100 g do reagente e diluir em água destilada. Transferir para balão de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.
- Solução de hidróxido de amônio  $100 \text{ mL L}^{-1}$  – Transferir 100 mL do reagente p.a. para balão de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.
- Solução de dimetilglioxima a  $10 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar 1 g do reagente p.a. e dissolver em 100 mL de álcool etílico p.a.

### **Procedimento**

#### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

#### 2) Determinação

- Tomar uma alíquota de 10 mL do extrato e transferir para copo de 250 mL.
- Fazer um volume de aproximadamente 150 mL (com água), aquecer até a temperatura atingir de  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e acrescentar 10 mL da solução de ácido tartárico e 25 mL da solução de dimetilglioxima.
- Adicionar a solução de hidróxido de amônio gota a gota até que a precipitação se complete. Usar um pequeno excesso para garantir essa precipitação.

- Aquecer a 80 °C por 30 minutos.
- Deixar em repouso por 1 hora.
- Filtrar a vácuo em cadinho de vidro com placa porosa tarado ( $P_1$ ) e lavar com 5 porções de água destilada.
- Secar a 110 °C em estufa por 30 minutos.
- Esfriar por 30 minutos em dessecador a vácuo e pesar ( $P_2$ ).
- Calcular o teor de Ni pela expressão

$$\% \text{ Ni} = 0,4064m$$

em que  $m$  = massa do precipitado ( $P_2 - P_1$ ).

### 5.1.2.16 Silício

#### Método colorimétrico com molibdato

##### Princípio

- A determinação de silício total em fertilizantes é feita por colorimetria após a extração com ácido clorídrico e ácido fluorídrico, a frio. Os extratores são ácidos fortes que promovem a dissolução da amostra, liberando o silício. O ácido fluorídrico dissolve o silício do fertilizante, formando tetrafluoreto de silício, que reage com a água para formar ácido silícico e ácido fluorsilícico. O ácido bórico é utilizado para inativar eventual excesso de ácido fluorídrico.

##### Equipamento

- Espectrofotômetro digital.
- Cadinho de platina ou liga com 95 % de Pt (com Au ou Rh), capacidade de 30 mL.

##### Reagentes

- Ácido fluorídrico concentrado (HF), p.a.
- Ácido clorídrico concentrado (HCl), p.a.
- Solução saturada de ácido bórico com 70 g L<sup>-1</sup> (utilizar o sobrenadante) – Dissolver 70,0 g de ácido bórico p.a. em 700 mL de

água destilada. Transferir a solução para balão de 1.000 mL e completar com água destilada.

- Ácido sulfúrico 9 M – Adicionar lenta e cuidadosamente 500 mL de ácido sulfúrico concentrado em 300 mL de água destilada. Transferir a solução para balão volumétrico de 1.000 mL e completar com água destilada.
- Solução de ácido sulfúrico diluído – Adicionar 7,5 mL de ácido sulfúrico 9 M em 50 mL de água destilada. Transferir a solução para balão volumétrico de 100 mL e completar com água destilada.
- Solução padrão de 1.000 ppm de Si – Diluir uma ampola padrão de Si, adquirida no mercado, em 1.000 mL de água destilada.
- Solução padrão de Si (20 ppm) – Adicionar 4 mL de solução padrão com 1.000 ppm de Si em balão de 200 mL e completar com água destilada.
- Molibdato de Amônio 50 g L<sup>-1</sup> – Dissolver 5,0 g de molibdato de amônio p.a. em 75 mL de água destilada. Transferir a solução para balão volumétrico de 100 mL e completar com água destilada.
- Solução de ácido tartárico 200 g L<sup>-1</sup> – Dissolver 20 g de ácido tartárico em 50 mL de água destilada. Transferir a solução para balão de 100 mL e completar com água destilada.
- Solução de ácido ascórbico 3 g L<sup>-1</sup> – dissolver 0,3 g de ácido ascórbico p.a. em 50 mL de água destilada. Transferir a solução para balão de 100 mL e completar com água destilada (esse reagente deve ser preparado pouco antes do uso).

## Procedimento

### 1) Extração/digestão

- Pesar 0,1000 g, com aproximação de 0,1 mg, do material fertilizante previamente secado e moído em copo de polipropileno de 100 mL. Para produtos líquidos, pesar próximo de 0,1000 g, anotando o peso exato.
- Adicionar 1 mL de HCl concentrado e agitar por alguns segundos. Esse e os demais procedimentos devem ser efetuados dentro da capela, com luvas plásticas.

- Adicionar 4 mL de ácido fluorídrico concentrado (com pipeta plástica) e agitar por cerca de 10 minutos com bastão de plástico. Cobrir com tampa plástica ou mesmo vidro de relógio.
- Deixar reagir durante a noite (12 horas) dentro da capela (atenção aos possíveis vazamentos). Agitar suavemente o frasco algumas vezes durante os 15 minutos iniciais.
- Adicionar lentamente 50 mL (pipeta) da solução saturada de ácido bórico ( $70 \text{ g L}^{-1}$ ). Agitar, cobrir o frasco novamente e deixar reagir por 15 minutos.
- Adicionar 45 mL de água destilada, de modo a obter extrato com 100 mL.

## 2) Preparo da equação de regressão ou curva padrão

- Pipetar 0; 2 mL; 5 mL e 10 mL da solução padrão de 20 ppm de Si e colocar em balões de 100 mL. Completar o volume dos balões com água destilada.
- Retirar uma alíquota de 20 mL de cada padrão e colocar num copo de plástico de 50 mL.
- Acrescentar aos padrões 1 mL da solução de ácido sulfúrico diluído  $75 \text{ g L}^{-1}$ . Agitar levemente e depois acrescentar 5 mL de molibdato de amônio  $50 \text{ g L}^{-1}$ . O ácido monossilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), forma mais simples e solúvel de Si, reage com o molibdato, desenvolvendo a cor amarela.
- Depois de 10 minutos, acrescentar 5 mL da solução de ácido tartárico. Nessa etapa, o fósforo é complexado e não fica mais na solução. Após 5 minutos, adicionar 10 mL da solução de ácido ascórbico.

## 3) Determinação

- Pipetar uma alíquota de 2 mL do sobrenadante de cada amostra e colocar num copo de plástico de 50 mL. Acrescentar 18 mL de água destilada (total de 20 mL de solução).
- A partir dessa diluição, pipetar uma alíquota de 1 mL do extrato diluído e colocar em copo plástico de 50 mL. Acrescentar 19 mL de água destilada (total de 20 mL de solução).
- Para amostras com teores mais elevados de Si, isto é, acima de 30 %, fazer nova diluição, diluindo-se 1 mL do extrato em 19 mL de água destilada.

- Retirar uma alíquota de 20 mL de cada padrão e colocar num copo de plástico de 50 mL.
- Acrescentar aos padrões 1 mL da solução de ácido sulfúrico diluído  $75 \text{ g L}^{-1}$ . Agitar levemente e depois acrescentar 5 mL de molibdato de amônio  $50 \text{ g L}^{-1}$ . O ácido monossilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), forma mais simples e solúvel de Si, reage com o molibdato, desenvolvendo a cor amarela.
- Depois de 10 minutos, acrescentar 5 mL da solução de ácido tartárico. Nessa etapa, o fósforo é complexado e não fica mais na solução. Após 5 minutos, adicionar 10 mL da solução de ácido ascórbico.
- Após 5 minutos, adicionar 10 mL da solução de ácido ascórbico  $3 \text{ g L}^{-1}$ .
- Ler a absorbância a 660 nm.
- Calcular o teor de Si na amostra pela expressão

$$\% \text{ Si} = 20\text{DC}$$

em que C = Concentração (ppm) de Si na solução final.

**Nota:** ocorrendo outras diluições não previstas, ou quando for suprimida alguma diluição aqui prevista, a fórmula acima precisa ser alterada para se adequar à nova situação.

### Cuidados especiais

- Observar os cuidados no trabalho com ácidos concentrados, sempre em capela e, especialmente, no manuseio com HF, utilizando luvas e óculos.
- É importante mencionar que as análises de silício devem ser conduzidas preferencialmente em recipientes de plástico, pois o vidro é um contaminante de silício (boro silicato) e, portanto, pode alterar a concentração de silício nas soluções. Entretanto, o contato somente de alguns minutos do vidro com as soluções de trabalho, ou o uso de balões e pipetas de vidro para o preparo de reagentes e da curva de calibração, não é capaz de alterar os resultados.
- A solução padrão de silício pode ser obtida, alternativamente, de duas formas:

– Fundir 0,0856 g de  $\text{SiO}_2$  anidro com 1 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anidro em cadinho de platina. Esfriar, dissolver em água e diluir a 1 Litro em balão volumétrico. Transferir para recipiente plástico. A concentração de Silício nessa solução é de  $40 \text{ mg L}^{-1}$ .

– Solubilizar 1,0120 g de metassilicato de sódio monoidratado,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , em 1 litro, com água destilada. Essa solução contém  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de Si.

### 5.1.2.17 Resíduo sólido e solubilidade a $20^\circ\text{C}$

#### Princípio

- Fundamenta-se na determinação da solubilidade do fertilizante, aferida indiretamente pela determinação gravimétrica da massa de resíduo sólido insolúvel (RI) restante após sua dissolução em água a  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ . A solubilização deve ser levada a efeito de acordo com a especificação de solubilidade declarada pelo fabricante (em  $\text{g L}^{-1}$ ). Aplica-se aos fertilizantes sólidos para uso em fertirrigação e hidroponia.

#### Material

- Cadinho de vidro de placa porosa (vidro sinterizado) de porosidade média ( $n^\circ 3$ ), capacidade de 50 mL.

#### Reagentes

- Nenhum.

#### Procedimento

- Pesar uma porção da amostra reservada para tal, com aproximação de  $0,1 \text{ mg}$  ( $G$ ).
- Transferir para balão volumétrico, de acordo com a especificação do fabricante, e completar com água destilada a  $20^\circ\text{C}$ , obtendo assim o volume final especificado.
- Após 10 minutos, filtrar a vácuo em cadinho de placa porosa (vidro sinterizado) previamente tarado ( $G_1$ ).

- Secar o cadinho com o resíduo a 105 °C–110 °C em estufa, por uma hora.
- Retirar e deixar esfriar em dessecador por 30 minutos.
- Pesar e obter o peso do resíduo mais o peso do cadinho ( $G_2$ ).
- Calcular o teor do resíduo insolúvel (RI) pela expressão

$$\% \text{ R I} = \frac{100(G_2 - G_1)}{G}$$

Cálculo da solubilidade:

$$\text{Solubilidade (g L}^{-1}\text{)} = \frac{G - (G_2 - G_1)}{V}$$

em que:

$G$  = peso inicial (g) da amostra.

$G_1$  = massa (g) do cadinho de vidro.

$G_2$  = massa (g) da parte insolúvel da amostra mais a massa do cadinho após secagem a 105 °C–110 °C.

$V$  = volume (L) após diluição em água a 20 °C (ou do balão volumétrico).

### 5.1.2.18 Condutividade elétrica em fertilizantes a 25 °C

#### Princípio

- Método para avaliação da condutividade elétrica a 25 °C ( $CE_{25}$ ) de fertilizantes minerais destinados à hidroponia, tratamento de sementes e soluções para pronto uso, baseado na medida por equipamento convencional de determinação da condutividade (condutímetro), ajustado a partir da condutância de células fixadas em eletrodos. Essa medida serve como estimativa do teor total de sais em solução, baseada no princípio de que a resistência à passagem da corrente elétrica, sob condições padronizadas, diminui proporcionalmente com o aumento da concentração de sais.

#### Equipamento

- Condutímetro.

## Soluções

- Solução de referência, de cloreto de potássio 0,01 M – Secar o reagente KCl por 2 horas a 110 °C–120 °C em estufa, pesar 0,7455 g e transferir para balão volumétrico de 1.000 mL, dissolver o sal e completar com água deionizada.

## Procedimento

- Para fertilizantes destinados ao cultivo hidropônico – Pesar 10,0 g da amostra sólida, com aproximação de 0,1 mg, ou medir um volume de 10,0 mL da amostra líquida, transferir para balão volumétrico de acordo com a maior relação soluto/solvente indicada pelo fabricante e completar o volume com água destilada e deionizada. Homogeneizar e filtrar, se necessário, com papel de filtro de porosidade média ou de filtração lenta, obtendo um filtrado límpido.
- Para fertilizantes sólidos para uso em sementes – Pesar 10 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume com água destilada e deionizada e homogeneizar. Filtrar, se necessário, com papel de filtro de porosidade média ou de filtração lenta, obtendo um filtrado límpido.
- Para fertilizantes fluidos para sementes ou soluções para pronto uso, a leitura da condutividade será feita diretamente, tal qual se encontra o produto.

## Determinação

- Aferido o condutímetro com a solução padrão de KCl a 1,412 mS cm<sup>-1</sup>, fazer a leitura da condutividade das soluções das amostras, lavando e enxugando bem as células depois de cada determinação, com água destilada.
- Ajustar o condutímetro (conforme as instruções do manual e modelo utilizado) utilizando a solução de cloreto de potássio 0,01 M para a leitura de 1,412 mS cm<sup>-1</sup>.
- Fazer as leituras da condutividade de cada amostra, lavando bem a célula, com água destilada, depois de cada leitura.



## Expressão dos resultados

Os resultados são expressos em  $\text{mS cm}^{-1}$ .

**Nota:** em medições realizadas a temperaturas diferentes de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\text{CE}_t$ ), entre os limites de  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o resultado deverá ser corrigido pelo fator de correção  $f_c$ :

$$\text{CE}_{25} = \text{CE}_t \times f_c$$

em que  $f_c = 1 + 0,023(25 - t)$ , e  $t$  é a temperatura no momento da leitura, em  $^{\circ}\text{C}$ .

### 5.1.2.19 Índice salino de fertilizantes

#### Princípio

- A determinação do índice de salinidade de fertilizantes para tratamento de sementes, hidroponia ou fertirrigação tem como referência comparativa direta a solução de nitrato de sódio  $10\text{ g L}^{-1}$  em água, cuja condutividade elétrica, medida em  $\text{mS cm}^{-1}$ , arbitrariamente terá o índice adimensional 1, equivalente a 100 % de salinidade.

**Nota:** não se aplica em fertilizantes para aplicação foliar.

#### Equipamento

- Condutímetro.

#### Soluções

- Nitrato de sódio  $10\text{ g L}^{-1}$  – Pesar  $1,0\text{ g}$  de  $\text{NaNO}_3$ , p.a., com aproximação de  $0,1\text{ mg}$ , e solubilizar com água destilada e deionizada em balão volumétrico de  $100\text{ mL}$ . Completar o volume e homogeneizar.
- Cloreto de potássio  $0,01\text{ M}$  ( $0,75\text{ g L}^{-1}$ ).

#### Procedimento

- Pesar  $1,0\text{ g}$  da amostra de fertilizante, com aproximação de  $0,1\text{ mg}$ , solubilizar com água destilada e deionizada em balão volumétrico de  $100\text{ mL}$ . Completar o volume e homogeneizar. Filtrar, se necessário, com papel de filtro de porosidade média ou de filtração lenta.

- Ajustar o condutivímetro com a solução de KCl 0,01 M, como já descrito no procedimento da medida da condutividade elétrica.
- Proceder à leitura da condutividade elétrica, em  $\text{mS cm}^{-1}$ , da solução de nitrato de sódio  $10 \text{ g L}^{-1}$  e das soluções das amostras. Registrar as leituras.

### Cálculo e expressão dos resultados

- Os resultados são expressos em porcentagem ou número adimensional com precisão de uma casa decimal.

$$\text{Índice de salinidade (\%)} = \frac{100CE_1}{CE_2}$$

em que:

$CE_1$  = medida ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) da condutividade elétrica da solução-amostra.

$CE_2$  = medida da condutividade elétrica da solução de referência,  $\text{NaNO}_3$   $10 \text{ g L}^{-1}$ , em água.

#### 5.1.2.20 pH

##### Princípio e aplicação

- O grau de acidez é definido pela escala de pH que determina a atividade de íons hidrogênio na solução. O pH dos fertilizantes será determinado pelo potencial elétrico do meio de eletrodo conjugado, imerso em suspensão fertilizante, pronta para o uso e em solução hidropônica na maior concentração de nutrientes, indicada pelo fabricante.

##### Material

- Potenciômetro com eletrodo combinado (medidor de pH) e termocompensador de temperatura. Instruções de uso: limpar o potenciômetro 30 minutos antes do uso e aferir com solução padrão a pH 4 e a pH 7 (soluções à temperatura ambiente). Trabalhos em série requerem a lavagem dos eletrodos entre uma leitura e outra, com água destilada e secagem com papel-toalha.

## Procedimento

- Em fertilizantes para cultivo hidropônico, pesar uma amostra de 10,0 g ou um volume de 10,0 mL da amostra sólida ou líquida do fertilizante, completar o volume com água deionizada e homogeneizar de modo a obter a maior relação soluto/solvente indicada pelo fabricante.
- Em fertilizantes fluidos para pronto uso, a leitura será feita tal como se encontra o produto.
- Medir o pH da solução ou suspensão pela inserção cuidadosa do eletrodo, de forma que este se mantenha no nível da solução, sem entrar em contato com o substrato decantado da amostra. Registrar as leituras.

## 5.2 Análises de corretivos de acidez

### 5.2.1 Análise granulométrica

#### Equipamento

- Peneiras com aro de 20 cm de diâmetro, 5 cm de altura e aberturas de malha de 2 mm (ABNT nº10), de 0,84 mm (ABNT nº 20) e de 0,3 mm (ABNT nº 50), limpas, secas e taradas com aproximação de 0,1 g, com fundo tarado e tampa.
- Agitador mecânico de peneiras.

#### Procedimento

- Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,1 g. Transferi-la sobre as peneiras encaixadas uma sobre a outra, em ordem crescente de abertura das malhas, com a de maior abertura em cima. Agitar durante 5 minutos, no agitador mecânico na intensidade de vibração máxima. Pesar cada peneira, com aproximação de 0,1 g, e calcular as frações retidas em cada uma. Calcular o percentual passante em cada peneira, de acordo com as expressões

$$\% \text{ da amostra passante na peneira nº 10} = 100 - R_1 \times 100/G,$$

$$\% \text{ da amostra passante na peneira nº 20} = 100 - (R_1 + R_2) \times 100/G,$$

$$\% \text{ da amostra passante na peneira nº 50} = 100 - (R_1 + R_2 + R_3) \times 100/G,$$

em que:

$G$  = massa (g) da amostra analisada.

$R_1$  = massa (g) do material retido na peneira n° 10.

$R_2$  = massa (g) do material retido na peneira n° 20.

$R_3$  = massa (g) do material retido na peneira n° 50.

### Observação

- Caso o calcário aglutine durante a secagem na preparação da amostra e o produto tenha garantia da granulometria registrada por via úmida, proceder da seguinte maneira:
  - Pesquisar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,1 g.
  - Transferir para as peneiras taradas, como no procedimento anterior.
  - Lavar com um fluxo moderado de água de torneira até que a água que passa através das peneiras esteja límpida. Tomar cuidado para evitar perda da amostra por respingos.
  - Secar as peneiras a 105 °C–110 °C, até massa constante (aproximadamente 30 minutos), pesar cada peneira com aproximação de 0,1 g e calcular a fração retida nelas.
  - Calcular o percentual passante em cada peneira, de acordo com as expressões anteriormente descritas.

## 5.2.2 Análise química

### 5.2.2.1 Poder de neutralização (PN)

#### Método da titulação com indicador

##### Princípio

- Fundamenta-se na neutralização de uma amostra de corretivo com uma quantidade conhecida e um excesso de ácido e determinação do excesso de ácido por alcalimetria, usando indicador para detecção do ponto final. Aplicável a todos os corretivos agrícolas.

## Equipamento

- Vidraria

## Reagentes

- Solução de HCl 0,5 M, padronizada.
- Solução de NaOH 0,25 M, padronizada.
- Solução alcoólica de fenolftaleína 10 g L<sup>-1</sup>.

## Procedimento

- Transferir 1 g, se calcário, ou 0,5 g, se calcário calcinado ou cal hidratada, com aproximação de 0,1 mg, da amostra moída e passada em peneira 0,3 mm para frasco de erlenmeyer de 250 mL.
- Adicionar exatamente 50 mL da solução de HCl 0,5 M padronizada e ferver suavemente por 5 minutos. Esfriar e transferir para balão de 100 mL e completar o volume com água destilada. Deixar decantar ou filtrar.
- Pipetar 50 mL e transferir para erlenmeyer de 125 mL.
- Acrescentar 2 ou 3 gotas de solução de fenolftaleína e titular o excesso do ácido com a solução padronizada de NaOH 0,25 M, até o aparecimento de uma leve cor rosada do indicador. Anotar o volume gasto (V).
- Calcular o poder de neutralização do corretivo, em porcentagem de CaCO<sub>3</sub> equivalente, pela expressão

$$PN = \frac{10(25M_1 - V_2 \times M_2)}{G}$$

em que:

M<sub>1</sub> = molaridade da solução de HCl.

V<sub>2</sub> = volume (mL) da solução de NaOH, gasto na titulação.

M<sub>2</sub> = molaridade da solução de NaOH.

G = peso inicial (g) da amostra.

### 5.2.2.2 Óxido de cálcio (CaO)

#### a) Método quelatométrico do EDTA

##### Princípio

- Fundamenta-se na solubilização de todo o cálcio do corretivo em meio ácido e em sua determinação por quelatometria com EDTA.

##### Equipamento

- Agitador magnético.
- Chapa aquecedora.

##### Reagentes

- Solução de ácido clorídrico HCl (1 + 1).
- Solução de ácido nítrico HNO<sub>3</sub> (1 + 1).
- Solução de hidróxido de potássio–cianeto de potássio – Dissolver 280 g de KOH e 2 g de KCN (**Cuidado! Veneno**) em 1 litro de água destilada.
- Solução de EDTA 0,020 M – Dissolver 7,4450 g de sal dissódico di-hidratado do ácido etilenodiamino tetracético previamente secado a 70 °C–80 °C, por 2 horas, em água destilada, e completar o volume a 1 litro. Caso o EDTA não seja de elevado grau de pureza, padronizar essa solução utilizando a solução padrão de cálcio 0,020 M e o procedimento para determinação do cálcio, adiante descrito.
- Solução padrão de cálcio 0,020 M – Dissolver 2,000 g de carbonato de cálcio, CaCO<sub>3</sub> padrão primário, previamente secado a 105 °C–110 °C, por 1 hora, em um volume mínimo de solução de HCl (1 + 1), e completar o volume a 1 litro, com água destilada.
- Indicador: calceína ou calcon ou murexida.
- Calceína – Moer a mistura formada de 0,2 g de calceína, 0,12 g de timolftaleína e 20 g de nitrato de potássio KNO<sub>3</sub>.
- Solução de calcon – Transferir 0,100 g de calcon para um copo de 100 mL, contendo 10 mL de trietanolamina e 10mL de álcool

metílico. Esperar dissolver, transferir para recipiente de plástico e conservar em geladeira (duração: 30–45 dias).

- Murexida – Moer a mistura formada de 0,1 g de murexida e 10 g de cloreto de sódio, NaCl. Conservar em frasco escuro, bem fechado.

## Procedimento

### 1) Extração

- Utilizar o mesmo extrato que sobrou da determinação do PN, método da titulação com indicador.

### 2) Determinação

- Transferir 5 mL do extrato para erlenmeyer de 125 mL.
- Adicionar 50 mL de água destilada, 5 mL da solução KOH-KCN e  $15 \pm 1$  mg do indicador calceína, ou 6 gotas da solução do indicador calcon ou 0,2 g – 0,4 g do indicador murexida, agitando após a adição de cada reagente.
- Titular imediatamente o cálcio com a solução de EDTA 0,020 M, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para rosa; o calcon muda de vinho para azul puro; e a murexida muda de vermelho para violeta intenso. Anotar o volume ( $V_1$ ) da solução de EDTA consumido.
- Desenvolver uma prova em branco e anotar o volume consumido ( $V_1'$ ).
- Calcular a porcentagem de CaO, pela expressão

$$\% \text{ CaO} = \frac{112,15M(V_1 - V_1')}{G}$$

em que:

$V_1$  = volume (mL) da solução de EDTA padronizado gasto na titulação.

$V_1'$  = volume (mL) da solução de EDTA padronizado gasto na titulação da prova em branco.

G = peso inicial (g) da amostra.

M = molaridade da solução de EDTA.

### b) Método de espectrofotometria de absorção atômica

Pode-se determinar o teor de CaO a partir do extrato para PN, método de titulação com indicador, utilizando os mesmos padrões para a análise do cálcio em fertilizantes por absorção atômica:

- Tomar uma alíquota (A) do extrato que contém no máximo 100 microgramas de cálcio ( $A, \text{mL} \leq 14/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem de CaO) e transferir para balão de 25 mL.

**Nota:** para garantias acima de 14 %, diluir 10 mL do extrato para 50 mL e recalcular a alíquota ( $A \leq 70/\text{Gg}$ ).

- Adicionar 2 mL de óxido de lantânio a  $50 \text{ g L}^{-1}$  e completar o volume com água destilada.
- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cálcio (lâmpada de cátodo oco para Ca, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.
- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador depois de cada leitura.
- Calcular o teor de CaO pela expressão

$$\% \text{ CaO} = \frac{0,35C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de cálcio.

D = fator de diluição (D = 1, se não diluiu; D = 5, se diluiu 10:50).

A = alíquota (mL) na diluição final.

G = peso inicial (g) da amostra.

### 5.2.2.3 Óxido de magnésio (MgO)

#### a) Método quelatométrico do EDTA

##### Princípio

- Consiste em solubilizar todo o magnésio do corretivo em meio ácido e determiná-lo por quelatometria com EDTA.



## Equipamento

- Agitador magnético.

## Reagentes

- Solução tampão de pH 10 – Dissolver 67,5 g de cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , em água destilada, acrescentar 570 mL de hidróxido de amônio,  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado, 2 g de KCN (**cuidado! Veneno**), 50 mL de trietanolamina, 0,616 g de sulfato de magnésio,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 0,931 g de EDTA dissódico di-hidratado. Completar o volume a 1 litro e homogeneizar.
- Solução de eriocromo preto T,  $5 \text{ g L}^{-1}$  – Dissolver 0,25 g do indicador e 2 g de cloridrato de hidroxilamina em 50 mL de metanol.

## Procedimento

### 1) Extração

- Utilizar o extrato que sobrou da determinação do PN, método da titulação com indicador.

### 2) Determinação

- Transferir 5 mL do extrato para erlenmeyer de 125 mL.
- Adicionar 50 mL de água destilada, 5 mL da solução tampão de pH 10 e 10 gotas da solução de eriocromo preto T, agitando após a adição de cada reagente.
- Titular imediatamente o cálcio mais magnésio com a solução de EDTA padronizada até a viragem do indicador, da cor vermelho-vinho para azul-puro e estável. Anotar o volume ( $V_2$ ) da solução de EDTA consumido.
- Desenvolver uma prova em branco e anotar o volume ( $V_4$ ) consumido.
- Calcular a porcentagem de MgO, mediante a expressão

$$\% \text{ MgO} = \frac{80,64M[(V_2 - V_2') - (V_1 - V_1')]}{G}$$

em que:

$V_1$  = volume (mL) da solução de EDTA padronizada gasto na titulação do cálcio.

$V_1'$  = volume (mL) da solução de EDTA padronizada gasto na titulação da prova em branco do cálcio.

$V_2$  = volume (mL) da solução de EDTA padronizada gasto na titulação do cálcio mais magnésio.

$V_2'$  = volume (mL) da solução de EDTA padronizada gasto na titulação da prova em branco do cálcio mais magnésio.

### b) Método de espectrofotometria de absorção atômica

- Pode-se determinar o teor de MgO a partir do extrato para PN, método de titulação com indicador, utilizando os mesmos padrões para análise de magnésio em fertilizantes:
- Tomar uma alíquota (A) do extrato que contém no máximo 60 microgramas de magnésio ( $A, \text{mL} \leq 0,6/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem de MgO) e transferir para balão de 25 mL.

**Nota:** para garantias acima de 0,60 %, diluir 5 mL do extrato para 100 mL e recalcular a alíquota ( $A \leq 12/\text{Gg}$ ).

- Adicionar 5 mL de óxido de lantânio a 50 g L<sup>-1</sup> e completar o volume com água destilada.
- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do magnésio (lâmpada de cátodo oco para Mg, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.
- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador depois de cada leitura.
- Calcular o teor de MgO pela expressão

$$\% \text{CaO} = \frac{2,0731C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de Magnésio.

D = fator de diluição (D = 1, se não diluiu; D = 20, se diluiu 5:100).

A = alíquota (mL) na diluição final.

G = peso inicial (g) da amostra.

#### 5.2.2.4 Cálculo do PRNT

##### a) Cálculo da reatividade nos corretivos (RE)

$RE = 0,2(P_1 - P_2) + 0,6(P_2 - P_3) + P_3$  (obtidos na análise granulométrica).

$P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  são as porcentagens que passaram nas peneiras ABNT n° 10, ABNT n° 20 e ABNT n° 50, respectivamente.

##### b) Cálculo do PRNT

$PRNT = RE \times PN/100$

##### c) Exemplo

Numa análise de um corretivo, obtivemos:

$PN = 90 \%$

$P_1 = 99,0 \%$ ,  $P_2 = 74,4 \%$  e  $P_3 = 56,3 \%$

• Cálculo da RE

$RE = 0,2(99,0 - 74,4) + 0,6(74,4 - 56,3) + 1(56,3) \Rightarrow RE = 72,08 \%$

• Cálculo do PRNT

$PRNT = RE \times PN/100 \Rightarrow PRNT = 72,08 \times 90/100 \Rightarrow PRNT = 64,87 \%$

### 5.3 Fertilizantes organominerais

#### 5.3.1 Análise granulométrica

Tem por objetivo verificar a especificação granulométrica de fertilizantes apresentados na forma de granulados, farelado grosso, farelado e pó.

##### Equipamentos

- Peneiras com aro de 20 cm de diâmetro, 5 cm de altura e aberturas de malha de acordo com o quadro a seguir, limpas, secadas e pesadas com aproximação de 0,01 g, com fundo também pesado, e tampa.
- Agitador mecânico de peneiras.

##### Procedimento

- Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,01 g, e transferi-la sobre as peneiras, encaixadas uma sobre a outra, em ordem crescente de abertura

de malha, com a de malha maior em cima, observando as aberturas, de acordo com cada caso.

**Tabela 4.** Especificações das peneiras conforme a natureza física do fertilizante.

Natureza física do fertilizante	Peneiras (mm)	ABNT (nº)
Granulado, mistura de grânulos, mistura granulada	4,0 e 1,0	5 e 18
Farelado grosso	4,8 e 1,0	4 e 18
Farelado	3,36 e 0,5	6 e 35
Pó	2,0; 0,84 e 0,30	10, 20 e 50

- Tampar o conjunto, fixar as peneiras no agitador e agitar durante 5 minutos. Pesar cada peneira e o fundo e calcular a fração neles retida. Em seguida, calcular o percentual do material passante em cada peneira, pelas expressões

$$\% \text{ da amostra passante na 1ª peneira} = 100 - \frac{R_1 \times 100}{G}$$

$$\% \text{ da amostra passante na 2ª peneira} = 100 - \frac{(R_1 + R_2) \times 100}{G}$$

$$\% \text{ da amostra passante na 3ª peneira} = 100 - \frac{(R_1 + R_2 + R_3) \times 100}{G}$$

em que:

G = massa (g) da amostra analisada.

R<sub>1</sub> = massa (g) da fração retida na 1ª peneira especificada.

R<sub>2</sub> = massa (g) da fração retida na 2ª peneira especificada.

R<sub>3</sub> = massa (g) da fração retida na 3ª peneira especificada.

## 5.3.2 Umidade e pH

### 5.3.2.1 Umidade a 65 °C (U<sub>65</sub>)

Calcular o percentual de umidade da amostra a 65 °C utilizando os dados (G<sub>1</sub> e G<sub>2</sub>) referidos anteriormente no item 4.2, Fertilizantes organominerais, de acordo com a expressão

$$U_{65} = \frac{100(G_1 - G_2)}{G_1}$$

em que:

$G_1$  = massa (g) da amostra in natura.

$G_2$  = massa (g) da amostra secada a 65 °C.

### 5.3.2.2 Determinação do pH

#### Princípio

- Consiste em suspender a amostra em solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M e proceder à medida potenciométrica do pH.
- Aplica-se a qualquer fertilizante orgânico.

#### Equipamento

- Potenciômetro com eletrodo combinado, para a medida de pH.

#### Reagentes e soluções

- Cloreto de cálcio hexahidratado, p.a., com 99 % de pureza –  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução de cloreto de cálcio,  $\text{CaCl}_2$ , 0,01 M – Pesar 1,1064 g do sal p.a. e dissolver em água destilada. Transferir para balão de 500 mL e completar o volume.

#### Procedimento

- Pesar 10 g da parte da amostra reservada para tal (amostra in natura), transferir para copo de 100 mL, adicionar 50 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M, agitar e deixar em repouso durante 30 minutos, agitando de 10 em 10 minutos.
- Medir o pH da suspensão, expressando o resultado com a indicação “pH em solução 0,01 M de  $\text{CaCl}_2$ ”.

## 5.3.3 Análises químicas

### 5.3.3.1 Nitrogênio total

#### a) Macrométodo da liga de Raney

##### Princípio

- Esse método fundamenta-se na amoniação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio, seguida da destilação alcalina da

amônia, que é recebida numa quantidade em excesso de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com ácido sulfúrico padronizado. A amoniação, em meio ácido, do nitrogênio nítrico é feita por redução deste pela liga de Raney, enquanto a amoniação das formas orgânicas é realizada por oxidação com ácido sulfúrico. Aplicável a todos os tipos fertilizantes, inclusive orgânicos.

### Equipamento

- Conjunto macrodigestor–destilador tipo Kjeldhal equipado com regulador de potência.

### Reagentes e materiais

- Pó catalítico de Raney p.a. (50 % de Ni e 50 % de Al).
- Ácido sulfúrico, p.a.,  $H_2SO_4$ , (93 %–98 %).
- Sulfato de cobre, p.a.,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ .
- Sulfato de potássio, p.a.,  $K_2SO_4$ .
- Pérolas de vidro ou zinco granulado 8 mesh, p.a.
- Solução de ácido sulfúrico–sulfato de potássio – Acrescentar, vagarosamente e com cuidado, 200 mL de  $H_2SO_4$  a 625 mL de água destilada e misturar. Sem esfriar, juntar 107 g de  $K_2SO_4$  e continuar a agitação até dissolver todo o sal. Diluir a quase 1 L e agitar. Esfriar, diluir para 1 L com água destilada e homogeneizar.
- Solução de sulfeto ou tiosulfato – Dissolver em água 40 g de  $K_2S$  e completar a 1 L. Soluções de 40 g de  $Na_2S$  ou 80 g de  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  por litro podem ser usadas
- Solução de hidróxido de sódio 450 g  $L^{-1}$ , indicador verde de bromocresol 1 g  $L^{-1}$ , indicador vermelho de metila 1 g  $L^{-1}$ , indicador alaranjado de metila 1 g  $L^{-1}$  e mistura de indicadores (1 + 1) – Conforme descritos no micrométodo da liga de Raney.
- Ácido bórico,  $H_3BO_3$ , 40 g/L com indicadores – Pesar 40 g de  $H_3BO_3$  p.a. e dissolver em água destilada morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1.000 mL. Acrescentar 20 mL da mistura de indicadores e completar o volume com água.
- Solução padronizada de ácido sulfúrico 0,25 M (ou 0,05 M quando a quantidade de nitrogênio for pequena) – Usar o procedimento anterior para padronizar o 0,025 M.

### Padronização da solução $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,25 M

- Pesar exatamente 3,0000 g de carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , padrão primário, secado por 2 h a 280 °C–290 °C em estufa e esfriado em dessecador. Transferir para um balão volumétrico de 100 mL e completar com água destilada. Homogeneizar e guardar em refrigerador.
- Tomar 25 mL da solução de carbonato de sódio e transferir para erlenmeyer de 125 mL, adicionar 50 mL de água destilada e 5 gotas do indicador alaranjado de metila a 1 g  $\text{L}^{-1}$  em água.
- Titular com a respectiva solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e padronizar até a variação de cor do indicador em relação a uma referência (usar como referência uma solução de 80 mL de água fervida por dois minutos, acrescida de três gotas de alaranjado de metila).
- Interromper a titulação e ferver por dois ou até três minutos, esfriar e prosseguir a titulação até a variação de cor do indicador.
- Repetir a titulação três vezes e anotar o volume médio gasto (V).
- Calcular a molaridade da solução pela expressão.

$$M = \frac{7,0756}{V}$$

em que V = média dos volumes, em mL, da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gastos na titulação.

**Nota:** soluções padrão e padronizadas podem ser preparadas a partir de soluções padrão concentradas adquiridas prontas no mercado.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Transferir 1 g, com aproximação de 0,1 mg, que contenha no máximo 42 mg de N, para frasco Kjeldahl de 800 mL.
- Juntar 1,7 g de pó catalítico de Raney e 150 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ . Se houver mais de 0,6 g de matéria orgânica, juntar 2,5 mL de solução ácida para cada 0,1 g da matéria orgânica que exceder a 0,6 g.
- Misturar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl e colocá-lo sobre o aquecedor frio ou que esteja desligado por

10 minutos, no mínimo. Ligar o aquecedor previamente regulado para o teste de 5 minutos. Quando iniciar a fervura, reduzir o aquecimento, regulando o digestor para teste de digestão de 10 minutos.

**Nota:** testes de 5 e de 10 minutos equivalem a intensidades de aquecimento necessário para levar à ebulição 250 mL de água em balão de Kjeldahl de 800 mL, em 5 e em 10 minutos, respectivamente.

- Depois de 10 minutos, suspender o frasco na posição vertical e juntar 1,0 g de sulfato de cobre p.a. e 15 g de  $K_2SO_4$  p.a.
- Recolocar o frasco Kjeldahl na posição inclinada e aumentar o aquecimento regulando para o teste de digestão de 5 minutos (caso haja formação de espuma, suspender o Kjeldahl ou diminuir a intensidade de aquecimento). Aquecer, com aquecedor regulado para teste de digestão de 5 minutos, até os densos fumos brancos de  $H_2SO_4$  tornarem o bulbo do frasco límpido. A digestão está completa para amostras contendo somente N amoniacal, nítrico e amídico. Para outras formas de nitrogênio, agitar, por rotação, o frasco e continuar a digestão por 30 minutos.
- Esfriar, juntar 250 mL de água destilada e 25 mL de solução de tiosulfato de sódio ou de sulfeto de potássio e homogeneizar.

## 2) Determinação

- Juntar 10 pérolas de vidro ou 3–4 grânulos de zinco 8 mesh, inclinar o frasco Kjeldahl, adicionar 105 mL de solução de NaOH a  $450\text{ g L}^{-1}$ , sem agitar o frasco.
- Conectar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação com a ponta do condensador já mergulhada no erlenmeyer de 500 mL que contém 50 mL de ácido bórico  $40\text{ g L}^{-1}$  contendo a mistura de indicadores.
- Agitar o conteúdo e aquecer para destilar até que se obtenha no mínimo 150 mL do destilado.
- Retirar o frasco de erlenmeyer e lavar a ponta do condensador.
- Titular com solução de ácido sulfúrico padronizado 0,25 M ou 0,05 M e anotar o volume ( $V_1$ ).
- Fazer uma prova em branco ( $V_2$ ).



- Calcular o teor de nitrogênio na amostra pela expressão

$$\% \text{ N} = \frac{0,028014M(V_1 - V_2)(100 - U_{65})}{G}$$

em que:

$V_1$  = volume (mL) do ácido gasto na titulação da amostra.

$V_2$  = volume (mL) do ácido gasto na titulação da prova em branco.

M = molaridade do ácido.

G = peso inicial (g) da amostra.

$U_{65}$  = umidade a 65 °C, obtida na preparação da amostra.

### Cuidados especiais

- O pó catalítico de Raney reage com água ou umidade, formando alumina. Evitar contato prolongado com água ou umidade do ar durante a estocagem ou uso.
- Adicionar ácido sulfúrico cuidadosamente, para evitar reação violenta.
- Vistoriar periodicamente o aparelho destilador visando a evitar perdas de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.
- Manusear todos os ácidos fortes com auxílio de EPI's.

### b) Método da oxidação com o ácido perclórico

#### Princípio

- Esse método fundamenta-se na amoniação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida numa quantidade em excesso de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com ácido padronizado. A amoniação, em meio ácido, do nitrogênio nítrico é feita por redução deste pela liga de Raney, enquanto a amoniação das formas orgânicas de nitrogênio é realizada por oxidação com ácido perclórico.
- Aplicável somente aos fertilizantes orgânicos e organominerais.

#### Equipamento

- Microdestilador de nitrogênio.

## Reagentes

- Indicador vermelho de metila a 0,1 g/100 mL, em álcool etílico.
- Indicador verde de bromocresol a 0,1 g/100 mL – Pesar 0,1 g do indicador, transferir para gral de porcelana e adicionar, aos poucos e triturando, 2,8 mL a 2,9 mL de uma solução de NaOH 0,1 M. Transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Mistura de indicadores – Juntar um volume da solução de vermelho de metila a 0,1 % (p/v) a 10 volumes da solução de verde de bromocresol a 0,1 % (p/v).
- Sulfato de cobre p.a.
- Sulfato de potássio p.a.
- Ácido sulfúrico p.a.
- Ácido perclórico p.a.
- Ácido bórico 20 g L<sup>-1</sup> em água, com mistura de indicadores – Pesar 20 g de ácido bórico, p.a., dissolver em água destilada, transferir para balão volumétrico de 1 litro, juntar 20 mL da mistura de indicadores e completar o volume. Essa solução é aproximadamente 0,3 M em H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.
- Hidróxido de sódio 450 g L<sup>-1</sup> em água.
- Ácido sulfúrico 0,075 M – Diluir 40 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p.a. em água destilada, completar a 1.000 mL com água destilada, padronizar conforme descrito no micrométodo da liga de Raney.

## Procedimento

### 1) Digestão

- Pesar 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, em copo ou erlenmeyer de 125 mL ou tubo de bloco digestor.
- Adicionar 0,7 g de liga de Raney, 0,2 g de sulfato de cobre, 0,5 g de sulfato de potássio e 5 mL de ácido sulfúrico p.a., aquecer dentro de capela de exaustão e deixar até a formação de fumos brancos.
- Esfriar e acrescentar 1 mL de ácido perclórico p.a. (**cuidado!**) e continuar o aquecimento até o completo clareamento.
- Retirar do aquecimento, esperar esfriar e transferir para um tubo de destilação de nitrogênio, adicionando 20 mL de água destilada.

- Para amostras com teor de nitrogênio acima de 6 %, avolumar para 100 mL, tomar uma alíquota de 20 mL e proceder à destilação.

## 2) Determinação

- Adaptar ao microdestilador o tubo contendo a amostra digerida e um erlenmeyer de 250 mL para receber o destilado.
- Ligar o equipamento previamente programado com os seguintes parâmetros: adição de 20 mL de NaOH a  $450 \text{ g L}^{-1}$  ao tubo; adição de 10 mL de ácido bórico  $20 \text{ g L}^{-1}$  com mistura de indicadores mais 50 mL de água destilada ao erlenmeyer.
- Aguardar que o microdestilador execute automaticamente a destilação da amostra até se obter um volume total de 100 mL.
- Titular o destilado recolhido no erlenmeyer com  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,075 \text{ M}$  padronizado até a mudança de cor. Anotar o volume gasto.

**Nota:** a adição de reagentes no processo de destilação pode ser manual, caso o equipamento não faça tal adição automaticamente.

- Calcular a porcentagem de nitrogênio na amostra, pelas expressões

$$\% \text{ N} = \frac{0,028014V \times M(100 - U_{65})}{G} \text{ (sem diluição)}$$

$$\% \text{ N} = \frac{0,14007V \times M(100 - U_{65})}{G} \text{ (com diluição, último item da digestão)}$$

em que:

V = volume de ácido sulfúrico padronizado gasto.

M = molaridade do ácido sulfúrico.

G = peso inicial (g) da amostra.

### Cuidados especiais

- O pó catalítico de Raney reage com água ou umidade, formando alumina. Evitar contato prolongado com água ou umidade do ar durante a estocagem ou uso.
- Adicionar ácido sulfúrico cuidadosamente, para evitar reação violenta.

- Vistoriar periodicamente o aparelho destilador visando a evitar perdas de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.
- Após a adição do ácido perclórico, não permitir a secagem da amostra.
- Manusear todos os ácidos fortes com auxílio de EPI's.

### 5.3.3.2 Fósforo

#### 5.3.3.2.1 Fósforo total

##### Método gravimétrico do quimociac

##### Princípio

- Consiste na solubilização da amostra em meio ácido e posterior precipitação do íon ortofosfato como fosfomolibdato de quinolina, o qual é filtrado, secado e pesado.

##### Equipamento

- Cadinho de placa porosa de vidro sinterizada de 30 mL, de porosidade média a fina.
- Frasco kitasato de 1.000 mL.
- Bomba de vácuo para filtração.

##### Reagentes

- Ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , p.a.
- Ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ , p.a.
- Ácido perclórico,  $\text{HClO}_4$ , p.a.
- Reagente quimociac – Dissolver 70 g de molibdato de sódio,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , em 150 mL de água destilada. Dissolver 60 g de ácido cítrico cristalizado,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , em uma mistura de 85 mL de ácido nítrico p.a. e 150 mL de água destilada. Esfriar e adicionar aos poucos, com agitação, a solução de molibdato à mistura de ácidos cítrico e nítrico. Dissolver 5 mL de quinolina sintética,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ , em uma mistura de 35 mL de ácido nítrico e 100 mL de água destilada. Adicionar esta solução, aos poucos,

à solução de molibdato, ácidos cítrico e nítrico. Homogeneizar e deixar em repouso durante 24 horas. Filtrar, juntar 280 mL de acetona, completar a 1 litro com água destilada e homogeneizar. Guardar essa solução em frasco de polietileno.

### Procedimento

1) Extração aplicável a todos os fertilizantes

- Transferir 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para copo de 250 mL.
- Adicionar 25 mL de ácido nítrico p.a. e ferver suavemente durante 30 a 45 minutos para oxidar toda a matéria orgânica.
- Esfriar, adicionar de 10 mL a 20 mL de ácido perclórico, ferver com muito cuidado até a solução ficar quase incolor e desprender densos vapores de  $\text{HClO}_4$ , mas sem deixar secar, o que poderia provocar explosão (**cuidado!**). Amostras com elevadas quantidades de matéria orgânica devem ser mantidas em ebulição no mínimo por mais 1 hora após o início do desprendimento de vapores de ácido perclórico, repondo esse ácido, se necessário. Deixar esfriar parcialmente, adicionar 50 mL de água e ferver por 5 minutos. Esfriar.
- Transferir o líquido para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Filtrar através de papel de filtro faixa branca (porosidade média) seco. Desprezar os primeiros 20 mL–30 mL e, em seguida, separar um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

2) Extração aplicável a fertilizantes com baixa quantidade de matéria orgânica

- Transferir 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para copo de 250 mL, adicionar 30 mL de ácido nítrico e 5 mL de ácido clorídrico. Ferver até destruir toda a matéria orgânica. Adicionar 50 mL de água destilada e ferver por 5 minutos. Esfriar.
- Transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Filtrar através de papel de filtro faixa branca (porosidade média) ou equivalente, seco. Desprezar os primeiros 20 mL–30 mL e separar um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

### 3) Determinação

- Pipetar uma alíquota (A) do extrato que contém de 10 mg a 25 mg de  $P_2O_5$  ( $1000/Gg \leq A \leq 2500/Gg$ , em que G é o peso da amostra em gramas, e g é a garantia em porcentagem), transferir para copo de 400 mL, ajustar o volume a 50 mL com água destilada e aquecer até o início de fervura.
- Adicionar 50 mL de reagente quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- Esfriar à temperatura ambiente, agitando, cuidadosamente, 3 ou 4 vezes durante o resfriamento.
- Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 250 °C e tarado. Lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, com o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- Secar durante 30 minutos a 250 °C. Esfriar e pesar como  $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12 MoO_3]$ .
- Calcular o percentual de  $P_2O_5$  da amostra pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{16,035(100 - U_{65})}{A \times G}$$

em que:

m = massa (g) do precipitado.

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota (mL) tomada no extrato.

$U_{65}$  = umidade a 65 °C.

#### 5.3.3.2.2 Fósforo solúvel em ácido cítrico 2 %

##### Método gravimétrico do quimociac

##### Princípio

- Consiste em solubilizar o fósforo da amostra com solução de ácido cítrico, precipitação do fósforo na forma de fosfomolibdato de quinolina, filtração, secagem e pesagem do precipitado.

##### Equipamento

- Agitador de rotação tipo Wagner, regulado entre 30 rpm e 40 rpm.

## Reagentes

- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) p.a.
- Reagente quimociac – Conforme descrito para o método do fósforo total.
- Solução de ácido cítrico 20 g  $\text{L}^{-1}$ .

## Procedimento

### 1) Extração

- Transferir exatamente 1,0000 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL seco.
- Juntar exatamente 100 mL de ácido cítrico contendo 20 g  $\text{L}^{-1}$ , recém-preparada, colocar imediatamente no agitador e agitar durante 30 minutos a 30 rpm–40 rpm.
- Filtrar imediatamente através de papel de filtro faixa branca (porosidade média). Desprezar os primeiros 20 mL–30 mL e separar, em seguida, um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

### 2) Determinação

- Pipetar uma alíquota (A) do extrato que contém de 10 mg a 25 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $100/\text{g} \leq A \leq 250/\text{g}$ , em que g é a garantia em porcentagem) e transferir para copo de 400 mL. Ajustar o volume a 50 mL com água destilada.
- Acrescentar 10 mL de ácido nítrico (1 + 1) e ferver suavemente durante 10 minutos.
- Ajustar o volume a aproximadamente 50 mL com água destilada e aquecer até início de fervura.
- Juntar 50 mL de reagente quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- Esfriar à temperatura ambiente, agitando 3 ou 4 vezes durante o resfriamento.
- Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa previamente secado a 250 °C e tarado. Lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, com o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- Secar durante 30 minutos a 250 °C. Esfriar em dessecador e pesar como fosfomolibdato de quinolina,  $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3\text{H}_3[\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3]$ .

- Calcular o teor de  $P_2O_5$  solúvel em solução de ácido cítrico na amostra, pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{320,7m}{A \times G}$$

em que:

m = massa (g) do precipitado.

A = volume (mL) da alíquota do extrato usado na determinação.

G = peso inicial (g) da amostra.

### 5.3.3.2.3 Fósforo solúvel em citrato neutro de amônio mais fósforo solúvel em água

#### Método gravimétrico do quimociac

##### Princípio

- Fundamenta-se na extração do fósforo com água e com citrato neutro de amônio a 65 °C, seguida de precipitação do fósforo como fosfomolibdato de quinolina, filtração, secagem e pesagem do precipitado.

##### Equipamento

- Estufa com agitação e temperatura controladas.

##### Reagentes

- Ácido nítrico,  $HNO_3$ , (1 + 1).
- Reagente quimociac – Conforme descrito para o método do fósforo total
- Citrato neutro de amônio (CNA) – Conforme descrito para fósforo solúvel em citrato neutro de amônio mais fósforo solúvel em água.

##### Procedimento

- 1) Extração para amostras contendo compostos solúveis em água
- Transferir 1 g, com aproximação de 0,1 mg, da amostra para papel de filtro faixa branca (porosidade média) adaptado em funil. Colocar sobre um balão volumétrico de 500 mL.



- Lavar com aproximadamente 120 mL de água destilada, em pequenas porções, com o cuidado de promover a suspensão da amostra e de adicionar nova porção após a anterior ter passado completamente.
- Transferir o papel de filtro com o resíduo para erlenmeyer de 250 mL e lavar quantitativamente o funil com água destilada, ainda no balão volumétrico.
- Adicionar 100 mL de solução de citrato neutro de amônio previamente aquecida a 65 °C.
- Tampar o frasco com rolha de borracha, agitar vigorosamente até reduzir o papel de filtro à polpa. Remover momentaneamente a rolha, para diminuir a pressão.
- Colocar o frasco bem fechado na estufa com agitação e agitar durante 1 hora, mantendo a temperatura de 65 °C.
- Após exatamente 1 hora, retirar o frasco do agitador, esfriar à temperatura ambiente e transferir o conteúdo do erlenmeyer para o balão volumétrico de 500 mL que contém o fósforo solúvel em água. Completar o volume e agitar.
- Deixar em repouso até obter um sobrenadante límpido (pode-se também filtrar ou centrifugar).

## 2) Extração alternativa

- Pesar 0,5 g da amostra e transferir para copo de 100 mL.
- Adicionar 50 mL da solução de CNA e ferver suavemente por 25 minutos.
- Retirar, esfriar e transferir para balão de 250 mL.
- Completar o volume e homogeneizar.

## 3) Extração para amostras não contendo compostos solúveis em água

- Transferir 1,0 g, com aproximação de 0,1 mg, da amostra para papel de filtro faixa branca (porosidade média), seco.
- Transferir o papel de filtro com a amostra para erlenmeyer de 250 mL e adicionar 100 mL de solução de citrato neutro de amônio previamente aquecida a 65 °C. Tampar o frasco com uma rolha de borracha, agitar vigorosamente até reduzir o papel

de filtro à polpa e remover a rolha, momentaneamente, para diminuir a pressão.

- Colocar o frasco bem fechado no agitador e agitar durante 1 hora, mantendo a temperatura de 65 °C.
- Após exatamente 1 hora, retirar o frasco do agitador, esfriar à temperatura ambiente e transferir o conteúdo do erlenmeyer para um balão volumétrico de 500 mL. Completar o volume e agitar.
- Deixar em repouso até obter um sobrenadante límpido (pode-se também filtrar ou centrifugar).

#### 4) Determinação

- Pipetar uma alíquota do extrato A que contém de 10 mg a 25 mg de  $P_2O_5$  ( $250/Gg \leq A \leq 625/Gg$ , em que G é a massa em gramas, e g é a garantia em porcentagem), transferir para copo de 400 mL e ajustar o volume a 50 mL com água destilada.
- Acrescentar 10 mL de ácido nítrico (1 + 1) e ferver suavemente durante 10 minutos.
- Ajustar a aproximadamente 50 mL com água destilada e aquecer até início de fervura.
- Adicionar 50 mL do reagente quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro de capela.
- Esfriar à temperatura ambiente, agitando cuidadosamente 3 ou 4 vezes durante o resfriamento.
- Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 250 °C e tarado, lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, com o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- Secar durante 30 minutos a 250 °C. Esfriar em dessecador e pesar como fosfomolibdato de quinina,  $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12MoO_3]$ .
- Calcular o percentual de  $P_2O_5$  solúvel em água mais o solúvel em solução neutra de citrato de amônio, pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{1.603,5M}{A \times G}$$

em que:

m = massa (g) do precipitado.

A = volume (mL) da alíquota do extrato usado na determinação.

G = peso inicial (g) da amostra.

### 5.3.3.3 Potássio

#### a) Método do tetrafenilborato de sódio

##### Princípio

- Baseia-se na solubilização a quente do potássio solúvel em água, sua precipitação com uma quantidade em excesso de solução padronizada de tetrafenilborato de sódio e titulação desse excesso com solução padronizada de brometo de cetil trimetil amônio (BCTA) ou cloreto de benzalcônio ou cloreto de Zefiran.

##### Equipamento

- Equipamentos comuns.

##### Reagentes

- Solução de hidróxido de sódio, NaOH, a 200 g L<sup>-1</sup>.
- Formaldeído, H<sub>2</sub>CO, p.a. a 37 %.
- Solução de oxalato de amônio, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a 40 g L<sup>-1</sup> – Pesar 40 g do reagente e dissolver em água destilada morna. Completar a 1 litro com água destilada.
- Solução do indicador amarelo de Clayton – Dissolver 0,040 g de amarelo de Clayton (amarelo de titânio) em água e completar a 100 mL. Homogeneizar.
- Solução de cloreto de benzalcônio 6,3 g L<sup>-1</sup> – Pesar 6,3 g de brometo de cetiltrimetilamônio p.a. ou cloreto de benzalcônio ou Zefiran e dissolver em água quente. Esfriar e completar a 1 litro com água destilada.

**Nota:** no caso do cloreto de benzalcônio ou Zefiran, pode-se partir de soluções comerciais concentradas encontradas normalmente em fornecedores de produtos farmacêuticos.

A equivalência entre esta solução e a solução de TFBS deve ser aproximadamente 2 para 1 em volume. Para determinar a relação entre as soluções, em volume, transferir para erlenmeyer de 125 mL:

- 25 mL de água.
- 1 mL de hidróxido de sódio a 200 g L<sup>-1</sup>.
- 2,5 mL de formaldeído a 37 %.
- 1,5 mL de solução de oxalato de amônio.
- 5,0 mL de solução de tetrafenilborato de sódio.
- De 6 a 8 gotas de indicador amarelo de Clayton

e titular com a solução de cloreto de benzalcônio até a viragem para a cor rosa (V<sub>1</sub>).

Em seguida, calcular o fator de equivalência do volume da solução de TFBS correspondente a 1 mL de solução de cloreto de benzalcônio, pela expressão

$$F_1 = \frac{5}{V_1}$$

em que V<sub>1</sub> = volume gasto de solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio (mL). O fator deverá ser aproximadamente 0,5.

- Fosfato monopotássico, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, p.a. padrão primário – Secar a 105 °C durante 2 horas e esfriar em dessecador. Preparar uma solução padrão de fosfato monopotássico, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, dissolvendo 2,5000 g em água, adicionar 50 mL da solução de oxalato de amônio a 40 g L<sup>-1</sup>, completar o volume a 250 mL com água destilada. Homogeneizar. Essa solução contém 3,4613 mg de K<sub>2</sub>O por mililitro.
- Solução de tetrafenilborato de sódio NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, padronizada – Dissolver 12 g de tetrafenilborato de sódio, p.a. em 800 mL de água, adicionar de 20 g a 25 g de hidróxido de alumínio Al(OH)<sub>3</sub>, agitar durante 5 minutos e filtrar em papel de filtro faixa azul (porosidade fina). Caso o filtrado inicialmente se apresente turvo, refiltrá-lo. Adicionar 2 mL de hidróxido de sódio a 200 g L<sup>-1</sup> ao filtrado límpido e completar a 1 litro. Homogeneizar e deixar em repouso em recipiente de polietileno durante 2 dias antes da padronização.

### Padronização

- Transferir uma alíquota de 10 mL da solução padrão de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, medida com uma pipeta volumétrica contendo 34,6133 mg de K<sub>2</sub>O, para um balão volumétrico de 100 mL.

- Adicionar 2 mL de NaOH a 200 g L<sup>-1</sup>, 5 mL de formaldeído a 37 % e 30,00 mL da solução de tetrafenilborato de sódio.
- Agitar lentamente, evitando a formação de espuma. Completar o volume com água destilada e homogeneizar .
- Após 10 minutos, filtrar através de papel de filtro faixa azul (porosidade fina), seco.
- Transferir uma alíquota de 50 mL de filtrado para um erlenmeyer de 250 mL e adicionar de 6 a 8 gotas do indicador amarelo de Clayton.
- Titular o excesso da solução de tetrafenilborato de sódio, até a viragem para a cor rosa, com a solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio (V<sub>2</sub>).
- Em seguida, calcular o fator correspondente a mg de K<sub>2</sub>O por mL da solução de TFBS, usando a expressão

$$F_2 = \frac{34,6133}{30,00 - 2(V_2 \times F_1)}$$

em que:

V<sub>2</sub> = volume (mL) gasto de BCTA ou cloreto de benzalcônio.

F<sub>1</sub> = fator da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio.

## Procedimento

### 1) Extração

- Transferir 2,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para um copo de 400 mL, adicionar 50 mL de solução de oxalato de amônio a 40 g L<sup>-1</sup>, 2 g de carvão ativo, isento de K<sub>2</sub>O, 125 mL de água e ferver suavemente durante 30 minutos.
- Esfriar, transferir para um frasco volumétrico de 250 mL, completar o volume e homogeneizar.
- Filtrar através de papel de filtro faixa branca (porosidade média) para um copo seco, desprezando os primeiros 20 mL–30 mL.

### 2) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) que contenha de 10 mg a 40 mg de K<sub>2</sub>O (100/Gg ≤ A ≤ 400/Gg, em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) para um frasco volumétrico de

100 mL, adicionar 2 mL de NaOH 200 g L<sup>-1</sup> e 5 mL de formaldeído a 37 %. Homogeneizar e deixar em repouso por 5 minutos.

- Adicionar 1 mL da solução de tetrafenilborato de sódio para cada 1,5 mg de K<sub>2</sub>O esperado e mais um excesso de 5 mL para garantir a precipitação ( $V_3$  em mL = 0,067AGg+5-8, sempre tomado de acordo com a existência da pipeta).
- Completar o volume com água, agitar energeticamente e após 10 minutos filtrar em papel de filtro faixa azul ou equivalente, seco.
- Transferir uma alíquota de 50 mL do filtrado para um erlenmeyer de 250 mL, adicionar de 6 a 8 gotas do indicador amarelo de Clayton e titular com a solução padrão de BCTA ou cloreto de benzalcônio, usando bureta semimicro, até a viragem para a cor rosada ( $V_4$ ).
- Calcular o teor de potássio na amostra pela expressão

$$\% K_2O = \frac{0,25F_2[V_3 - (2V_4 \times F_1)](100 - U_{65})}{A \times G}$$

em que:

$V_3$  = volume (mL) de solução de TFBS adicionado.

$V_4$  = volume (mL) da solução de BCTA gasto na titulação.

$F_1$  = fator da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio.

$F_2$  = fator da solução de TFBS.

$G$  = peso inicial (g) da amostra.

$U_{65}$  = umidade a 65 °C.

## b) Método por fotometria de chama

### Princípio

- Consiste na solubilização do potássio com água e na medida da sua emissão em fotômetro de chama devidamente calibrado.

### Equipamento

- Fotômetro de chama digital.

### Reagentes

- Solução padrão de 1.000 ppm de K<sub>2</sub>O – Pesar exatamente 1,5828 g de cloreto de potássio, KCl, p.a., previamente secado

em estufa a 100 °C, durante 2 horas e esfriado em dessecador. Dissolver com água destilada em balão volumétrico de 1 litro. Completar o volume com água e homogeneizar (solução estoque).

- Solução de 40 ppm de  $K_2O$  – Pipetar 20 mL da solução estoque e passar para o balão volumétrico de 500 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Solução de 16 ppm de  $K_2O$  – Pipetar 100 mL da solução de 40 ppm de  $K_2O$ , transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar. Essa solução contém 16 ppm de  $K_2O$  e é usada como padrão.

## Procedimento

### Extração

- Pesar P gramas da amostra, com aproximação de 0,1 mg, conforme Tabela 5, transferir para copo, adicionar 50 mL de água e 2 g de carvão ativo e ferver por 10 minutos.

**Tabela 5.** Quantidade a pesar conforme nível de garantia.

Garantia	P (gramas)	Volume do balão 1
Até 30 %	8/garantia	100 mL
Acima de 30 % e até 45 %	20/garantia	250 mL
Acima de 45 %	40/garantia	500 mL

- Esfriar e transferir para balão volumétrico (balão 1) e homogeneizar.
- Filtrar em papel de filtro faixa branca (porosidade média), se necessário.
- Pipetar 2 mL e transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- Ajustar o fotômetro de chama em “80” (ou em 16 ppm para os fotômetros digitais), com a solução padrão de 16 ppm de  $K_2O$ , usando água destilada para zerar o aparelho.
- Medir o valor da emissão do potássio na solução diluída da amostra, obtendo a leitura em L ou ppm de  $K_2O$  (L').

- Calcular a porcentagem de  $K_2O$ , pelas expressões

$$\% K_2O = \frac{L \times V_b(100 - U_{65})}{10G}$$

$$\% K_2O = \frac{L' \times V_b(100 - U_{65})}{2G} \text{ (se a leitura for em ppm)}$$

em que:

$V_b$  = volume do balão utilizado na primeira avolumação.

$L$  = leitura da solução diluída da amostra.

$L'$  = leitura da solução diluída da amostra (ppm).

$G$  = peso inicial (g) da amostra.

**Nota:** caso a leitura encontrada tenha sido abaixo de 75 (15 ppm) ou acima de 85 (17 ppm), o resultado é considerado aproximado. Deve-se repetir então a análise, recalculando a massa "P" da amostra, usando o percentual aproximado encontrado.

#### 5.3.3.4 Cálcio e magnésio

A análise dos macronutrientes secundários Ca e Mg seguirá basicamente os procedimentos descritos no capítulo 1 da parte 1, dos fertilizantes minerais, utilizando equipamentos e reagentes químicos já referenciados. Entretanto, por causa da natureza particular dos fertilizantes orgânicos e organominerais, adequações são necessárias.

Os métodos aplicam-se aos fertilizantes orgânicos e organominerais, sólidos ou líquidos, para aplicação no solo.

#### Procedimento

##### 1) Extração

- A extração de Ca e/ou Mg dos produtos orgânicos deve contemplar simultaneamente a eliminação de seu conteúdo de matéria orgânica. Pode ser efetuada pelos seguintes procedimentos:

Extração com calcinação prévia da amostra

- Pesar 1 g da amostra secada a 65 °C e pulverizada, com aproximação de 0,1 mg, transferir para uma cápsula de



porcelana refratária de 30 mL–40 mL, levar à mufla e calcinar a 500 °C–550 °C por uma hora, proporcionando uma adequada aeração, principalmente no início.

- Retirar da mufla, esfriar e transferir as cinzas para béquer de 100 mL. Adicionar 10 mL de HCl concentrado, ferver e evaporar em chapa aquecedora até próximo à secura, sem deixar queimar o resíduo. Acrescentar 20 mL de HCl 2 mol L<sup>-1</sup> (1:6, com água), ferver à ebulição e conservar quente por 10 minutos. Esfriar.
- Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada. Homogeneizar e filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina (filtração lenta), se necessário, para a obtenção de um filtrado límpido.

#### Extração com mistura nítrico-perclórica

Esse procedimento de extração deve ser preferencial para os fertilizantes líquidos com conteúdo orgânico, para aplicação no solo.

- Pesar 1 g da amostra (secada a 65 °C e pulverizada, para os fertilizantes sólidos), com aproximação de 0,1 mg, transferir para copo de 250 mL e adicionar de 20 mL a 30 mL de HNO<sub>3</sub>. Ferver em chapa aquecedora até oxidação parcial da matéria orgânica, reduzindo o volume a cerca de 5 mL. Esfriar.
- Adicionar 5 mL de ácido perclórico, HClO<sub>4</sub>, p.a., ferver novamente até o completo clareamento da solução, reduzindo o volume a cerca de 2 mL. Repetir a operação com HClO<sub>4</sub>, se necessário. Nunca deixar a mistura secar completamente.
- Adicionar 20 mL de HCl 2 mol L<sup>-1</sup> (1:6, com água), ferver por 5 minutos, esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina (filtração lenta), se necessário, para a obtenção de um filtrado límpido.

## 2) Determinação

### Para cálcio

A quantificação do teor de Ca poderá ser feita por um dos procedimentos a seguir, já referenciados no capítulo dos fertilizantes minerais.

- Método volumétrico do EDTA – Procedimento descrito no capítulo 1 da parte 1.
- Método espectrométrico de absorção atômica – Procedimento descrito no capítulo 1 da parte 1. Esse procedimento é preferencial para os casos específicos de materiais com baixos teores (abaixo de 2 %).

**Nota importante:** para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade a 65 °C, o resultado final deverá ser referido à amostra tal qual, incluindo-se a umidade, multiplicando-se pelo fator

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}$$

### Para magnésio

A quantificação do teor de Mg poderá ser feita por um dos procedimentos a seguir, já referenciados na seção dos fertilizantes minerais.

- Método volumétrico do EDTA – Procedimento descrito no capítulo 1 da parte 1.
- Método espectrométrico de absorção atômica – Procedimento descrito no capítulo 1 da parte 1.

Esse procedimento é preferencial para os casos específicos de materiais com baixos teores (abaixo de 2 %).

**Nota importante:** para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade a 65 °C, o resultado final deverá ser referido à amostra tal qual, incluindo-se a umidade, multiplicando-se pelo fator

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}$$

### 3) Cuidados

- Trabalhar atentamente com as soluções de ácido perclórico, evitando chegar próximo à secra nos procedimentos de digestão a quente.

### 5.3.3.5 Enxofre

A análise de enxofre seguirá procedimentos descritos no capítulo 1 da parte 1, dos fertilizantes minerais, utilizando equipamentos e reagentes químicos já referenciados. Entretanto, por causa da natureza particular dos fertilizantes orgânicos e organominerais, adequações são necessárias.

Os métodos aplicam-se aos fertilizantes orgânicos e organominerais, sólidos ou líquidos, para aplicação no solo.

### Procedimento

#### 1) Extração com mistura nítrico-perclórica

- Pesar 1 g da amostra (secada a 65 °C e pulverizada, para os fertilizantes sólidos), com aproximação de 0,1 mg, transferir para copo de 250 mL e adicionar de 20 mL a 30 mL de HNO<sub>3</sub>. Ferver em chapa aquecedora até oxidação parcial da matéria orgânica, reduzindo o volume a cerca de 5 mL. Esfriar.
- Adicionar 5 mL de ácido perclórico, HClO<sub>4</sub>, p.a., ferver novamente até o completo clareamento da solução, reduzindo o volume a cerca de 2 mL. Repetir a operação com HClO<sub>4</sub>, se necessário. Nunca deixar a mistura secar completamente.
- Adicionar 20 mL de HCl 2 mol L<sup>-1</sup> (1:6, com água), ferver por 5 minutos, esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina (filtração lenta), se necessário.

#### 2) Determinação

#### Para fertilizantes que não contêm enxofre elementar

- Tomar uma alíquota do extrato-amostra contendo até 150 mg de enxofre provável, de acordo com a especificação do produto, e prosseguir conforme o procedimento descrito para fertilizantes minerais, a partir do item 5.2.1.6.

$$\% S = \frac{13,74G_1}{G_2}$$

em que:

G<sub>1</sub> = massa (g) do ppt de BaSO<sub>4</sub>.

G<sub>2</sub> = massa (g) da amostra contida na alíquota tomada.

**Nota importante:** para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade a 65 °C, o resultado final deverá ser referido à amostra tal qual, incluindo-se a umidade, multiplicando-se pelo fator

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}$$

### Para fertilizantes que contêm ou possam conter enxofre elementar

- Tomar uma alíquota contendo até 150 mg de enxofre provável, de acordo com a especificação do produto, acrescentar 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e levar à chapa para aquecimento até reduzir o volume a 3 mL–5 mL, sem deixar espirrar. Prosseguir conforme o procedimento descrito em 5.1.2.6 (“adicionar 20 mL da solução saturada de nitroclorato de potássio...”)

$$\% S = \frac{13,74G_1}{G_2}$$

em que:

G<sub>1</sub> = massa (g) do ppt de BaSO<sub>4</sub>.

G<sub>2</sub> = massa (g) da amostra contida na alíquota tomada.

**Nota importante:** para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade a 65°C, o resultado final deverá ser referido à amostra tal qual, incluindo-se a umidade, multiplicando-se pelo fator

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}$$

### 3) Cuidados

- Trabalhar atentamente com as soluções de ácido perclórico, evitando chegar próximo à secra nos procedimentos de digestão a quente.

### 5.3.3.6 Boro

A determinação de boro seguirá o procedimento da azomethina-H, descrito na seção dos fertilizantes minerais, utilizando equipamentos e reagentes químicos já referenciados, com as adequações necessárias

pela natureza e composição particular dos fertilizantes orgânicos e organominerais.

### Procedimento

#### 1) Extração com calcinação prévia da amostra

Aplicável a fertilizantes orgânicos sólidos

- Pesar 1 g da amostra secada a 65 °C e pulverizada, com aproximação de 0,1 mg, transferir para uma cápsula de porcelana refratária de 30 mL–40 mL, levar à mufla e calcinar a 500 °C–550 °C por uma hora, proporcionando uma adequada aeração, principalmente no início.
- Retirar da mufla, esfriar e transferir as cinzas para bquer de 100 mL. Adicionar 20 mL de HCl 2 mol L<sup>-1</sup>, ferver à ebulição e conservar quente por 10 minutos.
- Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada. Homogeneizar e filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina.

#### 2) Extração com uso de carvão ativado

Aplicável aos fertilizantes organominerais sólidos e fertilizantes líquidos, para aplicação no solo.

- Pesar 1 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, transferir para copo de 250 mL, adicionar 50 mL de água destilada, 0,5 g de carvão ativado e 10 mL de HCl concentrado, p.a.
- Aquecer até o início da ebulição, esfriar naturalmente, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.

#### 3) Determinação

- Obtido o extrato-amostra, proceder à determinação do teor percentual de boro pelo método da azomethina-H (capítulo 1 da parte 1).

**Nota importante:** para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade a 65 °C, o resultado final deverá ser referido à amostra tal qual, incluindo-se a umidade, multiplicando-se pelo fator

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}$$

### 5.3.3.7 Micronutrientes metálicos – Cu, Co, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn

A análise dos micronutrientes metálicos nos fertilizantes orgânicos e organominerais será feita basicamente pelos procedimentos já descritos na seção dos fertilizantes minerais, com determinação por absorção atômica, utilizando equipamentos e reagentes químicos já referenciados.

#### Procedimento

##### 1) Extração

Seguir os procedimentos de extração do item 5.3.3.4.

Determinação por espectrometria de absorção atômica

- Para cobre – Seguir o procedimento para determinação de Cu nos fertilizantes minerais a partir do item 5.1.2.9
- Para cobalto – Seguir o procedimento para determinação de Co nos fertilizantes minerais a partir do item 5.1.2.14 b
- Para ferro – Seguir o procedimento para determinação de Fe nos fertilizantes minerais a partir do item 5.1.2.11
- Para manganês – Seguir o procedimento para determinação de Mn nos fertilizantes minerais a partir do item 5.1.2.10
- Para molibdênio – Seguir o procedimento para determinação de Mo nos fertilizantes minerais a partir do item 5.1.2.13 b
- Para níquel – Seguir o procedimento para determinação de Ni nos fertilizantes minerais a partir do item 5.1.2.15
- Para zinco – Seguir o procedimento para determinação de Zn nos fertilizantes minerais a partir do item 5.1.2.8

**Nota importante:** para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade a 65°C, o resultado final para qualquer um destes constituintes deverá ser referido à amostra tal qual, incluindo-se a umidade, multiplicando-se pelo fator

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}$$

Portanto, esse fator deverá ser aplicado aos resultados numéricos encontrados, para obtenção do resultado final.

## 2) Cuidados

- Trabalhar atentamente com as soluções de ácido perclórico, evitando chegar próximo à secra nos procedimentos de digestão a quente.
- Em trabalhos com o espectrômetro de absorção atômica, jamais conduzir soluções com significativa concentração de perclorato. Ao trabalhar com ácido perclórico, sempre evaporar até fumos, sem deixar secar.

### 5.3.3.8 Carbono orgânico

#### Princípio e aplicação

- O método baseia-se na oxidação, por via úmida, do carbono orgânico contido na amostra com bicromato de potássio em excesso e ácido sulfúrico concentrado, promovendo-se aquecimento externo. Segue-se a determinação do bicromato remanescente por titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal.
- Aplica-se aos fertilizantes orgânicos. Para fertilizantes organo-minerais, há uma etapa de tratamento preliminar descrita mais adiante.

#### Reagentes e soluções

- Solução de  $K_2Cr_2O_7$ ,  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  – Dissolver em água destilada 118,8624 g do sal p.a. (99 % de pureza), padrão primário, secado a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ – $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas, e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 2 litros, completando o volume com água destilada.
- Ácido sulfúrico concentrado,  $H_2SO_4$ , p.a., 95 %–98 %.
- Ácido fosfórico, p.a., 85,0 %.
- Solução indicadora de difenilamina, p.a. ( $C_{12}H_{11}N$ ).

**Preparo:** tomar 0,25 g de difenilamina, acrescentar 20 mL de água e solubilizar adicionando cuidadosamente 50 mL de ácido sulfúrico concentrado. Esfriar e conservar em frasco escuro.

- Solução de sulfato ferroso amoniacal contendo aproximadamente  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Preparo:** pesar 198,0 g do sal  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , p.a., transferir para béquer de 1.000 mL e acrescentar 150 mL de ácido sulfúrico concentrado. Agitar, acrescentar

com cuidado 250 mL de água destilada, agitar novamente e deixar esfriar. Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume com água destilada, deixando esfriar antes de cada adição de água. Guardar em recipiente plástico opaco.

**Aferição:** a solução de  $\text{Fe}^{2+}$  deve ter sua concentração aferida a cada dia de análise. Para tanto, tomar, em duplicata, uma alíquota de 10 mL da solução padrão de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  para erlenmeyer de 250 mL. Acrescentar água até um volume de aproximadamente 100 mL e mais 10 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal, empregando de 0,5 mL a 1 mL da solução de difenilamina como indicador, até a viragem para a coloração verde. Sendo V o volume médio, em mililitros, do titulante gasto, a concentração (C) da solução de  $\text{Fe}^{2+}$  em relação à solução de bicromato será

$$C = 2,0/V$$

**Nota:** C terá um valor próximo de 0,0833, visto tratar-se de uma reação de oxirredução e não estarmos trabalhando com concentrações em normalidade.

Outro indicador que pode ser utilizado em substituição à solução de difenilamina é o ferroin ou solução de ferroína: solubilizar 1,485 g de o-fenantrolina, p.a.,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ , mais 0,695 g de sulfato ferroso heptahidratado, p.a.,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , em 100 mL de água destilada. Viragem: verde para violeta escuro.

## Procedimento

### 1) Extração

- Pesar uma massa G da amostra, contendo entre 40 mg e 150 mg de carbono orgânico provável, e transferir para erlenmeyer de 300 mL.
- Conduzir, em paralelo, duas replicatas de uma prova em branco que devem passar por todo o procedimento, omitindo a presença da amostra.
- Adicionar, em seguida, 50 mL da solução  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , medidos com exatidão (pipeta volumétrica ou bureta) e, usando uma proveta, acrescentar vagarosamente, com cuidado, 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, movimentando suavemente o conteúdo do erlenmeyer, que deve ser tampado com vidro de relógio e deixado em repouso até esfriar.
- Transferir o erlenmeyer tampado com o vidro de relógio para uma chapa aquecedora e ferver por 30 minutos, levando a temperatura a cerca de  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  (evitar que ultrapasse  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ).
- Terminado o tempo de reação, retirar o erlenmeyer da chapa e deixar esfriar, sempre coberto com o vidro de relógio.



- Lavar o vidro de relógio com água destilada, utilizando uma pisseta, recolher a água no erlenmeyer e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 250 mL. Completar o volume com água destilada, deixando esfriar antes de cada adição de água. Homogeneizar, deixar decantar ou filtrar com papel de filtro de porosidade média, se necessário.

## 2) Determinação

- Transferir uma alíquota de 50 mL do extrato da amostra e das provas em branco (duas) para erlenmeyer de 250 mL, fazer um volume de aproximadamente 100 mL com água destilada e acrescentar 10 mL de  $H_3PO_4$ .
- Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal, empregando de 0,5 mL a 1 mL da solução de difenilamina como indicador, até a viragem para a coloração verde. Anotar os volumes gastos, em mL.
- Calcular o teor de carbono orgânico (C.O.), pela expressão

$$\% \text{ C.O.} = \frac{9C(V_b - V_a)}{G}$$

em que:

C = concentração da solução de sulfato ferroso amoniacal.

$V_a$  = volume (mL) da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na amostra.

$V_b$  = volume médio (mL) da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto nas replicatas da prova em branco.

G = peso inicial (g) da amostra.

- O cálculo de teor de carbono orgânico é feito com base na premissa de que cada mol de  $K_2Cr_2O_7$  consumido reagiu com 1,5 mol de carbono orgânico.
- Fertilizantes sólidos organominerais, especialmente aqueles com conteúdo de cloreto de potássio ou outros sais de cloro, requererem a utilização de centrífuga com velocidade de 4.500 rpm ou acima.
- Para esses fertilizantes, deverá ser feito um tratamento preliminar

da amostra para eliminar cloretos e outros possíveis interferentes solúveis em água:

- Pesar uma massa G da amostra contendo entre 40 mg e 150 mg de carbono orgânico provável e transferir para erlenmeyer.
- Acrescentar um volume de água, em mL, de forma que a relação massa da amostra (g):volume de água (ml) seja de 1:100. Escolher a capacidade do erlenmeyer de acordo com o volume de água a ser adicionado.
- Tampar o erlenmeyer e agitar por 20 minutos em agitador Wagner a 40 rpm–50 rpm.
- Transferir, com auxílio de uma pisseta com água destilada, o conteúdo do erlenmeyer para tubo de centrífuga de volume adequado, ajustar a velocidade da centrífuga para 3.500 rpm (ou maior velocidade, se necessário) e promover a centrifugação por 15 minutos (ou um tempo maior, se necessário).
- Concluída a centrifugação, eliminar a fase líquida e, com auxílio de uma pisseta com água destilada, transferir quantitativamente a fase sólida para erlenmeyer de 300 mL.
- Prosseguir a análise conforme descrito para os fertilizantes orgânicos.

### 5.3.3.9 Capacidade de troca de cátions (CTC)

#### Princípio e aplicação

- A determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) em produtos orgânicos fundamenta-se, essencialmente, na ocupação dos sítios de troca do material com íons hidrogênio, provenientes de ácido clorídrico, lavagem do excesso de ácido, deslocamento dos íons hidrogênio adsorvidos com solução de acetato de cálcio e titulação do ácido acético formado.
- Aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais sólidos.

#### Equipamento

- Funil de Büchner com 5 cm de diâmetro.
- Kitassato de 1.000 mL.
- Agitador de Wagner.

## Reagentes e soluções

- Carvão ativado, purificado.
- Solução de HCl aproximadamente  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  – Diluir 42 mL de ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a., em água, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.
- Solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de cálcio – Pesar 88,10 g do sal monoidratado,  $\text{CaC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  p.a., transferir para béquer de 1.000 mL e solubilizar com água até um volume de aproximadamente 900 mL. Ajustar o pH da solução a 7,0 pela adição cuidadosa de soluções de HCl ou NaOH diluídas, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.
- Ftalato ácido de potássio,  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_8$ , p.a. – Secar a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas e conservar em dessecador.
- Solução de fenolftaleína 1,00 g/100 mL em etanol p.a.
- Solução de hidróxido de sódio (NaOH)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , padronizada – Pesar 4,00 g do reagente, dissolver em água destilada e transferir para balão volumétrico de 1.000 mL. Completar o volume com água destilada.

## Padronização

- Transferir 0,5000 g de ftalato ácido de potássio para erlenmeyer de 250 mL–300 mL, acrescentar cerca de 50 mL de água destilada e 5 gotas da solução indicadora de fenolftaleína.
- Transferir a solução preparada de NaOH para uma bureta de 50 mL e titular a solução do erlenmeyer até obter a coloração levemente rosada do indicador.
- Anotar o volume gasto.
- Repetir mais duas vezes e calcular a média dos volumes.
- Calcular a molaridade da solução de NaOH, pela expressão

$$M = \frac{500}{204,23V}$$

em que V = média dos volumes de NaOH gastos na titulação (mL).

## Procedimento analítico

### 1) Extração

- Pesar 2,000 g do fertilizante orgânico preparado (secado a 65 °C e pulverizado) e 1,000 g de carvão ativado, transferindo-os para erlenmeyer de 250 mL.
- Juntar 100 mL de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, medidos em proveta, tampar e agitar por 30 minutos no agitador de Wagner a 30 rpm–40 rpm.
- Preparar o conjunto de filtração a vácuo, colocando sobre a placa do funil de Büchner um disco de papel de filtro de porosidade fina (filtração lenta), de diâmetro suficiente para cobrir o fundo, com excesso de 2 mm–3 mm.
- Umedecer o papel de filtro, aplicar sucção moderada e transferir o conteúdo do erlenmeyer, recebendo o filtrado em kitassato de 1.000 mL.
- Lavar o retido com porções de água destilada, procedendo a uma nova lavagem só após todo o líquido da lavagem anterior ter sido drenado.
- Efetuar um número de lavagens suficiente para se ter um volume de 350 mL a 400 mL no kitassato.
- Terminada a fase das lavagens, trocar o kitassato por outro de igual capacidade.

### 2) Determinação

- Transferir 100 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 M para copo de 250 mL. Esse volume de solução será distribuído sobre toda a superfície do material orgânico retido no funil de Büchner, em sucessivas porções de 10 mL a 15 mL, sob vácuo reduzido, para permitir uma lenta percolação. Uma nova porção de solução de acetato de cálcio só deve ser adicionada após a porção anterior ter sido drenada para o kitassato.
- Na seqüência, lavar com porções de água destilada até totalizar um volume de aproximadamente 300 mL no kitassato.
- Levantar o kitassato ao sistema de titulação e titular com a solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH padronizada, empregando a solução de fenolftaleína como indicador.

- Conduzir uma prova em branco em duplicata, empregando o carvão ativado, sem a presença da amostra.
- Calcular o valor da CTC pela expressão

$$\text{CTC}(\text{mmol kg}^{-1}) = \frac{1.000M(V_A - V_B)}{G}$$

em que:

$V_A$  = volume (mL) de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> gasto na titulação da amostra.

$V_B$  = volume (mL) médio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> gasto na titulação das provas em branco.

G = massa (g) da amostra.

M = molaridade da solução de NaOH padronizada.

#### 5.3.3.10 CTC/C

É calculada pela razão numérica entre os valores encontrados para a Capacidade de Troca Catiônica (CTC), em mmol<sub>c</sub> Kg<sup>-1</sup>, e o carbono orgânico, em porcentagem mássica, ambos referidos à amostra em base seca.

A relação CTC/C é um parâmetro do grau de maturação e qualidade dos fertilizantes orgânicos.

#### 5.3.3.11 Relação C/N

É calculada pela divisão dos resultados em porcentagem mássica obtidos para o carbono orgânico e o nitrogênio, ambos referidos à amostra em base seca.

Aplica-se aos fertilizantes orgânicos mistos, compostos e vermicompostos.

#### 5.3.3.12 Extrato húmico total (EHT), ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF)

##### **Princípio e aplicação**

- O termo substâncias húmicas se aplica a um conjunto de substâncias orgânicas passíveis de serem extraídas por uma

solução alcalina diluída. Em função da solubilidade em meio ácido (pH 1), as substâncias húmicas podem ser separadas em duas frações, uma solúvel (ácidos fúlvicos) e uma insolúvel (ácidos húmicos), que precipita e pode ser redissolvida em solução alcalina. A fração de matéria orgânica insolúvel em meio alcalino é denominada humina.

- Sendo assim, para essa análise, as amostras são submetidas a uma extração alcalina para se obter o extrato húmico total e, posteriormente, precipitam desse extrato os ácidos húmicos a pH 1, restando em solução os ácidos fúlvicos (EHT = AH + AF).
- Na seqüência, tanto para o extrato húmico total (EHT) quanto para os ácidos húmicos (AH), determina-se o conteúdo de carbono orgânico, por oxidação química com bicromato.
- Aplicável aos fertilizantes orgânicos para aplicação no solo, com conteúdo especificado em EHT, AH e AF's. Para fertilizantes líquidos alcalinos, faz-se necessária uma adequação do procedimento para a contração nos extratos, como descrita abaixo. Para os fertilizantes sólidos, os resultados são referidos às amostras em base seca.

### **Materiais**

- Tubos de centrífuga de 200 mL–250 mL.
- Banho-maria com controle de temperatura.
- PHmetro com eletrodo combinado.
- Agitador Wagner.
- Centrífuga com velocidade mínima de 4.500 rpm.
- Estufa de secagem.

### **Reagentes e soluções**

- Solução de  $K_2Cr_2O_7$  0,20 mol  $L^{-1}$  – Dissolver em água destilada 118,8624 g do sal p.a. (99 % de pureza), padrão primário, secado a 110 °C–120 °C por 2 horas, e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 2 litros, completando o volume com água destilada.
- Ácido sulfúrico concentrado,  $H_2SO_4$ , p.a., 95 %–98 %.
- Ácido sulfúrico a 20 % em água (v/v).

- Ácido fosfórico, p.a., 85,0 %.
- Solução indicadora de difenilamina, p.a. ( $C_{12}H_{11}N$ ).

**Preparo:** tomar 0,25 g de difenilamina, acrescentar 20 mL de água e solubilizar adicionando cuidadosamente 50 mL de ácido sulfúrico concentrado. Esfriar e conservar em frasco escuro.

- Solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA) contendo aproximadamente  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Preparo:** pesar 198,0 g do sal  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , p.a., transferir para béquer de 1.000 mL e acrescentar 150 mL de ácido sulfúrico concentrado. Agitar, acrescentar com cuidado 250 mL de água destilada, agitar novamente e deixar esfriar. Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume com água destilada, deixando esfriar antes de cada adição de água. Guardar em recipiente plástico opaco.

**Aferição:** a solução de  $Fe^{2+}$  deve ter sua concentração aferida a cada dia de análise. Para tanto, tomar, em duplicata, uma alíquota de 10 mL da solução padrão de  $K_2Cr_2O_7$   $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  para erlenmeyer de 250 mL. Acrescentar água até um volume de aproximadamente 100 mL e mais 10 mL de  $H_3PO_4$ . Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal, empregando de 0,5 mL a 1 mL da solução de difenilamina como indicador, até a viragem para a coloração verde. Sendo V o volume médio, em mililitros, do titulante gasto, a concentração (C) da solução de  $Fe^{2+}$  em relação à solução de bicromato será

$$C = 2,0/V$$

**Nota:** C terá um valor próximo de 0,0833, visto tratar-se de uma reação de oxirredução e não estarmos trabalhando com concentrações em normalidade.

- Solução extratora de pirofosfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  – Solubilizar 44,5 g de  $Na_4P_2O_7 \cdot 10 H_2O$  em água, acrescentar 4,00 g de NaOH e completar o volume a 1 litro.
- Hidróxido de sódio 0,5 N – Solubilizar 20 g de hidróxido de sódio (NaOH) em água, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.

Outro indicador que pode ser utilizado em substituição à solução de difenilamina:

- Ferroin ou solução de ferroína – Solubilizar 1,485 g de o-fenantrolina, p.a.,  $C_{12}H_8N_2$ , mais 0,695 g de sulfato ferroso heptahidratado, p.a.,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , em 100 mL de água destilada. Viragem: verde para violeta escuro.

## Procedimento

### 1) Extração

- Pesar com precisão de 0,1 mg uma quantidade da amostra previamente secada e pulverizada (conforme descrito no

preparo da amostra) contendo até 300 mg de carbono orgânico provável. Transferir para erlenmeyer de 250 mL–300 mL e acrescentar 100 mL da solução extratora recém-preparada

- Tampar o erlenmeyer e agitar por 30 minutos em agitador Wagner a 40 rpm–50 rpm.
- Transferir, com auxílio de uma pisseta com água destilada, o conteúdo do erlenmeyer para tubo de centrifuga de 200 mL–250 mL, ajustar a velocidade da centrifuga para 4.000 rpm–4.500 rpm e promover a centrifugação por 25 minutos.
- Transferir a solução sobrenadante para balão volumétrico de 1.000 mL. Repetir a operação de centrifugação por até 5 vezes, adicionando alíquotas de 100 mL da solução extratora, até que o líquido de extração esteja incolor ou apenas levemente corado. Reunir todos os extratos no balão volumétrico de 1.000 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar. Essa solução denomina-se “extrato húmico total”.

**Nota:** se após a quinta operação de centrifugação, persistir a cor escura, deve-se repetir o processo pesando uma quantidade menor de amostra.

## 2) Determinação do carbono orgânico no extrato húmico

- Tomar 50 mL do extrato, medido com pipeta volumétrica, para um erlenmeyer de 250 mL–300 mL. Levar a um banho-maria a 85 °C–90 °C e evaporar até a secura. Pode-se fazê-lo também em estufa.
- Acrescentar 10 mL de  $K_2Cr_2O_7$  0,2 mol L<sup>-1</sup> e, em seguida, com cuidado, 20 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, agitando suavemente. Cobrir com vidro de relógio e deixar em repouso por 30 minutos para esfriar.
- Transferir o erlenmeyer tampado com o vidro de relógio para uma chapa aquecedora e ferver por 30 minutos, levando a temperatura a cerca de 140 °C (evitar que ultrapasse 160 °C).
- Terminado o tempo de reação, retirar o erlenmeyer da chapa e deixar esfriar, sempre coberto com o vidro de relógio.
- Lavar o vidro de relógio, utilizando-se de uma pisseta, e recolher a água no erlenmeyer.
- Acrescentar aproximadamente 100 mL de água destilada, 10 mL de  $H_3PO_4$  e deixar esfriar. Em seguida, acrescentar de 0,5 mL a



1 mL da solução indicadora de difenilamina e titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA).

- Conduzir, simultaneamente, pelo menos duas provas em branco, omitindo a presença do extrato-amostra.
- O teor percentual de carbono orgânico (m/m) será dado por

$$\% C = \frac{0,30C(V_b - V_a)}{G}$$

em que:

$V_b$  = volume (mL) médio das titulações das provas em branco.

$V_a$  = volume (mL) da titulação da amostra.

C = concentração da solução de SFA em relação à solução de bicromato.

G = massa (g) da amostra contida na alíquota tomada.

A porcentagem de EHT será dada por:  $\% EHT = \% C \times 1,724$

### 3) Precipitação dos ácidos húmicos

- Tomar 100 mL da solução do extrato húmico total e acrescentar ácido sulfúrico a 20 % (v/v), agitando lentamente até pH 1, verificado com o uso do pHmetro. Homogeneizar bem e deixar em repouso durante a noite ou por um período mínimo de 8 horas, para separação dos ácidos húmicos.
- Transcorrido esse tempo, centrifugar a 4.000 rpm–4.500 rpm por 25 minutos e comprovar a separação do precipitado de ácidos húmicos. Pode-se trabalhar com maior velocidade e/ou maior tempo de centrifugação, se necessário. Separar o sobrenadante (ácidos fúlvicos).
- Solubilizar o precipitado com volume suficiente de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> (fazer adições de 5 mL em 5 mL e agitar manualmente), transferir para um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada. Essa solução denomina-se "solução de ácidos húmicos".

### 4) Determinação do teor de ácidos húmicos

- Tomar 50 mL da solução de ácidos húmicos para erlenmeyer de 250 mL–300 mL, evaporar em banho-maria a 85 °C–90 °C (ou

estufa) até ficar seca e determinar o teor de ácidos húmicos seguindo o procedimento anterior, a partir do segundo passo.

- Cálculos

$$\% C = \frac{0,30C(V_b - V_a)}{G}$$

em que:

$V_b$  = volume (mL) médio das titulações das provas em branco.

$V_a$  = volume (mL) da titulação da amostra.

C = concentração da solução de SFA em relação à solução de bicromato.

G = massa (g) da amostra contida na alíquota tomada.

A porcentagem de ácidos húmicos será dada por

$$\% AH = \% C \times 1,724$$

Os resultados são expressos em relação às amostras em base seca, para produtos sólidos com algum conteúdo de umidade.

##### 5) Cálculo do teor de ácidos fúlvicos (AF's)

O teor percentual de ácidos fúlvicos é dado pela diferença entre o teor do extrato húmico total e o teor de ácidos húmicos:

$$\% AF = \% EHT - \% AH$$

Para produtos líquidos de pH alcalino, com as substâncias húmicas já solubilizadas, a fase de extração pode ser suprimida e o procedimento simplificado:

- Pesar com precisão de 0,1 mg uma quantidade da amostra contendo até 300 mg de carbono orgânico provável. Solubilizar com água, acrescentar 50 mL de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> e transferir para balão volumétrico de 500 mL, completando o volume com água destilada. Filtrar, se necessário, com papel de filtro de porosidade média.
- Tomar uma alíquota de 25 mL para a determinação do extrato húmico total, conforme anteriormente descrito no item 2.

- Tomar uma alíquota de 50 mL para a determinação do teor de ácidos húmicos, conforme anteriormente descrito no item 3.

### **Cuidados e administração dos resíduos**

- Trabalhar sempre de forma cuidadosa com as soluções de ácido sulfúrico.
- O cromo é um contaminante perigoso da água e do meio ambiente. É necessário, portanto, recolher todos os resíduos com restos de cromo num recipiente adequado para sua reciclagem. Não jogar pela pia, mesmo fazendo diluição.

## **5.4 Fertilizantes destinados à aplicação foliar, à hidroponia, à fertirrigação e soluções para pronto uso**

### **5.4.1 Procedimentos analíticos**

#### **Princípio e aplicação**

- Análise dos teores dos constituintes solúveis em água na relação soluto-solvente de 1:100 (p/v), para os fertilizantes sólidos e líquidos destinados à aplicação foliar, ao cultivo hidropônico e à fertirrigação.

#### **Procedimento**

##### 1) Extração

- Os fertilizantes destinados à aplicação foliar, à hidroponia e à fertirrigação deverão ser completamente solúveis em água na relação 1:100 (soluto : solvente). Para isso, pesar 2 g da amostra, com aproximação de 0,1mg, e transferir para erlenmeyer de 250 mL. Acrescentar  $\pm$  150 mL de água destilada e tampar com rolha de borracha. Colocar o frasco no agitador Wagner e agitar por 15 minutos a 30 rpm–40 rpm. Retirar do agitador e transferir quantitativamente seu conteúdo para balão volumétrico de 200 mL. Completar o volume com água destilada, homogeneizar e deixar em repouso por 15 minutos. Filtrar em papel de filtro de porosidade média a fina (filtração lenta), obtendo um extrato límpido e concluindo a etapa de extração. Esse extrato-amostra

será usado para as determinações quantitativas requeridas, específicas de cada produto. Se não for obtido um filtrado límpido, deve-se recorrer à centrifugação do extrato aquoso.

- No caso das soluções para pronto uso, elas devem ser tomadas já como o extrato-amostra, do qual serão retiradas, diretamente, alíquotas para a etapa de “determinação” dos procedimentos analíticos descritos neste manual, de acordo com as especificações de cada produto.

## 2) Determinação

Obtido o extrato-amostra, as determinações quantitativas dos itens de análise seguirão os respectivos métodos descritos no presente manual, com as adequações necessárias de diluição ou concentração do extrato aquoso e dos cálculos. Os parâmetros que devem ser determinados são:

- Nitrogênio
- $P_2O_5$  solúvel em água<sup>1</sup>
- $K_2O$  solúvel em água
- Cálcio
- Magnésio
- Enxofre<sup>1</sup>
- Boro
- Micronutrientes metálicos: Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn, etc.
- Silício
- Carbono orgânico (para este item de análise, a determinação é do carbono orgânico total. Toma-se a amostra diretamente para o procedimento analítico).
- Solubilidade em água
- Índice salino
- pH
- Condutividade elétrica

<sup>1</sup> Em alguns casos pode-se medir os teores de fosfito e de sulfeto.

## 5.4.2 Procedimento de solubilização em água para fertilizantes destinados à aplicação foliar, à hidroponia e à fertirrigação

### 5.4.2.1 Preparo da amostra de fertilizantes fluidos

Amostras com vazamento serão canceladas. Agitar a amostra por 5 minutos para homogeneização, no momento da tomada da alíquota para pesagem.

### 5.4.2.2 Procedimento

#### Princípio

- Fundamenta-se na solubilização dos componentes solúveis em água de fertilizantes sólidos e líquidos destinados à aplicação foliar, à hidroponia e à fertirrigação.

#### Procedimento

##### 1) Preparo da amostra

- proceder conforme descrito no capítulo 1 da parte 1.

##### 2) Extração

- Os fertilizantes destinados à aplicação foliar, à hidroponia e à fertirrigação devem ser solúveis em água na relação 1:100 (soluto: solvente). Para isso, pesar 2 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, e transferir para erlenmeyer de 250 mL. Acrescentar  $\pm$  150 mL de água destilada e tampar com rolha de borracha. Colocar o frasco no agitador Wagner e agitar por 15 minutos a 30 rpm–40 rpm. Retirar do agitador e transferir quantitativamente seu conteúdo para balão volumétrico de 200 mL. Completar o volume com água destilada, homogeneizar e deixar em repouso por 15 minutos. Filtrar, obtendo um extrato límpido que será a solução-amostra, concluindo, assim, a etapa de extração. Se não for obtido um filtrado límpido, deve-se recorrer à centrifugação do extrato aquoso.

### 3) Determinação

- Obtida a solução-amostra, as determinações quantitativas dos itens de análise seguirão os respectivos métodos descritos no presente documento e suas atualizações, com as adequações necessárias de diluição ou concentração do extrato aquoso e até mesmo a escolha do método a ser utilizado.

## 5.4.3 Tolerância de resultado de análise (segundo a legislação vigente)

Tolera-se uma deficiência de 15 % da garantia para nitrogênio, fósforo e potássio, se essas garantias são menores ou iguais a 5 %.

Essa tolerância diminui para 10 %, para os mesmos elementos, quando a garantia for maior do que 5 %, mas nunca poderá exceder 2 unidades.

Em qualquer caso, a soma dos resultados NPK deverá ser igual ou superior a 95 % da soma das garantias NPK.

Para os elementos cálcio, magnésio e enxofre, a tolerância é de 30 % da garantia, quando em mistura, e de 10 % da garantia, quando vendidos isolados, sem exceder 2 unidades.

Para os micronutrientes, ou seja, zinco, cobre, manganês, ferro, cobalto e molibdênio, a tolerância é de 30 % da garantia, quando em misturas, e de 10 % da garantia, sem exceder 1 unidade, quando vendidos isoladamente.

Para os corretivos de acidez (calcários), toleram-se até 10 % de deficiência na soma dos óxidos, até 20 % no óxido de magnésio e até 20 % no poder de neutralização (PN).

Para produto em pó, toleram-se até 5 % na peneira 2,00 mm (ABNT nº 10).

Para produto farelado, toleram-se até 15 % de partículas maiores que 4,8 mm (ABNT nº 4).

Para produto granulado e mistura de grânulos, toleram-se até 10 % de partículas menores de 0,50 mm (ABNT nº 35) e até 10 % de partículas maiores que 4,0 mm (ABNT nº 5).

**Observação:** tendo em vista que a definição das metodologias de análises de fertilizantes inorgânicos, organominerais e orgânicos ocorreu recentemente no Ministério da Agricultura,

Pecuária e Abastecimento, os leitores poderão obter informações complementares diretamente com a equipe, no endereço:

**Lanagro – Unidade Analítica de Fertilizantes e Corretivos do Ministério da Agricultura e Pecuária e Abastecimento**

At. Engo. Waldir Vieira – Lanagro/Mapa, GO

Rua da Divisa, s/n, Setor Jaó

CEP 74674-025 Goiânia, GO

waldir.vieira@agricultura.gov.br

Fone: (62) 3232-7206

## 6. Referências

ALCARDE, J. C. Controle de qualidade de fertilizantes fluídos. In: In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE FERTILIZANTES FLUÍDOS, 1., Piracicaba, 1993. **Anais...** Piracicaba: Esalq-USP, 1993. p. 141-157.

ALCARDE, J. C. **Metodologia de análise de fertilizantes e corretivos.** Piracicaba: PLANALSUCAR. 1979. 277 p.

ALCARDE, J. C. **Métodos simplificados de análise de fertilizantes minerais (NPK).** Brasília, DF: Ministério da Agricultura, 1982. 49 p.

ALCARDE, J. C. Qualidade de fertilizantes e corretivos. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20., Piracicaba, 1992. **Anais...** Campinas: Fundação Cargill, 1992. p. 275-29.

BRASIL. Decreto 4.954, de janeiro de 2004. Aprova o Regulamento da Lei 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 15 de janeiro de 2004a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa MAPA 10, de 6 de maio de 2004. Aprova as disposições sobre a classificação e os registros de estabelecimentos e produtos, as exigências e critérios para embalagem, rotulagem, propaganda e para prestação de serviço, bem como os procedimentos a serem adotados na inspeção e fiscalização da produção, importação, exportação e comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, destinados à agricultura. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 12 de maio de 2004b.

## Anexo 1

### Relação de equipamentos comuns aos laboratórios de fertilizantes e corretivos

1. Balança analítica, com precisão de 0,1 mg.
2. Balança digital, com precisão de 100 mg.
3. Agitador magnético.
4. Chapa de aquecimento, com ajuste de potência.
5. Capela de exaustão.
6. Medidor de pH.
7. Peneiras padronizadas.
8. Moinho de preparo da amostra.
9. Centrífuga.

## Anexo 2

### Possibilidade de análise com ICP- EOS (Plasma)

1. Fósforo
2. Potássio
3. Cálcio
4. Magnésio
5. Boro
6. Cobre
7. Ferro
8. Manganês
9. Zinco
10. Cobalto
11. Molibdênio
12. Chumbo
13. Cádmi
14. Arsênio
15. Mercúrio
16. Níquel
17. Cromo
18. Selênio
19. Sódio
20. Silício





Capítulo **4**

**Análises químicas  
de fertilizantes  
orgânicos (urbanos)**

Mônica Ferreira de Abreu  
Cassio Hamilton Abreu Junior  
Fábio Cesar da Silva  
Gláucia Cecília Gabrielli dos Santos  
João Carlos de Andrade  
Taciana Figueiredo Gomes  
Aline Renée Coscione  
Cristiano Alberto de Andrade



## 1. Introdução

O controle da qualidade de fertilizantes orgânicos de origem urbana utilizados na agricultura é hoje uma medida de suma importância para a classe produtora rural, em decorrência da necessidade de planejamento de fertilização de menor custo e do conhecimento dos fertilizantes orgânicos que podem ser usados na agricultura como insumo. As vantagens podem ser mensuradas pelo baixo custo operacional, pelo uso do produto na fertilização do solo e pela subsequente redução de resíduos sólidos urbanos destinados aos aterros sanitário e industrial. Porém, sua utilização depende do atendimento de padrões mínimos de qualidade fertilizante e segurança alimentar, para evitar, assim, a contaminação do solo, da água e dos produtos plantados. Surge, portanto, uma exigência cada vez maior para que os laboratórios sejam equipados de maneira adequada para atender às reais necessidades de nossa época.

## 2. Amostragem e preparo da amostra

### 2.1 Amostragem em pilhas/leiras para a análise (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1987)

#### Determinações preliminares em amostras sólidas

Para avaliar o tamanho das partículas, a amostra deve passar em peneira de malha de 9,5 mm. Nessa condição, ela está pronta para a etapa de extração. Caso contrário, a amostra deve ser triturada até que atenda ao requisito acima.

Se a amostra for utilizada para extração de voláteis, resfriar o resíduo a 4 °C, antes de triturar, e evitar o manuseio da amostra por tempo prolongado para minimizar a perda de voláteis.

#### Definição de pontos de amostragem

Retirar a amostra de pelo menos três pontos (topo, meio e base), a partir do topo, igualmente afastados entre si. O amostrador deve penetrar obliquamente no monte ou pilha.

#### Escolha do amostrador

O amostrador é constituído basicamente de um tubo de metal ou plástico, cortado longitudinalmente até aproximadamente 10 cm de uma

das pontas, formando assim um grande chanfro. As bordas e a ponta chanfrada devem ser afiadas para permitir que o amostrador corte o material a ser coletado. A ponta não chanfrada serve como manopla. Esse amostrador é usado para amostrar resíduos em montes ou pilhas com diâmetros superiores a 1 m, podendo ser usado também para coletar resíduos em grandes receptáculos ou silos onde outros amostradores não são adequados. O amostrador de montes ou pilhas não obtém amostras representativas quando o diâmetro das partículas é superior a 1,6 cm.

### **Procedimentos de amostragem na leira**

- Introduzir o amostrador do material a ser amostrado em um ângulo entre 0 e 45° com a horizontal.
- Girar o amostrador 2 ou 3 vezes para cortar a amostra.
- Retirar vagarosamente o amostrador do material, assegurando-se de que sua abertura está voltada para cima.
- Transferir a amostra para um frasco de amostragem com auxílio de uma espátula ou escova.
- Repetir a amostragem em diferentes pontos, duas ou mais vezes, e combinar as amostras.
- Tampar o frasco, colocar a etiqueta e o selo e preencher a ficha de coleta.
- Limpar o amostrador ou embalá-lo em saco plástico para posterior limpeza e preparo.
- Enviar a amostra para laboratório.

## **2.2 Preparação da amostra para a análise**

### **a) Redução da quantidade da amostra**

#### **Por quarteação manual**

Colocar a amostra sobre um papel limpo e homogeneizar com espátula, formando um monte de base circular. Com o auxílio de uma régua, dividir (em cruz) o monte em 4 partes iguais e tomar 2 partes opostas. Repetir a operação até obter mais ou menos 125 g da amostra.

#### **Por quarteador tipo “Jones” (8 vãos de 15 mm de largura)**

Homogeneizar a amostra ainda na embalagem de coleta. Transferi-la para o recipiente do quarteador, sem encher até a borda (se o volume

for excessivo, proceder à redução manual antes de levar para o quarteador). Proceder ao quartejamento. Desprezar o material coletado em um dos recipientes do quarteador e repetir o processo até que a quantidade da amostra esteja próxima de 125 g.

### **b) Preparo da amostra**

Moer toda a amostra e passar em peneira de 0,84 mm quando se tratar de fertilizantes simples ou mistura úmida. No caso de fertilizantes com tendência a segregar (mistura de grânulos, mistura granulada), moer e passar em peneira de 0,42 mm. Homogeneizar esmeradamente com espátula e transferir para frasco com tampa, devidamente numerado.

## **3. Métodos de análise**

A descrição dos métodos a seguir, enriquecida pelas metodologias em uso pela Agência Norte-americana de Proteção Ambiental (EPA), baseou-se nas seguintes referências: Brasil (1988), Kiehl (1985) e Andrade e Abreu (2006).

Todos os reagentes citados devem ser de grau analítico e a água, deionizada.

### **3.1 Determinação de pH**

A determinação da reação, ou pH, em amostras agronômicas – como solos, resíduos e fertilizantes – é importante, pois essa propriedade é um indicador de suas condições químicas. A acidez (ou alcalinidade) interfere na forma como os vários elementos químicos essenciais ao desenvolvimento vegetal estão disponíveis, favorecendo ou não sua liberação para uso pelas plantas. No solo, funciona como indicador da acidez, representado pela atividade do íon  $H^+$  que corresponde ao hidrogênio dissociado existente em solução, em equilíbrio com a acidez da fase sólida. Sua determinação é feita com eletrodos mergulhados em suspensão da amostra em água ou em cloreto de cálcio e medida com potenciômetro, devidamente calibrado, usando eletrodo de vidro combinado.

Faz-se a determinação do pH da amostra, preferencialmente com material recém-coletado e com sua umidade natural. O pH pode ser determinado em água ou em solução de cloreto de cálcio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , devendo o resultado analítico indicar o que se utilizou: água ou cloreto

de cálcio. O método oficial do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, porém, recomenda a utilização da solução de cloreto de cálcio.

### 3.1.1 Em água

#### Reagentes e soluções

- Soluções tampão para calibração (pH 4,00 e pH 7,00).
- Água deionizada.

#### Procedimento

- Pesar 10 g ( $\pm 1$  mg) da amostra in natura, em frasco de plástico com tampa. Adicionar 50 mL de água deionizada.
- Colocar o frasco de plástico tampado em um agitador com movimento circular horizontal a 220 rpm, por 5 minutos. Após agitação da mistura, deixar em repouso por 15 minutos.
- Em seguida, fazer as medidas do pH.

### 3.1.2 Em $\text{CaCl}_2$

Empregando a solução de cloreto de cálcio em lugar da água, os resultados serão sempre um pouco diferentes. O pH em água determina apenas a concentração do hidrogênio na solução, não indicando a concentração dos hidrogênios retidos na superfície dos colóides. Empregando a solução de cloreto de cálcio, os hidrogênios trocáveis existentes na superfície dos colóides serão desalojados pelo cálcio e passarão para a solução. Por essa razão, espera-se que essa determinação apresente valores sempre um pouco abaixo dos encontrados com água.

#### Reagentes e soluções

- Soluções tampão para calibração (pH 4,00 e pH 7,00).
- Solução de cloreto de cálcio  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  – Dissolver 1,47 g ( $\pm 1$  mg) de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em água destilada. Diluir a 1 L de solução.

**Nota:** o pH dessa solução deve estar entre 5,00 e 5,50. Se não estiver, deve ser ajustado com soluções diluídas de HCl ou  $\text{Ca(OH)}_2$ . Como o cloreto de cálcio absorve umidade, é necessário padronizar essa solução.

Padronização da solução de  $\text{CaCl}_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  – Transferir 25 mL da solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de cloreto de cálcio para frasco erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de água deionizada, adicionar 2 mL de NaOH a 20 %, 3 mL de KCN a 10 %, 5 gotas de trietanolamina, 5 gotas de uma solução em álcool metílico de calcon a 0,1 % como indicador, titular rapidamente com a solução de EDTA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até viragem da coloração vermelha para a azul-pura.

### Procedimento

- Pesar 10 g da amostra in natura e transferir para frasco de plástico com tampa com capacidade de 100 mL.
- Adicionar 50 mL da solução de cloreto de cálcio  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ .
- Agitar a mistura em agitador de movimento circular horizontal a 220 rpm, por 10 minutos. Após a agitação, deixar em repouso por 30 minutos.
- Em seguida, sem agitar, fazer as medidas do pH da suspensão, expressando o resultado com a indicação "pH em solução  $0,010 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$ ".

### 3.1.3 Método EPA

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o procedimento da EPA 9045 C (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 1993).

### Reagentes e soluções

- Soluções tampão para calibração (pH 4,00 e pH 7,00).
- Água deionizada

### Procedimento

- Pesar uma massa de 20 g ( $\pm 1 \text{ mg}$ ) de resíduo ou de solo in natura em frasco de plástico com tampa. Adicionar 20 mL de água deionizada (quando o resíduo apresentar-se higroscópico, adicionar 40 mL de água deionizada).



- Colocar o frasco de plástico tampado e agitar a mistura em agitador de movimento circular horizontal a 220 rpm, por 5 minutos. Após agitação, deixar em repouso por 15 minutos (amostras de resíduo – condição 1) ou 60 minutos (amostras de solo – condição 2).
- Em seguida, sem agitar, fazer as medidas do pH da suspensão.

### 3.2 Determinação da condutividade elétrica

Os sais solúveis ocorrem em quantidades variáveis no solo. Em condições de clima árido e semi-árido, por exemplo, quando a disponibilidade de água no solo é menor que a evaporação, pode haver acúmulo de sais no solo.

Excesso de sais prejudica a germinação, o desenvolvimento e a produtividade das plantas, pois exige da planta um gasto maior de energia para absorção de água do solo, o que prejudica seus processos metabólicos.

A avaliação da potencialidade de um fertilizante de salinizar o solo (efeito salino) é muito importante em regiões de baixa pluviosidade.

A medida da condutividade elétrica (CE) apresenta uma estimativa da quantidade total de sais presentes no extrato (fertilizante-água ou resíduo-água), levando em consideração que a resistência para a passagem de corrente elétrica diminui com o aumento da concentração de sais (RAIJ et al., 2001).

O método de preparo do extrato, ou seja, a proporção água:amostra depende do propósito da determinação e da precisão necessária.

#### 3.2.1 Em extrato 1:10 (m/v)

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o proposto por Camargo et al. (1986).

##### Reagentes e soluções

- Água deionizada.

##### Procedimento

- Pesar uma massa de 5 g ( $\pm 1$  mg) de resíduo ou de solo in natura em frasco de plástico com tampa. Adicionar 50 mL de água deionizada.

- Colocar o frasco de plástico tampado e agitar a amostra em agitador de movimento circular horizontal a 220 rpm, por 30 segundos. Após agitação, deixar em repouso por 30 minutos. Repetir esse procedimento por 5 vezes.
- Em seguida, sem agitar, fazer as medidas da CE.

### 3.2.2 Em extrato 1:5 (m/v)

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o proposto por Rajj et al. (2001).

#### Reagentes e soluções

- Água deionizada

#### Procedimento

- Transferir, com cachimbo, 10 cm<sup>3</sup> de resíduo ou de solo secado ao ar para frasco de plástico com tampa. Adicionar 50 mL de água deionizada. Deixar em repouso por 30 minutos.
- Colocar o frasco de plástico tampado e agitar a amostra em agitador de movimento circular horizontal a 220 rpm, por 15 minutos. Centrifugar o extrato por 10 minutos a 6.000 rpm.
- Em seguida, sem agitar, fazer as medidas da CE no sobrenadante.

### 3.2.3 Em extrato 1:2 (v/v)

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o proposto por Rajj et al. (2001).

#### Reagentes e soluções

- Água deionizada.

#### Procedimento

- Transferir 100 mL de água deionizada para um frasco de vidro de 150 mL com tampa e volume aferido. Adicionar o resíduo ou o solo in natura aos poucos, até atingir a marca de 150 mL.

- Colocar o frasco de vidro tampado e agitar a amostra em agitador de movimento circular horizontal a 220 rpm, por 20 minutos. Centrifugar o extrato por 10 minutos a 6.000 rpm.
- Em seguida, sem agitar, fazer as medidas da CE no sobrenadante.

### **Observações**

- Ligar o aparelho com uma hora de antecedência.
- Antes de fazer as medidas, lavar a célula de condutividade três vezes com água deionizada e então enchê-la com o extrato.

## **3.3 Determinação da umidade a 60 °C–65 °C e dos sólidos voláteis**

A temperatura na qual a amostra é secada tem importância fundamental para os resultados, porque há perdas por causa da volatilização da matéria orgânica, da água ocluída mecanicamente, da água de cristalização e dos gases provenientes da decomposição química. As amostras devem ser secadas à temperatura de 60 °C–65 °C para cessar os processos fermentativos que podem alterar sua composição. Esse é o método oficial para fertilizantes orgânicos descrito por Kiehl (1985).

Com base nas diferentes temperaturas de secagem, podem ser determinadas as seguintes características: sólidos totais secos e sólidos totais suspensos a 103 °C–105 °C, sólidos totais dissolvidos a 180 °C e sólidos voláteis e fixados destruídos a 500 °C (APHA, 1998). O presente texto descreve apenas o método dos sólidos voláteis exigido pela Norma 4230 da Cetesb (1999) e do Conama (2006).

### **3.3.1 Umidade a 60 °C–65 °C**

#### **Procedimento**

- Pesar 10 ( $\pm$  1 mg) da amostra in natura, transferir para cápsula de porcelana, tarada, e levar à estufa com ventilação forçada a 60 °C–65 °C, até peso constante (cerca de 24 horas).
- Retirar da estufa, esfriar em dessecador e pesar (massa 60 °C–65 °C).

- Calcular a umidade na amostra pela expressão

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{100(\text{massa úmida} - \text{massa seca})}{\text{massa úmida}}$$

### 3.3.2 Sólidos voláteis

#### Procedimento

- Pesar 5 g ( $\pm 1$  mg) de resíduo seco a 60 °C–65 °C ou da amostra in natura em cápsula de porcelana, tarada, e elevar a temperatura a 103 °C–105 °C até peso constante (massa 103 °C).
- Colocar o resíduo seco mencionado acima em uma mufla e elevar a temperatura a 550 °C, por uma hora.
- Retirar da mufla, esperar o calor se dissipar, esfriar em dessecador e pesar (massa 500 °C). Repetir o processo de combustão por mais 30 minutos até peso constante. Normalmente são necessários 20 minutos de combustão para cada 200 mg de amostra, embora alguns materiais exijam um tempo maior para a combustão da matéria orgânica.

Calcular o teor de sólidos voláteis na amostra pela expressão

$$\text{Sólidos voláteis (\%)} = \frac{100(\text{massa } 103 \text{ °C} - \text{massa } 500 \text{ °C})}{\text{massa } 103 \text{ °C}}$$

## 3.4 Determinação do nitrogênio total e do nitrogênio inorgânico

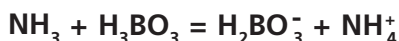
### 3.4.1 Nitrogênio total

O nitrogênio pode ser encontrado na matéria orgânica e nos fertilizantes orgânicos nas formas orgânica, amoniacal e nítrica. Nas formas orgânica e amoniacal, ele ocorre nas amidas, cianamidas e compostos nitrogenados complexos (proteínas, aminoácidos, etc.). A forma nítrica ocorre nos fertilizantes orgânicos humificados, em fase de mineralização, razão pela qual geralmente não é determinada. Quando se faz referência à análise de nitrogênio total, consideram-se os teores das três formas de nitrogênio: orgânico, amoniacal e nítrico (KIEHL, 1985).

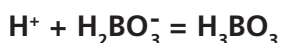
O nitrogênio total encontra-se principalmente na forma orgânica, envolvendo espécies químicas heterogêneas, que abrangem desde compostos de baixa massa molar até compostos de fórmulas complexas e resistentes à decomposição (RAIJ et al., 2001).

Os métodos de Kjeldahl são empregados há muitas décadas na determinação de nitrogênio total em diferentes amostras. Inicialmente, faz-se a digestão com ácido sulfúrico para que os nitrogênios orgânico e amoniacal passem à forma de sulfato de amônio. Para essa conversão, é necessário o emprego de catalisadores como sulfato de cobre, selênio, mercúrio e também de sulfato de potássio para elevar a temperatura do ácido sulfúrico e acelerar o processo de digestão (KIEHL, 1985; RAIJ et al., 2001).

Para a determinação do amônio, o extrato da digestão (extrato sulfúrico) é alcalinizado com hidróxido de sódio, produzindo amônia, que é arrastada por vapor de água e recolhida em solução de ácido bórico e indicadores, de acordo com a seguinte reação:



O borato de amônio é retrotitulado com solução padronizada de ácido sulfúrico. A quantidade de ácido sulfúrico utilizado é proporcional ao nitrogênio, na forma amônio, presente na amostra. A titulação ocorre de acordo com a seguinte reação:



### a) Método do ácido salicílico

#### Reagentes e soluções

- Ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 18,0 mol  $\text{L}^{-1}$ ).
- Óxido de mercúrio ou mercúrio metálico, p.a.
- Sulfato de potássio ou sulfato de sódio anidro, p.a.
- Ácido salicílico, p.a.
- Solução de sulfeto de potássio ou tiosulfato de sódio – Dissolver 40 g de  $\text{K}_2\text{S}$  em 500 mL de água destilada, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume (soluções de 40 g de  $\text{Na}_2\text{S}$  ou 80 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  por litro podem ser usadas).

- Solução de hidróxido de sódio a  $450 \text{ g L}^{-1}$  – Dissolver aproximadamente 450 g de NaOH sólido em 600 mL de água destilada, esfriar e transferir para balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume. Acondicionar em recipiente de plástico, com tampa.
- Zinco em pó.
- Zinco granulado.
- Indicador vermelho de metila – Dissolver 1 g de vermelho de metila em 200 mL de etanol. Acondicionar em frasco de vidro.
- Soluções padronizadas de ácido clorídrico ou sulfúrico  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  ou  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  quando a quantidade de nitrogênio for pequena.
- Solução padronizada de hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### Procedimento

- Transferir uma quantidade da amostra (de 0,7 g a 2,2 g) para um balão de Kjeldahl de 800 ml, juntar 40 mL de ácido sulfúrico nos quais foram dissolvidos 2 g de ácido salicílico, agitar para misturar perfeitamente e deixar em repouso, por 30 minutos pelo menos, agitando de vez em quando.
- Acrescentar 5 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ou 2 g de zinco em pó fino, agitar, esperar 5 minutos e aquecer em fogo brando até cessar a espuma.
- Interromper o aquecimento, juntar 0,7 g de HgO (ou 0,65 g de Hg metálico) e 15 g de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  ou 15 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro, em pó, e levar à ebulição até a solução tornar-se clara, continuando por mais 30 minutos, no mínimo (2 h para amostras contendo material orgânico).
- Esfriar, juntar 200 mL de água, adicionar 25 mL de solução de tiosulfato ou sulfeto e misturar.
- Juntar 3 ou 4 grânulos de zinco, inclinar o frasco de Kjeldahl e adicionar 3,5 mL de solução de NaOH a 45 % para cada mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  usada, sem agitar o frasco.
- Ligar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação com a ponta do condensador já mergulhada em um erlenmeyer de 500 mL que contenha uma quantidade conhecida de ácido padronizado, de acordo com a quantidade provável de nitrogênio, e de 5 a 7 gotas de vermelho de metila.

- Misturar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl, e aquecer para destilar. Durante a destilação, o frasco Kjeldahl deve receber, no mínimo, 150 ml de destilado da solução de ácido padronizado.
- Retirar o frasco de erlenmeyer, lavar a ponta do condensador e titular o excesso de ácido com solução de NaOH padronizada.
- Fazer uma prova em branco em idênticas condições, usando 5 mL ou 25 mL da solução padronizada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 ou 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , respectivamente.
- Calcular a porcentagem de nitrogênio pela expressão

$$\%N = \frac{[(V_1 \times N_1 - V_2 \times N_2) - (V_3 \times N_1 - V_4 \times N_2)]}{m} \times 1,4007$$

em que:

$V_1$  = volume de ácido (mL) colocado para receber o  $\text{NH}_3$  (amostra).

$N_1$  = normalidade do ácido.

$V_2$  = volume de NaOH (mL) gasto na titulação (amostra).

$N_2$  = normalidade de NaOH.

$V_3$  = volume do ácido (mL) colocado para receber o  $\text{NH}_3$  (prova em branco).

$V_4$  = volume de  $\text{NH}_4$  (mL) gasto na titulação (prova em branco).

$m$  = massa da amostra (g).

### Observações

- A absorção de amônia pode ser feita em 50 mL de ácido bórico a 4 %, caso em que a titulação será executada com solução padronizada de ácido 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . A quantidade de N destilado não deve ultrapassar 65 mg.
- Em amostras com nitrogênio amídico (uréia) como única forma de nitrogênio orgânico, pode-se substituir 0,7 g de  $\text{HgO}$  por 1 g de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e dispensar o prolongamento da digestão além dos 30 min.

### b) Método da liga de Raney

#### Reagentes e soluções

- Pó catalítico de Raney (50 % de Ni e 50 % de Al). Cuidado! O pó catalítico de Raney reage vagarosamente com água ou

umidade do ar, formando alumina. Evitar contato prolongado com ar e umidade durante a estocagem ou uso.

- Ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  - 18,0 mol  $\text{L}^{-1}$ ), p.a.
- Óxido de mercúrio ( $\text{HgO}$ ), p.a.
- Sulfato de potássio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), p.a.
- Solução de ácido sulfúrico–sulfato de potássio – Acrescentar, vagarosamente e com cuidado, 200 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 625 mL de água destilada e misturar. Sem esfriar, juntar 106,7 g de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  e continuar a agitação até dissolver todo o sal. Diluir a quase 1 L e agitar. Esfriar, diluir para 1 L com água destilada e agitar. Evitar a absorção de  $\text{NH}_3$  do ar durante a preparação, principalmente se ar comprimido for usado para misturar.
- Solução de sulfeto de potássio ou tiosulfato de sódio – Dissolver os 40 g de  $\text{K}_2\text{S}$  e completar a 1 L (soluções de 40 g de  $\text{Na}_2\text{S}$  ou 80 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  por litro podem ser usadas).
- Solução de hidróxido de sódio a 45 % – Dissolver aproximadamente 450 g de  $\text{NaOH}$  sólido em água, esfriar e diluir a 1 L. Conservar em recipiente plástico.
- Zinco granulado.
- Indicador vermelho de metila – Dissolver 1 g de vermelho de metila em 200 mL de álcool etílico neutro.
- Soluções padronizadas de ácido clorídrico 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  ou 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  ou ácido sulfúrico 0,25 mol  $\text{L}^{-1}$  (0,05 mol  $\text{L}^{-1}$  quando a quantidade de nitrogênio for pequena).
- Solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

### Procedimento

- Transferir uma quantidade da amostra (de 0,2 g a 2,0 g) que contenha no máximo 42 mg de N nítrico para um balão de Kjeldahl de 800 ml.
- Juntar 1,7 g de pó de Raney e 150 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Se houver mais de 0,6 g de matéria orgânica, juntar 2,5 mL de solução ácida para cada 0,1 g de matéria orgânica que exceder 0,6 g.
- Misturar o conteúdo, imprimindo rotações ao balão de Kjeldahl, e colocá-lo sobre o aquecedor frio e que esteja desligado há



10 minutos, no mínimo. Ligar o aquecedor previamente regulado para o teste de 5 minutos. Quando iniciar a fervura, reduzir o aquecimento, regulando o digestor para teste de digestão de 10 minutos.

- Depois de 10 minutos, suspender o balão na posição vertical e juntar 0,7 g de HgO e 15 g de  $K_2SO_4$ .
- Recolocar o balão de Kjeldahl na posição inclinada e aumentar o aquecimento regulado para teste de digestão de 5 minutos (caso haja formação de espuma, suspender o Kjeldahl ou diminuir a intensidade de aquecimento). Aquecer, com aquecedor regulado para teste de digestão de 5 minutos, até os densos fumos brancos de  $H_2SO_4$  tornarem o bulbo do balão límpido. A digestão está agora completa para amostras contendo somente N amoniacal, nítrico e amídico. Para outras formas de nitrogênio, agitar, por rotação, o balão e continuar a digestão por 2 horas.
- Esfriar, juntar 200 mL de água, adicionar 25 mL de solução de tiosulfato ou sulfeto e misturar.
- Juntar 3 ou 4 grânulos de zinco, inclinar o frasco de Kjeldahl, adicionar 3,5 mL de solução de NaOH a 45 % para cada mL de solução de  $H_2SO_4$  usada, sem agitar o frasco.
- Ligar imediatamente o balão Kjeldahl ao conjunto de destilação com a ponta do condensador já mergulhada em um erlenmeyer de 500 mL que contém uma quantidade conhecida de ácido padronizado, de acordo com a quantidade provável de nitrogênio, e de 5 a 7 gotas de vermelho de metila.
- Agitar o conteúdo, imprimindo rotações ao balão, e aquecer para destilar. Durante a destilação, o balão Kjeldahl deve receber, no mínimo, 150 mL da solução de ácido padronizado.
- Retirar o frasco de erlenmeyer e lavar a ponta do condensador.
- Titular o excesso de ácido com solução de NaOH padronizada.
- Fazer uma prova em branco em idênticas condições, usando 5 mL ou 25 mL da solução padronizada de  $H_2SO_4$  0,25 mol  $L^{-1}$  ou 0,05 mol  $L^{-1}$ , respectivamente, ou solução padronizada de HCl 0,5 mol  $L^{-1}$  ou 0,1 mol  $L^{-1}$ , respectivamente.
- Calcular a porcentagem de nitrogênio, pela expressão

$$\%N = \frac{[(V_1 \times C_1 - V_2 \times C_2) - (V_3 \times C_1 - V_4 \times C_2)]}{m} \times 1,4007$$

em que:

$V_1$  = volume de ácido (mL) colocado para receber o  $NH_3$  (amostra).

$C_1$  = concentração de  $H^+$  no ácido padronizado em  $mol\ L^{-1}$ .

Atenção para o  $H_2SO_4$ : este parâmetro precisa ser multiplicado por 2.

$V_2$  = volume de NaOH (mL) gasto na titulação (amostra).

$C_2$  = concentração de NaOH em  $mol\ L^{-1}$ .

$V_3$  = volume do ácido (mL) colocado para receber o  $NH_3$  (prova em branco).

$V_4$  = volume de NaOH (mL) gasto na titulação (prova em branco).

$m$  = massa da amostra (g).

### Observações

- Testes de 5 e de 10 minutos equivalem a intensidades de aquecimento necessárias para levar à ebulição 250 mL de água em balão de Kjeldahl de 800 mL em 5 e 10 minutos, respectivamente.
- A quantidade de ácido padronizado deve conter um número de equivalentes miligramas de ácido tal que exceda em 1 unidade o número de equivalentes de N provável na amostra.
- A absorção de amônia pode ser feita em 50 mL de ácido bórico a 4 %, caso em que a titulação será executada com solução padronizada de ácido 0,1  $mol\ L^{-1}$ . A quantidade de N destilado não deve ultrapassar 65 mg.
- Em amostras contendo nitrogênio amídico (uréia) como única forma de nitrogênio orgânico, pode-se substituir 0,7 g de HgO por 1 g de  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  e dispensar o prolongamento da digestão além dos 30 minutos.

### c) Método do microdestilador

#### Reagentes e soluções

- Ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$  – 18  $mol\ L^{-1}$ ).
- Mistura digestora – Misturar 1.000 g ( $\pm 1$  mg) de sulfato de potássio ( $K_2SO_4$ ) p.a., 100 g ( $\pm 1$  mg) de sulfato de cobre ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ) p.a. e

10 g ( $\pm$  1 mg) de selênio p.a. Todos os reagentes devem ser previamente moídos (peneira com malha de 0,500 mm – Mesh 35 – ASTM) e estar secos. Estocar a mistura em recipiente fechado. Identificar e datar. Cuidados: usar máscara e luvas de segurança para não inalar o selênio e evitar seu contato com a pele.

- Solução de hidróxido de sódio 10 mol L<sup>-1</sup> – Dissolver cuidadosamente 400 g ( $\pm$  1 mg) de NaOH em 600 mL de água destilada, esfriar. Transferir para balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume. Acondicionar em recipiente de plástico, com tampa. Identificar e datar.
- Mistura indicadora de vermelho de metila e verde de bromocresol – Dissolver 0,30 g ( $\pm$  1 mg) de verde de bromocresol e 0,165 g ( $\pm$  1 mg) de vermelho de metila em 500 mL de etanol. Acondicionar em frasco de vidro, identificar e datar.
- Solução de ácido bórico 20 mol L<sup>-1</sup> e indicador – Dissolver 80 g ( $\pm$  1 mg) de ácido bórico em cerca de 2 L de água destilada aquecida a 60 °C–700 °C. Esfriar, adicionar 80 mL da mistura indicadora e acrescentar água destilada até completar o volume a 4 L. Acrescentar gota a gota uma solução de NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup> até que o ácido bórico indicador adquira coloração púrpura avermelhada ( $\pm$  pH 5,0). Acondicionar em frasco de vidro, identificar e datar.
- Solução de ácido sulfúrico 0,036 mol L<sup>-1</sup> – Dissolver 8 mL de ácido sulfúrico concentrado em 4 L de água deionizada. Agitar. Padronizar a solução com THAM (tris-hidroximetil amino metano, massa molar = 121,14 g mol<sup>-1</sup>) usando vermelho de metila como indicador (dissolver 0,20 g ( $\pm$  1 mg) de vermelho de metila em 60 mL de etanol e diluir com água a 100 mL). Para a padronização da solução de ácido sulfúrico 0,036 mol L<sup>-1</sup>, pesar em balança analítica, em béquer de 50 mL, cerca de 0,130 g ( $\pm$  1 mg) de THAM. Adicionar cerca de 10 mL de água deionizada para dissolver o reagente, 5 gotas do indicador vermelho de metila e proceder à titulação com a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sob agitação com agitador magnético, até o ponto de viragem amarelo para laranja. Repetir três vezes a titulação, pois o ponto de viragem é de difícil visualização. Corrigir a massa de THAM titulada levando em consideração a pureza do reagente. A padronização da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é dada por

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ (mol L}^{-1}\text{)} = \frac{m_{\text{THAM}} \times 0,5}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 0,12114}$$

em que:

$m_{\text{THAM}}$  = massa de THAM (g) utilizada na padronização do ácido sulfúrico.

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  = volume do ácido sulfúrico (mL) gasto na titulação.

0,5 = fator para a reação do ácido sulfúrico com o THAM (0,5 mmol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por mmol de THAM).

0,12114 = massa molar do THAM ( $\text{g mmol}^{-1}$ ).

A concentração da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é expressa (fator do ácido sulfúrico) em miligramas de N por mililitro do ácido gasto na titulação multiplicando a concentração ( $\text{mmol mL}^{-1}$ ) do ácido por 28,02 ( $\text{mg N mmol}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Identificar e datar o frasco.

### Procedimento para digestão

- Amostra – Pesar uma massa de 0,10 g ( $\pm 1$  mg) de amostra do resíduo secado a 60 °C e moído (peneira 0,500 mm – Mesh 35 - ASTM) em um pedaço pequeno de papel lenço, pois, como a amostra em pó é muito leve, isso evita a perda de amostra na parede do tubo digestor. Transferir para um tubo de digestão (tipo Folin-Wu). Adicionar ao tubo de digestão 1 g ( $\pm 1$  mg) da mistura digestora, com uma medida (tipo colher).

### d) O processamento da amostra

**Condição 1** – Adicionar 3 mL de ácido sulfúrico concentrado ao tubo de digestão. Colocar os tubos de digestão em um bloco digestor e cobri-los com um pequeno funil de vidro (diâmetro de 25 mm). Aquecer cuidadosamente até a temperatura atingir cerca de 360 °C e deixar sob aquecimento por 3 horas. O conteúdo dos tubos deve ficar claro. Fazer uma prova em branco.

**Condição 2** – Adicionar 4 mL de ácido sulfúrico concentrado ao tubo de digestão. Colocar os tubos de digestão em um bloco digestor e cobri-los com um pequeno funil de vidro (diâmetro de 25 mm). Aquecer cuidadosamente até a temperatura atingir cerca de 360 °C e deixar sob

aquecimento por 5 horas. O conteúdo dos tubos deve ficar claro. Fazer uma prova em branco. Essa condição é a normalmente utilizada para análise de solos. Remover os tubos do bloco digestor e deixar esfriar até à temperatura ambiente. Antes de retirar os funis, lavar com cerca de 5 mL de água deionizada.

### e) Procedimento para a destilação (a vapor)

- Ligar a resistência do frasco produtor de vapor e regular a quantidade de vapor produzida (com o ajuste do reostato), assegurando que o destilado não esteja quente ao sair do condensador. O condensador deve estar conectado à água corrente para o resfriamento da serpentina.
- Abrir a rolha de escape do vapor localizada sobre o frasco com a resistência elétrica. Conectar o tubo de digestão ao suporte de borracha, verificando se a ponta do tubo de Teflon está mergulhada no líquido dentro do tubo.
- Acrescentar ao tubo de digestão, pela torneira localizada sobre o conjunto de destilação, 15 mL de NaOH 10,0 mol L<sup>-1</sup>. Fechar a rolha de escape do vapor localizada sobre o frasco com a resistência elétrica, para permitir o fluxo de vapor dentro do sistema. Recolher o destilado em um erlenmeyer contendo 20 mL da solução de ácido bórico e indicador, mantendo a ponta do condensador mergulhada na solução. Interromper a destilação após o volume de destilado ter atingido 40 mL, retirar o frasco de ácido bórico, abrir a rolha para escape do vapor, desconectar o tubo de digestão e enxaguar com água destilada o tubo de Teflon.
- Titular o conteúdo do erlenmeyer (destilado) com a solução padronizada de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A viragem deve ocorrer de verde para rosa.
- Efetuar o cálculo para determinação da concentração de N em mg kg<sup>-1</sup>:

$$N \text{ (mg kg}^{-1}\text{)} = \frac{(V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}} - V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}}) \times F_{\text{ácido}} \times V_{\text{total}} \times 1.000}{V_{\text{destilado}} \times m_{\text{solo}}}$$

em que:

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}}$  = volume de ácido sulfúrico (mL) gasto na titulação da amostra.

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}}$  = volume de ácido sulfúrico (mL) gasto na titulação da prova em branco.

$F_{\text{ácido}}$  = fator do ácido sulfúrico (mg N mL<sup>-1</sup> de ácido).

$V_{\text{total}}$  = volume (mL) do extrato de digestão.

$V_{\text{destilado}}$  = volume (mL) da alíquota do extrato destilado.

$m_{\text{solo}}$  = massa (g) do solo.

1.000 (g kg<sup>-1</sup>) = fator de conversão de g para kg.

Como se destilou o volume total do tubo de digestão, então  $V_{\text{total}}$  é igual a  $V_{\text{destilado}}$ .

### 3.4.2 Nitrogênio inorgânico (método da destilação por arraste a vapor)

As possíveis formas de nitrogênio inorgânico presentes em resíduos são íons amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>), nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) e nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>), sendo as únicas aproveitáveis pelas plantas e por isso as de maior interesse vegetal, podendo ser extraídas com diversas soluções de sais ou água. No método descrito, para recuperar quantitativamente essas espécies químicas é utilizado o extrato de cloreto de potássio, que é destilado após a adição de óxido de magnésio, empregado para alcalinizar o meio e converter o amônio em amônia, que é arrastada por vapor de água e recolhida em solução de ácido bórico e indicadores. Em seguida, adiciona-se liga de Devarda ao extrato, para reduzir o nitrato e o nitrito a amônia, que também é arrastada por vapor de água e recolhida em solução de ácido bórico e indicadores.

O borato de amônio é retrotitulado com solução padronizada de ácido sulfúrico. A quantidade de ácido sulfúrico utilizado é proporcional ao amônio, retido na solução de ácido bórico.

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o proposto por Raj et al. (2001).

#### Reagentes e soluções

- Solução de cloreto de potássio 1,0 mol L<sup>-1</sup> – Dissolver 75 g (± 1 mg) de KCl com cerca de 700 mL de água deionizada. Completar o volume da solução em balão volumétrico de 1 L.

- Óxido de magnésio calcinado – Colocar o MgO em cadinho de porcelana e aquecer a 7.000 °C por 2 horas. Deixar esfriar em dessecador com KOH. Armazenar em frasco fechado, identificar e datar.
- Liga de Devarda – Liga metálica contendo 50 % de Cu, 45 % de Al e 5 % de Zn (peneira 0,074 mm - Mesh 200 – ASTM).
- Mistura indicadora de vermelho de metila e verde de bromocresol – Dissolver 1 g ( $\pm 1$  mg) de verde de bromocresol e 0,66 g ( $\pm 1$  mg) de vermelho de metila em 1 L de etanol. Acondicionar em frasco de vidro, identificar e datar.
- Solução de ácido bórico 20 g L<sup>-1</sup> e indicador – Dissolver 100 g ( $\pm 1$  mg) de ácido bórico em cerca de 3 L de água destilada aquecida a 60 °C–700 °C. Esfriar, adicionar 100 mL da mistura indicadora e acrescentar água destilada para completar o volume de 5 L. Acrescentar gota a gota uma solução de NaOH 0,10 mol L<sup>-1</sup> até que o ácido bórico indicador adquira coloração vinho-escura ( $\pm$  pH = 5,0). Acondicionar em frasco de vidro, identificar e datar.
- Solução de ácido sulfúrico 0,0025 mol L<sup>-1</sup> – Dissolver 0,7 mL de ácido sulfúrico concentrado em 5 L de água deionizada. Agitar. Padronizar a solução com THAM (tris-hidroximetil amino metano, massa molar = 121,14 g mol<sup>-1</sup>) usando vermelho de metila como indicador (dissolver 0,2 g de vermelho de metila em 60 mL de etanol e completar volume para 100 mL com água). Para a padronização da solução de ácido sulfúrico 0,0025 mol L<sup>-1</sup>, pesar em balança analítica, em béquer de 50 mL, cerca de 0,0090 g ( $\pm 1$  mg) de THAM. Adicionar cerca de 10 mL de água deionizada para dissolver o reagente, 5 gotas do indicador vermelho de metila e proceder à titulação com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, utilizando agitação magnética, até o ponto de viragem de amarelo para laranja. Repetir três vezes a titulação, pois o ponto de viragem é de difícil visualização. Corrigir a massa de THAM titulada levando em consideração a pureza do reagente. A padronização da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é dada por

$$C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = (\text{mmol mL}^{-1}) = \frac{m_{\text{THAM}} \times 0,5}{V_{\text{H}_2\text{SO}_4} \times 0,12114}$$

em que:

$m_{\text{THAM}}$  = massa (g) de THAM usada na padronização do ácido sulfúrico.

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4}$  = volume (mL) do ácido sulfúrico gasto na titulação.

0,5 = fator para a reação do ácido sulfúrico com o THAM (0,5 mmol de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  por mmol de THAM).

0,12114 = massa molar do THAM ( $\text{g mmol}^{-1}$ ).

A concentração da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é expressa (fator do ácido sulfúrico) em miligramas de N por mililitro do ácido gasto na titulação multiplicando a concentração (em  $\text{mmol mL}^{-1}$ ) do ácido por 28,02 ( $\text{mg N mmol}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Identificar e datar o frasco.

### Procedimento

- Preparação do extrato em KCl – Pesar uma massa de 5 g ( $\pm 1$  mg) do resíduo ou de solo in natura em frasco de plástico com tampa, adicionar 50 mL da solução de KCl  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Colocar o frasco de plástico tampado em um agitador com movimento circular horizontal a 220 rpm por 60 minutos e deixar em repouso por 30 minutos, antes de fazer a análise. Fazer provas em branco para as determinações de cada fração de N inorgânico analisada (10 mL de água deionizada e os reagentes específicos para cada determinação, recolher o destilado em solução de ácido bórico indicador).
- Procedimento para a destilação (a vapor) – Ligar a resistência do frasco produtor de vapor, regular a quantidade de vapor produzida (com o ajuste do reostato), assegurando que o destilado não esteja quente ao sair do condensador. O condensador deve estar conectado à água corrente para o resfriamento da serpentina.
- Determinação do nitrogênio na forma de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) – Transferir com pipeta volumétrica 10 mL da alíquota do extrato (sobrenadante). Adicionar 0,20 g ( $\pm 1$  mg) de  $\text{MgO}$ , com medida calibrada.
- Conectar o balão de destilação ao suporte, verificando se a ponta do tubo de vidro está mergulhada no líquido dentro do tubo. Fechar a rolha de escape do vapor localizada sobre o conjunto de destilação, para permitir o fluxo de vapor dentro do sistema. Recolher o destilado em um béquer contendo 5 mL da solução de ácido bórico e indicador, mantendo a ponta do condensador mergulhada na solução. Interromper a destilação após o volume



de destilado ter atingido 40 mL, retirar o frasco de ácido bórico e abrir a rolha para o escape do vapor.

- Determinação do nitrogênio na forma de nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) – Utilizar o mesmo extrato de KCl no qual já se determinou o nitrogênio na forma de amônio. Manter o balão de destilação conectado ao conjunto de destilação, acrescentar pela abertura lateral do balão de destilação 0,20 g ( $\pm 1$  mg) da liga de Devarda e proceder à destilação.
- Fechar a rolha de escape do vapor localizada sobre o conjunto de destilação, para permitir o fluxo de vapor dentro do sistema. Recolher o destilado em outro béquer contendo 5 mL da solução de ácido bórico e indicador, mantendo a ponta do condensador mergulhada na solução. Interromper a destilação após o volume do destilado ter atingido 40 mL, retirar o frasco de ácido bórico e abrir a rolha para o escape do vapor.
- Titular os conteúdos dos béqueres (destilado) com a solução padronizada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . A viragem deve ocorrer de verde para rosa.
- Efetuar o seguinte cálculo para a determinação da concentração de N em  $\text{mg kg}^{-1}$  ou  $\text{mg dm}^{-3}$ :

$$\text{N (mg kg}^{-1} \text{ ou mg dm}^{-3}\text{)} = \frac{(V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}} - V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}}) \times F_{\text{ácido}} \times V_{\text{total}} \times 1.000}{V_{\text{destilado}} \times m_{\text{solo}}}$$

em que:

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ amostra}}$  = volume de ácido sulfúrico (mL) gasto na titulação da amostra.

$V_{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ branco}}$  = volume de ácido sulfúrico (mL) gasto na titulação da prova em branco.

$F_{\text{ácido}}$  = fator do ácido sulfúrico (mg) N  $\text{mL}^{-1}$  de ácido.

$V_{\text{total}}$  = volume (mL) do extrato de digestão.

$V_{\text{destilado}}$  = volume (mL) da alíquota do extrato destilado.

$m_{\text{solo}}$  = massa do solo (g) ou o volume do solo ( $\text{cm}^3$ ).

1.000 ( $\text{g kg}^{-1}$ ) = fator de conversão de g para kg (ou de  $\text{cm}^3$  para  $\text{dm}^3$ ).

### 3.5 Determinação de carbono orgânico

O método descrito a seguir baseia-se na oxidação por via úmida do carbono orgânico por dicromato de potássio, na presença de ácido sulfúrico, com aquecimento externo, adotando em linhas gerais o que se prescreve para a determinação da demanda química de oxigênio em águas (DQO), norma NBR 10357 (ABNT, 1988). O aquecimento é conduzido sob refluxo para condensar os vapores e evitar a concentração das soluções reagentes e, conseqüentemente, impedir que a temperatura de ebulição aumente. Minimiza-se assim a decomposição térmica do ânion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

As condições operacionais desse método determinam sua exatidão e precisão no resultado de carbono medido. Considera-se que o tempo de aquecimento de 30 minutos sob ebulição da mistura de reagentes e amostra seja adequado para incluir a maior parte do carbono orgânico dos materiais analisados. Chega-se assim mais próximo de um teor de carbono orgânico total, mais do que ao se utilizar apenas o calor fornecido pela diluição do ácido sulfúrico concentrado, no método tradicional de Walkey-Black (ABNT, 1989).

#### Reagentes e soluções

- Solução padrão de dicromato de potássio  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,020 mol  $\text{L}^{-1}$  – Secar a 110 °C–120 °C uma quantidade suficiente de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  p.a. durante pelo menos 2 horas e resfriar em dessecador. Pesar 5,8833 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  e dissolver em 500 mL de água destilada, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL, completar o volume e homogeneizar a solução. Identificar e datar.
- Solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  – Dissolver 39,2 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 500 mL de água destilada, adicionar cuidadosamente 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, esfriar, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL, completar o volume e homogeneizar. Acondicionar a solução em frasco escuro com tampa. Esse reagente é instável e deve ser padronizado antes do seu uso.
- Solução do indicador difenilamina sulfonato de bário – Dissolver 0,329 g de difenilamina em 100 mL de água destilada e 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. Deixar decantar e transferir o sobrenadante para frasco conta-gotas. Identificar e datar.

- Solução de dicromato de potássio  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  – Dissolver 58,8 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  em 500 mL de água destilada, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume. Acondicionar em frasco de vidro, identificar e datar.
- Solução de ácido fosfórico (1 + 3 v/v) – Dissolver cuidadosamente 250 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado em 500 mL de água destilada, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume. Acondicionar em frasco de vidro, identificar e datar.

### **Padronização da solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$**

- Transferir uma alíquota de 10 mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  para um frasco erlenmeyer de 250 mL, adicionar 10 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1 + 3), 1 mL de difenilaminasulfonado de bário e agitar. Titular o excesso de oxidante com solução de sulfato ferroso amoniacal  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até o ponto de viragem, que é do azul para o verde. Sendo V o volume em mililitros do titulante gasto, a concentração exata (C) da solução de  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{mol L}^{-1}$  será

$$\mathbf{C \text{ (mol L}^{-1}\text{)} = 10 \times 0,02 \times 6/V = 1,2/V}$$

### **Preparo da amostra**

- Os materiais orgânicos são analisados após secagem em estufa a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ – $65 \text{ }^\circ\text{C}$  até peso constante. Depois da secagem, os produtos são moídos para passar em peneira de 0,5 mm de abertura de malha.

### **Procedimento**

- Pesar uma massa de amostra que contenha de 40 mg a 150 mg de carbono orgânico (entre 0,5 g e 2,0 g de amostra de fertilizante orgânico) e transferir para um frasco erlenmeyer de 250 mL com boca esmerilhada.
- Adicionar 50 mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  (esses limites determinam uma massa de, no máximo, 500 mg para produtos contendo  $300 \text{ mg C kg}^{-1}$  (30 %) e 2.000 mg para  $75 \text{ mg C kg}^{-1}$ ).
- Adicionar cuidadosamente 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado agitando suavemente o frasco.

- Acoplar o frasco ao conjunto condensador, aquecer até ebulição durante 30 minutos, esfriar e retirar do conjunto.
- Transferir a amostra para balão volumétrico de 250 mL, adicionar 100 mL de água destilada, esfriar, completar o volume e homogeneizar.
- Conduzir uma prova em branco omitindo a adição da amostra.
- Transferir uma alíquota de 10 mL do sobrenadante para um frasco erlenmeyer de 250 mL, adicionar 10 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1 + 3 v/v), 1 mL de difenilaminasulfonado de bário e agitar. Titular o excesso de oxidante com solução de sulfato ferroso amoniacal  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  até o ponto de viragem, que é do azul para o verde. O cálculo do teor de carbono orgânico é efetuado com base na premissa de que cada mol de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  consumido reagiu com 1,5 mol de carbono orgânico.
- Cálculo do teor de carbono orgânico:

$$\text{Carbono orgânico} = \frac{(V_b - V_a) \times C \times 1,5 \times 12 \times 25}{6 \times m}$$

ou

$$\text{Carbono orgânico} = \frac{(V_b - V_a) \times C \times 75}{m}$$

em que:

$V_b$  = volume (mL) gasto da solução de  $\text{Fe}^{2+}$  para titulação da prova em branco.

$V_a$  = volume (mL) gasto da solução de  $\text{Fe}^{2+}$  para titulação da amostra.

C = concentração da solução de  $\text{Fe}^{2+}$  padronizada (em  $\text{mol L}^{-1}$ ).

1,5 = fator da reação entre C e  $\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

12 = massa molar do carbono.

25 = fator de diluição, 10 mL em 250 mL.

6 = número de elétrons envolvidos na reação de Fe e  $\text{Cr}_2\text{O}_4$ .

m = massa (g) da amostra.

### Fertilizantes organominerais

- A principal questão que se coloca em relação a esse tipo de fertilizante orgânico é a presença do íon cloreto, que reage com o íon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  e, assim, causa uma superestimativa do teor de carbono orgânico.

- A forma mais racional de superar essa interferência parece ser a determinação do íon  $\text{Cl}^-$  e o desconto de sua influência com base na estequiometria de sua reação com íon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Embora essa alternativa envolva uma determinação adicional, é mais conveniente que tentar efetuar lavagens para eliminar o íon  $\text{Cl}$ .
- Considerando teores expressos em  $\text{g kg}^{-1}$ , a correção será:

**Teor de C corrigido = teor de carbono determinado - 0,084 teor de  $\text{Cl}^-$**

A determinação de cloreto pode ser efetuada conforme o descrito nos métodos oficiais brasileiros de análise de fertilizantes (BRASIL, 1988).

### Descarte de resíduos

Para que uma massa razoável de material seja analisada, possibilitando boa representatividade do material analisado, uma quantidade de dicromato relativamente elevada tem que ser empregada na oxidação da amostra. Isso, contudo, causa um sério problema de poluição, pois o  $\text{Cr}$  na forma hexavalente é extremamente tóxico. Desse modo, uma determinação de carbono orgânico pelo procedimento descrito anteriormente gera uma grande quantidade de resíduo tóxico e exige um trabalho adicional de tratamento antes do descarte.

Uma forma adequada é juntar matéria orgânica a um volume de solução de dicromato que reagiu com a amostra, para se consumir o oxidante residual. Desse modo, converte-se  $\text{Cr}$  hexavalente para a forma trivalente menos tóxica.

Para cada litro de dicromato residual, recomenda-se adicionar 4 g de açúcar cristal de uso doméstico, uma fonte barata de carbono orgânico. Deixa-se em repouso por alguns dias e testa-se se a reação está completa titulando uma alíquota com solução de  $\text{Fe}^{2+}$  como se fosse uma amostra.

Completando-se o processo, ajusta-se o pH da solução tratada a 7,5–8,0, com solução concentrada de  $\text{NaOH}$ . Deixa-se decantar o precipitado obtido podendo-se descartar a solução sobrenadante. O precipitado seco é reservado para ser depositado num local apropriado para descarte de resíduos sólidos.

Recomenda-se fazer o tratamento da solução residual de dicromato imediatamente após a análise, para não se armazenar grandes volumes do resíduo, o que torna o tratamento de descarte mais difícil.

### 3.6 Determinação de macronutrientes, micronutrientes e elementos tóxicos

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (US-EPA) possui dois métodos muito usados para a digestão de amostras de solos, sedimentos e resíduos. Um deles é o método convencional (SW 846 - método 3050B) e o outro é um método alternativo que utiliza a técnica de aquecimento por microondas (SW 846 - método 3051A). Ambos não permitem a dissolução completa das amostras.

No procedimento de digestão pelo método 3050B, além do ataque por ácido nítrico, a matéria orgânica é oxidada com água oxigenada, liberando os metais ligados à fração de óxidos e a outras frações minerais, com exceção da silicatada. Pelo método 3051A, a oxidação da matéria orgânica é feita pelo ácido nítrico sob alta temperatura e pressão, mas a fração silicatada também não é solubilizada. Portanto, o teor total real dos elementos no solo não pode ser quantificado por esses métodos, mas ambos têm sido utilizados, com sucesso, para determinar o teor de metais em amostras de solos que foram contaminadas pela ação antropogênica. São de uso relativamente simples e adequados para as condições de rotina dos laboratórios.

A técnica de digestão que usa aquecimento por microondas está entre os métodos mais recentes para a dissolução das amostras de solo. As vantagens dessa técnica são: menor tempo de digestão, melhor controle das contaminações, dissolução mais completa das amostras e menor perda dos elementos voláteis. Entretanto, os métodos tradicionais que empregam béqueres e placas de aquecimento ainda continuam sendo muito utilizados na maioria dos laboratórios. Têm como principal desvantagem o tempo muito longo para completar a digestão, o que pode provocar riscos de perdas e contaminações. Outro procedimento desenvolvido, também para digestão em forno de microondas (SW 846 - método 3052), utiliza uma mistura em proporção variável dos ácidos nítrico e fluorídrico, permitindo a dissolução total da amostra. No entanto, esse método, que requer um equipamento de microondas que apresente um sistema de controle de temperatura bastante eficiente e frascos especiais para a digestão, não será discutido neste capítulo.

Os métodos 3050B e 3051A permitem a determinação dos elementos Al, As, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Na, Pb, Se, Tl, V e Zn por ICP-AES, ICP-MS e espectrofotometria de absorção

atômica, com chama (FAAS) ou com forno de grafite (GF-AAS). O procedimento de determinação descrito neste capítulo faz uso da técnica de ICP-AES. Quando outra técnica de medida for utilizada, deve-se levar em consideração suas condições experimentais e as interferências potenciais no preparo das respectivas curvas de calibração. O capítulo 5, parte 2, descreve o procedimento de determinação por ICP-MS. Outros elementos, como P e S, também podem ser determinados, principalmente pelo método que emprega aquecimento por microondas, pois o sistema é fechado, o que evita perdas por volatilização.

### **a) MÉTODO SW 846 – 3050B**

#### **Aparelhos e material**

- Erlenmeyers com capacidade de 125 mL.
- Vidros de relógio.
- Pequenos funis de vidro – são um bom substituto ao vidro de relógio, para a etapa de refluxo.
- Placa de aquecimento.
- Papel de filtro para filtração lenta, faixa azul.
- Pipetas volumétricas, balões volumétricos, béqueres e provetas, para preparo das soluções
- A vidraria deve ser lavada com detergente e água e, em seguida, com uma solução diluída de HCl ou, mesmo, ser deixada em solução de HNO<sub>3</sub> ou HCl a 10 % v/v, de um dia para outro.

#### **Reagentes e soluções**

- Ácido nítrico concentrado (65 % m/m).
- Ácido clorídrico concentrado (36 % m/m).
- Água oxigenada (30 % m/m).
- Solução de ácido nítrico 1 + 1 (v/v) – Adicionar em um béquer 100 mL de água deionizada e acrescentar lentamente 100 mL de ácido nítrico concentrado. Essa solução é suficiente para 20 amostras.
- Solução de ácido clorídrico 1 + 100 (v/v) – Adicionar em um béquer 200 mL de água deionizada e acrescentar lentamente

2 mL de ácido clorídrico concentrado. Essa solução é suficiente para cerca de 20 amostras.

Os ácidos concentrados devem ser de boa qualidade e procedência para não afetar os teores dos elementos de baixa concentração.

### **Procedimento para determinação em ICP-OES ou F-AAS**

- Adicionar 500 mg (com precisão de 1 mg) de amostra de solo moída e seca em um erlenmeyer de capacidade para 125 mL.
- A amostra deve estar bem moída e homogênea, preferencialmente moída em almofariz.
- Quantidades maiores, por exemplo, um grama, podem ser utilizadas nesse procedimento, devendo levar isso em conta no cálculo da concentração final no solo (nível de diluição).
- Adicionar 10 mL da solução 1 + 1 (v/v) de ácido nítrico, misturar e cobrir o frasco com vidro de relógio ou com um funil.
- Aquecer a aproximadamente 95 °C em placa de aquecimento por cerca de 10 a 15 minutos, sem ebulição.
- Esfriar, adicionar 5 mL de ácido nítrico concentrado, cobrir com o vidro de relógio e colocar sob refluxo por 30 minutos. Repetir a adição de ácido e colocar sob refluxo novamente. Repetir esse passo até cessar os fumos marrons que indicam que a reação com  $\text{HNO}_3$  se completou.
- Evaporar a solução para cerca de 5 mL, sem ebulição, ou aquecer a  $95\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$  por duas horas. Não deixar secar.
- Esfriar, adicionar 2 mL de água e 3 mL de água oxigenada, cobrir com o vidro de relógio, aquecer até a reação com a  $\text{H}_2\text{O}_2$  diminuir e esfriar em seguida. É preciso tomar cuidado para não ocorrer efervescência excessiva e não haver perdas.
- Continuar adicionando a água oxigenada em alíquotas de 1 mL e aquecer até que a reação diminua ou até que a aparência da amostra não se altere. Não adicionar mais que 10 mL de água oxigenada.
- Evaporar a solução para cerca de 5 mL, sem ebulição, ou aquecer a  $95\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$  por duas horas. Não deixar secar.
- Adicionar 5 mL de ácido clorídrico concentrado e 10 mL de água deionizada e cobrir com o vidro de relógio. Colocar sob refluxo por 15 minutos sem ebulição.



- Esfriar e filtrar em papel de filtro qualitativo de filtração lenta em um balão volumétrico de 50 mL ou 100 mL. Lavar o erlenmeyer e o papel de filtro com pequenas porções de solução de HCl 1 + 100 (v/v) e diluir.

A solução também pode ser centrifugada, para evitar problemas de entupimento do nebulizador.

Para cada conjunto de amostras, fazer uma prova em branco e uma amostra controle.

- A solução resultante está pronta para a determinação por ICP-OES para os seguintes elementos: Al, As, Ba, Be, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, Na, Pb, Se, Tl, V e Zn. Para determinação por ICP-MS, a solução deverá ser diluída, com HNO<sub>3</sub> 1 % (v/v), para uma relação de 1 g da amostra para 1.000 mL de solução, ou mais, se o fertilizante ou resíduo for muito salino (detalhes no capítulo 5, parte 2).

## b) MÉTODO SW 846 – 3051A

### Aparelhos e material

- Forno de microondas especial para laboratório, com potência máxima de 600 W ou de 950 W, equipado com bandeja rotatória de 12 frascos com capacidade de 120 mL cada e válvulas de segurança que suportem cerca de 1,37 MPa (200 psi) de pressão.

**Nota:** por causa do rápido avanço da tecnologia de microondas, recomenda-se consultar o fabricante do equipamento a ser usado sobre o sistema e as condições de digestão para a análise com o método 3051A da EPA. Normalmente, esse método faz parte da programação dos equipamentos comerciais.

**Atenção:** os fabricantes de fornos de microondas para laboratório apresentam recomendações operacionais e cuidados específicos que devem ser consultados pelo analista para o manuseio seguro do equipamento e dos frascos. Esse tipo de equipamento pode provocar explosões.

- Papel de filtro para filtração lenta, faixa azul.
- Pipetas volumétricas, balões volumétricos, béqueres e provetas, para preparo das soluções.

**Nota:** a vidraria deve ser lavada com detergente e água e, em seguida, com solução diluída de HCl ou deixada em solução de HNO<sub>3</sub> ou HCl 10 % v/v, de um dia para outro.

## Procedimento

- Pesar 500 mg (com precisão de pelo menos 1 mg) da amostra de solo seca e moída e transferir para os frascos de digestão.
- A amostra deve estar bem moída e homogênea, preferencialmente moída em almofariz.
- Para facilitar a transferência do material para os frascos de digestão, utilizar papel manteiga na forma de uma espátula.
- Adicionar 10 mL de ácido nítrico concentrado (65 % m/m). Antes de fechar os frascos, deixar em repouso por cerca de 15 minutos. Entretanto, se ainda houver reação violenta, aguardar até que as condições reacionais se amenizem.
- O número de frascos depende da potência do equipamento. Normalmente, os equipamentos modernos possuem frascos e programação especiais para esse tipo de análise. Consulte o manual e o fabricante para as dúvidas. Colocar sempre uma prova em branco e uma amostra controle para cada bateria de amostras.
- Após o término da programação, resfriar os frascos até alcançar uma pressão de cerca de 69 kPa (10 psi) e retirar a tampa. A abertura deve ser cuidadosa e realizada sob exaustão.
- Transferir a solução dos frascos quantitativamente com água para balões volumétricos de 50 mL, diluir com água e filtrar antes da determinação.
- A tampa também contém solução que deve ser lavada com água e transferida para o balão.
- Determinação por ICP-OES.

## Reagentes e soluções

- Soluções padrão estoque – As soluções estoque podem ser adquiridas prontas (Merck, Spex e outras com certificado), podem ser preparadas com o elemento padrão dissolvido (Titrisol-Merck, Diluit-JT Baker ou similar) ou podem ser preparadas com os metais puros ou com sais de alta pureza (pelo menos 99,99 %).
- Solução intermediária – Transferir os volumes da solução estoque de cada elemento a ser determinado para um balão de 100 mL, como descrito na Tabela 1, adicionar 10 mL de ácido nítrico

concentrado (65 % m/m) e completar o volume com água. Essa solução pode ser feita levando-se em conta os elementos que se deseja determinar. A solução intermediária descrita na Tabela 1 contém os macronutrientes e micronutrientes presentes no solo, bem como alguns elementos considerados potencialmente tóxicos.

**Tabela 1.** Volumes da solução estoque empregados para a preparação de 100 mL da solução intermediária e as concentrações das soluções estoque e intermediária utilizadas para o preparo das soluções de trabalho.

Elemento	Volume da solução (mL)	Concentração da solução estoque (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração na solução intermediária (mg L <sup>-1</sup> )
P	5,00	5.000	250
S	5,00	5.000	250
Ca	15,00	5.000	750
Mg	10,00	5.000	500
K	10,00	5.000	500
Cu	1,00	1.000	10
Fe	5,00	1.000	50
Mn	5,00	1.000	50
Zn	1,00	1.000	10
Al	5,00	1.000	50
Mo	0,50	1.000	5
Cd	0,50	1.000	5
Cr	0,50	1.000	5
Ni	0,50	1.000	5
Pb	0,50	1.000	5
Co	0,50	1.000	5

- Soluções padrão de trabalho para o método 3050B – Transferir 0; 2,0 mL; 5,0 mL; 8,0 mL e 10,0 mL da solução intermediária para balões de 100 mL, identificados respectivamente por solução padrão 1, 2, 3, 4 e 5. Adicionar 5 mL de ácido nítrico concentrado (65 % m/m) e 5 mL de ácido clorídrico concentrado (36 % m/m) e completar o volume com água. As soluções de trabalho utilizadas na construção da curva de calibração contêm as concentrações no extrato ou no solo, indicadas na Tabela 2.
- Soluções padrão de trabalho para o método 3051A – Transferir 0; 2,0 mL; 5,0 mL; 8,0 mL e 10,0 mL da solução intermediária

para balões de 100 mL, identificados respectivamente por solução padrão 1, 2, 3, 4 e 5. Adicionar 10 mL de ácido nítrico concentrado (65 % m/m) e completar o volume com água. As soluções de trabalho utilizadas na construção da curva de calibração contêm as concentrações no extrato ou no solo, indicadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Volumes empregados da solução intermediária para a preparação das soluções padrão de trabalho e as concentrações das soluções padrão utilizadas para a calibração do espectrômetro de ICP e correspondentes no solo.

Solução padrão de trabalho	1					2				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
	Concentração na solução padrão					Concentração no solo <sup>(1)</sup>				
Elemento	mg L <sup>-1</sup>					g kg <sup>-1</sup>				
P	0	5,0	12,5	20,0	25,0	0	0,50	1,25	2,00	2,50
S	0	5,0	12,5	20,0	25,0	0	0,50	1,25	2,00	2,50
Ca	0	15,0	37,5	60,0	75,0	0	1,50	3,75	6,00	7,50
Mg	0	10,0	25,0	40,0	50,0	0	1,00	2,50	4,00	5,00
K	0	10,0	25,0	40,0	50,0	0	1,00	2,50	4,00	5,00
	mg kg <sup>-1</sup>									
Cu	0	0,20	0,50	0,80	1,0	0	20,0	50,0	80,0	100
Fe	0	1,0	2,5	4,0	5,0	0	100	250	400	500
Mn	0	1,0	2,5	4,0	5,0	0	100	250	400	500
Zn	0	0,20	0,50	0,80	1,0	0	20,0	50,0	80,0	100
Al	0	1,0	2,5	4,0	5,0	0	100	250	400	500
Mo	0	0,10	0,25	0,40	0,50	0	10,0	25,0	40,0	50,0
Cd	0	0,10	0,25	0,40	0,50	0	10,0	25,0	40,0	50,0
Cr	0	0,10	0,25	0,40	0,50	0	10,0	25,0	40,0	50,0
Ni	0	0,10	0,25	0,40	0,50	0	10,0	25,0	40,0	50,0
Pb	0	0,10	0,25	0,40	0,50	0	10,0	25,0	40,0	50,0
Co	0	0,10	0,25	0,40	0,50	0	10,0	25,0	40,0	50,0

<sup>(1)</sup> Concentrações no solo calculadas tomando 500 mg de amostra e diluindo a solução final de medida para 50 mL.

- As concentrações das soluções de trabalho sugeridas devem ser ajustadas para cada elemento de acordo com as condições de trabalho do equipamento utilizado.

### Procedimento final

- Ajustar o espectrômetro de ICP utilizando as linhas espectrais dos elementos de interesse. As condições de operação devem

ser otimizadas conforme o tipo e a marca do equipamento. Para maior detalhamento, consulte o manual de operação do seu equipamento.

- Como as determinações também podem ser feitas por espectrometria UV-visível e espectrofotometria de absorção atômica em chama ou em forno de grafite, os equipamentos devem ser ajustados adequadamente conforme o elemento a ser determinado. Verifique o manual de operação de seu equipamento.
- Usar corretor de fundo, de acordo com as instruções operacionais do equipamento.
- Fazer a curva de calibração utilizando as soluções padrão de trabalho e as concentrações equivalentes no solo. Geralmente os espectrômetros de emissão em plasma fornecem a curva de calibração, calculada por regressão. Fazer a calibração utilizando as soluções padrão de trabalho, empregando as concentrações equivalentes no solo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ).
- Caso a massa utilizada no método EPA-3050B seja de 1 g, as concentrações no extrato em  $\text{mg L}^{-1}$  devem ser multiplicadas por 50, que é a razão de diluição de 1 g para 50 mL. Portanto, os resultados na Tabela 2 são diferentes para a concentração no solo.

### 3.7 Determinação de cloro na forma de cloreto

É importante lembrar que o cloro residual relaciona-se ao cloro adicionado no sistema de tratamento de água. Por isso, é interessante estudar sua participação na concentração do lodo de esgoto.

O cloreto é um micronutriente essencial à vida vegetal, pois tem função importante como cofator na evolução do oxigênio nos processos fotossintéticos, ao lado do manganês. O interesse na determinação do cloreto aponta para as modificações metabólicas provocadas por sua presença em concentrações elevadas no meio nutritivo. Existe mais preocupação com sua toxicidade do que com sua deficiência, pois o cloreto é um micronutriente imóvel, que se acumula nas folhas das plantas com o tempo. A toxidez de cloreto manifesta-se pela queima das extremidades e margens das folhas, acompanhada de bronzeamento prematuro e necrose (MALAVOLTA, 1976).

### a) Determinação de cloreto – método de Mohr

#### Reagentes

- Solução de cromato de potássio a 5 % – Transferir 5 g de  $K_2CrO_4$  para balão volumétrico de 100 mL. Dissolver com água, completar o volume. Homogeneizar.
- Solução de cloreto de sódio 0,100 mol L<sup>-1</sup> – Transferir 5,8443 g de NaCl, secado a 105 °C–110 °C por 1 hora, para balão volumétrico de 1 L, dissolver com água destilada, completar o volume. Homogeneizar.
- Solução de nitrato de prata 0,05 mol L<sup>-1</sup> – Transferir 8,5 g de  $AgNO_3$  para balão volumétrico de 1 L, dissolver com água destilada, completar o volume. Homogeneizar. Conservar em frasco escuro.

#### Padronização da solução de $AgNO_3$

- Transferir 20 mL de solução de NaCl para frasco erlenmeyer de 300 mL, adicionar 60 mL–70 mL de água destilada, 1 mL de solução de  $K_2CrO_4$  a 5 % e titular com a solução de  $AgNO_3$  até a formação e persistência de um precipitado de coloração pardo-avermelhada ( $Ag_2CrO_4$ ). Calcular a normalidade da solução de  $AgNO_3$ .

#### Procedimento

- Transferir 2,500 g da amostra para um papel de filtro (faixa branca ou equivalente), adaptado em funil, e colocar sobre um balão volumétrico de 250 mL. Lavar com 10 porções sucessivas de 15 mL–20 mL de água quente (90 °C–95 °C), esfriar, completar o volume e homogeneizar. Transferir de 25 mL a 50 mL da solução para um frasco erlenmeyer de 300 mL. Ajustar o volume para 100 mL com água destilada e adicionar 1 mL de solução de  $K_2CrO_4$  a 5 %. Titular com a solução padronizada de  $AgNO_3$  até a formação e persistência de um precipitado de coloração pardo-avermelhada. Anotar o volume gasto. Calcular a porcentagem do cloro mediante a expressão

$$\% \text{ Cl} = \frac{V \times N \times 3,545}{m}$$

em que:

V = volume (mL) da solução  $\text{AgNO}_3$  gasto na titulação.

N = normalidade da solução de  $\text{AgNO}_3$ .

m = massa (g) da amostra contida na alíquota.

### **b) Método potenciométrico direto com uso de eletrodo seletivo**

Nesse método, faz-se uma curva de calibração usando padrões de  $\text{CaCl}_2$  com concentrações conhecidas (0; 0,1 mmol L<sup>-1</sup>; 0,2 mmol L<sup>-1</sup>; 0,5 mmol L<sup>-1</sup> e 1,0 mmol L<sup>-1</sup>) e com a força iônica mantida constante em meio tamponado (acetato de sódio e ácido acético).

Mede-se o potencial (E<sub>cel</sub>) de cada padrão e da amostra, utilizando um potenciômetro, um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata e um eletrodo de trabalho (eletrodo de íon seletivo e eletrodo de prata).

Esse procedimento pode ser utilizado indistintamente para análise de resíduos orgânicos, inorgânicos e solos. O método foi descrito de acordo com o proposto por Raij et al. (2001).

### **Reagentes e soluções**

- Solução padrão de cloreto 50 mmol L<sup>-1</sup>.
- Água deionizada.

### **Procedimento**

- Obtenção do extrato da amostra – Transferir, com cachimbo, 10 g ( $\pm$  1 mg) de resíduo ou de solo secado a 600 °C e moído (peneira 0,500 mm – Mesh 35 – ASTM) para frasco plástico com tampa. Adicionar 20 mL de água deionizada e agitar em um agitador com movimento circular horizontal a 220 rpm, por 1 hora. Deixar em repouso por 30 minutos e filtrar em papel filtro de filtração lenta.
- Solução padrão de cloreto 50,0 mmol L<sup>-1</sup> – Pesar 7,35 g ( $\pm$  1 mg) de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , transferir para balão volumétrico de 1 L e completar o volume com água deionizada.
- Preparar as soluções padrão de 0; 0,5 mmol L<sup>-1</sup>; 1,0 mmol L<sup>-1</sup>; 1,5 mmol L<sup>-1</sup> e 2,0 mmol L<sup>-1</sup> de cloreto, a partir da solução padrão de 50,0 mmol L<sup>-1</sup>.

- Solução tampão – Adicionar 5,7 mL de ácido acético e 13,66 g ( $\pm 1$  mg) de acetato de sódio e completar com água deionizada o volume de 1 L em balão volumétrico.
- Para calibração do equipamento, adicionar 3 mL de cada solução padrão com 9 mL da solução tampão. Deixar em repouso por 10 minutos. Proceder à calibração do equipamento de acordo com o manual do fabricante.
- Depois, para determinar a concentração de cloreto na amostra, adicionar 3 mL do extrato com 9 mL da solução tampão. Deixar em repouso por 10 minutos e proceder à leitura.
- Cálculo da concentração de cloreto:

$$C \text{ (mg kg}^{-1} \text{ de resíduo)} = C \text{ (mmol L}^{-1}) \times 71$$

em que 71 é o fator de correção para a massa de cloreto ( $2 \times 35,45$ ), pois 2 é a relação volume/massa (volume em mL e massa em g) na preparação do extrato, e 35,45 g é a massa molar do cloro.

Opcionalmente, a determinação de cloreto pode ser feita por cromatografia de íons.

### 3.8 Determinação da capacidade de troca de cátions (CTC)

#### Equipamentos

- Funil de Büchner com 5 cm de diâmetro.
- Kitassato de 1.000 mL.
- Bomba de vácuo.
- Agitador de Wagner.

#### Reagentes e soluções

- Carvão ativado p.a.
- Solução de HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  – Diluir 42 mL de ácido clorídrico em água e completar o volume para 1.000 mL.
- Solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de cálcio – Pesar 88,1 g do sal monoidratado, dissolver em água em recipiente de 1.000 mL, lavando o volume a 900 mL aproximadamente. Ajustar o pH da



solução a 7,0 e completar o volume a 1.000 mL em balão volumétrico.

- Solução 0,1 N de hidróxido de sódio padronizada.

### Procedimento

- Transferir 5 g de fertilizante orgânico, secado a 65 °C e moído, e 2 g de carvão ativado para frasco de erlenmeyer de 250 mL.
- Adicionar 100 mL de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> medido em proveta e agitar durante 30 minutos no agitador Wagner.
- Filtrar imediatamente, usando sucção, com um conjunto de filtração a vácuo, colocando sobre a placa do funil de Büchner um disco de papel de filtro faixa azul, ou equivalente, de diâmetro suficiente para cobrir o fundo, com excesso de 2 mm–3 mm.
- Lavar com porções sucessivas de água destilada o material orgânico retido no funil, desagregando-o. Proceder à nova lavagem apenas quando todo o líquido da lavagem anterior tiver sido drenado.
- Efetuar um número de lavagens suficiente para obter um volume de 400 mL no kitassato.
- Terminada a fase de lavagens, trocar o kitassato em uso por outro de igual capacidade.
- Lavar com 10 porções (de 10 mL cada uma) de acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> o material orgânico, em vácuo reduzido, para permitir lenta percolação. Nova porção de solução de acetato de cálcio só será adicionada depois que a porção anterior tiver sido drenada para o kitassato.
- Lavar o material orgânico com porções de água destilada até totalizar um volume de 300 mL, aproximadamente, no kitassato.
- Transferir a solução contida no kitassato para erlenmeyer de 500 mL e titular com solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> padronizada, empregando fenolftaleína como indicador.
- Conduzir uma prova em branco, empregando o carvão ativado e omitindo a presença da amostra.
- Calcular a CTC com a expressão

$$\text{CTC (mmol L}^{-1}\text{)} = \frac{(V_a - V_b) \times 0,1 \times 1.000}{m}$$

em que:

$V_a$  = volume da solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> gasto na titulação da solução da amostra.

$V_b$  = volume da solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> gasto na titulação da prova em branco.

m = massa (g) de fertilizante empregada.

## 4. Patógenos em resíduos

No Brasil, a responsabilidade pelo controle e pela definição de procedimentos analíticos de saúde pública é da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (Anvisa).

### 4.1 Coliformes

#### a) Método P/A (presença/ausência)

Esse método tem como objetivo a detecção de coliformes (totais e fecais) em amostras de água, com a aplicação do teste de presença/ausência (P/A) na avaliação da qualidade bacteriológica de águas destinadas ao consumo humano.

#### Aparelhagem

- Equipamentos, vidrarias, outros.
- Balança, banho-maria (44,5 °C), destilador de água ou aparelho de desionização, equipamentos para esterilização (autoclave, estufa de esterilização), incubadora bacteriológica termostatazida, medidor de pH, balões, frascos para o meio presuntivo, frasco para coleta da amostra, tubos de Durham, tubos de ensaio, alças de inoculação, bico de Bunsen ou similar, estantes, estojo para pipetas, tela de amianto, termômetros, tripé.

#### Meio de cultura

- Caldo P/A

Caldo lactosado	39,0 g
Caldo lauril	52,5 g
Púrpura de bromocresol	0,0255 g
Água destilada	1.000 mL

- Caldo lactosado com verde brilhante e bile a 2 %

Peptona	10,0 g
Lactose	10,0 g
Bile de boi desidratada	20,0 g
Verde brilhante	0,0133 g
Água destilada	1.000 mL

- Meio E.C.

Triptose ou trypticase	20,0 g
Lactose	5,0 g
Mistura de sais biliares ou sais biliares nº 3	1,5 g
Fosfato dipotássio ( $K_2HPO_4$ )	4,0 g
Fosfato monopotássio ( $KH_2PO_4$ )	1,5 g
Cloreto de sódio (NaCl)	5,0 g
Água destilada	1.000 mL

### Procedimento

- Antes de iniciar o exame, desinfetar a bancada de trabalho.
- Dispor sobre a bancada de trabalho o material necessário para a execução do exame.
- Identificar os frascos contendo 50 mL de P/A, com o número da amostra.
- Acender o Bico de Bunsen para manter o ambiente asséptico.
- Homogeneizar a amostra, suavemente, no mínimo 25 vezes.
- Dosar 100 mL da amostra em proveta estéril e proceder à inoculação, vertendo cuidadosamente esse volume no frasco contendo o caldo P/A, tomando cuidado para que não ocorra entrada de ar no tubo de Durham contido no interior do frasco.
- Após a inoculação das amostras, efetuar a incubação a  $35\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 24 horas.
- Após esse período de incubação, efetuar a 1ª leitura, considerando como resultado positivo à resposta a acidificação do meio (evidenciado pela mudança de sua coloração de púrpura para amarelo), com ou sem produção de gás. Se os resultados são negativos, retornar os frascos à incubadora por mais 24 horas e efetuar após esse período a leitura final conforme especificado acima.

- Submeter as culturas com resultado presuntivo aos testes confirmativos para a determinação de coliformes totais e para a diferenciação de coliformes fecais.
- Com auxílio de uma alça de inoculação, devidamente flambada e resfriada, retirar um inóculo da cultura positiva em caldo P/A. Recomenda-se fazer uma leve agitação do frasco, para a dispersão das bactérias.
- Imediatamente após a abertura do frasco contendo as culturas positivas em caldo P/A, flambar a boca dele antes de colher os inóculos e repetir a operação antes de fechá-lo.
- Transferir esse inóculo para um tubo contendo caldo lactosado com verde brilhante e bile a 2 % e incubar a  $35\text{ °C} \pm 0,5\text{ °C}$ , durante 24–48 horas, e para um tubo contendo o meio E.C., e incubar a  $44,5\text{ °C} \pm 0,2\text{ °C}$ , em banho-maria com agitação, durante 24 horas.
- Após os períodos determinados de incubação, efetuar as leituras, considerando resultado positivo para coliformes totais se houve a produção de gás a partir da fermentação da lactose com verde brilhante e bile a 2 %. Coliformes fecais estão presentes se houve produção de gás no meio E.C.

## Resultados

- Para coliformes totais, o resultado final é emitido com base nos resultados obtidos no caldo lactosado com verde brilhante e bile a 2 %, sendo expresso como: presença (ou ausência) de coliformes totais/100 mL.
- Para coliformes fecais, o resultado final é baseado no meio E.C., sendo expresso como: presença (ou ausência) de coliformes fecais/100 mL.

### b) Método cromogênico – Colilert

O sistema reagente do teste apresenta uma formulação específica que otimiza o desenvolvimento rápido dos microrganismos. Essa formulação é específica para o desenvolvimento de coliformes e da bactéria *Escherichia coli* em água doce e tratada (HAHNE; WITTROCK, 1991).

Os microrganismos têm afinidade por determinados nutrientes correspondentes a seu metabolismo e utilizam esses nutrientes como fonte de carbono. Os nutrientes indicadores específicos de Colilert são:

- ONPG: orto-nitrofenol- $\beta$ -galactopiranosíde.

- MUG: 4-metil-umbeliferil- $\beta$ -d-glucurônico.

As bactérias coliformes possuem a enzima  $\beta$ -galactosidase e a utilizam à medida que se reproduzem no Colilert para metabolizar o ONPG, alterando sua cor de incolor para amarelo.

As bactérias *E. coli* possuem a enzima  $\beta$ -glucuronidase, que metaboliza o MUG, quando presente no Colilert, originando fluorescência.

Já que a maioria dos microrganismos não-coliformes não conta com essas enzimas, eles não podem se reproduzir e interferir.

O Colilert utiliza tecnologia de substrato definido (Defined Substrate Technology – DST) e detecta um único coliforme, ou *E. coli*, viável por amostra.

**Nota:** O kit foi idealizado para realizar a contagem simultânea de coliformes totais e fecais em amostras de água e alimentos.

A metodologia utilizada é a técnica de tubos múltiplos para determinar a colimetria – número mais provável (NPM) – da água e de outros produtos.

A identificação dos coliformes totais é baseada na hidrólise de um substrato cromógeno (o X-Gal), uma vez que mais de 98 % das cepas de coliformes totais possuem a enzima galactosidase, e esta degrada aquele substrato. A adição de uma substância indutora do operon *lac* amplifica a síntese da enzima galactosidase e intensifica sua atividade. Isso resulta num aumento significativo da sensibilidade do teste. Já os coliformes fecais são identificados pela hidrólise de um substrato fluorogênico – o metil-umbeliferil-galactosídeo (MUG) – e pela prova do indol. O crescimento de bactérias Gram positivas é inibido no caldo FLM.

## Procedimentos

- Identificar a amostra a ser analisada.
- Adicionar o reagente do flaconete ao frasco contendo 100 mL de amostra, fechar e agitar para uma mistura completa.
- Despejar todo o conteúdo do frasco na cartela.
- Colocar a cartela na seladora, para lacrar.
- Transferir a cartela para a incubadora a 35 °C e deixar durante 24 horas.

## Resultados

Para a interpretação dos resultados:

- Cavidades incolores: resultado negativo.
- Cavidades amarelas: coliformes totais.
- Cavidades amarelas/fluorescentes: *E. coli*.
- Consulte a tabela do NMP para a quantificação.

### c) Método de tubos múltiplos

Como o grupo dos coliformes totais inclui gêneros que não são de origem exclusivamente fecal, isso limita sua aplicação como indicador específico de contaminação fecal. O reconhecimento desse fato levou ao desenvolvimento de métodos de enumeração de um subgrupo de coliformes denominados coliformes fecais (coliformes termotolerantes), os quais são diferenciados dos coliformes totais por sua capacidade de fermentar a lactose em temperatura elevada (44,5 °C).

A determinação do número mais provável (NMP) de coliformes em uma amostra é feita pela aplicação da técnica de tubos múltiplos. Essa técnica baseia-se no princípio de que as bactérias presentes em uma amostra podem ser separadas por agitação, resultando em uma suspensão de células bacterianas, uniformemente distribuídas na amostra. Consiste na inoculação de volumes decrescentes da amostra em meio de cultura adequado ao crescimento dos microrganismos pesquisados, sendo cada volume inoculado em uma série de tubos. Por sucessivas diluições da amostra, são obtidos inóculos cuja sementeira fornece resultados negativos em pelo menos um tubo da série em que foram inoculados, e a combinação de resultados positivos e negativos permite a obtenção de uma estimativa da densidade das bactérias pesquisadas pela aplicação de cálculos de probabilidade. Para análises de águas, utiliza-se preferencialmente o fator 10 de diluição, sendo inoculados múltiplos e submúltiplos de 1 mL da amostra, com séries de 5 tubos para cada volume a ser inoculado.

### Procedimento

Para a realização do teste, proceder da seguinte maneira:

- Identificar a amostra a ser analisada e definir os volumes dela a ser inoculados, de acordo com a procedência.

- Proceder à identificação dos tubos e anotar neles o número da amostra, o volume a ser inoculado e a data.
- Homogeneizar a amostra no mínimo 25 vezes, suavemente.
- Diluir a amostra até 10<sup>-3</sup> de acordo com a metodologia para realização da diluição em série, identificando os frascos de diluição com as respectivas diluições.
- Homogeneizar o frasco contendo a diluição 10<sup>-1</sup> e, com nova pipeta, transferir 1 mL para cada um dos tubos de caldo lactosado (série de 5 tubos).
- Repetir a operação para as demais diluições, completando o total de 15 tubos, sendo 5 para cada diluição (10<sup>-1</sup>, 10<sup>-2</sup> e 10<sup>-3</sup>).
- Após a inoculação de todos os volumes da amostra, incubar a 35 °C ± 0,5 °C, durante 24 horas.
- Decorrido esse período de incubação, efetuar a 1ª leitura, considerando como resultado positivo, em resposta à acidificação do meio, se houve produção de gás. Se os resultados são negativos, retornar os frascos à incubadora por mais 24 horas e efetuar após 48 horas a leitura final. Registrar os resultados, anotando o número de tubos com resultado positivo para cada volume inoculado.
- Submeter as culturas com resultado presuntivo aos testes confirmativos para a determinação de coliformes totais e para a diferenciação de coliformes fecais: com uma alça de inoculação devidamente flambada, e/ou palito de madeira previamente esterilizado, retirar um inóculo da cultura positiva em caldo CL e transferir esse inóculo para um tubo contendo caldo lactosado com verde brilhante e bile a 2 % a 35 °C ± 0,5 °C, durante 24–48 horas e para o meio E.C. a 44,5 °C ± 0,2 °C, em banho-maria com agitação, durante 24 horas.
- Após os períodos determinados de incubação, fazer as leituras, considerando resultado positivo para coliformes totais a produção de gás pela fermentação da lactose no meio caldo lactosado com verde brilhante e bile a 2 %: coliformes fecais estão presentes se houve produção de gás no meio E.C. Decorridas as primeiras 24 horas de incubação, observar os tubos. Aqueles que continuarem incolores (cor original) devem ser

reincubados por mais 24 horas. Caso tenha ocorrido mudança da coloração inicial (incolor) para uma tonalidade verde-azulada, os tubos com tal característica devem ser “anotados” como positivo para coliformes totais. Nesse caso, o tubo deve ser observado sob luz ultravioleta (UV) com comprimento de onda de 365 nm. Se a amostra fluorescer, isso indica positividade para coliformes fecais. Diante dessa situação, adiciona-se 5 gotas do reativo de Kovacs\* ao tubo fluorescente. O aparecimento de uma cor vermelho-rósea dentro de 3 minutos indica que a bactéria é produtora de indol, confirmando assim a positividade para coliformes fecais. Caso o tubo não apresente fluorescência, ele deve ser incubado por mais 24 horas, e a leitura deve ser repetida. Caso o tubo, após 48 h de incubação, ficar apenas verde e não apresentar fluorescência, conclui-se que há presença apenas de coliformes totais, ou seja, ausência de fecais. Se o tubo não adquirir cor verde, ou seja, apresentar-se límpido ou mesmo turvo, então não há indício da presença de coliformes: tanto totais quanto fecais. Nestes casos, a leitura da fluorescência e revelação do indol no referido tubo é desnecessária e não deve ser realizada. Depois da leitura dos cinco tubos de cada amostra, o técnico deve obter na Tabela 3 o número mais provável (NMP) de coliformes totais e fecais presentes na amostra (vide exemplo) (MANAFI et al., 1991; MANAFI; KNEIFEL, 1991).

**Nota:** a alcalinização da amostra com algumas gotas de NaOH 1N intensifica a fluorescência de amostras duvidosas, especialmente em casos onde já houve incubação por 48 horas e a dúvida permanece. Caso a amostra necessite ser incubada por mais tempo ou se ela for utilizada para outros fins (repique, etc.), separar uma pequena porção (5 mL, por exemplo) da amostra e proceder à alcalinização. A leitura da fluorescência e, se necessário, a adição de NaOH devem ser feitas antes da revelação da prova do indol. Essa ordem deve ser seguida porque o reativo de Kovacs é ácido e diminui a intensidade da fluorescência, o que prejudica a leitura.

**Tabela 3.** Estimativa do número mais provável (NMP) nas amostras.

Nº de tubos positivos	NMP/100 mL	Limite de confiança
00	<1,1	0–3,0
01	1,1	0,05–5,9
02	2,2	0,26–8,1
03	3,6	0,69–10,6
04	5,1	1,3–13,4
05	≥ 6,9	2,1–16,8

Fonte: Apha (1998) (tabela 922J.III).



- Para a realização do ensaio completo, identificar as placas de ágar EAM. Flambar e resfriar uma alça de inoculação de platina. Agitar e inclinar o tubo contendo CLVBB com resultado positivo e colher um inóculo da cultura.
- Depositar o inóculo em um ponto nas bordas da placa de ágar EAM. Girar a placa e iniciar o espalhamento na superfície do primeiro quadrante. Girar a placa e continuar o espalhamento no segundo quadrante. Proceder dessa maneira até completar a semeadura em toda a superfície do ágar.
- Fechar e incubar a placa em posição invertida durante 24 horas a  $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Após o período determinado de incubação, fazer a leitura considerando como culturas típicas de coliformes as colônias nucleadas, com ou sem brilho metálico. Considerar como colônias atípicas as róseas, mucóides e sem núcleo e todos os outros tipos.
- Selecionar duas culturas típicas e, com uma alça de inoculação, transferir uma para um tubo de caldo lactosado e a outra para um tubo com ágar nutriente inclinado.
- Incubar o caldo lactosado durante 24–48 horas e o ágar nutriente durante 24 horas, ambos a  $35\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- A cultura em ágar nutriente será utilizada na próxima aula para a coloração de Gram. Não será realizado o teste para oxidase.

## Resultados

- A densidade de coliformes é expressa como número mais provável (NMP) de coliformes por 100 mL, como pode ser observado no exemplo, em solução aquosa:
  - Se na amostra em análise apenas 1 dos 5 tubos ficou verde-azulado e nenhum tubo apresentou fluorescência após 48 horas de incubação, observa-se, de acordo com a tabela, o seguinte resultado:  
Coliformes totais – NMP: 1,1/100 mL; coliformes fecais – NMP: < 1,1/100 mL (negativo).
  - Se 5 tubos ficaram verde-azulados e 3 deles apresentaram fluorescência, temos:  
Coliformes totais – NMP:  $\geq 6,9/100$  mL; coliformes fecais – NMP: 3,6/100 mL.

**Nota:** caso exista a necessidade de se determinar o NMP com maior precisão, recomenda-se o uso de outras baterias de diluição além daquela de 10 mL (1 mL e 0,1 mL, por exemplo). Para a interpretação dos resultados com essas baterias, vide tabela específica na literatura (APHA, 1998. Tabela 9221.1V).

A presença tanto de coliformes totais quanto de fecais pode ser ocasional e deve ser confirmada por meio de repetição da análise. Resultados isolados podem causar interpretações dúbias, sendo recomendada a análise conjunta de pelo menos 5 resultados de amostras coletadas em diferentes dias do mesmo mês. As exigências legais variam com o tipo de material e com a finalidade a que se destina. Sugere-se sempre procurar a Anvisa na dúvida. Por exemplo, para a interpretação de NMP em água, ver Portaria Anvisa 1469, reeditada em 2001.

- De acordo com a finalidade da água, existe um limite para os valores de coliformes totais e fecais presentes na amostra. Esses valores podem ser determinados pela consulta às portarias do MS (36/90), Conama (20/86) e Funasa (1469/01).
- Os resultados são expressos como NMP/100 mL de coliformes totais e NMP/100 mL de coliformes fecais.

### Limitações

A produção da enzima galactosidase é praticamente exclusividade dos coliformes totais. Entretanto, algumas raras cepas de bactérias não pertencentes a esse grupo podem produzir tal enzima. Quanto ao MUG, de 96 % a 98 % das cepas de *E. coli* dão resultados positivos. Já a produção de indol é detectada em cerca de 98 % a 99 % das cepas desta espécie. Havendo necessidade de confirmação definitiva do resultado, isso pode ser feito isolando novamente a bactéria presente no caldo em uma placa de agar MacConkey ou Teague e proceder à identificação bioquímica (kit de identificação para enterobactérias\*). (HAHN; WITTROCK, 1991).

### Informações adicionais

Informações sobre análises para fins de saúde pública podem ser obtidas, por correspondência, na Anvisa:

Gerência-geral de Laboratório de Saúde Pública  
Agência Nacional de Vigilância Sanitária  
SEPN 515, Bloco B, Ed. Omega  
Asa Norte  
CEP 70770-502 Brasília, DF

## 5. Interpretação de resultados de amostras de fertilizantes orgânicos

### 5.1 Qualidade dos compostos

Para ser utilizado de maneira segura e eficiente, o composto de resíduos sólidos orgânicos deve ser corretamente estabilizado. Isso significa que a matéria orgânica original deve ser convertida em uma forma que seja mais resistente à degradação, que contenha quantidades mínimas de componentes fitotóxicos e contaminantes e que esteja livre de patógenos de plantas e animais (LOPES-REAL; FOSTER, 1985; ZUCCONI; BERTOLDI, 1990; LOPEZ-REAL, 1994; SENESI, 2004; BRASIL, 2005, 2006, CONAMA, 2006).

Para ser considerado de qualidade, o composto deve satisfazer tanto às agências regulatórias quanto às especificações do mercado. Dessa forma, a qualidade vista por diferentes atores tem também diferentes significados, mas se equivalem no que diz respeito à umidade, à concentração de NPK e matéria orgânica e ao conteúdo de inertes. No caso da umidade, o composto não pode estar encharcado (com valores acima de 60 %), pois o agricultor estaria comprando mais água do que adubo. A concentração de NPK e de matéria orgânica é extremamente importante para o valor do composto, e uma forma de avaliar sua qualidade e calcular seu valor de mercado é compará-lo aos adubos químicos (KIEHL, 1998; ABREU JUNIOR et al., 2005b; BRASIL, 2005, 2006).

O conteúdo de inertes proporciona a sensação de um composto de má qualidade, pois a presença de materiais contaminantes, como cacos de vidro, de louça e de plástico, provoca impacto visual e constitui um obstáculo para a venda. Outros itens de qualidades do composto também são examinados pelo agricultor, como a inexistência de odor, a coloração preta intensa e o tamanho das partículas (partículas finas ou médias são mais atrativas).

Quando bem processado, o composto maduro não tem odor, possui coloração característica, é fácil de manusear, de estocar e de transportar. O composto cru não possui essas qualidades e pode se tornar tóxico para as plantas (Tabela 4).

De acordo com a Tabela 4, o composto cru não possui as características necessárias do composto de boa qualidade, demonstrando que, apesar de ter havido um início de decomposição, a matéria orgânica não pode ser considerada bioestabilizada (SILVA et al., 2002). Entre as

conseqüências de utilizar compostos imaturos no cultivo de plantas estão a interferência na germinação das sementes e a possível toxicidade causada pelo excesso de amônia (KIEHL, 1998).

**Tabela 4.** Diferenças entre os compostos maduro e cru.

Composto maduro	Composto cru
Nitrogênio como íon nitrato	Nitrogênio como íon amônio
Enxofre como íon sulfato	Enxofre ainda em partes como íon sulfídrico
Baixa demanda de oxigênio	Alta demanda de oxigênio
Sem perigo de putrefação	Perigo de putrefação
Mineralização de cerca de 50 %	Altas concentrações de substâncias orgânicas não mineralizadas
Alta capacidade de retenção de água	Baixa capacidade de retenção de água

Fonte: Silva et al. (2002).

Programas de certificação de qualidade de compostos de países europeus, como Alemanha, Áustria e Dinamarca, exigem temperaturas de compostagem específicas para garantir a “higiene” e a redução de patógenos.

A Alemanha especifica que as temperaturas nas pilhas de compostos alcancem mais de 55 °C por duas semanas ou mais de 65 °C por uma semana, em sistemas abertos, e mais de 60 °C por uma semana, em sistemas fechados. Na Áustria, todos os compostos são obrigados a atingir mais de 60 °C por 6 dias, ou mais de 65 °C por 3 dias, ao passo que na Dinamarca o padrão exigido para os compostos é de mais de 55 °C por 2 semanas (BRINTON, 2001). De acordo com Pereira Neto (2004), uma efetiva eliminação de patógenos só ocorre a partir de temperaturas de 60 °C e tempo de exposição superior a 20 dias.

A eliminação de patógenos do material de origem destinado à produção de compostos é motivo de preocupação entre os estudiosos da área, principalmente em relação à compostagem de lodos de esgoto, pois esse tipo de resíduo pode propagar microorganismos potencialmente patogênicos, como bactérias (*Salmonella*, *Listeria*), vírus (*Hepatitis*) e parasitas animais (*Ascaris*, *Protozoa*) (LOPEZ-REAL, 1994). Resíduos provenientes de fazendas também devem ser tratados com muita cautela pelo fato de muitas bactérias e viroses zoonóticas serem transmissíveis entre homens e animais. Esse problema foi exacerbado no Reino Unido, em grande parte pela prática de alimentação de animais com materiais

fecais, carcaças e vísceras. Atualmente, as agências regulatórias da Europa exigem que a *Salmonella* não seja detectada em 25 g de composto, ao passo que a presença de *E. coli* não pode exceder a 1.000 NMP/g (BRINTON, 2001).

A reciclagem de resíduos agrícolas e de horticultura também comporta riscos potenciais às plantas em decorrência de microorganismos patogênicos. Algumas estratégias para resíduos, tanto humanos quanto animais, mostraram que os critérios da EPA de 55 °C por 72 horas são suficientes para eliminar os patógenos de plantas. Outros resíduos de fermentação e de indústrias de processamento de alimentos ou resíduos orgânicos naturais, como algas, cascas de árvores e materiais florestais, são geralmente livres de patógenos e podem ser usados com temperaturas adequadas apenas para maximizar a decomposição e retirar a umidade (LOPEZ-REAL, 1990, 1994).

Outros parâmetros importantes quando se considera a qualidade de compostos são os componentes tóxicos e contaminantes, cuja presença está relacionada com a qualidade da matéria-prima usada para a produção de um dado composto. Todavia, a qualidade do composto produzido de resíduos sólidos urbanos também é determinada pelos métodos de processamento do resíduo. Assim, tanto as características do resíduo quanto as do processamento devem ser levadas em conta quando há o intuito de produzir um composto com determinadas especificações. Portanto, as características do lixo orgânico a ser compostado devem ser manipuladas no ponto de coleta – com a coleta seletiva de resíduos biodegradáveis – e as propriedades do composto final, durante o processo subsequente de compostagem (LOPEZ-REAL, 1994; ABREU JUNIOR et al., 2005a, 2005b).

Merillot (1996) afirma que a avaliação da compostagem de diferentes tipos de resíduos mostra que as características do composto são essencialmente herdadas dos resíduos base, mesmo sofrendo influência de parâmetros como conteúdo e qualidade dos componentes orgânicos, umidade, tamanho das partículas, concentração de N, pH, potencial patogênico e condutividade.

Segundo Rodrigues (1996) e Basso (2004), resíduos urbanos altamente contaminados produzirão um composto com elevados teores de metais pesados, o que não ocorre com resíduos de coleta seletiva. Embora muitos autores afirmem que os resíduos urbanos, com origem na coleta seletiva, produzam um composto com menor carga de metais pesados do que os resíduos misturados, Epstein et al. (1992) argumentam que não existe evidência científica de que quaisquer dos dois representem risco para a

saúde humana ou para o meio ambiente, principalmente em razão da baixa fitodisponibilidade e mobilidade desses metais em condições de pH acima de 5. Essa visão é fortemente compartilhada por Woodbury (1990).

Para a maioria dos pesquisadores, entretanto, a coleta e o processamento de resíduos de forma seletiva – orgânicos, metais, vidro, papéis, alumínio, tecidos, madeira – constituem uma das melhores maneiras (se não a única) de obter um produto final de boa qualidade, que pode ser utilizado sem maiores preocupações e que possui potencial atrativo para os agricultores (KRAUSS et al., 1986; RICHARD; WOODBURY, 1992; LOPEZ-REAL 1994; ABREU JUNIOR et al., 2005b).

É importante ressaltar que, por causa de inúmeras dificuldades de ordem econômica e de logística, a coleta seletiva dos materiais ainda é pouco adotada no Brasil. Como existem apenas algumas usinas no País e como são muitas as dificuldades para o adequado gerenciamento dos resíduos sólidos urbanos produzidos pela população brasileira, é necessário pesquisar a real situação dessas usinas para uma interpretação diferenciada de nossa realidade e tentar discutir a possibilidade de produção de compostos de boa qualidade originados de matéria-prima misturada.

Além disso, não se pode deixar de lado a problemática dos metais pesados contidos nos compostos, pois sua presença em grande quantidade em todos os padrões potenciais de qualidade foi, muitas vezes, o foco de maior atenção.

A forte presença de metais pesados em muitos resíduos industriais e urbanos transforma-os em fonte de grande preocupação e objeto de estudo. Nos resíduos sólidos domiciliares, por exemplo, esses elementos potencialmente tóxicos podem ser facilmente encontrados nos materiais industrializados coloridos, como borrachas, tecidos, cerâmicas, vidros de cor, couros, papéis de propaganda e revistas, em produtos de limpeza e sanitários, em resíduos industriais, como lâmpadas, baterias e outros materiais eletrônicos (KIEHL, 1998).

Na agricultura, a preocupação com o emprego de certos compostos contendo elementos químicos considerados tóxicos advém do fato de as plantas absorvê-los juntamente com os elementos essenciais à nutrição delas. Ao se deslocarem das raízes para as partes comestíveis do vegetal, esses componentes tomam-se danosos tanto para as próprias plantas quanto para o homem e os animais que delas se alimentam, isto é, esses componentes tóxicos acabam se incorporando à cadeia alimentar (KIEHL, 1998; SILVA et al., 2002; ABREU JUNIOR et al., 2005a, 2005b).

De acordo com Rodrigues (1996) e Basso (2004), mesmo que não se utilizem compostos com alto conteúdo de metais pesados na produção de alimentos, o composto com uma carga elevada de contaminantes representa um risco potencial de contaminação do solo e da água, sendo recomendável o monitoramento desses fatores ambientais em áreas sujeitas à aplicação continuada desse tipo de composto. Metais pesados são elementos químicos que ocorrem na solução do solo, em associação com moléculas orgânicas, nas seguintes formas: como complexos organometálicos, como colóides em suspensão nas formas líquidas solúveis ou sólidas, como precipitado e em várias outras formas e cujas densidades são maiores que  $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ . Somente quando a concentração desses elementos químicos existentes no solo se eleva até um ponto considerado crítico é que ela pode se tornar danosa para plantas, homens e animais. Além disso, a disponibilidade desses metais tem relação inversa com o pH: aumenta em condições de solo ácido, com valores de pH menores, e diminui com a elevação dos valores de pH (WOODBURY 1990; EPSTEIN et al., 1992; RICHARD; WOODBURY, 1992; KIEHL 1998).

De acordo com Kiehl (1998), a terminologia “metais pesados” é usada erroneamente no meio científico, já que outros metais, como metais leves (densidade menor que  $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ ), e elementos químicos não metálicos são igualmente tóxicos quando empregados em doses excessivas. De acordo com o autor, o termo correto seria “elementos potencialmente tóxicos”. A Tabela 5 traz uma relação de metais com densidades inferiores e superiores a  $5,0 \text{ g cm}^{-3}$  que são igualmente tóxicos quando utilizados em doses elevadas. Também é importante notar que muitos dos elementos potencialmente perigosos são nutrientes essenciais para o crescimento e desenvolvimento das plantas, como cobre, ferro, manganês e zinco, e só se tomam realmente danosos às plantas e ao homem quando absorvidos em grandes quantidades. O termo “metal pesado” é criticado também pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) (DUFFUS, 2002).

A Tabela 6 apresenta os valores limites para metais pesados em compostos produzidos em alguns países europeus, nos Estados Unidos e no Brasil. Há mais de uma década, os países europeus, por meio de certificados de qualidade, impõem limites para certos metais pesados encontrados nos compostos orgânicos. Os valores permitidos de alguns metais são tão baixos que podem eventualmente acarretar um impedimento na compostagem de alguns tipos de resíduos. Em alguns países, como a Alemanha, a legislação é tão severa que a utilização

**Tabela 5.** Principais elementos potencialmente tóxicos encontrados em resíduos.

Elementos químicos potencialmente tóxicos					
Densidade inferior a 5,0 g cm <sup>-3</sup>			Densidade superior a 5,0 g cm <sup>-3</sup>		
Elemento	Densidade	Símbolo	Elemento	Densidade	Símbolo
Alumínio	2,70	Al	Cádmio	8,65	Cd
Bário	3,50	Ba	Crômio	7,19	Cr
Berílio	1,86	Be	Cobre	8,96	Cu
Césio	1,99	Cs	Chumbo	11,40	Pb
Sódio	0,97	Na	Ferro	7,86	Fe
Titânio	4,51	Ti	Manganês	7,43	Mn
			Mercúrio	13,60	Hg
			Níquel	8,90	Ni
			Zinco	7,14	Zn

**Tabela 6.** Limites de metais pesados no composto orgânico, para uso agrícola, estabelecidos pela legislação brasileira e de outros países.

País	Elemento								
	As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
	mg kg <sup>-1</sup> , base seca								
Brasil	20	3	200	-	-	150	1	70	-
Áustria	-	4	150	-	400	500	4	100	1.000
Bélgica <sup>(1)</sup>	-	5	150	10	100	600	5	50	1.000
Bélgica <sup>(2)</sup>	-	5	200	20	500	1.000	5	100	1.500
Suíça	-	3	150	25	150	150	3	50	500
Dinamarca	25	1,2	-	-	-	120	1,2	45	-
França	-	8	-	-	-	800	8	200	-
Alemanha	-	1,5	100	-	100	150	1,0	50	400
Itália	10	1,5	100	-	300	140	1,5	50	500
Holanda <sup>(1)</sup>	25	2	200	-	300	200	2	50	900
Holanda <sup>(2)</sup>	15	1	70	-	90	120	1,7	20	280
Espanha	-	40	750	-	1.750	1.200	25	400	4.000
EUA	-	10	1.000	-	500	500	5	100	1.000

<sup>(1)</sup> Uso na agricultura, qualidade normal.

<sup>(2)</sup> Uso na agricultura, qualidade superior.

Fonte: Brinton (2001), Silva et al. (2004), Abreu Junior et al. (2005a) e Brasil (2006).

agrícola de composto de lixo é controlada de acordo com os níveis de metais para cada tipo de solo, exigindo permissão para cada caso (BRINTON, 2001). No caso do Brasil, a legislação para o uso agrícola de fertilizantes orgânicos ainda é muito recente (BRASIL, 2005, 2006); não obstante, os valores estabelecidos como limites máximos admitidos de contaminantes em fertilizantes orgânicos brasileiros são compatíveis com aqueles das rígidas normas dos países europeus.



A Holanda é o país mais severo quanto aos limites impostos para metais pesados no composto orgânico, ao passo que a Espanha possui valores mais altos para todos os elementos, inclusive quando comparados com os limites definidos pelos Estados Unidos, exceto para cromo. A Dinamarca, embora não apresente valores para todos os metais, impõe limites bem baixos para cádmio, chumbo, mercúrio e níquel, aproximando-se dos valores impostos pela Holanda. Quanto ao Brasil, a Instrução Normativa nº 27, de 05/06/2006, da Secretaria de Defesa Agropecuária, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2006), impõe limites para metais pesados que estão na média dos limites apresentados pelos países europeus, excluindo-se a Espanha, com teores bem baixos para chumbo e mercúrio (Tabela 6).

Apesar de haver contradições entre pesquisadores quanto ao uso de compostos contendo, dentro de certos limites, mais ou menos metais pesados, em geral as culturas agrícolas respondem positivamente à aplicação de composto. Eventuais melhorias no desempenho de plantas cultivadas, decorrentes da aplicação de composto, são conseqüências de mudanças nas características físicas do solo, as quais criam condições mais apropriadas ao crescimento vegetal, além da liberação de macro e micronutrientes (GALLARDO-LARA; NOGALES, 1987; SANCHES et al., 1989; TESTER, 1990).

Recomendações de aplicação de composto orgânico variam com o tipo de composto usado, com o solo, com a cultura e com as condições ambientais prevalentes na área onde os estudos são efetuados. Em geral, as taxas de aplicação variam de 25 t ha<sup>-1</sup> a 100 t ha<sup>-1</sup>, mas doses mais elevadas não são incomuns. Tester (1990) sugere que uma adição anual de 100 t ha<sup>-1</sup> de composto é suficiente para produzir colheitas elevadas e induzir mudanças substanciais nas características físicas do solo. As limitações nesse caso, segundo o autor, podem ser de cunho econômico-financeiro.

Além da concentração de metais, outros parâmetros são considerados na certificação de qualidade internacional. Alguns países europeus aprovam mais de um grau de qualidade. A Áustria possui 3 classes e a Alemanha, 2 classes de qualidade (a *Bundesgütegemeinschaft Quality Seal* e a *Blue Angel Seal*). Ambas são autorizadas pelo German Institute for Quality Certification and Declaration (RAL), mas a maioria das usinas que solicitam a certificação na Alemanha segue a primeira, não a Blue Angel Seal, principalmente por causa do marketing mais agressivo do programa, que inclui diversas reuniões e boletins informativos para as usinas. Bélgica, Itália e Holanda também apresentam dois sistemas de certificação para os compostos (BRINTON, 2001).

No Brasil, até 2005, antes da IN SDA nº 23, de 31/08/05 (BRASIL, 2005), e da IN SDA nº 27, de 05/06/06 (BRASIL, 2006a), havia uma certa

dificuldade em se garantir a qualidade dos compostos orgânicos produzidos não só pela falta de aplicação da legislação até então existente, mas, principalmente, pela ausência de parâmetros de controle de qualidade.

De acordo com a IN SDA nº 23 (BRASIL, 2005), os fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos e organominerais passaram a ser classificados de acordo com as matérias-primas utilizadas na sua produção em:

Classe “A” – Fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza matéria-prima de origem vegetal, animal ou de processamentos da agroindústria, onde não sejam utilizados no processo o sódio ( $\text{Na}^+$ ), metais pesados, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos.

Classe “B” – Fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza matéria-prima oriunda de processamento da atividade industrial ou da agroindústria, onde o sódio ( $\text{Na}^+$ ), metais pesados, elementos ou compostos orgânicos sintéticos potencialmente tóxicos são utilizados no processo.

Classe “C” – Fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza qualquer quantidade de matéria-prima oriunda de lixo domiciliar, resultando em produto de utilização segura na agricultura.

Classe “D” – Fertilizante orgânico que, em sua produção, utiliza qualquer quantidade de matéria-prima oriunda do tratamento de despejos sanitários, resultando em produto de utilização segura na agricultura.

As especificações estabelecidas para os compostos produzidos no Brasil, bem como a classificação granulométrica, são apresentadas nas Tabelas 7 e 8, respectivamente. Anteriormente à instrução normativa SDA nº 23 (BRASIL, 2005), Kiehl (1985) apresentou faixas de valores de umidade, de pH, de relação C/N e de outras propriedades na tentativa de estabelecer faixas de qualidade para os compostos de lixo produzidos no Brasil (Tabela 9).

De acordo com a IN SDA nº 23 (BRASIL, 2005) e a IN SDA nº 27 (BRASIL, 2006), os estabelecimentos que produzem fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes orgânicos devem manter controle periódico dos contaminantes contidos nas matérias-primas e no produto final. Os valores para metais estão expostos na Tabela 6, sendo os seguintes valores permitidos para contaminantes biológicos: 1.000 NMP  $\text{g}^{-1}$  para coliformes fecais, 1 ovo em 4 gramas ST para ovos viáveis de helmintos, 3 NMP  $\text{g}^{-1}$  para *Salmonella sp* e 100 NMP  $\text{g}^{-1}$  para

**Tabela 7.** Especificações dos fertilizantes orgânicos misto e composto no Brasil, conforme instrução normativa nº 23, do Ministério da Agricultura.

Propriedade	Valor a ser garantido				
	Misto/composto				Vermicomposto Classes A, B, C, D
	Classe A	Classe B	Classe C	Classe D	
Umidade % (máx.)	50			70	50
N total % (mín.)	1				
Carbono org. % (mín.)	15				10
CTC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	Conforme declarado				
pH (mín.)	6,0		6,5	6,0	6,0
Relação C/N (máx.)	18				12
Relação CTC/C (mín.)	20			30	20
Soma NPK, NP, NK, PK %	Conforme declarado				

Valores expressos em base seca, exceto a umidade.

Fonte: Brasil (2005).

**Tabela 8.** Classificação de fertilizantes orgânicos e biofertilizantes constituídos de partículas sólidas ou frações sólidas.

Natureza física	Especificação granulométrica		
	Peneira	Passante	Retido
Granulado	4 mm (ABNT nº 5)	95 % mínimo	5 % máximo
	1,0 mm (ABNT nº 18)	5 % máximo	95 % mínimo
Pó	2,0 mm (ABNT nº 10)	100 %	0 %
	0,84 mm (ABNT nº 20)	70 % mínimo	30 % máximo
	0,3 mm (ABNT nº 50)	50 % mínimo	50 % máximo
Farelado	3,36 mm (ABNT nº 6)	95 % mínimo	5 % máximo
	0,5 mm (ABNT nº 35)	25 % máximo	75 % mínimo
Farelado Grosso	4,8 mm (ABNT nº 4)	100 %	0 %
	1,0 mm (ABNT nº 18)	20 % máximo	80 % mínimo

Fonte: Brasil (2005).

*E. coli*. Os compostos orgânicos classe "D", ou seja, aqueles tendo lodo de esgoto como matéria-prima, têm uso proibido no cultivo de hortaliças, em pastagens e em capineiras, e devem ser aplicados no campo exclusivamente com equipamentos mecanizados, sendo obrigatório o uso de equipamentos de proteção individual (EPI) durante o manuseio e a aplicação.

Considerando os benefícios sócio-ambientais da compostagem do lixo urbano, com melhorias na produtividade agrícola, e a necessidade ética de não se contaminar o solo e as plantas, Rodrigues (2004) sugere a adoção de um programa de monitoramento constante da qualidade

dos resíduos e dos compostos produzidos nas usinas de compostagem de lixo orgânico, a fim de garantir a qualidade do produto e a saúde dos consumidores e do ambiente agrícola.

**Tabela 9.** Classificação do composto de lixo urbano quanto às suas características químicas.

Característica	Classificação ou faixa				
	Ótimo	Bom	Baixo	Indesejável	Excessivo
Umidade %	< 25	25–35			> 35
pH	> 7,5	6,0–7,5		< 6,0	
Matéria orgânica total %	> 60	50–60	< 50		
Mat. org. resistente %	< 10	10–15		> 15	
Cinzas %	< 20	20–40		> 40	
N total %	> 3,5	1,8–3,5		< 1,8	
Relação C/N	8–12/1	12–18/1		> 18/1	
	<b>Alto</b>	<b>Médio</b>	<b>Baixo</b>		
P%	> 0,6	0,2–0,6	< 0,2		
K%	> 1,2	0,4–1,2	< 0,4		
Ca%	> 2,8	1,4–2,8	< 1,4		
Mg%	> 1,2	0,6–1,2	< 0,6		
S%	> 0,5	0,2–0,5	< 0,2		

Fonte: Kiehl (1985).

As dificuldades em se garantir qualidade adequada dos compostos produzidos no Brasil levaram um grupo de pesquisadores, ligados à Embrapa, à USP, à UNICAMP e ao IAC, a desenvolver um sistema (programa computacional) de análise de compostos que, além de servir para normatização do produto, indica as substâncias que estão presentes em cada amostra e fornece indicações sobre seu uso na agricultura. O programa computacional, de nome Sistema Inteligente para Recomendação do Uso de Composto de Lixo Urbano na Agricultura (Sirclua), é utilizado no âmbito das universidades e está sendo adaptado para ser usado diretamente nas usinas de compostagem. De acordo com Vasconcelos (2003), o Sirclua proporcionará maior controle da qualidade do material produzido nas usinas de compostagem e auxiliará os produtores rurais no adequado uso agrícola desses produtos, com segurança ambiental.

O Sirclua permite equilibrar a capacidade do composto em fornecer nutrientes para o solo, a fim de atender às necessidades de nutrição das plantas e garantir a qualidade dos produtos (SILVA et al., 2002). A qualidade do composto é analisada de acordo com os padrões mínimos aceitáveis para o cultivo de cada produto agrícola, e já existem recomendações para dez culturas: arroz, cana-de-açúcar, cereais, milho, mandioca, aveia e outras (VASCONCELOS, 2003). A tendência é não aplicar o composto em hortaliças.

## 5.2 Lodo de esgoto: particularidades

O lodo de esgoto de origem urbana que, quando devidamente condicionado biológica e fisicamente, atender à Norma P 4.230, da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB, 1999), e à Resolução nº 375 do Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA (CONAMA, 2006), que legislam sobre o uso de lodo de esgoto na agricultura do Estado de São Paulo e Brasil, respectivamente, poderá ser usado na agricultura. Segundo essas normas, para que um lodo de esgoto possa ser utilizado em área agrícola, há a necessidade de um plano de aplicação aprovado pelo órgão de controle ambiental (Cetesb, Conama, etc) e devem ser observadas exigências com relação à localização da área, composição do lodo com relação aos metais pesados, poder de neutralização e taxa de mineralização.

Por possuir valores distintos em metais pesados (Tabela 10) e em indicadores patogênicos tolerados para o uso agrícola, o lodo de esgoto diferencia-se, na aplicação à agricultura, do composto de lixo. Há o efeito da acumulatividade dos metais adicionados ao solo pelo lodo aplicado sucessivamente ao longo dos anos na área agrícola, e isso deve ser considerado. Dessa forma, no cálculo da taxa de aplicação de lodo de esgoto deverão ser considerados os seguintes parâmetros: teor de N-disponível, teor de metais no lodo, acúmulo de metais no solo, poder de neutralização e presença de outros nutrientes (CETESB, 1999; CONAMA, 2006).

Outro aspecto é que o lodo pode ter sido caleado (recebeu cal) no processo de tratamento do esgoto, o que leva à necessidade de se avaliar o poder de neutralização do resíduo, para, então, se calcular a taxa de aplicação do lodo de esgoto no solo. Nessa avaliação, se estabelece a quantidade de lodo que pode ser adicionada ao solo sem exceder o valor de pH de 6,5, que é o limite máximo permissível (CETESB, 1999).

Além disso, o processo de tratamento de águas servidas pode gerar a acumulação de compostos orgânicos recalcitrantes de difícil degradação e/ou tóxicos. Pode-se avaliar a presença desses compostos por meio de teste de degradabilidade da matéria orgânica que, no caso do lodo de esgoto, deve ter meia-vida inferior ou igual à 90 dias em temperaturas de até 25 °C, na taxa de aplicação a ser adotada.

A dose de lodo é calculada, na maioria das vezes, com base no teor de nitrogênio mineralizável presente nele, que está correlacionado ao teor potencial de nitrato passível de lixiviação. A Taxa de aplicação em função do N-disponível (TAN), que se baseia na curva de incubação de lodo/solo para avaliar a mineralização do N presente nos resíduos, é

**Tabela 10.** Limites de metais pesados no lodo de esgoto, para uso agrícola, estabelecidos pela legislação brasileira e de outros países.

País	Elemento								
	As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
	mg kg <sup>-1</sup> , base seca								
Brasil <sup>(5)</sup>	75	85	-	-	4.300	840	57	420	7.500
Brasil <sup>(6)</sup>	-	20	1.000	-	1.000	750	16	300	2.500
Brasil <sup>(7)</sup>	20	8	500	-	-	300	2,5	175	-
Brasil <sup>(8)</sup>	41	39	1.000	-	1.500	300	17	420	2.800
Austrália <sup>(1)</sup>	30	32	600	-	2.000	500	19	300	3.500
Austrália <sup>(2)</sup>	20	20	500	-	2.000	420	15	270	2.500
Austrália <sup>(3)</sup>	20	5	250	-	375	150	4	125	700
Austrália <sup>(4)</sup>	20	3	100	-	100	150	1	60	200
EUA <sup>(5)</sup>	75	85	3.000	-	4.300	840	57	420	7.500
EUA <sup>(6)</sup>	41	39	1.200	-	1.500	300	17	420	2.800

<sup>(1)</sup> Uso na agricultura com restrição, ou área florestal, ou área degradada, qualidade inferior.

<sup>(2)</sup> Uso na agricultura, qualidade normal.

<sup>(3)</sup> Uso na horticultura, qualidade superior.

<sup>(4)</sup> Uso na horticultura, qualidade excepcional.

Fonte: <sup>(5)</sup> Cetesb (1999), Brinto (2001), <sup>(6)</sup> IAP (2004), Abreu Junior et al. (2005a), <sup>(7)</sup> Brasil (2006), lodo de esgoto como condicionador de solo, e <sup>(8)</sup> Conama (2006).

a mais utilizada. A dose de lodo de esgoto a ser aplicada não deve exceder o valor da TAN calculada pela seguinte equação (CETESB, 1999):

$$TAN = \frac{N\text{-recomendado (kg ha}^{-1}\text{)}}{N\text{-disponível (kg t}^{-1}\text{)}}$$

A estimativa do N-disponível no lodo deve considerar se a aplicação será superficial ou subsuperficial.

Para aplicação superficial, o N-disponível é calculado pela seguinte equação:

$$N\text{-disponível} = TM \times (Nt - Na) + 0,5 \times Na + Nn + Ni$$

em que:

N-disponível = teor de nitrogênio disponível no lodo, em kg t<sup>-1</sup>.

TM = taxa de mineralização do nitrogênio orgânico, em porcentagem.

Nt = teor de nitrogênio total determinado pelo método de Kjeldahl, em mg kg<sup>-1</sup>.

Na = teor de N-amoniacal, em mg kg<sup>-1</sup>.

Nn = teor de N-nitrato, em mg kg<sup>-1</sup>.

Ni = teor de N-nitrito, em mg kg<sup>-1</sup>.

Para aplicação subsuperficial, o N-disponível é calculado pela equação

$$\text{N-disponível} = \text{TM} \times (\text{Nt} - \text{Na}) + \text{Na} + \text{Nn} + \text{Ni}$$

O Departamento de Ambiente, Saúde e Recursos Naturais da Carolina do Norte, Estados Unidos, adota as taxas de mineralização apresentadas na Tabela 11.

Existem situações, entretanto, em que há restrições à utilização do lodo de esgoto na agricultura (Tabela 12).

Em relação ao lodo de esgoto, ocorre uma preocupação adicional em função dos metais pesados previsto na legislação brasileira, que é a acumulatividade dos metais nas áreas que recebem lodo. A Tabela 13 mostra os limites de metais pesados que podem ser incorporados ao solo anualmente, assim como o limite máximo que pode ser acumulado em determinada área agrícola.

**Tabela 11.** Taxa de mineralização de lodo adotada pela Carolina do Norte (USA) no primeiro ano após aplicação no solo.

Tipo de lodo	Taxa de mineralização (%)
Não estabilizado, primário e secundário	40
Digerido aerobiamente	30
Digerido anaerobiamente	20
Compostado	10

**Tabela 12.** Situações de restrições para uso de lodo de esgoto na agricultura.

Cultura/atividade	Restrições
Cultura de alimentos cujas partes comestíveis entrem em contato com o lodo de esgoto	Por um período de 14 meses após a aplicação, não cultivar alimentos cuja parte consumida entre em contato com o lodo (melões, pepinos, hortaliças, etc)
Lodo	Por um período de 9 meses após a aplicação, se o for incorporado depois de 4 meses da aplicação, ou por um período de 38 meses após a aplicação, se o lodo for incorporado antes de 4 meses da aplicação, não cultivar alimentos cuja parte consumida fique abaixo da superfície do solo (batata, cenoura, rabanete, etc.)
Rabanete	Antes de 30 dias após a aplicação, não se deve colher culturas de alimentos, de forragem e de fibras

Continua...

**Tabela 12.** Continuação.

Pastagem de animais	Não aplicar em pastagens
Contato público	Durante um ano após a aplicação do lodo, o acesso à área com possibilidade de receber grande afluência de público deverá ser restrito  Durante 30 dias após a aplicação do lodo, o acesso à área com possibilidade de receber pouca afluência de público deverá ser restrito

Fonte: Cetesb (1999), Brasil (2005, 2006) e Conama (2006).

**Tabela 13.** Limites permitidos, para adição anual (CETESB, 1999) e carga acumulada teórica (CONAMA, 2006), de metais pesados no solo para o uso agrícola de lodo de esgoto.

Metal	Limite (kg ha <sup>-1</sup> ) Anual	Carga acumulada teórica
As	2,0	30
Cd	1,9	4
Cr	–	154
Cu	75	137
Pb	15	41
Hg	0,85	1,2
Mo	–	13
Ni	21	74
Se	5,0	13
Zn	140	445

## 6. Determinação do efeito da adição de resíduos contendo matéria orgânica ao solo

Além da caracterização da composição química e da presença de patógenos, a aplicação de lodos biológicos em solos agrícolas, especialmente os de origem industrial, requer uma avaliação da dinâmica do material depois de sua adição.

Essa avaliação auxilia na definição da dose adequada de lodo a ser aplicada no campo, de modo a proporcionar os benefícios agrônômicos pretendidos e a evitar problemas potenciais, como alterações indesejáveis no pH do solo e lixiviação de nitrato para águas subterrâneas.



Nesse sentido, são realizados ensaios de incubação em laboratório que simulam as condições de aplicação do resíduo. Idealmente, deve-se empregar o solo do local de interesse, no qual são determinadas a biodegradação de carbono e a mineralização do nitrogênio orgânico do resíduo adicionado. Considerando que os processos envolvidos na decomposição podem causar alterações significativas no pH do solo, este também é investigado.

Embora esse tipo de avaliação tenha sido consagrado na caracterização de lodos biológicos, seu emprego estendeu-se a outros resíduos e subprodutos orgânicos com potencial de uso agrícola. No caso do lodo de esgoto, é imprescindível conhecer a dinâmica de mineralização do N, nutriente de principal interesse nesse resíduo e um dos parâmetros utilizados para a determinação da dose do resíduo a ser aplicada no campo.

Neste texto, são apresentados três ensaios relacionados ao uso agrícola de resíduos orgânicos, cujos métodos descritos são, por vezes, adaptações do que se tem disponível na literatura e refletem a experiência do Laboratório de Qualidade do Solo do IAC.

## **6.1 Coleta, preparo e caracterização do solo para as incubações**

O solo a ser utilizado nos ensaios deve ser proveniente da área (gleba homogênea em termos de solo, topografia e uso da terra) candidata a receber o resíduo ou composto orgânico. A quantidade necessária depende dos ensaios, da massa empregada neles e do número de repetições.

A superfície do solo deve estar livre de folhas e outros detritos, e deve-se coletar amostras da camada superficial (de 0 a 20 cm) num total de 12 a 15 pontos do terreno. As amostras individuais devem ser misturadas num recipiente (balde ou saco de plástico limpos) para se obter uma amostra composta representativa da área, na quantidade desejada. Não se deve retirar amostras de locais inadequados, como aqueles próximos a formigueiros, a residências, a estradas, nem de solo encharcado. O solo deve ser espalhado em bancada e secado ao ar, à temperatura ambiente, até atingir consistência friável. Em seguida, ele deve ser peneirado em malha de 2 mm e armazenado em sacos de plástico a 4 °C, podendo ser mantido dessa forma por até um mês.

O solo deve ser caracterizado em termos químicos (fertilidade) e granulométricos, de acordo com os métodos propostos por Camargo et al. (1996) e Rajj et al. (1987, 2001), respectivamente. Além disso, dois outros parâmetros são também necessários, a capacidade de retenção de água no solo (CRAS) e a curva de neutralização, cujos procedimentos para determinação são descritos a seguir.

## 6.2 Capacidade de retenção de água do solo (CRAS)

### Equipamentos

- Provetas graduadas de 100 mL e de 200 mL.
- Vidro de relógio.
- Funil de vidro.
- Papel de filtro para filtração lenta, faixa azul.
- Anel suporte com haste ou tripé.
- Balança semi-analítica.

### Procedimento

- Montar o funil de vidro no anel suporte com haste ou tripé e colocar o papel de filtro, levemente umedecido com água, dentro do funil. Completar a montagem colocando a proveta de 100 mL embaixo do funil para coletar a água percolada no solo.
- Pesar 100 g da amostra de solo, previamente secada a 60 °C, até peso constante, e transferir quantitativamente para o funil de vidro.
- Medir 200 mL de água destilada com o auxílio da proveta e adicioná-los lentamente ao solo contido no funil.
- Deixar filtrar por alguns minutos e cobrir o funil com um vidro de relógio para evitar perda de água por evaporação a partir da superfície da amostra.
- Esperar cessar a drenagem e anotar o volume de água percolado. Realizar em triplicata.
- A capacidade de retenção de água do solo, por 100 g de solo seco, será dada pela diferença entre a água adicionada e a

percolada. Calcular a média das três determinações e utilizar esse valor para os ensaios listados a seguir.

## 6.3 Curva de neutralização

Em solos tropicais, a obtenção de uma curva de neutralização antes dos estudos com o resíduo orgânico é de especial interesse quando se pretende avaliar o potencial desse material como condicionador de solo, uma vez que o pH é um dos principais fatores que regula a CTC do solo e a disponibilidade de nutrientes para as plantas.

### Equipamentos

- Balança analítica.
- Frascos para obtenção de extratos usados na determinação de pH do solos, com tampa.
- Material para a determinação do pH em amostras de solos.

### Reagentes e soluções

- Carbonato de cálcio p.a.
- Água deionizada.
- Reagentes e soluções empregados para a determinação do pH em amostras de solos.

### Procedimento

- Pesar 10 g (com precisão de 0,1 g) da amostra de solo diretamente nos frascos empregados para a obtenção dos extratos utilizados na determinação do pH do solo.
- Acrescentar as seguintes massas de carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), com precisão de miligramas: 0 (controle), 50 mg, 100 mg, 150 mg, 300 mg e 600 mg. Fazer em triplicata. Misturar bem o carbonato ao solo.
- Umedecer o solo com água deionizada de forma a manter o solo das incubações próximo a 70 % da CRAS determinada anteriormente.

- Pesar os copos, anotar as massas, cobrir para evitar o ressecamento das amostras e deixar em repouso por 10 dias.
- Checar a necessidade de reposição da água perdida por evaporação depois de 3 e de 6 dias de incubação e fazer a reposição caso necessário (retornar ao peso inicial da incubação).
- Preparar os extratos (relação solo:solução de 1:2,5) e medir o pH em  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol L<sup>-1</sup>, conforme método descrito em Quaggio e Rajj (2001).

Com os resultados de pH (ordenada) em função da dose de  $\text{CaCO}_3$  (abscissa), deve-se ajustar um modelo matemático (preferência por polinomial de primeiro ou segundo grau), para obter a equação da curva. O chamado valor de neutralização (VN), que corresponde à menor massa de carbonato de cálcio, em miligramas, suficiente para elevar o pH de 10 g de solo a aproximadamente 7, pode ser encontrado por meio da equação da curva, bastando isolar a dose e atribuir valor 7,0 ao pH.

## 6.4 Preparo e caracterização da amostra de resíduo orgânico

A amostragem de resíduos orgânicos deve obedecer ao item 2.1 deste capítulo ou à norma NBR 10007 (ABNT, 1987) e sua caracterização segue a NBR 10004 (ABNT, 2004), no caso de lodo ou outros resíduos. A caracterização química das amostras também deve ser realizada de acordo com a norma adequada ao tipo da amostra a ser utilizada, seja esta constituída por lodo, composto de lixo urbano ou fertilizante orgânico. Para os ensaios aqui discutidos, é obrigatório determinar: umidade (a 60 °C); carbono orgânico, sólidos voláteis; nitrogênio total e nitrogênio inorgânico (nitrato e amoniacal) e fósforo (total). É aconselhável determinar também a presença e a quantidade de metais pesados na amostra.

## 6.5 Definição das doses de resíduo para os ensaios

A dose de resíduo a ser adicionada aos tratamentos depende da natureza e das características do resíduo.

Fatores como pH, teores de metais pesados, teor de sais solúveis, entre outros, podem ser utilizados para o cálculo das doses do resíduo. Para fins agrícolas, no campo, o nitrogênio tem sido o fator mais limitante para definir a dose do resíduo: o valor da fração de mineralização do

nitrogênio é imprescindível para o cálculo. Dessa forma, considerando a necessidade de nitrogênio da cultura, a dose do resíduo será tanto menor quanto maior for a fração de mineralização do nitrogênio nele contido, ou seja, a menor dose do resíduo é dada em função de 100 % da fração de mineralização do nitrogênio. E a maior dose do resíduo? A maior dose, teoricamente, é dada pelo mínimo de mineralização do nitrogênio. Porém, se a mineralização do nitrogênio for muito baixa, isso é indicativo de que muito provavelmente esse resíduo não seja fonte potencial do referido nutriente para as plantas e, por esse motivo, outro fator deve ser mais limitante à dose.

Nesse contexto, o Laboratório de Qualidade do Solo do IAC definiu o cálculo da dose do resíduo orgânico em função do N, admitindo como menor dose (dose 1) aquela em que todo o N do resíduo é pressuposto como disponível (FMN = 100 %) durante o ciclo da cultura. As outras duas doses a serem empregadas nos ensaios são obtidas admitindo valores da FMN iguais a 50 % e 25 %, o que resulta nas doses 2 e 3, respectivamente.

Para resíduos líquidos, é comum que a definição das doses pela FMN implique adição excessiva de água, pelo menos na maior dose, cujo volume adicionado seria superior ao necessário para o correspondente a 70 % da CRAS. Nesse caso, prefere-se calcular as doses para o ensaio por meio da CRAS, isto é, a maior dose (dose 3) do resíduo líquido será aquela capaz de adicionar a quantidade necessária de água para elevar a umidade a 70 % da CRAS. As doses 2 e 1 serão iguais a  $\frac{1}{2}$  e  $\frac{1}{4}$  da dose máxima, respectivamente.

Considerar que 1 ha possui na camada de 0 a 20 cm de profundidade uma quantidade de terra igual a 2.000 Mg e calcular a massa de resíduo equivalente para a massa de solo usada nos frascos de incubação (100 g ou 500 g).

Além das doses do resíduo, sempre incubar um tratamento controle, que é somente solo e, no caso da degradação do carbono, há também um tratamento com glicose em dose correspondente à quantidade de carbono aplicada via dose 2 do resíduo. Esse tratamento com glicose, fonte de carbono facilmente degradado pela microbiota edáfica, serve para comparação com o resíduo, mas principalmente como padrão interno do laboratório, uma vez que entre 1 e 5 dias de incubação cerca de 50 % do total de carbono adicionado já deve ter sido perdido como CO<sub>2</sub> e entre 15 e 30 dias todo o carbono adicionado já deve ter sido consumido. Caso a degradação da glicose não se processe do modo

esperado, a montagem do ensaio deve ser checada (volume de água adicionada, quantidade de glicose, etc.) e devem ser verificados a origem, o histórico/uso e as características do solo utilizado.

## 6.6 Ensaio 1: Biodegradação de carbono

A biodegradação de carbono é monitorada por meio de medidas da respiração do solo, e considerações interessantes a respeito podem ser encontradas em Anderson (1982). O método empregado no IAC é uma adaptação de métodos disponíveis na literatura (CESTEB, 1990; ABNT, 1999) e consiste em trabalhar com massas maiores de solo e resíduo de forma a minimizar as variações decorrentes da não homogeneidade dos materiais estudados. Também optou-se por realizar determinações condutimétricas para quantificar o CO<sub>2</sub> liberado nas incubações (RODELLA; ALCARDE, 1994; RODELLA; SABOYA, 1999), em vez do método volumétrico (titulometria) normalmente sugerido. Tal procedimento tem se mostrado bastante reprodutível e de fácil execução.

No ensaio, são empregadas 3 doses de resíduo, 1 controle (somente solo) e 1 tratamento com glicose (solo + glicose). Os tratamentos são realizados em triplicata, totalizando 15 frascos de incubação.

As incubações são realizadas a uma temperatura de 28 °C ± 2 °C (ABNT, 1999).

### Equipamentos

- Frascos de vidro com diâmetro aproximado de 12 cm, capacidade de 2 L e com tampa que permita fechamento hermético para evitar contato com a atmosfera exterior.
- Frascos de plástico com capacidade de 50 mL e com tampa.
- Barrilete em material inerte, com respiro, para armazenagem de solução de hidróxido de sódio.
- Condutímetro e cela para medidas de condutividade elétrica.
- Incubadora capaz de manter e corrigir a temperatura para o intervalo de 28 °C ± 2 °C.
- Tubo de vidro para montagem de respiro com cal sodada ou ascarita, para manutenção da solução de hidróxido de sódio durante a armazenagem.

- Telas de nylon ou de outro material sintético, lavadas com água destilada, colocadas, uma em cada tratamento, sobre a superfície do solo no interior dos recipientes de 2 L, para evitar contato direto (perda de terra) do frasco contendo soda com o material incubado.
- Dispensador para 40 mL.
- Pipetas volumétricas, balões volumétricos, béqueres e provetas para preparo das soluções.

### Reagentes e soluções

- Água deionizada, isenta de  $\text{CO}_2$ .
- Ferver a água destilada durante 30 minutos, transferir para frasco com filtro de ascarita e deixar esfriar até atingir a temperatura ambiente. Usar imediatamente.
- Cal sodada ou ascarita, para preservação da solução de NaOH.
- Fenolftaleína para uso como indicador – Dissolver 0,2 g de fenolftaleína em 60 mL de etanol p.a. e completar o volume com água destilada até 100 mL.
- Biftalato de potássio p.a. ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOK}\cdot\text{COOH}$ ) – Secar em estufa a  $110\text{ }^\circ\text{C}$ – $120\text{ }^\circ\text{C}$ , por 30 minutos. Resfriar em dessecador.
- Soluções de NaOH a  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  ou  $0,25\text{ mol L}^{-1}$  – Usar água isenta de  $\text{CO}_2$ . Para preparar a solução  $0,5\text{ mol L}^{-1}$ , pesar 20 g do hidróxido de sódio em béquer e transferir para balão volumétrico de 1 L. Adicionar um pouco de água e dissolver o sal, completar com água e homogeneizar. Para preparar a solução de NaOH  $0,25\text{ mol L}^{-1}$ , pesar 10 g do hidróxido de sódio para 1 L de água e proceder como acima. Padronização: pesar aproximadamente 0,5 g do biftalato de potássio, previamente secado em estufa, em balança analítica, e anotar a massa até a última casa. Transferir o biftalato pesado quantitativamente para um erlenmeyer de 250 mL e dissolver o sal após adicionar cerca de 25 mL de água destilada, agitando bem. Adicionar 2 gotas de fenolftaleína e titular com a solução de NaOH  $0,5\text{ mol L}^{-1}$  até a viragem de rosa para incolor. Anotar o volume titulado. Realizar em triplicata. Para a solução de NaOH  $0,25\text{ mol L}^{-1}$ , usar cerca de 0,25 g de biftalato e proceder de forma semelhante.

**Atenção:** as soluções padronizadas devem ser armazenadas de maneira a garantir que não haja reação com  $\text{CO}_2$  atmosférico. Recomenda-se o uso de barriletes de material inerte com respiros nos quais a comunicação com o ar atmosférico deve ser restringida pelo uso de um tubo de vidro contendo ascarita ou cal sodada.

- Solução de carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) a  $0,25 \text{ mol L}^{-1}$  ou  $0,125 \text{ mol L}^{-1}$  – A concentração da solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  empregada deve ser exatamente a metade da concentração da solução de  $\text{NaOH}$  padronizada e empregada no ensaio. Secar o sal, de qualidade p.a., em estufa a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ – $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , por 30 minutos. Resfriar em dessecador. A massa molar do carbonato de sódio é de 105,99 g.
- Glicose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) para um dos tratamentos, que será adicionada ao solo em dose de carbono correspondente à dose 2 do resíduo.
- Solução padrão de  $\text{KCl}$ , com condutividade  $12,89 \text{ dS m}^{-1}$  ou  $1418 \text{ dS m}^{-1}$ , a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , para a calibração do condutivímetro – A solução padrão empregada deve ser a de condutividade mais próxima à das amostras analisadas.

## Procedimento

### Montagem do experimento

**Atenção:** é necessário conhecer previamente a capacidade de retenção de água do solo (CRAS) e a umidade do resíduo.

Quando a massa de solo é excessivamente elevada em relação à massa de resíduo a ser adicionada, a mistura homogênea entre esses componentes pode ser difícil e se refletir em variação entre as replicatas. Para contornar esse problema, pode-se pesar todo o solo necessário para as 3 replicatas de cada tratamento, mais um adicional de 20 %, no mesmo recipiente, misturar a quantidade do resíduo correspondente à dose considerada (lembrar dos 20 % adicionais), homogeneizar e, somente então, separar as quantidades correspondentes a cada um dos 3 frascos da incubação.

- Pesar 500 g de solo em cada um dos 15 frascos que serão empregados no ensaio de biodegradação de carbono.
- Adicionar as doses de resíduo (umidade original) ou a glicose à massa de solo contida nos frascos de incubação, de acordo com os cálculos, e homogeneizar adequadamente. Identificar o frasco



quanto à dose empregada e replicatas. Não esquecer do tratamento controle (somente solo), também em triplicata.

- Adicionar água deionizada aos frascos de incubação para elevar a umidade do solo até 70 % CRAS. Não esquecer que o volume de água a ser adicionado corresponderá à diferença entre o volume necessário para atingir 70 % CRAS e a quantidade já adicionada via resíduo.
- Identificar os frascos de plástico com capacidade de 50 mL com a dose e a replicata dos respectivos frascos de incubação. Dispensar 40 mL da solução padronizada de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,25 mol L<sup>-1</sup>) e imediatamente transferi-los para os frascos de incubação, tampando-os em seguida. Colocar o frasco com a solução sobre um pedaço de tela de nylon para evitar a perda de solo do experimento por ocasião da troca dos frascos empregados para a captura do CO<sub>2</sub> produzido.
- Na incubadora a 28 °C ± 2 °C, colocar os frascos de incubação com a solução de NaOH para reação com o CO<sub>2</sub>.
- Fazer a troca da solução de NaOH diariamente, substituindo o frasco de plástico do dia anterior por um novo, com 40 mL da solução de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> (ou 0,25 mol L<sup>-1</sup>) padronizada.
- Ao retirar o frasco com a solução de NaOH saturada com CO<sub>2</sub>, tampá-lo imediatamente. Após substituir todos os frascos com a solução, aguardar alguns minutos, até que sua temperatura seja a temperatura ambiente, para então realizar as determinações de CO<sub>2</sub> produzido.
- Calibrar o condutímetro com a solução de KCl, segundo as instruções do fabricante. Em seguida, determinar a condutividade de uma alíquota da solução de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> original, que está sendo empregada no ensaio, e da respectiva solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Anotar as leituras. Determinar a condutividade das soluções retiradas dos frascos de incubação, anotando todas as leituras.

Importante: a frequência de troca da solução de NaOH depende essencialmente da taxa de biodegradação observada, podendo ser necessárias até mais de uma troca por dia. Com o desenvolvimento do processo, a troca pode ser feita até a cada 3 dias, dependendo da condutividade observada. Se a condutividade elétrica média for muito

baixa, utilizar a solução de NaOH 0,25 mol L<sup>-1</sup>. Geralmente, utiliza-se a solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de NaOH durante os primeiros 10 ou 15 dias de incubação, quando a liberação de CO<sub>2</sub> é mais intensa, passando posteriormente à solução 0,25 mol L<sup>-1</sup> de NaOH.

**Atenção:** quando trocar a solução 0,50 mol L<sup>-1</sup> de NaOH pela de 0,25 mol L<sup>-1</sup>, não esquecer de substituir também o padrão de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de 0,25 mol L<sup>-1</sup> pelo de 0,125 mol L<sup>-1</sup>.

- **Término do ensaio** – O término do ensaio pode ser definido com base na liberação desprezível de carbono na forma de CO<sub>2</sub> com o tempo de incubação, o que é facilmente diagnosticado pelo ajuste satisfatório dos dados de carbono degradado da equação de cinética química de primeira ordem (ver mais adiante). Isso normalmente não ocorre antes dos 60 dias para lodos biológicos. Caso todo o carbono adicionado tenha sido degradado em período mais curto, pode-se determinar o final do ensaio antes do previsto.

## Cálculos

### a) Determinação do CO<sub>2</sub> produzido

Nesse ensaio de biodegradação do carbono de resíduos orgânicos, a atividade microbiana se desenvolve em ambiente aeróbio e, portanto, há consumo de compostos orgânicos como fonte de carbono e energia, que são oxidados a CO<sub>2</sub>, sendo o O<sub>2</sub> o receptor final de elétrons na cadeia respiratória, ou seja, a atividade microbiana edáfica produz CO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> produzido é, então, capturado pela solução de NaOH, seguindo a estequiometria abaixo:



O método de determinação de CO<sub>2</sub> empregado baseia-se na redução da condutividade elétrica da solução de NaOH na medida em que o NaOH é consumido e íons carbonato são produzidos, sendo estes últimos de menor mobilidade em solução. Dessa forma, conhecendo as condutividades elétricas de uma solução padronizada de NaOH e da correspondente solução de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> de concentração igual à metade da primeira (ver estequiometria da reação), pode-se determinar quanto de carbono na forma de CO<sub>2</sub> (C-CO<sub>2</sub>) foi liberado e reagiu com a solução de NaOH original:

$$C\text{-CO}_2 \text{ (mg)} = 6V \times M \frac{C_1 - C_x}{C_1 - C_2}$$

em que:

V = volume (mL) da solução de NaOH empregada (40 mL).

M = concentração (mol L<sup>-1</sup>) da solução de NaOH padronizada.

C<sub>x</sub> = condutividade elétrica da solução NaOH proveniente do tratamento investigado.

C<sub>1</sub> = condutividade elétrica da solução padronizada de NaOH.

C<sub>2</sub> = condutividade da solução de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) com metade da concentração do NaOH padronizado.

6 = fator para conversão em massa, levando em conta a estequiometria da reação e a massa molecular do carbono (1 mol de C = 12 g).

### b) Determinação da fração de biodegradação

Montar tabela com as leituras de condutividade elétrica da solução padronizada de NaOH, da solução de carbonato de sódio (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) e das soluções provenientes dos tratamentos sob investigação. Organizar as leituras em função do tempo de incubação/avaliação e tratamentos, conforme exemplo da Tabela 14.

Calcular o CO<sub>2</sub> produzido por biodegradação do resíduo para cada solução em que a condutividade foi lida (Tabela 15).

Obter a média das replicatas de CO<sub>2</sub> produzido para cada tratamento do ensaio (Tabela 16).

**Tabela 14.** Valores de condutividade elétrica (dS m<sup>-1</sup>) obtidos em ensaio de biodegradação de carbono em resíduo.

Identificação	Data	21/maio	22/maio	23/maio
	Dia	1	2	3
	Horário	8h30	8h30	8h30
	Vaso			
[NaOH] mol L <sup>-1</sup>	-	0,5142	0,5142	0,5372
[Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ] mol L <sup>-1</sup>	-	0,2571	0,2571	0,2686
Vol.NaOH (mL)	-	40,00	40,00	40,00
Padrão	-	1.390,0	1.406,0	1.408,0

Continua...

**Tabela 14.** Continuação.

Identificação	Data	21/maio	22/maio	23/maio
	Dia	1	2	3
	Horário	8h30	8h30	8h30
	Vaso			
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	26,6	28,2	29,3
NaOH	-	82,4	83,1	82,2
Controle 1	1	76,8	77,4	82,2
Controle 2	2	76,9	78,6	81,7
Controle 3	3	77,3	76,1	81,5
Dose 1	4	68,5	61,7	50,2
Dose 1	5	70,0	61,0	51,7
Dose 1	6	70,0	62,6	54,3
Dose 2	7	72,4	67,1	68,0
Dose 2	8	73,1	65,6	68,8
Dose 2	9	72,8	64,9	69,2
Dose 3	10	74,1	80,7	69,0
Dose 3	11	74,2	82,2	69,5
Dose 3	12	74,0	81,5	69,1
Glicose	13	53,0	40,5	35,2
Glicose	14	51,9	40,6	34,5
Glicose	15	51,8	40,9	33,9

**Tabela 15.** Carbono liberado na forma de CO<sub>2</sub> (mg vaso<sup>-1</sup>) nos tratamentos.

Identificação	Data	21/maio	22/maio	23/maio
	Dia	1	2	3
	Horário	8h30	8h30	8h30
	Vaso			
Controle 1	1	12,0	11,4	2,2
Controle 2	2	11,8	8,7	3,4
Controle 3	3	10,9	14,3	3,8
Dose 1	4	30,4	47,1	78,8
Dose 1	5	27,1	48,7	75,2
Dose 1	6	27,1	45,1	69,0
Dose 2	7	21,8	34,8	36,2
Dose 2	8	20,2	38,3	34,3

Continua...

**Tabela 15.** Continuação.

Identificação	Data	21/maio	22/maio	23/maio
	Dia	1	2	3
	Horário	8h30	8h30	8h30
	Vaso			
Dose 2	9	20,9	39,8	33,3
Dose 3	10	18,0	32,8	33,8
Dose 3	11	17,8	30,1	32,6
Dose 3	12	18,2	28,9	33,6
Glicose	13	64,8	95,4	114,8
Glicose	14	67,3	95,2	116,5
Glicose	15	67,5	94,5	117,9

**Tabela 16.** Valores médios de carbono liberado na forma de CO<sub>2</sub> (mg/vaso) nos tratamentos.

Dia	1	2	3
Identificação	C-CO <sub>2</sub> (mg vaso <sup>-1</sup> )		
Controle	11,5	11,5	3,1
Dose 1	17,7	23,4	74,4
Dose 2	22,8	36,7	34,6
Dose 3	28,2	47,0	33,3
Glicose	25,3	42,9	116,4

Obter em seguida as quantidades de carbono liberado na forma de CO<sub>2</sub> de acordo com o resíduo ou a glicose adicionada. Isso é feito subtraindo o controle de cada tratamento (Tabela 17).

**Tabela 17.** Quantidades de carbono liberado na forma de CO<sub>2</sub> de acordo com o resíduo ou a glicose adicionada.

Dia	1	2	3
Identificação	C-CO <sub>2</sub> (mg vaso <sup>-1</sup> )		
Dose 1	6,1	11,9	71,3
Dose 2	11,2	25,3	31,5
Dose 3	16,6	35,5	30,2
Glicose	13,8	31,4	113,3

Calcular a quantidade de CO<sub>2</sub> acumulado para cada tempo de incubação (o CO<sub>2</sub> acumulado no último dia de incubação será a soma CO<sub>2</sub> produzido em todos os dias de incubação). O exemplo desse cálculo para os três primeiros dias de incubação é mostrado a seguir (Tabela 18).

**Tabela 18.** Valores acumulados médios de carbono liberado na forma de CO<sub>2</sub> (mg/vaso).

Dia Identificação	1	2	3
	C-CO <sub>2</sub> (mg vaso <sup>-1</sup> )		
Dose 1	6,1	18,1	89,3
Dose 2	11,2	36,5	68,0
Dose 3	16,6	52,2	82,4
Glicose	13,8	45,2	158,5

Montar uma tabela para consolidação do balanço da dinâmica da biodegradação do carbono aplicado via resíduos no solo, com todas as informações disponíveis para o controle e tratamentos. Essa tabela deve conter as doses aplicadas em termos de massa de carbono por quilograma de solo, o carbono liberado na forma de CO<sub>2</sub> (C-CO<sub>2</sub>), o C-CO<sub>2</sub> liberado em função da adição do resíduo e da glicose ao final do período de avaliação (Tabela 19). A fração ou taxa de biodegradação do carbono será a razão entre C adicionado e o C-CO<sub>2</sub> liberado ao final da incubação.

**Tabela 19.** Exemplo da tabela para balanço do ensaio para biodegradação de carbono.

Identificação	C-	C-CO <sub>2</sub>	C-CO <sub>2</sub>	Taxa de
	adicionado	acumulado em 70 dias	acumulado líquido em 70 dias	biodegra- dação
				(%)
				mg kg <sup>-1</sup>
Controle	-	634,2		
Dose 1	1.880,40	2.020,80	1.386,60	73,74
Dose 2	3.760,80	3.845,20	3.211,00	85,38
Dose 3	7.530,60	5.600,70	4.966,50	65,95
Glicose	3.760,80	4.400,00	3.765,80	100,13

### c) Ajuste dos dados ao modelo de cinética química e obtenção da taxa de biodegradação do carbono.

Aos dados de C-CO<sub>2</sub> produzido durante a biodegradação, expressos como acumulado (C-degradado), em função do tempo de incubação

(dias), pode-se ajustar um modelo de cinética química de primeira ordem para descrever o processo de degradação do carbono adicionado via resíduo ao solo:

$$\text{C-degradado} = C_0(1 - e^{-kt})$$

em que:

C-degradado = quantidade acumulada de carbono ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) liberada na forma de  $\text{CO}_2$  (C- $\text{CO}_2$ ) no tempo t.

$C_0$  = carbono ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) potencialmente mineralizável no tempo total de incubação (70 dias, por exemplo).

K = constante de velocidade da reação de degradação do carbono orgânico do biossólido ( $\text{dia}^{-1}$ ).

t = tempo de incubação, em dias.

Pode-se ainda obter a meia-vida de degradação do carbono no solo ( $T_{1/2}$ ), ou seja, o tempo necessário para que 50 % do total de C liberado como  $\text{CO}_2$  tenha sido degradado:  $T_{1/2}$  (dias) =  $\ln 2/k$ .

Para obter os valores numéricos para esses parâmetros, bem como o coeficiente de correlação r (ajuste dos dados ao modelo), é recomendável o emprego de softwares adequados.

Na Tabela 20, são apresentados alguns parâmetros cinéticos obtidos por Andrade (2004), que trabalhou com alguns tipos de lodos de esgoto ou biossólidos adicionados a um solo argiloso e com tempo de avaliação de 70 dias.

**Tabela 20.** Parâmetros de cinética química e meia-vida de biodegradação ( $T_{1/2}$ ) obtidos a partir do ajuste dos dados de C-degradado à equação de cinética química de primeira ordem.

Bios-sólido <sup>(1)</sup>	C- adicionado $\text{mg kg}^{-1}$	C-degradado = $C_0(1 - e^{-kt})$			Taxa de biodegradação (%)	
		$C_0$	k $\text{dia}^{-1}$	$T_{1/2}$ dias		
BAC	7.437,20	2.143,94	0,0211	33	0,988	28,83
BAP	12.462,00	2.369,45	0,0744	9	0,983	19,01
BAS	13.828,00	2.889,36	0,0702	10	0,994	20,89
BLP	12.592,00	799,26	0,0636	11	0,973	6,35
CL	8.698,00	588,30	0,0209	33	0,993	6,76

Continua...

**Tabela 20.** Continuação

Bios-sólido <sup>(1)</sup>	C- adicionado mg kg <sup>-1</sup>	C-degradado = $C_0(1 - e^{-kt})$				Taxa de biodegradação (%)
		$C_0$	k dia <sup>-1</sup>	T <sup>1/2</sup> dias	r	
BAP	3.115,50	779,02	0,0606	11	0,970	25,00
BAP	6.231,00	1.343,80	0,0706	10	0,970	21,57
BAP	24.924,00	4.646,07	0,0621	11	0,998	18,64

<sup>(1)</sup> BAC = biossólido anaeróbico condicionado com cal e cloreto férrico; BAP = biossólido anaeróbico condicionado com polímero sintético; BAS = biossólido anaeróbico seco termicamente; BLP = biossólido proveniente de lagoas de estabilização e condicionado com polímero sintético; e CL = composto de lodo de esgoto obtido por compostagem em pilhas aeradas após mistura do BLP com bagaço de cana e restos de poda urbana.

Fonte: Andrade (2004).

O uso dos resultados de carbono potencialmente mineralizável ( $C_0$ ) para o cálculo da taxa de degradação do carbono do resíduo é uma ferramenta que permite corrigir certas distorções provenientes de erros experimentais de difícil controle. Nesse sentido, é recomendável tal procedimento quando há bom ajuste dos dados ao modelo de cinética, o que pode ser avaliado por meio do valor do coeficiente de correlação.

## 6.7 Ensaio 2: Determinação da fração de mineralização do nitrogênio (FMN) do resíduo

Para a determinação da mineralização de nitrogênio no material adicionado ao solo, podem ser empregados dois procedimentos: com e sem lixiviação periódica do nitrogênio mineralizado (CETESB, 1999).

O método sem lixiviação é operacionalmente mais simples e permite que o estudo de variação do pH do solo seja realizado simultaneamente nos mesmos frascos de incubação e, conseqüentemente, nas mesmas doses de resíduo.

Na rotina do Laboratório de Qualidade do Solo do Instituto Agrônômico, prefere-se a incubação sem lixiviação, que será descrita a partir deste ponto.

No método sem lixiviação, são incubadas 3 doses de resíduo e um tratamento controle (somente solo). O período total de incubação é de 11 semanas e, como os tratamentos são realizados em triplicata, são necessários 132 frascos de incubação para o ensaio. Nas datas



predeterminadas (0, 7, 14, 28, 42, 56, 70, 84, 98, 112 e 126 dias de incubação), são desmontados 2 frascos de incubação de cada tratamento, quando se determinam a umidade e o nitrogênio inorgânico, segundo métodos apresentados anteriormente neste capítulo. A temperatura de incubação é de  $28\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$  (CETESB, 1999).

### **Equipamentos**

- Frascos de polietileno transparente, de 9 cm de diâmetro, com tampa (132 unidades). As tampas, também de polietileno, devem ter pequenos orifícios para permitir trocas gasosas.
  - Incubadora capaz de manter e corrigir a temperatura para o intervalo de  $28\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
  - Material empregado para a determinação de nitrogênio inorgânico em solos.
- Reações e Soluções
- Água deionizada
  - Reagentes e soluções empregadas na determinação de nitrogênio inorgânico em solos.

### **Procedimento**

#### **a) Montagem do experimento**

##### **Atenção**

- É necessário conhecer previamente a capacidade de retenção de água do solo e a umidade do resíduo.
- Em geral, como a massa de resíduo é pequena, a amostra deve ser bem homogeneizada antes de ser adicionada ao solo e pode ser adicionada diretamente aos frascos de incubação.
- É importante a manutenção da umidade do solo durante a incubação.
- Pesar 100 g de terra em cada um dos 88 frascos de polietileno necessários para a realização do ensaio. Identificar, de forma visível, os frascos quanto à dose de resíduo a ser adicionado (não esquecer do tratamento controle sem a adição de resíduo), ao tempo de incubação e ao número da replicata, para evitar

engano na desmontagem dos tratamentos nos tempos previstos (0, 7, 14, 28, 42, 56, 70, 84, 98, 112 e 126 dias de incubação).

- Separar os frascos de acordo com a dose do resíduo a ser aplicada e adicionar a quantidade calculada para 100 g de solo. Homogeneizar.
- A umidade deve ser corrigida para um valor equivalente a 70 % da CRAS determinada em etapa anterior, o que é feito por meio da adição de água destilada ao frasco de incubação. O volume de água a ser adicionado corresponderá à diferença entre o necessário para alcançar 70 % da CRAS e o volume de água adicionado via dose do resíduo.
- Tampar os frascos, pesá-los e anotar as massas obtidas. Em seguida, colocá-los em incubadora com temperatura controlada de  $28\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  e no escuro.
- Desmontar imediatamente os frascos de incubação (dois de cada tratamento) referentes ao tempo zero e determinar o nitrogênio inorgânico.
- A manutenção da umidade deve ser feita periodicamente por meio de pesagem dos frascos tampados e reposição da água perdida, de forma a obter o peso anotado no início da incubação. Isso deve ser feito semanalmente e pode-se usar um esquema de amostragem (30 % do total de frascos incubados) para verificação de tal necessidade.
- Nas datas pré-determinadas, fazer a desmontagem de dois frascos correspondentes a cada tratamento. Determinar o nitrogênio inorgânico (nitrogênio mineralizado, formas amoniacal + nítrica) em subamostra úmida do solo incubado (não secar). Em outra subamostra, determinar a umidade do solo para correção dos resultados de N inorgânico base seca. Detalhes da determinação do nitrogênio inorgânico em amostras de terra são apresentados em Cantarella e Trivelin (2001) e descritos por Raij (2001) no item 3.4.

#### **b) Cálculos (CESTEB, 1999)**

- Calcular as quantidades de nitrogênio inorgânico determinado nos diversos tempos de incubação, de acordo com o procedimento indicado no método apresentado neste capítulo.

Realizar a conversão dos valores de nitrogênio inorgânico determinado no solo úmido para base seca, empregando para isso os dados de umidade do solo no respectivo tempo de incubação.

- Obter os valores médios de nitrogênio inorgânico para cada dose e tempo de incubação, podendo expressá-los em  $\text{mg kg}^{-1}$ . Tabela os dados conforme exemplo apresentado a seguir (Tabela 21).

**Tabela 21.** Valores médios de nitrogênio inorgânico extraído do solo.

Trata- mento	Tempo de incubação (dias)										
	0	7	14	28	42	56	70	84	98	112	126
	mg $\text{kg}^{-1}$										
Controle	17,5	28,9	23,4	23,1	25,7	34,0	27,0	32,9	36,5	44,5	42,1
Dose 1	20,5	37,4	33,8	31,3	31,5	44,5	31,7	40,6	40,0	48,3	51,3
Dose 2	19,2	48,5	45,7	46,0	47,6	47,1	56,9	57,3	59,1	69,3	83,5
Dose 3	24,1	69,2	71,0	81,3	91,8	120,8	91,1	85,5	100,9	80,5	103,5

- Obter o nitrogênio efetivamente mineralizado (valor líquido) subtraindo de cada tratamento a quantidade de nitrogênio inorgânico existente no início da incubação (tempo zero). Obter, em seguida, o nitrogênio mineralizado decorrente da dose de resíduo adicionada, subtraindo o controle de cada tempo de incubação (Tabela 22).

**Tabela 22.** Nitrogênio mineralizado decorrente da dose de resíduo adicionada.

Trata- mento	Tempo de incubação (dias)										
	0	7	14	28	42	56	70	84	98	112	126
	mg $\text{kg}^{-1}$										
Dose 1	0,0	5,4	7,3	5,1	2,8	7,4	1,6	4,7	2,6	0,7	6,2
Dose 2	0,0	17,8	20,5	21,1	20,2	11,3	28,1	22,6	17,8	23,0	39,6
Dose 3	0,0	33,6	40,9	51,6	59,4	80,1	57,4	45,9	54,7	29,3	54,8

- Consolidar os resultados usando o modelo apresentado na Tabela 23, que apresenta a fração de mineralização do nitrogênio (FMN) para cada dose. A FMN é a razão entre o N adicionado e o N mineralizado após 126 dias de incubação:

$$\text{FMN (\%)} = \frac{\text{N total aplicado}}{\text{N mineralização decorrente do resíduo}}$$

**Tabela 23.** Cálculos para obtenção da fração de mineralização do nitrogênio em lodo de tratamento sanitário. Mesma amostra apresentada nas Tabelas 21 e 22.

Tratamento	N total aplicado	N inorgânico extraído inicialmente	N inorgânico extraído após 126 dias	N mineralizado após 126 dias	N mineralizado decorrente do resíduo	Fração de mineralização do N em
						126 dias
						mg kg <sup>-1</sup>
Testemunha	–	17,5	42,1	24,6	–	–
Dose 1	26,7	20,5	51,3	30,8	6,2	23,1
Dose 2	53,4	19,2	83,5	64,2	39,6	74,1
Dose 3	106,7	24,1	103,5	79,3	54,8	51,3

### Comentários

Os dados das Tabelas 14 e 15 apresentam informações importantes sobre a dinâmica de mineralização do nitrogênio adicionado ao solo, podendo indicar a ocorrência de ciclos de imobilização/mineralização dele e, portanto, merece uma análise cuidadosa.

Os dados de nitrogênio mineralizado decorrente do resíduo, calculados para todos os tempos de avaliação (Tabela 15), podem ser ajustados a modelos de cinética química de primeira ordem, obtendo-se parâmetros auxiliares no entendimento da dinâmica do nutriente aplicado. Por meio desse ajuste obtém-se: o nitrogênio potencialmente mineralizável no total do período considerado (126 dias); a constante de velocidade da reação de mineralização; e a meia-vida de mineralização, esta última significando o tempo necessário para atingir 50 % do total de nitrogênio mineralizado no período de 126 dias.

Abaixo é apresentado um modelo de cinética química de primeira ordem que pode ser utilizado e que fornece os parâmetros cinéticos supracitados:

$$N_m = N_0(1 - e^{-kt})$$

em que:

$N_m$  = N mineralizado (mg kg<sup>-1</sup>) no tempo t.

$N_0$  = N potencialmente mineralizável (mg kg<sup>-1</sup>) ao final do período total de avaliação.

$k$  = constante de velocidade da reação de mineralização do N.

$t$  = tempo de incubação, em dias.

A meia-vida ( $T_{1/2}$ ) de mineralização é:  $T_{1/2} = \ln 2/k$ .

## 6.8 Ensaio 3: Elevação do valor do pH do solo

O método empregado no Laboratório de Qualidade do Solo do Instituto Agrônomico é uma adaptação daquele sugerido para lodo de esgoto (CETESB, 1999). A avaliação do efeito do resíduo ou composto orgânico no pH do solo é feita nas mesmas amostras do ensaio de mineralização do nitrogênio.

Deve-se conhecer o valor inicial do pH do solo e do resíduo, bem como a CRAS e a umidade do resíduo.

### Equipamentos

- Os mesmos do ensaio de mineralização do nitrogênio.

### Reagentes e soluções

- Água deionizada.
- Reagentes e soluções empregadas na determinação do pH em  $\text{CaCl}_2$ , em solos.

### Procedimento

- Os mesmos do ensaio de mineralização do nitrogênio.

### Montagem do experimento

A montagem do experimento, bem como as épocas de avaliação, devem seguir as orientações do ensaio de mineralização do nitrogênio. Algumas considerações mais específicas são feitas a seguir:

- A determinação do pH deve ser feita em extrato aquoso de  $\text{CaCl}_2$ ,  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ , com relação solo:solução de 1:2,5 (QUAGGIO; RAIJ, 2001).
- Os valores devem ser tabelados e/ou apresentados em gráficos com o tempo de incubação no eixo das abscissas e o pH no eixo das ordenadas.

- A curva de neutralização com  $\text{CaCO}_3$  (equação ajustada) deve ser usada para encontrar o efeito do resíduo equivalente em  $\text{CaCO}_3$ , conforme a dose e o tempo de interesse, o que auxilia em decisões práticas, como redução ou aumento da dose de calcário de acordo com o uso agrícola do resíduo orgânico.

## 7. Referências

- ABREU JUNIOR, C. H.; BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; KIEHL, J. C. Uso agrícola de resíduos orgânicos: propriedades químicas do solo e produção vegetal. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v. 4. p. 391-470, 2005a.
- ABREU JUNIOR, C. H.; OLIVEIRA, F. C.; SILVA, F. C.; BERTON, R. S. Uso de resíduos orgânicos no pomar. In: MATTOS JUNIOR, D.; DE NEGRI, J. D.; PIO, R. M.; POMPEU JUNIOR, J. (Ed.). **Citros**. Campinas: Instituto Agronômico: Fundag, 2005b. cap. 29, p. 871-896.
- ANDERSON, J. P. E. Soil respiration. In: PAGE, A. L.; MILLER, R. H.; KEENEY, D. R. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties**. Madison, ASA, 1982.
- ANDRADE, C. A. **Fração orgânica de biossólidos e efeito no estoque de carbono e qualidade da matéria orgânica de um latossolo cultivado com eucalipto**. 2004. 121 p. Tese (Doutorado)-Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.
- ANDRADE, J. C.; ABREU, M. F. **Análise química de resíduos sólidos para monitoramento e estudos agroambientais**. Campinas: IAC, 2006.
- APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 20th ed. Washington, [1998].
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 11489**: fertilizantes orgânicos: determinação do carbono orgânico método de Walkey e Black. [Rio de Janeiro], 1989. 2 p.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10007**: amostragem de resíduos. São Paulo, 1987.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004**: resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10357**: águas: determinação da demanda química de oxigênio (DQO). São Paulo, 1988.
- ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 14283**: resíduos em solos: determinação da biodegradação pelo método respirométrico. Rio de Janeiro, 1999.

BASSO, A. C. **Caracterização química de compostos de lixo urbano de usinas de compostagem dos municípios de São Paulo e de São José dos Campos**. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, CENA-USP, Piracicaba, 2004. 108 p.

BERTOLDI, M. de; VALLINI, G.; PERA, A. The biology of composting: a review. **Wastes Management & Research**, [S.l.], v. 1., p. 153-176, 1983.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. **Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes: métodos oficiais**. Brasília, DF, 1988. 104 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 23, de 31 de agosto de 2005. Aprova as definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes orgânicos simples, mistos, compostos, organominerais e biofertilizantes destinados à agricultura. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 8 set. 2005. Seção 1, p. 12.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 27, de 05 de junho de 2006. Dispõe sobre fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 09 jun. 2006. Seção 1, p. 15

BRINTON, W. F. An international look at compost standards. **Biocycle**, Emmaus, v. 42, n. 4, p. 74-76, 2001.

CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. A. S. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agronômico de Campinas**. Campinas: Instituto Agronômico, 1986. 94 p. (Boletim técnico, 106).

CANTARELLA, H.; TRIVELIN, P. C. O. Determinação de nitrogênio inorgânico em solo pelo método da destilação a vapor. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. cap. 19, p. 270-276.

CETESB. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Comissão especial que vem estudando normas para aplicação de lodos de esgoto em solos agrícolas**. São Paulo, 1997.

CETESB. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológico em áreas agrícolas: critérios para projeto e operação**. São Paulo, 1999. 32 p. (Norma P4.230)

CETESB. Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental. **Solos**: determinação da biodegradação de resíduos: método respirométrico de Bartha (Norma L6.530). São Paulo, 1990.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 375, de 29 de agosto de 2006. Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 ago. 2006.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução n. 20, de 18 de junho de 1986. Estabelece a. classificação das águas doces, salobras e salinas no território nacional. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 30 jul., 1986.

D'ALMEIDA, M. L. O.; VILHENA, A. (Coord.). **Lixo municipal**: manual de gerenciamento integrado. 2. ed. São Paulo: IPT: Cempre, 2000. 310 p.

DUFFUS, J. H. "Heavy metals": a meaningless term? **Pure Applied Chemistry**, London, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2002.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Standart for the use or disposal of sewage sludge. **Federal Register**, Washington, v. 35, n. 32, p. 9248-9415, Feb. 1993.

EPSTEIN, E.; CHANEY, R. L.; HENRY, C.; LOGAN, T. J. Trace elements in municipal solid waste compost. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 3, n. 3-4, p. 227-238, 1992.

GALLARDO-LARA, F.; NOGALES, R. Effect of the application to town refuse compost on the soil-plant system: a review. **Biological Wastes**, London, v. 19, p. 35-62, 1987.

HAHN, G.; WITTRÖCK, E. Comparison of chromogenic and fluorogenic substances for differentiation of Coliforms and *Escherichia coli* in soft cheeses. **Acta Microbiologica Hungarica**, Budapest, v. 38, n. 3/4, p. 265-271, 1991.

KAPETANIOS, E. G.; LOIZIDON, M.; MALLIOU, E. Heavy metals levels and their toxicity in compost from Athens household refuse. **Environmental Technology Letters**, London, v. 6, p. 799-802, 1988.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1985. 492 p.

KIEHL, E. J. **Manual de compostagem**: maturação e qualidade do composto. Piracicaba: Degaspari, 1998.

KRAUSS, P.; BLESSING, R.; KORHERR, U. Heavy metals in compost from municipal refuse: strategies to reduce their content to acceptable levels. In: BERTOLDI, M. (Ed.). **Compost**: production, quality and use. [S.l.: s.n.], 1986. p. 254-365.



LOPEZ-REAL, J. M. Agroindustrial waste composting and its agricultural significance. **Proceedings of the Fertilizer Society**, London, v. 293, p. 1-26, 1990.

LOPEZ-REAL, J. M. **Composting through the ages**. Paper presented at the Down to Earth Composting, at Dundee, 1994.

LOPEZ-REAL, J. M.; FOSTER, M. Plant pathogen survival during composting of organic agricultural waste. In: GASSER, J. K. R. (Ed.). **Composting of agricultural and other wastes**. London: Elsevier Applied Science, 1985. p. 291-299.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola**: nutrição de plantas e fertilidade do solo. São Paulo: Agronômica Ceres, 1976. 528 p.

MANAFI, M.; KNEIFEL, F.; BASCONB, S. Fluorogenic and chromogenic substrates used in bacterial diagnostics. **Microbiological Reviews**, Washington, v. 55, p. 335-348, 1991.

MANAFI, M.; KNEIFEL, W. Fluorogenic and chromogenic substrates: a promising tool in microbiology. **Acta Microbiologica Hungarica**, Budapest, v. 38, n. 3/4, p. 293-304, 1991.

MERILLOT, J. M. Perspectives and state of the art of composting in France. In: BERTOLDI, M. de; SEQUE, P.; LEMMERS, B.; PAPI, T. **Science of composting**. Enland: Chapman & Hall, 1996. Part 2, p. 684-690.

PEREIRA NETO, J. T. Compostagem: fundamentos e métodos. In: SIMPÓSIO SOBRE COMPOSTAGEM, 2004, Botucatu. **Ciência e tecnologia**: anais. Botucatu: Universidade Estadual Paulista, 2004.

QUAGGIO, J. A.; RAIJ, B. van. Determinação do pH em cloreto de cálcio e da acidez total. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. cap. 10. p. 181-188.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285 p.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170 p.

RICHARD, T. L.; WOODBURY, P. S. The impact of separation on heavy metal contaminants in municipal solid waste compost. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 3, n. 3/4, p. 195-211, 1992.

RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. **Science Agrícola**, Piracicaba, v. 51, n. 3, p. 556-562, 1994.

RODELLA, A. A.; SABOYA, L. V. Calibration for conductimetric determination of carbon dioxide. **Soil Biology & Biochemistry**, Oxford, v. 31, p. 2059-2060, 1999.

RODRIGUES, M. S. Resíduos orgânicos como matéria-prima para compostagem. In: SICOM – SIMPÓSIO SOBRE COMPOSTAGEM – CIÊNCIA E TECNOLOGIA, 2001, Botucatu. **Anais...** Botucatu: Universidade Estadual Paulista, 2004. p. 1-27.

RODRIGUES, M. S. **Societal organic wastes for sustainable wheat (*Triticum aestivum*) production**. 1996. Tese(Doctor of Philosophy)-Universidade de Londres, 1996.

SANCHES, P. A.; PALM, C. A.; SZOTT, L. T.; CUEVAS, E.; LAL, R. Organic input management in tropical agroecosystems. In: COLEMAN, D. L. (Ed.). **Dynamics of soil organic matter in tropical ecosystems**. Honolulu: University of Hawaii Press, 1989. p. 125-152.

SAVAGE, G. M. The importance of waste characteristics and processing em the production of quality compost. In: BERTOLDI, M. de; SEQUI, P.; LEMMERS, B.; PAPI, T. **Science of composting**. England: Chapman & Hall, 1996. Part 2, p. 784-791.

SCHALCH, V.; REZENDE, M. O. O. O processo de compostagem do lixo e sua relação com a qualidade do adubo formado. **Bio**, São Paulo, v. 3, n. 4, p. 44-47, out./dez. 1991;

SENESI, N. Composted materials as organic fertilizers. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, 2004.

SILVA, F. C.; BERTON, R. S.; CHITOLINA, J. C.; BALLESTERO, S. D. **Recomendações técnicas para o uso agrícola do composto de lixo urbano no Estado de São Paulo**. Campinas: Embrapa Informática e Agropecuária, 2002. (Circular técnica 3).

TESTER, C. F. Organic amendment effects on physical and chemical properties of sand soil. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 54, p. 827-831, 1990.

VASCONCELOS, Y. O melhor do lixo: software e nova metodologia de análise indicam a qualidade do composto orgânico usado como adubo. **Pesquisa FAPESP**, São Paulo, n. 19, p. 75-81, set. 2003.

WOODBURY, P. B. Trace elements in municipal solid waste composts: a review onf potential detrimental effects on plants, soil, biota and water quality. **Biomass and Bioenergy**, Oxford, v. 3, 1990.

ZUCCONI, F.; DE BERTOLDI, M. Organic waste stabilization throughout composting and its compatibility with agricultural uses. In: WISE, D. L. (Ed.). **Global bioconversions**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1990.



Capítulo 5

**Análise química de metais  
pesados por espectrometria  
de massas com plasma  
acoplado indutivamente**

Cassio Hamilton Abreu Junior  
Claudineia Rodrigues da Silva  
Maria Fernanda Georgina Giné Rosias  
Taciana Figueiredo Gomes  
Antônio Enedi Boaretto  
Takashi Muraoka  
Henriqueta Maria Gimenes Fernandes



## 1. Introdução

O presente capítulo descreve procedimentos de operação padrão (POP), com critérios analíticos e de controle de qualidade para a determinação de alumínio (Al), antimônio (Sb), arsênio (As), bário (Ba), berílio (Be), cádmio (Cd), cálcio (Ca), chumbo (Pb), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), magnésio (Mg), manganês (Mn), mercúrio (Hg), níquel (Ni), potássio (K), prata (Ag), selênio (Se), sódio (Na), tálio (Tl), vanádio (V) e zinco (Zn), em amostras agronômicas, por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), com base em métodos oficiais da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Usepa), especialmente nos métodos 6020A e CLP ILM05.3, para a análise de água, efluente e lodo de esgoto nos programas de monitoramento ambiental daquela Agência. Antes da análise propriamente dita, as amostras devem ser adequadamente preparadas, ou seja, filtradas e/ou solubilizadas, de acordo com o estado líquido ou sólido da amostra original. A técnica mede a razão massa/carga ( $m/z$ ) de átomos ionizados, gerados por um plasma, dos elementos químicos de interesse em um espectrômetro de massas, no presente caso, um quadrupolo. As espécies químicas, presentes em um meio líquido, são nebulizadas em uma corrente de gás argônio e o aerossol resultante é transportado pelo próprio argônio para dentro da tocha do plasma. Íons são produzidos pela alta temperatura do plasma, arrastados pelo gás argônio e introduzidos, por meio de uma interface (cones de amostragem e de separação), para o interior do espectrômetro de massas, por um gradiente de vácuo. Os átomos ionizados gerados no plasma são separados de acordo com suas razões massa/carga e detectados por um multiplicador de elétrons. Interferências físicas, isobáricas e químicas devem ser avaliadas e aplicadas correções adequadas ou, então, os dados devem ser destacados para indicação de problemas. A correção de interferências deve incluir compensações para os íons de fundo gerados pelo plasma, pelos reagentes e pelos constituintes da matriz da amostra. A faixa linear dinâmica não deve ser inferior à ordem de grandeza de  $10^6$ .

## 2. Aspectos gerais da espectrometria de massas com plasma

O crescente avanço tecnológico tem permitido e, ao mesmo tempo, exigido a determinação de elementos químicos em teores cada vez

menores. Técnicas como espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) e espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) são utilizadas com frequência na determinação de elementos presentes em baixas concentrações, por causa da alta sensibilidade e adequada exatidão e precisão dos resultados.

Não obstante as vantagens apresentadas, a espectrometria de massas se diferencia das demais por ser uma técnica analítica instrumental que permite separar espécies iônicas pela razão entre a massa e a carga de cada analito de interesse. A capacidade de identificação e quantificação multiisotópica dos elementos químicos, nas mais variadas matrizes, confere peculiar importância à técnica de ICP-MS em estudos ambientais e agrícolas, inclusive com o emprego de isótopos estáveis como traçadores. Além disso, quando associada às técnicas de cromatografia, é excelente técnica de identificação de elementos em moléculas simples ou muito complexas, como os biopolímeros de altos pesos moleculares, às vezes de massas >100.000 amu (unidade de massa atômica), ou, quando associada à ablação por laser, de análise elementar em amostras sólidas.

A técnica de ICP-MS é considerada de grande sensibilidade, podendo detectar elemento químico de interesse no nível de poucos  $\text{ng L}^{-1}$  em amostras líquidas, ou de  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , em amostras sólidas. Considera-se que é uma técnica universal porque além de analisar amostras líquidas serve para analisar amostras sólidas e gasosas, com as devidas hifenações, e consegue detectar e separar espécies químicas na presença de matrizes complexas, como a água do mar. Os espectros gerados durante as análises são obtidos de forma rápida, o que facilita o controle de qualidade da análise em tempo real.

A técnica de ICP-MS pode ser aplicada na determinação de mais de 60 elementos em matrizes diversas. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (Usepa) indica o método 6020A (USEPA, 1998), do manual SW-846 (USEPA, 2006), para análises de elementos potencialmente tóxicos em efluentes e em resíduos sólidos. Esse método é específico para os seguintes elementos: alumínio (Al), antimônio (Sb), arsênio (As), bário (Ba), berílio (Be), cádmio (Cd), cálcio (Ca), chumbo (Pb), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), magnésio (Mg), manganês (Mn), mercúrio (Hg), níquel (Ni), potássio (K), prata (Ag), selênio (Se), sódio (Na), tálio (Tl), vanádio (V) e zinco (Zn) (Tabela 1). Entretanto, antes das medidas instrumentais, as

amostras requerem adequado pré-tratamento para a decomposição de compostos orgânicos e a solubilização dos elementos inorgânicos.

Nos Estados Unidos, também como suporte à Agência de Proteção Ambiental (Usepa), há os seguintes métodos oficiais de análise por ICP-MS: método 200.8 (CREED et al., 1994), revisão 5.4 de 1994, aprovado para o programa de monitoramento de conformidade da “lei água limpa” [Clean Water Act, National Pollutant Discharge Elimination System (NPDES<sup>1</sup>)] e da “lei água potável de qualidade” [Safe Drinking Water Act, SDWA<sup>2</sup>], e o método 1638 (USEPA, 1996), específico para a detecção de elementos potencialmente contaminantes em concentrações muito baixas na água, da ordem de alguns ng L<sup>-1</sup>.

Para os laboratórios que prestam serviço à Usepa, para os programas de monitoramento ambiental, há um programa de contrato laboratorial (Contract Laboratory Program) que normatiza, técnica e contratualmente, os serviços prestados. Esse CLP define os métodos que podem ser usados e especifica as normas técnicas, contratuais e de emissão de relatórios, incluindo controle de garantia, controle de qualidade e procedimento de operação padrão, por meio dos quais a Usepa avalia os dados. Em março de 2004, foi publicada uma Declaração de Trabalho (Statement of Work), específica para laboratórios que prestam serviço para análise inorgânica e multielementar e multiconcentração, (Multi-Media, Multi-Concentration, Inorganic Analytical Service for Superfund – CLP ILM05.3), estabelecendo limites de detecção e de quantificação, objetivando os 23 elementos (os mesmos do método 6020A) em água, por ICP-MS (USEPA, 2007a). Mas a Usepa já publicou uma versão preliminar CLP ILM06.X que valida a técnica de ICP-MS para análise de amostras de água, efluente, sedimento e solo de áreas sob monitoramento ambiental (USEPA, 2007b). Além dos métodos da Usepa, há também o método 3125 – metais por espectrometria de massas com plasma, 20ª edição do Standard Methods (CLESCERI ET AL., 1998).

Para outros países, a Organização Internacional de Padronização, The International Organization for Standardization (ISO) estabeleceu, em 2004, o padrão internacional para análise de qualidade de água por ICP-MS: ISO 17294-1:2004(E). Essa ISO é dividida em duas partes: Parte 1 – Orientações gerais e princípios básicos; Parte 2 – Determinação de 82 elementos. A Parte 2 da ISO 17294 especifica procedimento operacional para análise de água, potável, superficial e subsuperficial,

<sup>1</sup> <http://cfpub.epa.gov/npdes/>

<sup>2</sup> <http://www.epa.gov/safewater/sdwa/index.html>



efluentes e eluídos, por ICP-MS, para determinação dos seguintes elementos: alumínio (Al), antimônio (Sb), arsênio (As), bário (Ba), berílio (Be), bismuto (Bi), boro (B), cádmio (Cd), céσιο (Cs), cálcio (Ca), cério (Ce), chumbo (Pb), cromo (Cr), cobalto (Co), cobre (Cu), disprósio (Dy), érbio (Er), estanho (Sn), európio (Eu), ferro (Fe), fósforo (P), gadolínio (Gd), gálio (Ga), germânio (Ge), háfnio (Hf), hólmio (Ho), índio (In), irídio (Ir), itérbio (Yb), ítrio (Y), lantânio (La), lítio (Li), lutécio (Lu), magnésio (Mg), manganês (Mn), mercúrio (Hg), molibdênio (Mo), neodímio (Nd), níquel (Ni), paládio (Pd), platina (Pt), potássio (K), praseodímio (Pr), ouro (Au), prata (Ag), rubídio (Rb), rênio (Re), ródio (Rh), rutênio (Ru), samário (Sm), escândio (Sc), selênio (Se), sódio (Na), estrôncio (Sr), térbio (Tb), telúrio (Te), tório (Th), tálio (Tl), túlio (Tm), tungstênio (W), urânio (U), vanádio (V), zinco (Zn) e zircônio (Zr). Os elementos acima também podem ser determinados em digeridos diversos (água, lodo, sedimento, solo, planta, etc.).

No Brasil, ainda não há nenhuma definição oficial quanto aos procedimentos analíticos e critérios de controle de qualidade para análise pericial de amostras de água, de alimentos, de fertilizantes e de solo por ICP-MS. Dessa forma, com o objetivo de normatizar procedimento de análise de amostras de fertilizantes, solos e plantas, com critérios de controle de garantia e de qualidade para a determinação multielementar por ICP-MS, apresentamos o presente método, com base nos métodos 6020A (USEPA, 1998) e CLP ILM05.3/ILM06.X (USEPA, 2007a, 2007b), com algumas adequações necessárias para as análises de matrizes agrônômicas. Procedimentos e comentários referentes a outros métodos que não o 6020A são indicados no próprio texto.

### 3. Escopo e aplicação do método

A espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) é aplicada para determinar as concentrações, em sub-microgramas por litro ( $\text{sub-}\mu\text{g L}^{-1}$ ), de um grande número de elementos químicos em amostras de água e em extratos ou digeridos de resíduos (HORLICK et al., 1985; GRAY, 1985, 1986; JARVIS et al., 1992; ABREU et al., 2006). Para a análise de elementos dissolvidos em amostras de água, é necessário que a amostra seja filtrada logo após a coleta e preservada em ácido antes da análise. Nenhuma digestão é requerida para a análise de elementos dissolvidos em amostras de água. Para a análise de teores totais ou lixiviados em ácidos, exige-se a digestão ácida

antes da filtração das amostras de água, de efluentes, de soluções aquosas, de resíduos industriais, urbanos ou agrícolas, sólidos e líquidos, de solos, de lodos, de sedimentos, bem como de amostras de fertilizantes.

Os analitos para os quais a Usepa demonstrou aceitabilidade para determinação por ICP-MS, pelos métodos 6020A e CLP ILM05.3, em estudo multilaboratorial, são listados na Tabela 1. A atual performance do método, em geral, deve superar a performance do estudo multilaboratorial da Usepa. Limites de detecção, de sensibilidade e de faixa linear do instrumento variam de acordo com o tipo de matriz e com as condições de operação do ICP-MS. As definições dos limites de detecção do instrumento (LDI) e do método (LDM) devem ser feitas antes das análises das amostras reais. Para a maioria das matrizes, os limites de detecção são inferiores a  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , exceto para Se e As.

Se o método for usado para determinar qualquer outro analito não listado na Tabela 1, é de responsabilidade do analista demonstrar a exatidão e a precisão do método para determinação do analito na matriz a ser analisada. Durante a análise, é necessário que o analista sempre monitore as potenciais fontes de interferências e conduza ações apropriadas para garantir que os dados obtidos sejam de qualidade conhecida, conforme descrito no item 9 deste capítulo. Outros elementos e matrizes podem ser analisados por esse método se os critérios de controle de qualidade forem demonstrados para os analitos de interesse, nas matrizes de interesse, nas faixas de concentração de interesse.

A aplicação desse método deve ser delegada a espectroscopistas que sejam especialistas no reconhecimento e na correção de interferências físicas, isobáricas e químicas, em ICP-MS.

O método requer o uso de um padrão interno apropriado para monitorar o sinal de cada analito a ser determinado por ICP-MS. Os principais padrões internos geralmente recomendados são:  ${}^6\text{Li}$ ,  ${}^{45}\text{Sc}$ ,  ${}^{89}\text{Y}$ ,  ${}^{103}\text{Rh}$ ,  ${}^{115}\text{In}$ ,  ${}^{159}\text{Tb}$ ,  ${}^{165}\text{Ho}$  e  ${}^{209}\text{Bi}$ . O padrão interno de lítio deve ter a abundância enriquecida de  ${}^6\text{Li}$ , de tal forma que a interferência do lítio natural contido na amostra seja minimizada. Outros elementos podem ser usados como padrões internos quando a amostra contiver quantidades significativas de um dos elementos normalmente recomendado como padrão interno. Isso indica a necessidade prévia de se conhecer a composição relativa de grupos de amostras de diferentes matrizes, o que pode ser obtido por meio de análise semiquantitativa prévia de diferentes lotes de amostras, por ICP-MS.

**Tabela 1.** Elementos contemplados nos métodos analíticos 6020A/CLP ILM05.3 da Usepa para determinação por ICP-MS.

Elemento	Símbolo químico	CASRN <sup>(1)</sup>
Alumínio	Al	7429-90-5
Antimônio	Sb	7440-36-0
Arsênio	As	7440-38-2
Bário	Ba	7440-39-3
Berílio	Be	7440-41-7
Cádmio	Cd	7440-43-9
Cálcio	Ca	7440-70-2
Cromo	Cr	7440-47-3
Cobalto	Co	7440-48-4
Cobre	Cu	7440-50-8
Ferro	Fé	7439-89-6
Chumbo	Pb	7439-92-1
Magnésio	Mg	7439-95-4
Manganês	Mn	7439-96-5
Mercurio	Hg	7439-97-6
Níquel	Ni	7440-02-0
Potássio	K	7440-09-7
Selênio	Se	7782-49-2
Prata	Ag	7440-22-4
Sódio	Na	7440-23-5
Tálio	Tl	7440-28-0
Vanádio	V	7440-62-2
Zinco	Zn	7440-66-6

<sup>(1)</sup> Chemical Abstract Service Registry Number.

## 4. Interferência

### 4.1 Interferência isobárica elementar

São interferências causadas por isótopos de diferentes elementos que formam íons atômicos com a mesma razão  $m/z$  nominal do analito de interesse – por exemplo,  $^{114}\text{Cd}$  e  $^{114}\text{Sn}$ . A maioria dos ICP-MS apresenta um banco de dados para correção desse tipo de interferência. Isso envolve a determinação do sinal de um isótopo do elemento interferente e a subtração do sinal correspondente ao interferente que sobrepõe o sinal do isótopo do analito de interesse. Exemplos de interferências isobáricas elementares que, dependendo do tipo de matriz a ser analisada, podem ser problemáticas e das respectivas equações de correção são apresentados na Tabela 2 (JARVIS et al., 1992).

**Tabela 2.** Exemplos de algumas interferências isobáricas elementares e de equações de correção baseadas na razão de abundância isotópica teórica.

Analista de interesse	m/z	Interferente	Equação de correção
Ni	58	<sup>58</sup> Fe	$^{58}\text{Ni} = (\text{ sinal m/z } 58) - \frac{(\text{ sinal m/z } 56 \times 0,28)}{91,72}$
Zn	64	<sup>64</sup> Ni	$^{64}\text{Zn} = (\text{ sinal m/z } 64) - \frac{(\text{ sinal m/z } 60 \times 0,91)}{26,10}$
Se	82	<sup>82</sup> Kr	$^{82}\text{Se} = (\text{ sinal m/z } 82) - \frac{(\text{ sinal m/z } 83 \times 11,6)}{11,5}$
Cd	114	<sup>114</sup> Sn	$^{114}\text{Cd} = (\text{ sinal m/z } 114) - \frac{(\text{ sinal m/z } 118 \times 0,65)}{24,22}$
In	115	<sup>115</sup> Sn	$^{115}\text{In} = (\text{ sinal m/z } 115) - \frac{(\text{ sinal m/z } 118 \times 0,36)}{24,22}$
Sb	123	<sup>123</sup> Te	$^{123}\text{Sb} = (\text{ sinal m/z } 123) - \frac{(\text{ sinal m/z } 125 \times 0,908)}{7,14}$
Ba	138	<sup>138</sup> Ce	$^{138}\text{Ba} = (\text{ sinal m/z } 138) - \frac{(\text{ sinal m/z } 140 \times 0,25)}{88,48}$

Fonte: adaptado de Jarvis et al. (1992).

## 4.2 Abundância em sensibilidade

Abundância em sensibilidade é a capacidade que o quadrupolo tem de separar um pico de baixa intensidade de um pico adjacente de alta intensidade. Embora equipamentos ICP-MS mais novos tenham muito boa resolução, nominalmente inferior a uma unidade, equipamentos menos sensíveis podem fornecer uma resolução a 10 % da altura do pico nominalmente de uma unidade: assim, sinais iônicos muito altos em massas adjacentes à de um analito de interesse podem também contribuir para sinais na massa de interesse.

Embora esse tipo de interferência não seja comum, sua correção não é fácil, e a análise de amostras que exibam interferência significativa desse tipo pode requerer equipamentos de melhor resolução, a separação de matriz, a detecção com outro isótopo documentado para o elemento ou o uso de outro método de detecção. Um exemplo disso é a detecção de manganês (m/z 55), quando em baixa concentração, na presença de ferro (m/z 56) em alta concentração (JARVIS et al., 1992).

### 4.3 Interferências isobáricas moleculares de íons com carga dupla e de óxidos

São interferências causadas por íons com mais de um átomo (íons poliatômicos), ou mais de uma carga, ou por óxidos, formados na região do plasma ou da interface plasma/vácuo. A maioria das interferências isobáricas que pode afetar as determinações por ICP-MS é bem identificada (Tabela 3), sendo exemplos os íons  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  sobre o sinal do  $^{75}\text{As}^+$ , elemento monoisotópico, e os íons  $\text{MoO}^+$  sobre os isótopos de cádmio. Para cada tipo de matriz, devem-se avaliar, obrigatoriamente, as interferências potenciais e, quando não houver possibilidade de analisar um isótopo alternativo do analito de interesse, devem ser corrigidos os sinais sob interferência (TAN; HORLICK, 1986; VAUGHAN; HORLICK, 1986; JARVIS et al., 1992; CREED et al., 1994).

Equações para correção de interferências isobáricas de íons poliatômicos podem ser obtidas teoricamente com base na abundância isotópica natural, ou experimentalmente.

Todavia, de acordo com o método 6020A/CLP-ILM05.3, coeficientes de correção de maior precisão para um dado ICP-MS podem ser determinados, experimentalmente, com base na razão das contagens líquidas dos isótopos, empregando uma solução padrão contendo os analitos e os interferentes em concentrações ( $< 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) suficientes para fornecer contagens estatisticamente adequadas. As equações de correção devem ser estabelecidas por ocasião de uma determinada seqüência analítica, haja vista que as interferências de íons poliatômicos são altamente dependentes do tipo de matriz e das condições instrumentais escolhidas (CREED et al., 1994).

**Tabela 3.** Interferências comuns de íon molecular no ICP-MS.

Íon molecular	Massa/carga	Analito afetado pelo íon interferente
Sinal de fundo		
$\text{NH}^+$	15	-
$\text{OH}^+$	17	-
$\text{OH}_2^+$	18	-
$\text{C}_2$	24	Mg
$\text{CN}^+$	26	Mg
$\text{CO}^+, \text{Na}_2^+$	28	Si

Continua...

**Tabela 3.** Continuação.

Íon molecular	Massa/carga	Analito afetado pelo íon interferente
$N_2H^+$	29	Si
$NO^+$	30	-
$NOH^+$	31	P
$O_2^+$	32	S
$O_2H^+$	33	-
$^{36}ArH^+$	37	Cl
$^{38}ArH^+$	39	K
$^{40}ArH^+$	41	-
$CO_2^+$	44	Ca
$CO_2^+H$	45	Sc
$ArC^+, ArO^+$	52	Cr
$ArN^+$	54	Cr
$ArNH^+$	55	Mn
$ArO^+$	56	Fe
$ArH^+$	57	Fe
$^{40}Ar^{36}Ar^+$	76	Se
$^{40}Ar^{38}Ar$	78	Se
$^{40}Ar_2^+$	80	Se
Matriz de íon molecular		
Brometo		
$^{81}BrH^+$	82	Se
$^{79}BrO^+$	95	Mo
$^{81}BrO^+$	97	Mo
$^{81}BrOH^+$	09	Mo
$Ar^{81}Br^+$	121	Sb
Cloreto		
$^{35}ClO^+$	51	V
$^{35}ClOH^+$	52	Cr
$^{37}ClO^+$	53	Cr
$^{37}ClOH^+$	54	Cr
$Ar^{35}Cl^+$	75	As
$Ar^{37}Cl^+$	77	Se
Sulfato		
$^{32}SO^+$	48	Ti
$^{32}SOH^+$	49	-
$^{34}SO^+$	50	V, Cr
$^{34}SOH^+$	51	V
$SO_2^+, S_2^+$	64	Zn

Continua...

**Tabela 3.** Continuação.

Íon molecular	Massa/carga	Analito afetado pelo íon interferente
Ar <sup>32</sup> S <sup>+</sup>	72	Ge
Ar <sup>34</sup> S <sup>+</sup>	74	Ge
Fosfato		
PO <sup>+</sup>	47	Ti
POH <sup>+</sup>	48	Ti
PO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	63	Cu
ArP <sup>+</sup>	71	Ga
Grupo metais I e II		
ArNa <sup>+</sup>	63	Cu
ArK <sup>+</sup>	79	Br
ArCa <sup>+</sup>	80	Se
Matrizes óxidas		
TiO <sup>+</sup>	62–66	Ni, Cu, Zn
ZrO <sup>+</sup>	106–112	Ag, Cd
MoO <sup>+</sup>	108–116	Cd
NbO <sup>+</sup>	109	Ag

As interferências oxídicas normalmente são pouco significativas e somente afetarão os analitos do método quando elementos geradores de óxidos estiverem presentes em concentrações altas, ou quando a calibração de “tuning” e/ou a manutenção do ICP-MS forem feitas de forma incorreta. Em amostras de solo, de sedimento e de resíduos sólidos, cujos digeridos podem potencialmente conter altas concentrações de Ti e Zr, sugere-se que sejam monitorados os isótopos desses interferentes<sup>3</sup>.

Fonte: adaptado de Creed et al. (1994) e Clesceri et al. (1998).

Assim, no caso da interferência do íon  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$  sobre o arsênio (100 %  $^{75}\text{As}^+$ ), como a abundância natural do  $^{35}\text{Cl}$  (75,77 %) é 3,13 vezes maior do que a abundância natural do  $^{37}\text{Cl}$  (24,23 %), a correção pode ser calculada (aproximadamente) conforme segue (considerando a contribuição do  $^{38}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$  para a m/z de 75 ser um insignificante 0,06 % do sinal do  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ):

- sinal  $^{75}\text{As}$  = sinal m/z 75 - (75,77/24,23) x sinal  $^{77}\text{ArCl}$
- sinal  $^{75}\text{As}$  = sinal m/z 75 - 3,13 x sinal  $^{77}\text{ArCl}$  (1)

Mas o sinal m/z 77 é constituído pela contagem de  $^{77}\text{Se}$  e de  $^{75}\text{ArCl}$ , assim:

- sinal  $\text{ArCl}^+$  = sinal m/z 77 - (7,6/8,7) x sinal  $^{82}\text{Se}$

<sup>3</sup>No caso de amostras de planta, sugere-se que o Mo também seja monitorado.

- sinal  $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$  = sinal m/z 77 - 0,874 x sinal  $^{82}\text{Se}$  (2)

Substituindo a Eq. 2 em Eq. 1, tem-se:

- sinal  $^{75}\text{As}$  = sinal m/z 75 - 3,13 x [sinal m/z 77 - (0,874 x sinal  $^{82}\text{Se}$ )]  
ou
- sinal  $^{75}\text{As}$  = sinal m/z 75 - 3,13 x sinal m/z 77 + 2,73 x sinal m/z 82 (3)

Na Eq. 3, o termo final ajusta-se para qualquer contribuição de selênio na m/z 77. Todavia, o sinal do  $^{75}\text{As}$  pode ser superestimado por essa equação quando o sinal m/z 82 for causado por íons diferentes do  $^{82}\text{Se}^+$ , como o  $^{81}\text{Br}^1\text{H}^+$  proveniente de resíduo de brometos ou por  $^{82}\text{Kr}$ , de contaminação do argônio por criptônio (CREED et al., 1994).

Então, caso houver contaminação por Kr, a Eq. 3 pode ser melhorada:

- sinal  $^{75}\text{As}$  = sinal m/z 75 - 3,13 x sinal m/z 77 + 2,73 x sinal m/z 82  
- 2,76 x sinal  $^{83}\text{Kr}$  (4)

Analogamente, a equação de correção para o sinal de  $^{114}\text{Cd}$ , considerando as abundâncias naturais do estanho e do  $^{96}\text{Mo}^{18}\text{O}^+$ :

- sinal  $^{114}\text{Cd}$  = sinal m/z 114 - 0,027 x sinal m/z 118 - 1,63 x sinal de m/z 108 (5)

Na Eq. 5, os últimos dois termos corrigem o sinal do  $^{114}\text{Cd}$  para qualquer contribuição de  $^{96}\text{Mo}^{18}\text{O}^+$  e de  $^{114}\text{Sn}^+$ , respectivamente, sobre o sinal m/z 114. Todavia, no sinal m/z 108 há também uma pequena contribuição do próprio Cd ( $^{108}\text{Cd}$ ).

Assim, a Eq. 5 torna-se

- sinal  $^{114}\text{Cd}$  = sinal m/z 114 - 0,027 x sinal m/z 118 + 1,115 x sinal  $^{106}\text{Cd}$  - 1,63 x sinal de m/z 108 (6)

O sinal m/z 106, dependendo da matriz, pode ter contribuição do  $^{106}\text{Pd}$ , que também deve ter seu sinal descontado do sinal m/z 106.

O sinal do  $^{114}\text{Cd}$ , na Eq. 5 ou 6, pode ser subestimado se a matriz contiver zircônio, por causa da contribuição do óxido  $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$  no sinal m/z 108. Nesse caso, mesmo a determinação do  $^{111}\text{Cd}$ , conforme



recomendado pelo método 200.8 (CREED et al., 1994), também está sujeito aos efeitos direto do íon  $^{92}\text{Zr}^{18}\text{O}^1\text{H}^+$  e indireto do óxido  $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$ .

Conforme explicitado, os coeficientes obtidos nas equações acima são teóricos, ilustrativos e devem ser evitados. Os coeficientes de correção mais apropriados são aqueles obtidos experimentalmente, para uma dada matriz, de acordo com a configuração do ICP-MS, determinando-se as razões das contagens líquidas dos isótopos com base na solução padrão contendo os analitos e os interferentes em concentrações ( $< 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) suficientes para fornecer contagens estatisticamente adequadas.

A precisão das equações de correção é baseada na constância das razões isotópicas determinadas para as espécies interferentes. Correções que presumem uma razão constante entre um íon molecular relativo ao íon de "origem" não são confiáveis (LICHTER et al., 1997), pois a formação de óxidos (ex.,  $\text{CeO}^+$ ) varia conforme as condições de operação do equipamento. Se a correção para um óxido basear-se na relação da intensidade do íon de origem/íon do óxido (ex.,  $\text{CeO}^+/\text{Ce}^+$ ), a correção precisa ser ajustada para a intensidade da formação do óxido pelo uso apropriado de um padrão interno do óxido, e que previamente tenha demonstrado formar um nível de óxido similar ao do interferente. Por exemplo, esse tipo de correção foi observado em correções de íons óxidos utilizando a razão  $\text{ThO}^+/\text{Th}^+$  para a determinação de elementos terras raras (LICHTER et al., 1997). O uso da dessolvatação do aerossol e/ou de misturas de gases para geração do plasma mostrou grande redução de interferências moleculares (EVANS; EBOON, 1989; JARVIS et al., 1992). O emprego dessas técnicas demonstrou que os limites de detecção do método, de exatidão e precisão, requeridas pelo método 6020, podem ser obtidas na análise de rotina por ICP-MS.

A quelação em fase sólida, como procedimento de separação, pode ser utilizada para eliminar interferências isobáricas causadas por íons, seja de elementos ou de moléculas. A Usepa (1998), em seu método 6020, apresenta um método de quelação em fluxo contínuo ("on-line") para amostras ambientais, como água do mar, água potável e digeridos ácidos, cuja patente é de propriedade do Governo Americano (KINGSTON et al., 1992, 1993). Digeridos ácidos são amostras decompostas, solubilizadas, ou lixiviadas, por métodos similares aos métodos 3052, 3051, 3050 e 3015, do manual SW-846 (USEPA, 2006). Amostras contendo ferro e alumínio na faixa de porcentagem devem ser evitadas. Simultaneamente à eliminação de interferências isobáricas, o método também propicia condições de pré-concentração para melhoria dos limites de detecção. O método baseia-se no uso de resinas quelantes, como "iminodiacetato" ou outras resinas apropriadas, que seletivamente

concentram os elementos de interesse enquanto eliminam elementos interferentes da matriz aquosa da amostra. O método foi validado com o uso de matérias de referência padrão e mostrou-se efetivo para a certificação de outros materiais de referência padrão. O método tem potencial para ser utilizado, em linha ou não, como um método efetivo para preparo de amostras especificamente elaboradas para eliminar problemas de interferências.

Mais recentemente, a incorporação de cela de colisão e reação entre a interface e o quadrupolo do ICP-MS permite a diminuição de várias interferências (MCCURDY; WOODS, 2004; DARROUZES et al., 2005). A cela de reação consiste em um quadrupolo, hexapolo ou octopolo, o qual funciona imerso em um gás inerte pressurizado ( $H_2$ , He,  $NH_3$ ). Entre as reações que ocorrem na fase gasosa, as mais importantes são as que provocam a perda de carga do íon  $Ar^+$ , evitando assim a formação de íons moleculares, como  $ArCl^+$ ,  $ArC^+$ ,  $ArN^+$ ,  $ArO^+$ , os quais interferem na determinação de As, Cr, Mn e Fe, respectivamente.

#### 4.4 Interferências da matriz

São interferências associadas à nebulização e ao processo de transporte da amostra, à deposição de sais e à ionização dos analitos que ocorrem no sistema de introdução de amostra, no plasma e na interface, alterando a eficiência da transmissão dos íons, o que resulta na supressão ou no incremento dos sinais dos elementos de interesse. Os processos de nebulização e de transporte podem ser afetados se o componente da matriz causar mudança na tensão superficial ou na viscosidade. Mudanças na composição da matriz, durante uma rodada analítica, podem levar a resultados finais sub e superestimados (BEAUCHEMIN et al., 1987). Sólidos dissolvidos podem se depositar na ponta do nebulizador e no cone de separação, reduzindo o tamanho do orifício e o desempenho do instrumento. Para minimizar a deposição sólida, recomenda-se o uso de soluções com teores de sólidos totais abaixo de 0,2 % ( $2.000 \text{ mg L}^{-1}$ ) (HOUK, 1986; JARVIS et al., 1992).

Na condução dos íons através da ótica iônica (“lentes eletrostáticas”), o efeito de matriz, sobre elementos leves, ocorre quando a amostra contém concentração alta de elementos  $m/z > 100$ . Nessa situação, há perda de íons leves por repulsão coulombiana. Para a correção das interferências físicas, dentro de um certo limite, torna-se imprescindível o uso de um padrão interno, escolhido cuidadosamente conforme o analito, de tal forma que o sinal de ambos os elementos seja afetado de modo semelhante pela mudança

da matriz (THOMPSON; HOUK, 1987; JARVIS et al., 1992). Quando uma interferência física intolerável estiver presente em uma amostra, observa-se uma supressão ou incremento do sinal do padrão interno na amostra, ou seja, o sinal do padrão interno será 30 % menor ou 120 % maior que o sinal do padrão interno contido no primeiro padrão usado na curva de calibração.

Geralmente, a diluição da amostra em cinco vezes (1 + 4) elimina o problema. O elemento escolhido como padrão interno não deve estar contido na amostra.

## 4.5 Efeito de memória

Interferências de memória ou persistência de sinais podem ocorrer quando existirem grandes diferenças de concentração do analito entre amostras ou padrões analisados seqüencialmente, situação em que o sinal do analito de uma amostra contribui para o sinal do analito na amostra subsequente. A deposição de sais nos cones de amostragem e de separação, o formato da câmara de nebulização e o tipo do nebulizador alteram a extensão em que as interferências de memória são observadas. Esse efeito pode ser mais severo para certos elementos, como o mercúrio, por causa de suas propriedades físico-químicas, e o B, por ser a rocha de quartzo. Esse efeito pode ser minimizado pela aspiração de uma solução de limpeza entre uma amostra e outra, ou aumentando o tempo de aspiração da amostra até a aquisição do sinal do analito. Uma limpeza monitorada também pode ser empregada para garantir que o sinal do analito esteja em um nível compatível com o sinal do branco analítico. O período de limpeza entre uma amostra e outra deve ser longo o suficiente para eliminar significativamente as interferências de memória. No caso da determinação de Hg, que apresenta severo efeito de memória, a curva de calibração deve ser limitada à concentração de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$  e há a necessidade de se adicionar uma solução de ouro (III), em todas as amostras, padrões e brancos.

## 5. Segurança

No laboratório, o uso de equipamentos e reagentes químicos expõe o analista a muitos riscos de contaminação e de saúde. Boas técnicas de laboratório e práticas de segurança devem ser obrigatoriamente seguidas.

Esse método não aborda todos os procedimentos de controle de segurança, de contaminação e de saúde, sendo de responsabilidade do responsável pelo laboratório a aplicação do controle de segurança e de qualidade.

Óculos de segurança e luvas resistentes a ácidos devem ser usados sempre que se manipule reagentes e amostras, ou que se esteja próximo de outro analista manipulando esses materiais. Ácidos concentrados devem ser manipulados em capelas com exaustão de gases ácidos.

O argônio para o plasma pode ser líquido, com perigo potencial criogênico e de sufocação, ou gasoso, com perigo de sufocação, devendo ser seguidos os procedimentos de segurança sempre que se manipulem o tanque e as conexões. Alguns equipamentos com cela de colisão e reação fazem uso de gás hidrogênio, com alto potencial de explosão, exigindo rígido controle de segurança.

A maioria dos ICP-MS, quando do plasma ligado, apresenta travas de segurança para prevenir a exposição do analista às descargas elétricas, às emissões de rádio frequência, às radiações ultravioletas, à alta temperatura e a outros perigos. O analista deve estar sempre atento para não desabilitar as travas de segurança ou não operar o instrumento se houver suspeita de que as travas estejam desabilitadas.

Respingos de amostras e de reagentes, no ICP-MS ou em qualquer superfície do laboratório, devem ser limpos imediatamente. Respingos ou derrames ácidos devem ser rapidamente neutralizados com uma solução de bicarbonato de sódio e os equipamentos ou móveis, limpos em seguida.

Padrões primários contendo elementos inorgânicos tóxicos, como As, Cd, Hg e Pb, são altamente perigosos e devem ser manipulados com muita atenção, exigindo, além do uso de luvas e óculos, a prevenção da inalação de vapores tóxicos.

Os resíduos de amostras drenados da câmara de nebulização são, geralmente, ácidos e devem ser manipulados com atenção. O vaso de dreno deve ser esvaziado diariamente e sempre verificado antes de ligar o instrumento e durante a rotina analítica. O efluente ácido deve ser neutralizado e, por poder conter elementos tóxicos, deve ser devidamente acondicionado e tratado conforme normas de gerenciamento de resíduos tóxicos.

Os vapores gerados pelo plasma são tóxicos e são removidos do ICP-MS por adequado sistema de exaustão, que também elimina calor. O instrumento não deve ser ligado no caso de pane ou mau funcionamento do exaustor, caso em que, em ICP-MS com uso de gás  $H_2$ , para cela de colisão e reação, além de intoxicação, há grande risco de explosão. O sistema de exaustão deve ser inspecionado regularmente.

O ICP-MS deve ser mantido de forma regular, conforme especificação do manual do fabricante, por técnico devidamente qualificado. Não intervir em componentes eletrônicos sem a devida competência ou sem estar acompanhado de pessoal competente.

## **6. Equipamentos e suprimentos**

### **6.1 Espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente**

O método requer um ICP-MS capaz de ter:

- Resolução melhor ou igual a 1,0 unidade de massa atômica (amu) a 10 % da altura do pico.
- Faixa de massa ( $m/z$ ) com variação de pelo menos de 6 amu a 240 amu.
- Sistema de processamento de dados que admita correções de interferências isobáricas.
- Aplicação de técnicas com padrões internos, além de recomendar que ele tenha controlador do fluxo de massa para o argônio do nebulizador (bem como do Ar para o plasma e gás auxiliar) e uma bomba peristáltica para bombeamento da amostra, do padrão interno e do dreno da câmara de nebulização. Os instrumentos mais modernos superam significativamente essas exigências.

### **6.2 Gás argônio para o plasma**

O gás Ar deve ter uma pureza mínima de 99,99 %.

### **6.3 Tubos de polipropileno**

Tubos de polipropileno graduados de 15 mL e 50 mL, para amostras e padrões.

### **6.4 Pipetas de alta precisão**

Micropipetas devidamente calibradas para as faixas de 10  $\mu$ L a 100  $\mu$ L, 100  $\mu$ L a 1.000  $\mu$ L, de 1 mL a 5 mL e de 5 mL a 10 mL.

## 6.5 Ponteiras

Ponteiras com grau traço de metais (trace metal grade), para as várias faixas de micropipetas.

## 6.6 Luvas

Luvas isentas de talco.

## 6.7 Outros materiais

Os equipamentos e acessórios para o preparo de amostras são detalhados nos respectivos métodos de preparo.

## 6.8 Considerações

Para a determinação de elementos em baixas concentrações, os principais problemas a serem evitados são a contaminação, seja qual for a etapa, e a perda e a estabilidade dos analitos na amostra e/ou digerido. Fontes potenciais de contaminação são a limpeza inadequada de equipamentos e acessórios e a contaminação geral por poeira dentro do laboratório. É imprescindível que haja uma área de trabalho limpa para a manipulação de amostras a serem analisadas no traço.

Padrões, amostras e brancos devem ser expostos o mínimo possível ao ambiente do laboratório “aberto”. A condução de branco de “preparo” e de amostras com “spikes” deve ser feita para constatar a ausência de contaminação e/ou perdas de analitos durante o preparo e manipulação de amostras. Ácido crômico não pode ser empregado na limpeza de material a ser usado na determinação de traços de metais.

# 7. Reagentes, padrões e brancos

## 7.1 Água reagente

Todas as referências à água, no método, equivalem à água ultrapura, com resistividade  $> 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  (condutividade elétrica  $\leq 0,054 \text{ mS cm}^{-1}$  e carbono orgânico total  $< 5 \mu\text{g L}^{-1}$ ), geralmente obtida por processo de purificação, seguido de polimento (ultrapurificador).

## 7.2 Ácidos

Os ácidos utilizados no preparo dos padrões e no processamento das amostras para análise por ICP-MS devem ser obrigatoriamente de alta pureza por causa de sua grande sensibilidade. Recomenda-se o uso de ácido bidestilado. Sempre que possível, deve-se fazer uso exclusivo de ácido nítrico para minimizar interferências isobáricas causadas por íons poliatômicos gerados por outros ácidos. Um número muito maior de interferências de íons moleculares é observado, no espectro de massas, quando se usa ácido clorídrico e/ou sulfúrico, em vez do ácido nítrico (TAN; HORLICK, 1986; VAUGHAN; HORLICK, 1986; JARVIS et al., 1992) (Tabela 3).

A concentração ideal de ácido nítrico nos padrões, nos brancos e nas amostras é de 1 % a 2 % (v/v). Concentrações maiores que 2 % (v/v) devem ser evitadas, para prevenir danos aos cones da interface. É muito importante que as concentrações de ácidos nas amostras e nos padrões sejam as mesmas. Soluções contendo de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  de antimônio e/ou prata requerem a adição de 1 % (v/v) de HCl para estabilidade. Para concentrações acima de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ , é preciso HCl adicional. Por essa razão, sempre que possível, recomenda-se que as concentrações de Ag e Sb nas amostras e padrões sejam mantidas abaixo de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ .

### 7.2.1 Ácido nítrico concentrado

Ácido nítrico concentrado ( $16 \text{ mol L}^{-1}$ ), ultrapuro (grau metal traço).

### 7.2.2 Ácido clorídrico concentrado

Ácido nítrico concentrado ( $12 \text{ mol L}^{-1}$ ), ultrapuro (grau metal traço).

### 7.2.3 Ácido nítrico 1:10 ou 10 % (v/v)

Solução ácida para limpeza (remoção de contaminantes) da superfície de frascos e outros materiais de plástico ou vidro, não havendo necessidade de prepará-la com  $\text{HNO}_3$  concentrado ultrapuro. Diluir 100 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado em 900 mL de água, em frasco de HPDE para 1.000 mL.

### 7.2.4 Ácido nítrico 1:20 ou 5 % (v/v)

Solução para limpeza de nebulizador, câmara de nebulização, tocha e cones do ICP-MS, não havendo necessidade de prepará-la com  $\text{HNO}_3$  concentrado ultrapuro. Diluir 25 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado em 475 mL de água, em frasco de HPDE para 500 mL.

### 7.2.5 Ácido nítrico 1:50 ou 2 % (v/v)

Diluir 2 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado em 98 mL de água, em frasco de HPDE de 125 mL.

## 7.3 Brancos

De acordo com o método 6020A, são requeridos três tipos de branco: o branco de calibração, utilizado para estabelecer o nível “zero” da curva de calibração; o branco de preparo, usado para monitorar uma possível contaminação resultante do procedimento de preparo das amostras; e o branco de limpeza, utilizado para enxaguar o sistema (capilares, nebulização, tocha e cones) entre uma e outra solução de trabalho, seja amostra ou padrão. No caso de análise de água ou efluente, em que há coleta de amostras no campo, o método 200.8 (CREED et al., 1994) recomenda o uso de um quarto branco, o branco reagente de campo.

### 7.3.1 Branco de calibração

Consiste em uma solução contendo as mesmas concentrações do mesmo ácido utilizado para o preparo (da diluição final) das soluções de calibração dos analitos (frequentemente em  $\text{HNO}_3$  1 % ou  $\text{HNO}_3$  2 %). Todos os pontos da curva padrão e as amostras devem estar contidos na mesma matriz. Deve conter também os elementos padrão interno, exceto se a adição dos padrões for em linha. Para a análise de Ag e Sn, na faixa de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  a  $500 \mu\text{g L}^{-1}$ , há necessidade da adição de HCl 1 % (v/v), de Hg e de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de Au.

### 7.3.2 Branco de preparo

O branco de preparo (ou de reagentes) deve ser conduzido ao longo de todos os procedimentos de preparo das amostras, inclusive



digestão ácida, contendo os mesmos volumes de todos os reagentes que as soluções das amostras.

### 7.3.3 Branco de limpeza

Consiste em uma solução de  $\text{HNO}_3$  1 % a 2 % (v/v), ou de 2 % a 4 %. Deve ser preparada uma quantidade suficiente para a limpeza do sistema de introdução de amostra, do ICP-MS, entre uma e outra amostra ou padrão, minimizando o efeito de memória. Se houver determinação de Hg, esse branco deve conter  $2 \text{ mg L}^{-1}$  da solução de Au.

### 7.3.4 Branco de campo

O branco de campo consiste em uma alíquota de água ou da matriz do branco de preparo que é colocada no frasco de amostra no laboratório e tratada como amostra, em todos os sentidos. Deve ser enviado ao campo de amostragem e exposto a todas as condições e operações de amostragem, de armazenamento, de preservação e a todos os procedimentos analíticos.

## 7.4 Soluções padrão estoques

As soluções padrão estoques para cada analito podem ser adquiridas prontas ou preparadas a partir de reagentes químicos ultrapuros ( $\geq 99,99 \%$ ). Soluções de calibração multielementar são preparadas a partir das soluções estoques, sendo as diluições dos padrões (para níveis dentro da faixa linear do instrumento) feitas com solução  $\text{HNO}_3$  1 % ou 2 % (v/v). Previamente ao preparo dos padrões multielementares, cada solução estoque deve ser analisada separadamente para se determinar possíveis interferências espectrais e/ou a presença de impurezas. Por causa da estabilidade e da compatibilidade de elementos, deve-se ter muito cuidado ao preparar soluções multielementares. As soluções multielementares devem ser transferidas e armazenadas em frascos de polietileno ou de Teflon, recentemente limpos. Soluções multielementares novas devem ser preparadas sempre que necessário, considerando que as concentrações dos elementos podem variar com o tempo.

Os padrões de calibração multielementar devem ter a estabilidade monitorada semanalmente e, durante a seqüência analítica, devem ser checados quanto à eficácia da calibração inicial e à necessidade de

recalibração, usando os padrões de controle de qualidade inicial – verificação da calibração inicial (VCI) – e contínuos – verificação da calibração contínua (VCC), respectivamente.

Uma mistura de padrões internos, adequados para os analitos de interesse, é adicionada a todos os padrões, amostras e brancos. Recomenda-se o uso de um segundo canal da bomba peristáltica do ICP-MS para a adição em linha dos padrões internos, de modo uniforme, em todas as soluções. Geralmente um padrão interno não deve ser menor ou maior que 50 amu da massa do analito. Os elementos usados como padrão interno devem ter potencial de ionização e propriedades físicas e químicas o mais semelhantes possível daquelas dos elementos analitos. Além disso, os elementos padrão internos devem estar, antes de sua adição à solução inicial, em concentrações muito baixas em relação à dos elementos analitos. Geralmente, os elementos e isótopos monitorados recomendados como padrões internos são:  $^6\text{Li}$ ,  $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{169}\text{Ho}$  e  $^{209}\text{Bi}$  (CREED et al., 1994).

#### 7.4.1 Solução estoque de calibração multielementar

Os padrões multielementares podem ser preparados a partir de soluções estoques monoelementares, preparadas com reagentes ultrapuros ou com soluções certificadas compradas, ou obtidos como solução padrão multielementar certificada comprada. A matriz ideal para as soluções de estoque é  $\text{HNO}_3$  1 % (v/v). Ao se comprar soluções certificadas, deve-se ter certeza de que ela não contenha nenhum elemento interferente sobre os elementos de interesse. Deve-se ter certeza de que as soluções empregadas não contenham nenhum dos elementos padrão internos. As soluções preparadas devem ser armazenadas em frascos de Teflon ou HPDE, novos e previamente limpos com  $\text{HNO}_3$  10 % (v/v). Evitar, sempre que possível, o uso de vidrarias para o preparo de padrões.

**Solução estoque de padrões de calibração I – elementos em baixa concentração:** 10 mg L<sup>-1</sup> de Al, As, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl e Zn em  $\text{HNO}_3$  1 % (v/v).

**Solução estoque de padrões de calibração II – elementos em baixa concentração:** 10 mg L<sup>-1</sup> de Ag em  $\text{HNO}_3$  1 % (v/v).

**Solução estoque de padrões de calibração III – elementos em alta concentração:** 10 mg L<sup>-1</sup> de Ca, Mg, K e Fe em  $\text{HNO}_3$  1 % (v/v).

**Solução estoque de padrão IV:** 10 mg L<sup>-1</sup> de Hg em HNO<sub>3</sub> 1 % (v/v).

### 7.4.2 Solução estoque de padrões internos

Solução estoque multielementar de padrões internos, contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de <sup>6</sup>Li, <sup>45</sup>Sc, <sup>89</sup>Y, <sup>103</sup>Rh, <sup>115</sup>In, <sup>159</sup>Tb, <sup>169</sup>Ho e <sup>209</sup>Bi. Preparar a partir dos reagentes (ultrapuros) listados abaixo ou obter uma solução pronta.

**Solução estoque do padrão interno de bismuto** (1.000 mg L<sup>-1</sup> de Bi): dissolver 0,1115 g de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e aquecer. Resfriar e completar volume com água para 100 mL.

**Solução estoque do padrão interno do escândio** (1.000 mg L<sup>-1</sup> de Sc): dissolver 0,15343 g de Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 5 mL de HNO<sub>3</sub> (1:1) e aquecer. Resfriar e completar volume com água para 100 mL.

**Solução estoque do padrão interno de hólmio** (1.000 mg L<sup>-1</sup> de Ho): dissolver 0,1757 g de Ho<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O em 10 mL de HNO<sub>3</sub> (1:1). Aquecer e agitar a solução para remoção de CO<sub>2</sub>. Resfriar e completar volume com água para 100 mL.

**Solução estoque do padrão interno de índio** (1.000 mg L<sup>-1</sup> de In): dissolver 0,1000 g de In metálico em 10 mL HNO<sub>3</sub> (1:1) e aquecer. Resfriar e completar volume com água para 100 mL.

**Solução estoque do padrão interno de ítrio** (1.000 mg L<sup>-1</sup> de Y): dissolver 0,2316 g de Y<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O em 5 mL de HNO<sub>3</sub> (1:1) e aquecer. Resfriar e completar volume com água para 100 mL.

**Solução estoque do padrão interno de lítio** (1.000 mg L<sup>-1</sup> de <sup>6</sup>Li): dissolver 0,6312 g Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, enriquecido com 95 % de átomos de <sup>6</sup>Li, em 10 mL de HNO<sub>3</sub> (1:1). Aquecer e agitar a solução para remoção de CO<sub>2</sub>. Resfriar e completar volume com água para 100 mL.

**Solução estoque do padrão interno de ródio** (1.000 mg L<sup>-1</sup> de Rh): dissolver 0,3593 g de hexacloro-rodato (III) de amônio [(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub>] em 10 mL de HCl concentrado. Completar volume com água para 100 mL.

**Solução estoque do padrão interno de térbio** (1.000 mg L<sup>-1</sup> de Tb): dissolver 0,1828 g de Tb<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O em 10 mL de HNO<sub>3</sub> (1:1). Após a dissolução, aquecer para remoção de CO<sub>2</sub>. Completar volume com água para 100 mL.

### 7.4.3 Solução estoque de mercúrio

Dissolver 0,1354 g de  $\text{HgCl}_2$  em água destilada e adicionar 5 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado. Completar volume com água para 100 mL.

### 7.4.4 Solução estoque de ouro para análise de mercúrio

Solução obrigatória para a determinação de Hg. Deve ser adicionada a todas as amostras, padrões e brancos, pois o objetivo tanto é conservar o Hg nas amostras e padrões quanto eliminar o efeito de memória do Hg no sistema de introdução de amostra do ICP-MS. Recomenda-se a aquisição de solução de  $\text{Au(III)Cl}_3$ , de pureza alta, preparada em matriz diluída em ácido clorídrico.

### 7.4.5 Solução estoque para interferência de titânio (100 mg L<sup>-1</sup> de Ti)

Dissolver 0,4133g de  $(\text{NH}_4)_2 \text{TiF}_6$  em água desionizada. Adicionar 2 pastilhas de HF concentrado e diluir para 1.000 mL com água desionizada.

### 7.4.6 Solução estoque para interferência de molibdênio (100 mg L<sup>-1</sup> de Mo)

Dissolver 0,2043 g  $(\text{NH}_4)_2 \text{MoO}_4$  em água desionizada e diluir para 1.000 mL.

### 7.4.7 Solução estoque de tuning

Solução estoque multielementar de tuning, contendo 10 mg L<sup>-1</sup> de Li, Co, Ce, Y e Tl em  $\text{HNO}_3$  1 % (v/v). Preparar a partir dos reagentes (ultrapuros) ou obter uma solução pronta. A solução diluída para 20  $\mu\text{g L}^{-1}$  é usada para o ajuste de sensibilidade e calibração de massas antes da análise. Quando da determinação de Hg, diferentemente das demais soluções de trabalho (padrões, amostras e brancos), a solução de tuning não precisa ter 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Au.

### 7.4.8 Solução estoque de verificação de calibração (Tune do ICP-MS)

Solução estoque multielementar, contendo 100 mg L<sup>-1</sup> de Li, Co, In e Tl em  $\text{HNO}_3$  1 % (v/v). Preparar a partir dos reagentes (ultrapuros)

ou obter uma solução pronta. A solução estoque é usada para verificar as condições de sensibilidade e calibração de massas no início da análise. Quando da determinação de Hg, diferentemente da solução de calibração, essa solução, assim como todas as outras soluções de trabalho (padrões, amostras e brancos), precisa obrigatoriamente ter  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de Au.

### 7.4.9 Estoque de solução de verificação de interferência

Soluções estoques que servem para verificação de interferência (SVI) (interference check solution – ICS) e são preparadas com concentrações conhecidas de elementos interferentes e elementos analitos, com o objetivo de demonstrar a magnitude das interferências e as correções que se fizerem necessárias. O Cl, na SVI, promove um meio de avaliar os programas de correções das interferências poliatômicas a ele relacionadas, como  $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$  sobre  $^{51}\text{V}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$  sobre  $^{75}\text{As}^+$ . O Fe é utilizado para demonstrar se a resolução do espectrômetro é adequada para a determinação de Mn. O Mo serve para verificar os efeitos óxidos de Mo sobre isótopos de Cd. Os outros componentes estão presentes para avaliar a habilidade de medição do ICP-MS para correção das várias interferências isobáricas causadas por íons moleculares. A SVI é empregada para verificar se as interferências poliatômicas, propositalmente provocadas, são corrigidas pelo ICP-MS dentro de limites de controle de qualidade, auxiliando na validação dos resultados obtidos.

As soluções estoques SVI precisam ser preparadas com reagentes ultrapuros. Elas podem ser obtidas comercialmente ou preparadas conforme os procedimentos seguintes.

**A. Solução estoque SVI-1** ( $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  de Al, Ca, Fe, Mg, Na e K): em béquer de 1.250 mL (de Teflon ou HPDE), pesar 13,903 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ; 2,498 g de  $\text{CaCO}_3$  (previamente seco a  $180 \text{ }^\circ\text{C}$ , durante uma hora); 1,000 g de Fe; 1,658 g de MgO; 2,305 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e 1,767 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , adicionando-se 25 mL de água. Adicionar lentamente 40 mL de  $\text{HNO}_3$  (1:1). Após a dissolução, aquecer e agitar a solução para liberação de  $\text{CO}_2$ . Resfriar e diluir para 1.000 mL, com água.

**B. Solução estoque SVI-2** ( $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  de P, S, Cl e C): em béquer de 1.250 mL (de Teflon ou HPDE) contendo cerca de 100 mL de água, adicionar lenta e cuidadosamente 7,444 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  85 %; 6,73 g de

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 96 %; 40,024 g de HCl 37 % e 10,664 g de ácido cítrico (C<sub>6</sub>O<sub>7</sub>H<sub>8</sub>). Diluir para 1.000 mL com água desionizada.

**C. Solução estoque SVI-3** (1.000 mg L<sup>-1</sup> de Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V e Zn): em béquer de 125 mL (de Teflon ou HPDE) contendo cerca de 50 mL de água, adicionar 1.000 µL das soluções estoques (100 mg L<sup>-1</sup>) de Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Se, V e Zn. Adicionar 2 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e diluir para 100 mL, com água.

### 7.4.10 Soluções SVI de trabalho

As concentrações dos elementos contidos nas soluções SVI-A e SVI-AB (Tabela 4) estão diretamente relacionadas com a avaliação da correção de interferências conhecidas e que ocorrem apenas com os analitos definidos pelo presente método. Se o presente método for usado para determinação de qualquer outro elemento não definido neste texto (Tabela 1) cabe ao analista modificar as soluções de SVI ou preparar uma solução alternativa, que permita verificar adequadamente as correções das interferências dos elementos não listados.

**Tabela 4.** Elementos, componentes e concentração recomendada para as soluções de verificação de interferência SVI-A e SVI-AB.

Componente da solução	Concentração da solução A (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração da solução AB (mg L <sup>-1</sup> )
Al	100,0	100,0
Ca	300,0	300,0
Fe	250,0	250,0
Mg	100,0	100,0
Na	250,0	250,0
P	100,0	100,0
K	100,0	100,0
S	100,0	100,0
C	200,0	200,0
Cl	2.000,0	2.000,0
Mo	2,0	2,0
Ti	2,0	2,0
As	0,0	0,100
Cd	0,0	0,100
Cr	0,0	0,200
Co	0,0	0,200

Continua...

**Tabela 4.** Continuação.

Componente da solução	Concentração da solução A (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração da solução AB (mg L <sup>-1</sup> )
Cu	0,0	0,200
Mn	0,0	0,200
Hg	0,0	0,020
Ni	0,0	0,200
Se	0,0	0,100
Ag	0,0	0,050
V	0,0	0,200
Zn	0,0	0,100

**A. SVI-A:** pode ser preparada pela adição de 10 mL da solução SVI-1; de 2 mL das soluções estoque (100 mg L<sup>-1</sup>) de Mo e Ti; e de 5 mL da solução SVI-2. Diluir para 100 mL com água. A solução SVI-A precisa ser renovada semanalmente.

**B. SVI-AB:** pode ser preparada pela adição de 10 mL da solução SVI-1; de 2 mL das soluções estoque (100 mg L<sup>-1</sup>) de Mo e Ti; de 5 mL da solução SVI-2; e de 2 mL da solução SVI-3. Diluir para 100 mL com água. Embora a solução SVI-AB também deva ser renovada semanalmente, o analista precisa estar atento porque a solução pode ter precipitação de Ag muito rapidamente.

Quando da determinação de Hg, as soluções SVI de trabalho precisam obrigatoriamente ter 100 µg L<sup>-1</sup> de Au.

#### 7.4.11 Solução estoque de verificação inicial de calibração

O controle de qualidade dos padrões de calibração do ICP-MS, ou seja, a validação das curvas de calibração para cada analito do método é feita pela solução de “verificação inicial de calibração (VIC)” (initial calibration verification – ICV), que deve ser preparada na mesma matriz ácida dos padrões de calibração. Essa solução precisa ser um padrão independente, contendo todos os analitos em concentração próxima ao ponto médio da faixa linear de trabalho e, obrigatoriamente, diferente das concentrações usadas para a calibração do aparelho. Um padrão independente é definido como um padrão contendo analitos oriundos de fontes diferentes das utilizadas no preparo dos padrões para calibração

do instrumento. Essa solução também é usada para a verificação da calibração contínua.

**A. Solução estoque VIC-1 para elementos em alta concentração:** preparar uma solução estoque contendo  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$  de Al, Ca, Fe, Mg, Na e K, partindo-se de reagentes ultrapuros diferentes dos usados para preparar o estoque de solução padrão.

**B. Solução estoque VIC-2 para elementos em baixa concentração:** preparar uma solução estoque contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V e Zn, partindo-se de reagentes ultrapuros diferentes dos usados para preparar o estoque de solução padrão.

**C. Solução estoque VIC-Hg:** preparar uma solução estoque contendo  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de Hg, partindo-se de reagente ultrapuro diferente dos usados para preparar o estoque de solução padrão.

#### 7.4.12 Solução tune de ICP-MS

Solução preparada por diluição da solução estoque descrita em 7.4.7, contendo elementos que representam todas as regiões de massa de interesse (por exemplo,  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Li, Co, In e Tl). Precisa ser analisada para o ajuste dos sinais de modo que se apresentem resolvidos e distribuídos no espectro de massas. Essa solução também é utilizada para verificar se o equipamento atingiu a estabilidade térmica.

## 8. Manipulação, preparo e conservação das amostras

As amostras devem ser mantidas em frascos de HDPE ou Teflon, previamente limpos em  $\text{HNO}_3$  10 % (v/v), documentadamente isentos de metais. Amostras aquosas, conservadas em  $\text{HNO}_3$  ( $\text{pH} < 2$ ), para análise de formas totais, dissolvidas ou em suspensão (exceto de Cr, V e Hg), podem ser preservadas por seis meses. Amostras para análise de Hg, aquosas ou sólidas, mesmo muito bem preservadas, devem ser analisadas dentro de 28 dias após a coleta.

Antes da análise propriamente dita, as amostras de planta, solo ou fertilizantes devem ser solubilizadas total ou parcialmente, conforme a finalidade da análise, utilizando-se método de preparo adequado à análise por ICP-MS.



O preparo das amostras é uma etapa crítica dentro do protocolo analítico, envolvendo etapas que vão desde a simples diluição até a decomposição parcial ou total da amostra. Diferentes métodos foram propostos para a decomposição de amostras de solos, sedimentos e resíduos. A USEPA (2006), no manual SW-846, apresenta três métodos de preparo para amostras de resíduos e que podem ser adequadas para amostras de planta e solo: o método 3050B, com  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  e digestão em sistema aberto; o método 3051, que emprega digestão de microondas em meio com ácido nítrico; e o Método 3052 que, além de ácido nítrico, emprega o ácido fluorídrico, podendo utilizar outras combinações de reagentes, como ácido clorídrico e peróxido de hidrogênio.

A técnica de digestão usando aquecimento por microondas está entre os métodos mais recentes para a decomposição das amostras. As vantagens dessa técnica são o menor tempo de digestão, o melhor controle das contaminações, a dissolução mais efetiva das amostras e a redução das perdas de elementos voláteis.

É importante ressaltar que, para a análise convencional por ICP-MS, a manipulação e o preparo de amostras, brancos e padrões devem ser feitos de forma a homogeneizar suas matrizes quanto à acidez e às constituições física e química.

## 9. Controle de qualidade da análise

### 9.1 Procedimentos gerais

Todos os dados de controle de qualidade devem ser mantidos e arquivados e estar facilmente acessíveis para consulta ou inspeção.

Os “limites de detecção do instrumento (LDIs)” (instrument detection limits - IDLs), em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , podem ser estimados pelo cálculo da média do desvio padrão das concentrações de 3 corridas, em 3 dias não consecutivos de análises do branco de preparo, com 7 medições consecutivas por dia. Cada medição precisa ser executada como se fosse uma amostra analítica individual (exemplo, cada medição precisa ser acompanhada por um enxágüe do sistema de introdução de amostra e/ou por qualquer outro procedimento normalmente executado entre as análises de amostras reais). Os LDIs precisam ser determinados pelo menos a cada três meses e armazenados com o livro de registro do ICP-MS.

A intensidade dos sinais dos padrões internos precisa ser monitorada durante a análise de cada amostra. Se a intensidade de qualquer padrão interno, em uma amostra, cair abaixo de 30 % ou incrementar acima de 25 % de sua intensidade no padrão de calibração inicial (branco de calibração), deve-se suspeitar de que algum efeito significativo de matriz tenha ocorrido. Nessas condições, o limite de detecção foi comprometido, e a habilidade de correção da técnica de padronização interna torna-se questionável. Se isso ocorrer, a primeira coisa a fazer é certificar-se, por meio da observação da intensidade do padrão interno em uma matriz limpa (branco de calibração), mais próxima à da amostra problema, de que a capacidade de detecção não tenha apenas se desviado do normal. Os sinais dos padrões internos no branco de calibração e no Padrão de Verificação do Instrumento devem permanecer na faixa de  $\pm 20$  % dos sinais originais nessas amostras.

Se a alteração na intensidade do padrão interno também for observada no branco de calibração e/ou no Padrão de Verificação, deve-se interromper a análise, corrigir o problema, recalibrar o equipamento, verificar a nova calibração e reanalisar as amostras problemáticas.

Por último, se os sinais dos padrões internos, no branco de calibração e/ou no Padrão de Verificação, estiverem dentro da faixa de  $\pm 20$  % dos sinais originais, os efeitos de matriz precisam ser eliminados pela diluição da amostra afetada. A amostra precisa ser diluída cinco vezes (1 + 4) e, após adição de quantidade apropriada dos padrões internos, reanalisada. Se essa primeira diluição não eliminar o problema, os procedimentos de diluição e de adição de padrão interno precisam ser repetidos, até que as intensidades dos padrões internos fiquem na faixa de 60 % a 125 % dos sinais originais (CREED et al., 1994). Os resultados devem ser corrigidos para cada diluição feita.

Para obter dados analíticos de qualidade conhecida, é necessário medir outros analitos, além daqueles de interesse, para aplicar correções ou para determinar se correções de interferências são necessárias. Por exemplo, sinais de moléculas de óxidos de tungstênio podem ser muito difíceis de distinguir dos sinais dos isótopos de mercúrio. Se, em uma amostra, as concentrações dos interferentes – como C, Cl, Mo, Zr e W – forem muitas, para obtenção do fator de correção, e a concentração do analito for menor que o limite de quantificação e as concentrações dos interferentes forem significantes, então os dados corrigidos podem estar incorretos e sem valor. É importante destacar que o monitoramento de fontes de interferentes não requer necessariamente o monitoramento

do interferente isoladamente, mas requer, por sua vez, o monitoramento das espécies moleculares que podem indicar a presença do interferente. Quando são usadas equações de correção, todos os critérios de controle de qualidade também precisam ser atendidos. Análises por ICP-MS sempre requerem um amplo controle de qualidade para correções de interferências. As massas a serem monitoradas devem incluir todos os elementos (X), presentes nas amostras, cujos íons moleculares de hidrogênio (XH<sup>+</sup>), oxigênio (XO<sup>+</sup>), hidroxila (XOH<sup>+</sup>), cloro (XCl<sup>+</sup>), nitrogênio (XN<sup>+</sup>), carbono (XCO<sup>+</sup>), enxofre (XSO<sup>+</sup> e XSOH<sup>+</sup>) e outros podem afetar os sinais dos analitos de interesse, incluindo aqueles íons com o argônio (XAr<sup>+</sup>). Verificar interferências decorrentes de íons de carga dupla (X<sup>2+</sup>). Interferências não suspeitas podem ser detectadas em uma amostra pela adição dos principais componentes de uma matriz, na forma de reagente ultrapuro, guiando-se pela observação dos efeitos sobre os sinais dos analitos de interesse. Quando uma fonte de interferência está presente na amostra, os elementos afetados precisam ser destacados para indicar a porcentagem de correção de interferência aplicada aos dados ou uma interferência não corrigida por causa da equação utilizada para quantificação. As proporções entre os isótopos ou grupo de íons moleculares de um elemento fornecem informações úteis para garantia da qualidade da análise.

O método 6020 aceita as correções de interferências por causa de: 1) elementos isóbaros, 2) íons moleculares e 3) íons de carga dupla, que usam razões de respostas isotópicas ou razões elemento/óxido observadas especificamente para cada ICP-MS.

## 9.2 Teste de diluição (diluição seriada)

Se a concentração do analito estiver dentro da faixa linear dinâmica do instrumento e suficientemente alta (pelo menos 100 vezes maior do que a concentração do branco analítico), a análise de uma amostra diluída (1 + 4) deve coincidir com  $\pm 10\%$  da determinação original. Do contrário, a interferência pode estar ocorrendo. Um teste de diluição deve ser incluído a cada 20 amostras (ou menos) de um lote do mesmo tipo de matriz.

## 9.3 Adição de solução traçadora ("spike") pós-digestão

Analito traçador adicionado a uma porção de amostra preparada, ou a sua diluição, deve ser recuperado de 75 % a 125 % do valor

conhecido ou de acordo com o critério de aceite desenvolvido pelo laboratório. A adição de solução traçadora precisa ser baseada na concentração natural de cada elemento de interesse na amostra. Se a solução traçadora não for recuperada dentro dos limites especificados, a amostra original deve ser diluída e reanalisada para compensar o efeito da matriz. Os resultados precisam coincidir e estar dentro de 10 % da determinação original (caso contrário, há interferência de matriz). O procedimento de análise com a adição de padrão também pode ser utilizado para compensar esse efeito.

## 9.4 Amostra certificada

Uma amostra de controle laboratorial (ACL) (laboratory control sample – LCS, ex. amostra certificada NIST) deve ser analisada para cada analito, utilizando as mesmas preparações da amostra, métodos analíticos e de procedimentos de controle de análise e de qualidade empregados para o teste das amostras. Uma ACL precisa ser analisada para cada lote de amostras, a cada 20 amostras, ou menos.

## 9.5 Verificação da calibração do ICP-MS

Verificar a calibração do instrumento utilizando a solução do branco de calibração e a solução de verificação inicial de calibração.

### 9.5.1 Verificação da calibração inicial e contínua

Verificar a calibração inicial, a cada 10 amostras analíticas e após a última amostra, com a solução de verificação inicial de calibração (VIC) ou solução de verificação contínua de calibração (VCC), respectivamente. Observação: VIC e VCC são a mesma solução, somente muda de nome de verificador de qualidade de análise conforme a posição em que ela é analisada, no início, contínuo ou final. A VIC/VCC poderá conter  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  dos elementos em baixa concentração,  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  dos elementos em alta concentração e  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg, respectivamente.

Os resultados da solução de verificação inicial e contínua da calibração do instrumento precisam coincidir em  $\pm 10 \%$  do valor esperado. Caso contrário, deve-se terminar a análise, corrigir o problema e recalibrar o aparelho. Todas as amostras analisadas sob a “calibração fora do controle de qualidade” devem ser reanalisadas.

## 9.5.2 Verificação do branco inicial e contínuo

Verificar o sinal do branco inicial (VIB), a cada 10 amostras analíticas (VCB) e após a última amostra com a solução de verificação do branco (mesma solução que o branco da curva de calibração), logo após a solução de verificação de calibração.

Os resultados do branco de calibração para cada elemento analisado devem ser inferiores a três vezes o limite de detecção do instrumento – LDI (instrument detection limit – IDL). Se esse não for o caso, a razão dessa condição “fora de controle de qualidade” deve ser encontrada e corrigida, reanalisando-se as amostras afetadas. Se o laboratório tiver, constantemente, os brancos de calibração com concentrações de seus analitos superiores a 3 vezes os LDIs, estes podem estar incorretos e devem ser recalculados.

## 9.6 Verificação de interferências

Verificar a magnitude das interferências do tipo isobáricas, elementares e de íons moleculares, e estabelecer a adequação de qualquer correção no início de cada corrida analítica ou a cada doze horas, o que for mais freqüente. Para esse fim, devem ser analisadas as soluções de verificação de interferência A e AB. O analista deve estar ciente de que a precipitação de alguns elementos pode ocorrer na solução SVI-AB, notadamente o Ag.

## 9.7 Verificação de duplicata

Analisar uma duplicata no início e outra no fim de cada série de 20 amostras ou para conjunto de diferentes matrizes. A diferença relativa em percentagem – DRP (relative percent defference – RPD) – entre amostras em duplicatas deve ser calculada pela seguinte fórmula:

$$DRP = \frac{|D_1 - D_2|}{(D_1 + D_2)/2} \times 100$$

em que:

DRP = diferença relativa, em percentagem, para o analito “i”.

D<sub>1</sub> = concentração do analito na primeira amostra.

D<sub>2</sub> = concentração do analito na segunda amostra (duplicata).

O limite de controle de 20 % do DRP não deve ser excedido para valores de analito maiores que 100 vezes o limite de detecção do aparelho. Se esse limite for excedido, o porquê de amostras analisadas em uma situação fora de controle de qualidade deve ser encontrado e corrigido, e todas as amostras analisadas nessa condição devem ser reanalisadas.

## 9.8 Resumo dos procedimentos de controle de qualidade e sua frequência para análise por ICP-MS, segundo método 6020A/CLP

- A. Procedimentos básicos para demonstrar a performance inicial
- Estabelecimento dos Limites de Detecção do ICP-MS (LDIs) → a cada três meses.
  - Estabelecimento dos Limites de Detecção do Método (LDMs) → a cada três meses<sup>4</sup>.
- B. Procedimentos diários para demonstrar a performance
- Tune (sintonia de massas) → antes do início da análise.
  - Verificação do tune (sintonia de massas) → no início da análise.
  - Calibração inicial → no início da análise e quando a Verificação Contínua de Calibração (VCC) indicar que a concentração de qualquer analito esteja fora da faixa de 90 % a 110 % do valor esperado.
  - Adição de padrões internos → em todas as amostras, padrões e brancos de calibração.
  - Verificação inicial da calibração – VIC (ICV) → após calibração.
  - Branco inicial de calibração – BIC (ICB) → após calibração.
  - Diluição → a cada 20 amostras, lote de mesma matriz.
  - Adição de traçador (spike) → a cada lote de mesma matriz.
  - Amostra de controle laboratorial – ACL → a cada 20 amostras.
  - Verificação contínua da calibração – VCC → a cada 10 amostras.

<sup>4</sup> LDIs e LDMs deverão ser verificados sempre que houver alguma manutenção do ICP-MS e que possa alterar a performance do equipamento, tal como a troca do detector, troca do sistema de introdução de amostra, alterações significativas nos parâmetros de tune, etc.

- Branco contínuo da calibração – BCC → a cada 10 amostras.
- Uso das soluções de verificação de interferência (SVI) SVI-A e SVI-AB → a cada 12 horas ou no início de cada rodada analítica.
- Amostra em duplicata → a cada 20 amostras ou lote de mesma matriz.

## 10. Calibração e padronização

Proceder à calibração de massas (tune) e verificar a resolução na região das massas de interesse. Os parâmetros de calibração de massa e de resolução são critérios requeridos que devem ser satisfeitos antes de qualquer amostra ser analisada. Se a calibração da massa diferenciar-se mais do que 0,1 amu do valor verdadeiro, então será preciso ajustá-la para o valor correto. A resolução também deve ser verificada e ser inferior a 0,9 amu, a 10 % de altura do pico.

Calibrar o aparelho para os analitos de interesse (Tabela 1), utilizando o branco de calibração e pelo menos um padrão de calibração, conforme recomendação do manual do equipamento, e que cubra a faixa de concentração esperada dos analitos na amostra. Para a faixa analítica de interesse em amostras de solo e planta, sugere-se o preparo de uma curva de calibração multielementar com cinco níveis (Tabela 5). Lavar o sistema de introdução de amostra com o branco de limpeza entre cada uma das soluções padrão e cada amostra analítica. Na análise dos pontos de calibração e das amostras, utilizar a média de pelo menos três integrações.

É recomendado que pelo menos um ponto para cada modo de detecção (pulso e analógico) seja incluído para os elementos cuja

**Tabela 5.** Curva de calibração externa para quantificação multielementar por ICP-MS.

Solução padrão	Nível da curva de calibração				
	0	1	2	3	4
Elementos em baixa concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}/\text{ppb}$ )	0	0,5	5	50	200
Elementos em alta concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}/\text{ppm}$ )	0	0,05	0,5	5	20
Hg ( $\mu\text{g L}^{-1}/\text{ppb}$ ) <sup>(1)</sup>	0	0,05	0,5	1,0	2,0

<sup>(1)</sup> Para a análise de mercúrio, todas as soluções padrão e de amostra precisam ter 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Au.

calibração está em uma faixa que exige o modo de aquisição analógico (SOP Agilent 6020).

**Observação:** notou-se melhora na performance da estabilidade de calibração quando o aparelho é exposto à solução de verificação de interferentes (SVI) após limpeza dos cones de amostragem e de separação. Também existe melhora na performance do ICP-MS se o sistema de introdução de amostra for enxaguado por 5 ou 10 minutos, com o branco de limpeza, antes da calibração .

Todas as massas que podem afetar a qualidade dos resultados devem ser monitoradas para se determinar efeitos potenciais dos componentes da matriz sobre os sinais dos analitos. Os isótopos recomendados para serem monitorados estão listados na Tabela 6.

Imediatamente após a curva de calibração ter sido estabelecida e antes de qualquer amostra ser analisada, a calibração inicial do ICP-MS deve ser verificada e documentada pela análise da solução de verificação de calibração, com a solução de verificação inicial de calibração (VIC), verificação inicial do branco (BIC). É também necessário que se demonstre e documente a aceitabilidade da calibração periodicamente ao longo das análises das amostras de acordo com a verificação contínua da calibração, pelo uso das soluções de verificação contínua de calibração (VCC) e verificação contínua de branco (VCB), a cada 10 amostras analisadas, assim como no final da rodada analítica.

Quando as determinações da VIC/VCC, de qualquer um dos analitos, excederem em  $\pm 10\%$  do valor esperado, as análises devem ser terminadas, o problema corrigido, o aparelho recalibrado e uma nova calibração efetuada e verificada. Qualquer amostra analisada em condições de calibração fora de controle de qualidade deve ser reanalisada. Durante o curso de uma corrida analítica, a curva de calibração pode ser reajustada ou recalibrada para correção de pequenas alterações do instrumento, mas um reajuste de curva nunca deve ser utilizado como alternativa para a reanálise das amostras cujo controle de qualidade não foi aceito. Cada recalibração precisa necessariamente ser acompanhada imediatamente por uma nova análise de VCC e do BCC, antes que qualquer amostra seja analisada.

Os resultados do branco (inicial ou contínuo) de calibração devem ser inferiores a três vezes o LDI para cada elemento analisado. Se esse não for o caso, conforme explicitado anteriormente, a razão para essa condição “fora de controle de qualidade” deve ser avaliada e corrigida, reanalisando-se as amostras cujo controle de qualidade não foi aceito.



**Tabela 6.** Isótopos recomendados para os elementos selecionados.

Elemento de interesse	Massa
Alumínio	<b>27</b>
Antimônio	121, <b>123</b>
Arsênio	<b>75</b>
Bário	138, 137, 136, <b>135</b> , 134
Berílio	<b>9</b>
Bismuto (IS)	209
Cádmio	<b>114</b> , 112, <b>111</b> , 110, 113, 116, 106
Cálcio (I)	42, 43, <b>44</b> , 46, 48
Cloro (I)	35, 37, (77, 82) <sup>(1)</sup>
Cromo	<b>52, 53, 50, 54</b>
Cobalto	<b>59</b>
Cobre	<b>63, 65</b>
Hólmio (IS)	165
Índio (IS)	<b>115</b> , 113
Ferro (I)	<b>56, 54, 57, 58</b>
Lantânio (I)	139
Chumbo	<b>208, 207, 206</b> , 204
Lítio (IS)	6 <sup>(2)</sup> , 7
Magnésio (I)	24, <b>25, 26</b>
Manganês	<b>55</b>
Merúrio	202, <b>200</b> , 199, 201
Molibdênio (I)	98, 96, 92, <b>97</b> , 94, (108) <sup>(1)</sup>
Níquel	58, 60, 62, <b>61</b> , 64
Potássio (I)	<b>39</b>
Ródio (IS)	103
Escândio (IS)	45
Selênio	80, <b>78, 82, 76, 77, 74</b>
Prata	<b>107, 109</b>
Sódio (I)	<b>23</b>
Térbio (IS)	159
Tálio	<b>205</b> , 203
Vanádio	<b>51, 50</b>
Estanho (I)	120, <b>118</b>
Ítrio (IS)	89
Zinco	64, <b>66, 68, 67, 70</b>

<sup>(1)</sup> Essas massas também são úteis para a correção de interferências.

<sup>(2)</sup> Padrão interno de lítio precisa ser enriquecido com o isótopo <sup>6</sup>Li. Isso minimiza a interferência do Li natural.

Observação: o método 6020 é recomendado apenas para os analitos listados na Tabela 1. Outros elementos estão incluídos na Tabela 6 porque são potenciais interferentes (rotulados como I) durante a determinação dos analitos recomendados, ou são comumente usados como padrões internos (rotulados como IS). Os isótopos estão listados pela ordem decrescente de abundância natural. Os isótopos mais utilizados estão destacados, embora certas matrizes possam requerer o uso de isótopos alternativos (GINE-ROSEAS, 1999).

## 11. Procedimentos

### 11.1 Solubilização e digestão

Os métodos de solubilização e de digestão já foram comentados (métodos 3005, 3052, etc.) e são descritos no manual SW-846 (USEPA, 2006) e outras fontes.

**Observação:** se o mercúrio estiver entre os analitos de interesse, os procedimentos para digestão das amostras devem ser feitos com misturas de ácido nítrico e ácido clorídrico ao longo de todas as etapas da digestão. O mercúrio será perdido se a amostra for digerida sem a presença de ácido clorídrico, exceto para digestão em sistema fechado. Se o HCl não for adicionado à amostra, durante o preparo ou logo após a coleta, no caso de amostra de água, para prevenir a perda de Hg, então, uma solução de Au deve ser adicionada à amostra para dar a concentração final de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  (utilizar  $50 \text{ } \mu\text{L}$  da solução estoque  $\text{AuCl}_3$   $100 \text{ mg L}^{-1}$  para cada  $50 \text{ mL}$  de amostra) para preservar o Hg na amostra, assim como, para prevenir a deposição ou acúmulo de Hg no sistema de introdução da amostra, minimizando-se o efeito de memória do Hg.

Com relação à análise de Hg em amostras de água, de efluente e de solo, o método 200.8 (CREED et al., 1994) recomenda:

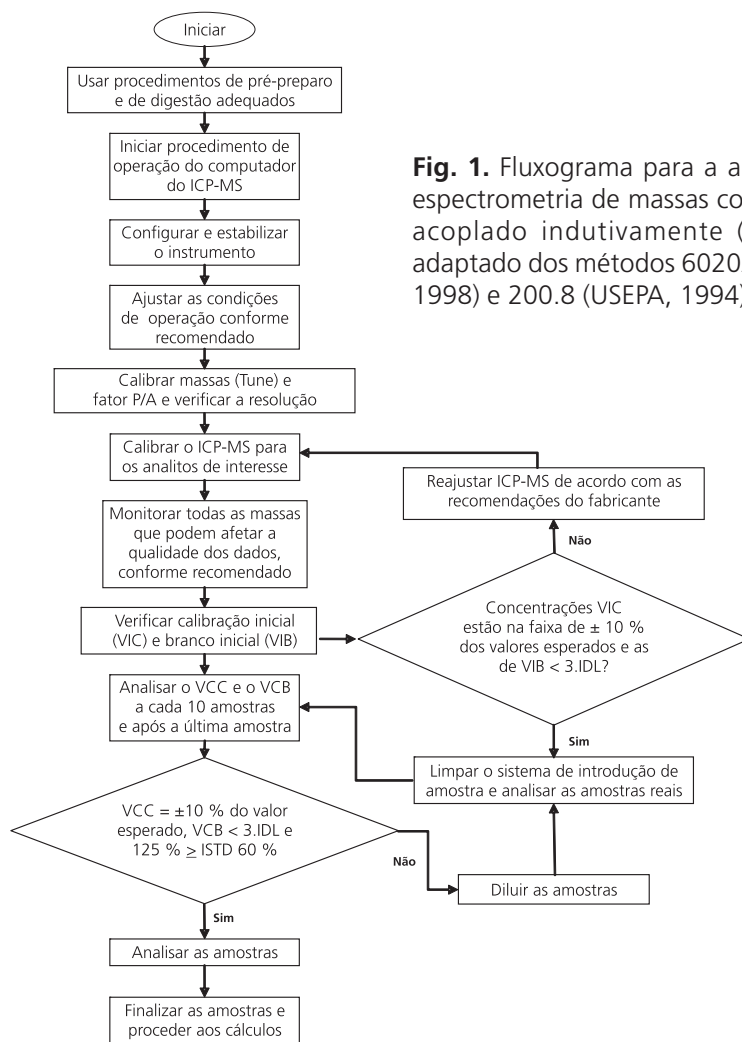
- Que a curva padrão seja limitada em concentração  $\leq 5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg.
- Que a adição de Au às amostras, aos padrões e aos brancos seja para concentração final de  $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , bem inferior ao recomendado pelo método 6020A, que é uma concentração final de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  de Au.
- Que o branco de limpeza também contenha  $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Au, suficiente para eliminar o efeito de memória de  $5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Hg, do sistema de introdução de amostra, em pelo menos 2 minutos.

Na maioria dos casos, manter as amostras (padrões e brancos) em solução  $0,5 \%$  de HCl, sem a adição de Au, é suficiente para evitar perdas de Hg, mas haverá cerca de  $1 \%$  de efeito de memória sobre a análise de Hg. A adição de Au para ser efetiva, tanto na preservação quanto na eliminação do efeito de memória do Hg, deve ser feita na forma de Au(III), na concentração final de  $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  a  $200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , sendo o Au elementar muito pouco efetivo. Se as amostras, padrões e brancos não forem mantidos em HCl  $0,5 \%$ , haverá pouca estabilidade do Ag nessas amostras. Assim, em determinações multielementares de Hg e Ag (e Sb) por ICP-MS, sugere-se que o ideal seja a preservação de amostras, padrões e brancos contendo  $1\text{--}2 \%$  (v/v) de  $\text{HNO}_3$ ,  $0,5 \%$  (v/v) de HCl e  $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  de Au(III).

## 11.2 Início de operação

Iniciar a configuração de operação apropriada do computador do ICP-MS, de acordo com as instruções do fabricante (Fig. 1).

Configurar o programa do ICP-MS com os parâmetros de operação próprios, de acordo com as instruções do fabricante, os específicos para o método 6020A/CLP e as configurações de controle de análise e de qualidade.



**Fig. 1.** Fluxograma para a análise por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS), adaptado dos métodos 6020A (USEPA, 1998) e 200.8 (USEPA, 1994).

### 11.3 Calibração do tune do ICP-MS e do modo de detecção de pulsos ou analógico

O analista deve seguir as instruções fornecidas pelo fabricante do aparelho. Verificar argônio e outras condições da sala, ligar sistemas de exaustão e de refrigeração do ICP-MS e, então, ligar o plasma do ICP-MS. Aquecer o equipamento por uns 15 minutos e proceder à calibração de massas (tune) e do detector, para detecção automática no modo pulso e analógico. Isso é usualmente feito usando-se uma solução contendo de 50 mg L<sup>-1</sup> a 100 mg L<sup>-1</sup> de todos os elementos do método, exceto o Hg. Antes da análise de qualquer amostra, aguardar pelo menos 30 minutos, para o equilíbrio do instrumento. A performance inicial do ICP-MS deve ser verificada analisando-se a solução de verificação de tune, pelo menos 4 vezes, e obtendo-se desvio padrão relativo ≤ 5 % para a resolução e intensidade dos analitos contidos nessa solução.

**Observação:** o ICP-MS deve possuir características que o protejam de correntes iônicas altas. Do contrário, precauções devem ser tomadas para proteger o detector de correntes iônicas altas (ex., m/z 12, 14, 16, 32, 40, etc.), pois o canal eletromultiplicador do detector sofre de fadiga quando exposto a sinais de alta intensidade. Essa fadiga pode durar de alguns segundos a horas, dependendo da extensão da exposição, e pode reduzir significativamente a vida útil do detector. Durante o período de fadiga, os fatores de resposta são constantemente alterados, o que invalida a curva de calibração, causando instabilidade e invalidando as amostras analisadas.

### 11.4 Calibração e seqüência de análise

Calibrar o instrumento conforme descrito anteriormente.

Lavar o sistema de introdução de amostras com o branco de limpeza, até que os níveis dos sinais dos analitos retornem aos níveis de quantificação do método (usualmente 30 segundos), antes da análise de qualquer amostra. Nebulizar cada amostra até que o sinal seja constante, aproximadamente 30 segundos, antes da coleta dos dados. Conforme já detalhado, analisar a solução de verificação da calibração e o branco de calibração logo após a calibração inicial, depois com freqüência de pelo menos uma análise a cada 10 amostras analíticas e após a última amostra (Fig. 1). Sistemas de injeção em fluxo contínuo podem ser usados, contanto que eles atendam aos critérios de performance e qualidade do método.

## 12. Análise dos dados obtidos e cálculos

Os valores quantitativos devem ser reportados em unidades apropriadas, como microgramas por litro (µg L<sup>-1</sup>) para amostras aquosas e

miligramas por quilo ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) para amostras sólidas. Se foram feitas diluições, devem ser aplicadas correções apropriadas aos valores das amostras.

Se apropriado ou requerido, calcular os resultados para amostras sólidas (solo, planta, etc.) na base seca, conforme segue:

- Determinação separadamente do percentual de sólidos na amostra (sólido %).
- As concentrações na base seca, a partir das determinadas nos digeridos, são dadas por

$$\text{Concentração na base seca } (\mu\text{g kg}^{-1}) = \frac{C \times V}{W \times S}$$

em que:

C = concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) no digerido.

V = volume final (mL) do digerido, após todos os preparos de amostra.

W = massa (g) da amostra úmida digerida.

$$S = \frac{\% \text{ de sólidos}}{100}$$

Os cálculos precisam incluir: as correções de interferências apropriadas, as normalizações em relação aos padrões internos e, no caso do Pb, a soma dos sinais m/z 206, 207 e 208 (para compensar qualquer diferença das abundâncias desses isótopos entre amostras e padrões).

### 13. Desempenho do método

Em um estudo multilaboratorial da Usepa (1998), doze laboratórios aplicaram a técnica de ICP-MS em amostras aquosas e sólidas. A Tabela 7 resume o desempenho do método para amostras aquosas e a Tabela 8, para amostras sólidas, conforme resumido no método 6020A.

A Tabela 9 resume o desempenho do método para amostras aquosas e de água do mar, com elementos interferentes removidos, e amostras pré-concentradas antes das análises. A Tabela 10 resume a performance para um padrão simulado de água potável, e a Tabela 11, os resultados da análise de Hg em amostras de solo por ICP-MS e por absorção atômica com vapor a frio (CVAA), conforme resumido no método 6020A (USEPA 1998).

**Tabela 7.** Precisão e exatidão dos dados para soluções aquosas em estudo multilaboratorial com a técnica ICP-MS.

Elemento	Faixa de comparabilidade <sup>(1)</sup>	Faixa de desvio padrão relativo DPR (%)	N <sup>(2)</sup>	S <sup>(3)</sup>
Alumínio	95–100	11–14	14–14	4
Antimônio <sup>(4)</sup>		5,0–7,6	16–16	3
Arsênio	97–114	7,1–48	12–14	4
Bário	91–99	4,3–9,0	16–16	5
Berílio	103–107	8,6–14	13–14	3
Cádmio	98–102	4,6–7,2	18–20	3
Cálcio	99–107	5,7–23	17–18	5
Cromo	95–105	13–27	16–18	4
Cobalto	101–104	8,2–8,5	18–18	3
Cobre	85–101	6,1–27	17–18	5
Ferro	91–900	11–150	10–12	5
Chumbo	71–137	11–23	17–18	6
Magnésio	98–102	10–15	16–16	5
Manganês	95–101	8,8–15	18–18	4
Níquel	98–101	6,1–6,7	18–18	2
Potássio	101–114	9,9–19	11–12	5
Selênio	102–107	15–25	12–12	3
Prata	104–105	5,2–7,7	13–16	2
Sódio	82–104	24–43	9–10	5
Tálio	88–97	9,7–12	18–18	3
Vanádio	107–142	23–68	8–13	3
Zinco	93–102	6,8–17	16–18	5

<sup>(1)</sup> Comparabilidade referente à porcentagem de concordância das médias dos valores obtidos por ICP-MS com os das técnicas de referência (ICP-AES ou GFAA).

<sup>(2)</sup> N é a faixa dos números das medições por ICP-MS em que o valor do analito excedeu o limite de quantificação (3,3 vezes a média do limite de detecção do instrumento – LDl). Quanto maior o número, maior a confiança na comparação.

<sup>(3)</sup> S é o número de amostras com resultados maiores do que o limite de quantificação.

<sup>(4)</sup> Os teores obtidos de Sb não são comparáveis por causa da evidência de que os dados de referência foram afetado por uma interferência.

**Tabela 8.** Precisão e exatidão dos dados para matrizes sólidas em estudo mulilaboratorial com a técnica ICP-MS.

Elemento	Faixa de comparabilidade <sup>(1)</sup>	Faixa de desvio padrão relativo DPR (%)	N <sup>(2)</sup>	S <sup>(3)</sup>
Alumínio	83–101	11–39	13–14	7
Antimônio <sup>(4)</sup>		12–21	15–16	2
Arsênio	79–102	12–23	16–16	7
Bário	100–102	4,3–17	15–16	7
Berílio	50–87	19–34	12–14	5
Cádmio	93–100	6,2–25	19–20	5
Cálcio	95–109	4,1–27	15–17	7
Cromo	77–98	11–32	17–18	7
Cobalto	43–102	15–30	17–18	6
Cobre	90–109	9,0–25	18–18	7
Ferro	87–99	6,7–21	12–12	7
Chumbo	90–104	5,9–28	15–18	7
Magnésio	89–111	7,6–37	15–16	7
Manganês	80–108	11–40	16–18	7
Níquel	87–117	9,2–29	16–18	7
Potássio	97–137	11–62	10–12	5
Selênio	81	39	12	1
Prata	43–112	12–33	15–15	3
Sódio	100–146	14–77	8–10	5
Tálio	91	33	18	1
Vanádio	83–147	20–70	6–14	7
Zinco	84–124	14–42	16–18	7

<sup>(1)</sup> Comparabilidade referente à porcentagem de concordância das médias dos valores obtidos por ICP-MS com os das técnicas de referência (ICP-AES ou GFAA).

<sup>(2)</sup> N é a faixa dos números das medições por ICP-MS em que valor do analito excedeu o limite de quantificação (3,3 vezes a média do limite de detecção do instrumento – LDl). Quanto maior o número, maior a confiança na comparação.

<sup>(3)</sup> S é o número de amostras com resultados maiores do que o limite de quantificação.

<sup>(4)</sup> Os teores obtidos de Sb não são comparáveis por causa da evidência de que os dados de referência foram afetado por uma interferência.

**Tabela 9.** Performance do método para dados de amostras aquosas e de água do mar com elementos interferentes removidos e com amostras pré-concentradas antes das análises<sup>(1)</sup>.

Elemento	Concentração (ng mL <sup>-1</sup> ) <sup>(2)</sup>			
	Isótopo	9,0 mL	27 mL	certificado
Manganês	55	1,8±0,05	1,9±0,2	1,99±0,15
Níquel	58	0,32±0,018	0,32±0,04	0,30±0,04
Cobalto	59	0,033±0,002	0,028±0,003	0,025±0,006
Cobre	63	0,68±0,03	0,63±0,03	0,68±0,04
Zinco	64	1,6±0,05	1,8±0,15	1,97±0,12
Cobre	65	0,67±0,03	0,6±0,05	0,68±0,04
Zinco	66	1,6±0,06	1,8±0,2	1,97±0,12
Cádmio	112	0,020±0,0015	0,019±0,0018	0,019±0,004
Cádmio	114	0,020±0,0009	0,019±0,002	0,019±0,004
Chumbo	206	0,013±0,0009	0,019±0,0011	0,019±0,006
Chumbo	207	0,014±0,0005	0,019±0,004	0,019±0,006
Chumbo	208	0,014±0,0006	0,019±0,002	0,019±0,006

<sup>(1)</sup> A diluição da água do mar, durante o ajuste de pH, produziu 10 mL de amostras contendo 9 mL de água do mar e 30 mL de amostras contendo 27 mL de água do mar, respectivamente. Amostras contendo 9,0 mL de CASS-2, n=5; amostras contendo 27,0 mL de CASS-2, n=3.

<sup>(2)</sup> Concentração (ng mL<sup>-1</sup>) ± 95 % de limite de confiança.

**Tabela 10.** Análises de amostra de referência padrão NIST 1643b, com traço de metais em água<sup>(1)</sup>.

Elemento	Concentração (ng mL <sup>-1</sup> ) <sup>(2)</sup>		
	Isótopo	Determinado	Certificado
Manganês	55	30±1,3	28±2
Níquel	58	50±2	49±3
Cobalto	59	27±1,3	26±1
Níquel	60	51±2	49±3

Continua...



**Tabela 10.** Continuação.

Elemento	Concentração (ng mL <sup>-1</sup> ) <sup>(2)</sup>		
	Isótopo	Determinado	Certificado
Cobre	63	23±1,0	21,9±0,4
Zinco	64	67±1,4	66±2
Cobre	65	22±0,9	21,9±0,4
Zinco	66	67±1,8	66±2
Cádmio	111	20±0,5	20±1
Cádmio	112	19,9±0,3	20±1
Cádmio	114	19,8±0,4	20±1
Chumbo	206	23±0,5	23,7±0,7
Chumbo	207	23,9±0,4	23,7±0,7
Chumbo	208	24,2±0,4	23,7±0,7

<sup>(1)</sup> 5 mL de amostra, n=5.

<sup>(2)</sup> Concentração (ng mL<sup>-1</sup>) ± 95 % de limite de confiança.

**Tabela 11.** Comparação dos resultados totais de mercúrio em solos levemente contaminados.

Amostra de solo	Concentração de mercúrio (mg kg <sup>-1</sup> )	
	ICP-MS	CVAA
1	27,8	29,2
2	442	376
3	64,7	58,2
4	339	589
5	281	454
6	23,8	21,4
7	217	183
8	157	129
9	1.670	1.360
10	73,5	64,8
11	2.090	1.830
12	96,4	85,8
13	1.080	1.190
14	294	258
15	3.300	2.850
16	301	281
17	2.130	2.020
18	247	226
19	2.630	2.080

Fonte: Kingston et al. (1993).

## 14. Prevenção da poluição

A prevenção da poluição inclui todas as técnicas para reduzir ou eliminar a quantidade e/ou toxicidade dos resíduos gerados em laboratório. A Usepa (1998, 2006) estabeleceu uma preferência hierárquica de técnicas de gerenciamento ambiental, que fixa a prevenção da poluição como opção de gerenciamento de primeira escolha. Sempre que possível, os técnicos e/ou usuários do laboratório devem usar técnicas de prevenção de poluição direcionadas à redução da geração de resíduos.

Para mais informações sobre prevenção da poluição, que pode ser aplicada a laboratórios e instituições de pesquisa, consulte: Gerenciamento Químico de Laboratório para Redução de Resíduos (Laboratory Chemical Management for Waste Reduction), disponível no Departamento de Relações Governamentais e Ciência Política (Department of Government Relations and Science Policy) da Sociedade Americana de Química (American Chemical Society), 1155 16th St, N.W. Washington, D.C. 20036, (202) 872-4477 Reinhart et al. (1995), Tavares e Bendassolli (2005) e Cena (2007).

## 15. Gerenciamento de resíduos

A Usepa exige que as práticas de gerenciamento dos resíduos laboratoriais sejam conduzidas de forma consistente com todas as normas e regulamentos aplicáveis. A agência estimula os laboratórios a protegerem o ar, a água e o solo, minimizando e controlando todas as emissões de resíduos oriundas de operações em capelas e em bancadas, cumprindo com os objetivos de permissões e regulamentos de descartes de resíduos e com todas as regulamentações sobre resíduos sólidos perigosos. Para mais informações, consultar: American Society (1994), Reinhart et al. (1995), Tavares e Bendassolli (2005) e Cena (2007).

## 16. Referências

ABREU JÚNIOR., C. H.; BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; GIMENES, H. M. F.; RIBEIRO, A. C. S. Determinação de elementos potencialmente tóxicos em amostras agronômicas por ICP-ORS-MS. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 27.; REUNIÃO BRASILEIRA

SOBRE MICORRIZAS, 11.; SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MICROBIOLOGIA DO SOLO, 9.; REUNIÃO BRASILEIRA DE BIOLOGIA DO SOLO, 6., 2006, Bonito.

**Fertbio 2006:** a busca das raízes: anais... Dourados: Embrapa Agropecuária Oeste, 2006. 1 CD-ROM. (Embrapa Agropecuária Oeste. Documentos, 82).

AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **Laboratory waste management:** a guidebook. Washington, 1994. 250 p.

BEAUCHEMIN, D.; MCLAREN, J. W.; BERMAN, S. S. Study of the effects of concomitant elements in inductively coupled plasma mass-spectrometry.

**Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 42, n. 3, p. 467-490, 1987.

CLESCERI, L. S.; GREENBERG, A. E.; EATON, A. D. **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 20th. Ed. Washington: American Public Health Association, 1998.

CREED, J. T.; BROCKHOLFF, C. A.; MARTIN, T. D. **Method 200.8:** determination of trace elements in waters and wastes by inductively coupled plasma – mass spectroscopy. Cincinnati: USEPA, 1994. 57 p. Revision 5.4, EMMC Version. Disponível em: <[http://web1.er.usgs.gov/nemi/method\\_pdf/4665.pdf](http://web1.er.usgs.gov/nemi/method_pdf/4665.pdf)>. Acesso em 08 de maio de 2006.

DARROUZES, J.; BUENO, M.; LESPE, G.; POTIN-GAUTIER, M. Operational optimisation of ICP - octopole collision/reaction cell - MS for applications to ultratrace selenium total and speciation determination. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Cambridge, v. 20, n. 2, p. 88-94, 2005.

EVANS, E. H.; EBDON, L. Simple approach to reducing polyatomic ion interferences on arsenic and selenium in inductively coupled plasma mass-spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Cambridge, v. 4, n. 3, p. 299-300, 1989.

GINE-ROSIAS, M. F. **Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS).** Piracicaba: Cena, 1999. p. 118. (Série Didática, v. 4).

GRAY, A. L. **Mass spectrometry with an inductively coupled plasma as an ion source:** the influence on ultratrace analysis of background and matrix response. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 41, n. 1-2, p. 151-167, 1986.

GRAY, A. L. The ICP as an ion-source - origins, achievements and prospects. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 40, n. 10-12, p. 1525-1537, 1985.

HORLICK, G.; TAN, S. H.; VAUGHAN, M. A. The effect of plasma operating parameters on analyte signals in inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, Oxford, v. 40, n. 10-12, p. 1555-1572, 1985.

HOUK, R. S. Mass-spectrometry of inductively coupled plasmas. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 58, n. 1, p. A97-A105, 1986.

- JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. **Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry**. New York: Chapman and Hall, 1992. 380 p.
- KINGSTON, H. M.; SIRIRAKS, A.; RIVIELLO, J. M. **Method and apparatus for detecting transition and rare earth elements in a matrix**. US n. 5.126.272, March 1989, June 30 1992.
- KINGSTON, H. M.; SIRIRAKS, A.; RIVIELLO, J. M. **Method and apparatus for detecting transition and rare earth elements in a matrix**. US n. 5.244.634, March 1989, Sept. 14 1993.
- LICHTE, F. E.; MEIER, A. L.; CROCK, J. G. Determination of the rare-earth elements in geological-materials by inductively coupled plasma mass-spectrometry. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 59, n. 8, p. 1150-1157, 1987.
- MCCURDY, E; WOODS, G. The application of collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry to multi-element analysis in variable sample matrices, using He as a non-reactive cell gas. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Cambridge, v. 19, n. 5, p. 607-615, 2004.
- REINHARDT, P. A.; LEONARD, K. L.; ASHBROOK, P. C. **Pollution prevention and waste minimization in laboratories**. Lewis Publishers: Boca Raton, 1995. 480 p.
- TAN, S. H.; HORLICK, G. Background spectral features in inductively coupled plasma mass-spectrometry. **Applied Spectroscopy**, Frederick, v. 40, n. 4, p. 445-460, 1986.
- TAVARES, G. A.; BENDASSOLLI, J. A. Implantação de um programa de gerenciamento de resíduos químicos e águas servidas nos laboratórios de ensino e pesquisa do CENA/USP. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 4, p. 732-738, 2005.
- THOMPSON, J. J.; HOUK, R. S. A study of internal standardization in inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Applied Spectroscopy**, Frederick, v. 41, n. 5, p. 801-806, 1987.
- USEPA. **Method 1638**: determination of trace elements in ambient waters by inductively coupled plasma – mass spectroscopy. Washington, 1996. 46 p. Disponível em: <[http://www.brooksrand.com/FileLib/1638\\_r3.pdf](http://www.brooksrand.com/FileLib/1638_r3.pdf)>. Acesso em: 8 maio 2006.
- USEPA. Method 6020A: inductively coupled plasma – mass spectroscopy. In: USEPA. **SW-846 Manual**. Washington, 1998. Revision 1. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/6020a.pdf>>. Acesso em: 8 maio 2006.
- USEPA. **Superfund analytical services**: contract laboratory program (CLP): ILM05.3. Washington, 2007a. Disponível em: <<http://www.epa.gov/superfund/programs/clp/ilm5.htm>>. Acesso em: 8 maio 2006.

USEPA. **Superfund analytical services**: contract laboratory program (CLP): ILM06.X. Washington, 2007b. Disponível em: <<http://www.epa.gov/superfund/programs/clp/ilm6.htm>>. Acesso em: 08 maio 2006.

USEPA. **SW-846 Manual**. Washington, 2006. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/sw846.htm>>. Acesso em: 08 maio 2006.

VAUGHAN, M. A.; HORLICK, G. Oxide, hydroxide, and doubly charged analyte species in inductively coupled plasma mass-spectrometry. **Applied Spectroscopy**, Frederick, v. 40, n. 4, p. 434-445, 1986.

Parte **3**

**Infra-estrutura,  
qualidade e informática**



Capítulo **1**

# **Controle de qualidade dos resultados analíticos**

Heitor Cantarella  
José Antônio Quaggio





# 1. Introdução

## 1.1 Erro em análise de solo e planta

A análise de solos ou de plantas, como qualquer outro tipo de análise, está sujeita a erros de diversas naturezas. Klesta e Bartz (1996), em seu artigo sobre controle de qualidade em laboratórios de análise de solos, afirmam que química analítica sem controle de qualidade é adivinhação. Algum grau de erro é inevitável em trabalhos analíticos e, portanto, é importante mantê-lo sob controle.

Os erros analíticos podem ser agrupados em duas categorias: erros sistemáticos ou determinados e erros indeterminados (BACCAN et al., 1985).

Os erros sistemáticos, ligados a procedimentos tendenciosos (viés), em princípio, possuem valores definidos, sendo possível corrigi-los no resultado final. Exemplos de erros sistemáticos são os causados por calibrações inadequadas de buretas, pipetas e balanças, limitações de equipamentos de laboratório, dilatação de balões volumétricos em razão da temperatura, procedimentos analíticos viciados, etc. Erros pessoais são também uma importante causa de erros sistemáticos. Eles podem surgir da incapacidade de algumas pessoas em fazer certas observações corretamente, como, por exemplo, detectar a mudança de cor de um indicador.

O erro de prejulgamento ou preconceito é um erro pessoal grave, que acontece quando o analista força os resultados de determinações de uma mesma amostra para obter valores concordantes entre si (BACCAN et al., 1985). Isso pode ocorrer em laboratórios de análise de solo ou planta quando o analista conhece as amostras controle utilizadas para o controle de qualidade dos resultados (RAIJ et al., 1987).

Os erros indeterminados ocorrem aleatoriamente, não possuem valores definidos e só podem ser considerados por meio de procedimentos estatísticos. Esse tipo de erro é particularmente importante quando se analisam elementos em materiais com matrizes complexas e caráter heterogêneo como as amostras de solo e planta.

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

A precisão está relacionada à capacidade de reprodução de um valor analítico em medições independentes conduzidas num mesmo dia ou em dias diferentes. Os conceitos de exatidão e precisão são distintos. Um laboratório pode produzir resultados com boa exatidão (valores próximos do verdadeiro), mas com baixa precisão (não reproduz satisfatoriamente os valores), ou vice-versa: reproduz sempre o mesmo valor, porém longe do valor verdadeiro (resultados tendenciosos).

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

## **2. Cuidados para garantir a qualidade em laboratórios**

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

- Definição de responsabilidade – O responsável pelo laboratório ou pelo controle de qualidade deve ser claramente definido.
- Treinamento – Todo o pessoal envolvido deve ser treinado em suas atividades e ter a preocupação com a qualidade do resultado. Isso inclui desde o funcionário que recebe, manuseia e identifica a amostra até o encarregado da digitação e preparo do relatório.
- Descrição dos procedimentos – Os procedimentos gerais e, especialmente, os analíticos, devem estar acessíveis e descritos de maneira clara e detalhada. Isso também se aplica às rotinas de cálculo. As marchas analíticas devem ser os procedimentos padrão bem conhecidos, documentados e comprovados. Desvios e adaptações de métodos descritos, testados e publicados devem ser evitados, principalmente se introduzidos por pessoal sem qualificação adequada. Adaptações só devem ser introduzidas após cuidadosa comprovação de seu funcionamento com múltiplas amostras e padrões.

- Documentação – A capacidade de rastrear todas as etapas envolvidas na análise é importante para a certificação da qualidade do resultado e a detecção de erros ou falhas em algum procedimento. Para isso, alguns cuidados essenciais incluem:
  - Usar cadernos ou formulários que possam ser encadernados e numerados.
  - Manter registro das curvas padrão, de preferência plotadas, afixadas nos formulários ou nos cadernos.
  - Fazer anotações completas e precisas, cálculos intermediários, especificações de unidades, etc., diretamente em cadernos ou formulários. Anotações em folhas soltas, que podem se perder, não são admissíveis.
  - Não apagar informações ou dados nem usar corretores líquidos ou arrancar páginas numeradas. Em caso de erro, é preferível inutilizar os dados riscando por cima.
  - O uso de computadores ou de meios eletrônicos de geração e manuseio de dados tem permitido substituir grande parte da documentação em papel. Cuidados devem ser tomados para a manutenção das informações, inclusive as intermediárias, dos cálculos, etc. Para isso, é necessário manter cópias de segurança em disquetes ou fitas e garantir os recursos computacionais para a leitura e o processamento desses documentos, mesmo após as mudanças tecnológicas que ocorrem com grande frequência. Regravações de disquetes e rebobinamentos de fitas devem ser feitos periodicamente, pois deve-se levar em conta a vida útil dos meios magnéticos utilizados.
- Manutenção de equipamentos – Checagem e manutenção periódicas são imprescindíveis. Isso se aplica tanto aos sofisticados instrumentos de leitura quanto a balanças, a pipetadores automáticos e à vidraria usada para medidas volumétricas. Muitas vezes, esses aparatos mais simples são fontes de insuspeitos e persistentes erros no laboratório.
- Qualidade dos reagentes – Muitos reagentes disponíveis no mercado brasileiro têm baixa qualidade. Por isso, cada lote deve ser testado antes de entrar em uso. Um caderno especial deve ser usado para as anotações, incluindo informações de quando o lote do reagente

entrou em uso. Cantarella et al. (1981) observaram contaminações em cloreto de potássio proveniente de vários fabricantes. Soluções desse sal neutro apresentavam tamponamento que afetava seriamente a determinação de  $Al^{3+}$  por titulação. Todos os sais testados, incredivelmente, apresentavam na embalagem a anotação de padrão "para análise (p.a.)". Observações recentes no laboratório dos autores mostram que a situação persiste. Diferentes lotes de KCl, de diversos fabricantes, mostraram-se inadequados para a extração de  $N-NH_4^+$  de solos para posterior determinação por destilação, por causa do alto valor da prova em branco, em alguns casos várias ordens de grandeza acima do teor obtido em amostras de solos. Contaminações sérias em reagentes grau p.a. também foram detectadas em cloreto de amônio e em cloreto de cálcio, por exemplo.

Outro aspecto importante quanto à qualidade dos reagentes é o prazo de validade. Alguns reagentes orgânicos e soluções preparadas (soluções estoque e outras) podem sofrer alterações em períodos curtos.

- Amostras controle – Em análise de materiais relativamente heterogêneos, como amostras de solo e planta, é imprescindível o uso, em cada lote analisado, de amostras controle, ou seja, amostras com concentrações conhecidas. Essas amostras devem ser homogêneas, inclusive quanto à granulometria. Deve-se usar, de preferência, 4 ou 5 amostras controle simultaneamente, escolhidas de modo a apresentar uma ampla faixa de variações de resultados para as diferentes determinações. Com isso, é possível garantir resultados adequados em amostras com teores altos ou baixos dos vários elementos ou índices.

O ideal é utilizar amostras padrão ou certificadas, preparadas e garantidas por uma instituição idônea independente. No entanto, essas amostras são geralmente muito caras para uso em rotina. Amostras certificadas estão disponíveis para a análise de material vegetal em que se consideram os teores totais. Para solos, as frações determinadas nem sempre são quimicamente bem definidas, e os valores encontrados dependem do extrator e dos procedimentos empregados. Amostras referência para vários procedimentos de extração em análise de solo também estão disponíveis comercialmente<sup>1</sup>. Amostras de solo ou planta

<sup>1</sup> Soil and Plant Analysis Council, Inc, Athens, GA, EUA; SPC Science, St. Laurent, Quebec, Canadá.

empregadas e testadas em programas interlaboratoriais de controle de qualidade podem, para alguns casos, substituir as amostras certificadas.

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

A recomendação mais comum é que as amostras controle sejam colocadas ao acaso entre as amostras do lote a ser analisado, de modo que o laboratorista não consiga identificá-las e, assim, não incorra em erro de prejulgamento. Porém, essa estratégia é mais trabalhosa e nem sempre funciona para solos, pois, com o passar do tempo, as amostras passam a ser identificadas pelos operadores pela cor e aparência. Além disso, caso ocorra algum problema, este só vai ser detectado pelo responsável ou gerente no fim da determinação. No laboratório dos autores, optou-se por colocar as amostras controle em posição fixa, conhecida pelos analistas. Estes são treinados para colaborar no processo de qualidade. Periodicamente, pode-se incluir amostras controle cegas, ao acaso, para a verificação do comportamento dos analistas.

A segregação de partículas nas amostras controle pode prejudicar sua utilização. Normalmente, prepara-se uma quantidade de amostras controle para vários meses de uso. O manuseio constante dos recipientes onde são armazenadas pode causar a deposição das partículas menores. Com o tempo, a amostra pode passar a ter composições física e química diferentes das do material original. Para contornar o problema, é recomendável quartear o material logo após o preparo e homogeneização inicial dos controles internos e armazená-lo em recipientes em quantidades pequenas, para até quatro análises.

### 3. Estatística em controle de qualidade

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

Ao se fazer várias medições na mesma amostra, obtêm-se geralmente resultados ligeiramente diferentes em cada uma delas. Se o laboratório funcionar adequadamente, esses dados analíticos comumente obedecem a uma distribuição normal. Os dados são distribuídos simetricamente em torno de um valor central, a média. Graficamente, quando se plota a frequência de ocorrência dos valores versus a concentração do elemento, essa distribuição é representada por uma curva (curva de Gauss) em forma de sino. A área sob essa curva, delimitada pelo intervalo compreendido entre a média ( $\bar{x}$ )  $\pm$  1 e o desvio padrão ( $s$ ), contém 66,6 % dos dados. Quando o intervalo é definido por  $\bar{x} \pm 2s$  ou por  $\bar{x} \pm 3s$ , então 95,0 % e 99,7 % dos dados, respectivamente, estarão incluídos nessa área. Essa curva fornece a base estatística para a delimitação do intervalo dentro do qual um resultado analítico deve estar para ser considerado correto, em determinado nível de probabilidade. Detalhes de procedimentos estatísticos podem ser utilizados para tal fim (GARFIELD, 1991; KLESTA; BARTZ, 1996; LEITE, 1996).

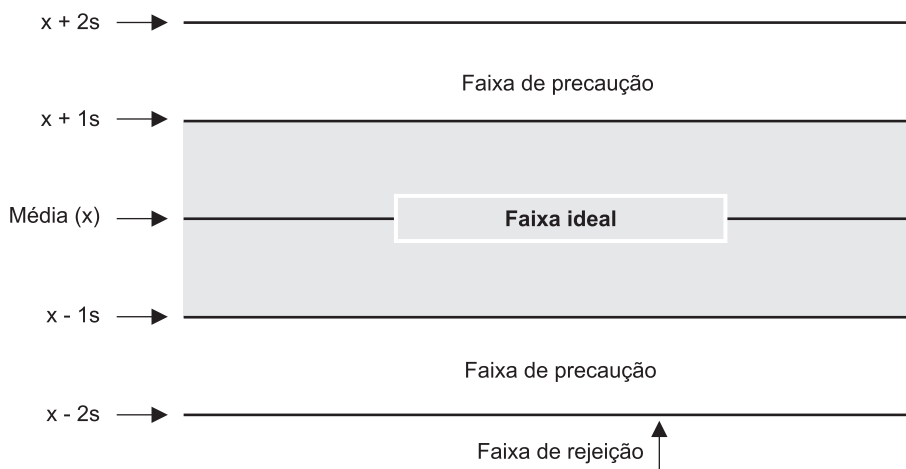
Como nem sempre é viável fazer repetições de todas as amostras, algumas amostras controle são estabelecidas e analisadas diariamente junto com as amostras de composição desconhecida. Os resultados obtidos com as amostras controle servem de referência para aceitar ou rejeitar os demais resultados.

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

O intervalo em torno da média para a aceitação dos resultados das amostras controle deve ser o mais rigoroso possível, levando em conta a heterogeneidade do material analisado e a finalidade da análise. Cartas controle preparadas para cada amostra controle constituem maneira prática de monitorar a qualidade das análises. Klesta e Bartz (1996) indicam que as cartas controle para análise de solos podem ter

um limite de advertência ou de precaução igual a  $x \pm 2s$  e limites para rejeição de  $x \pm 3s$ . Resultados de amostras controle fora deste último limite inabilitam todo o lote, que deve ser reanalisado.

No Instituto Agronômico, o limite para rejeição é  $x \pm 2s$  (Fig. 1).

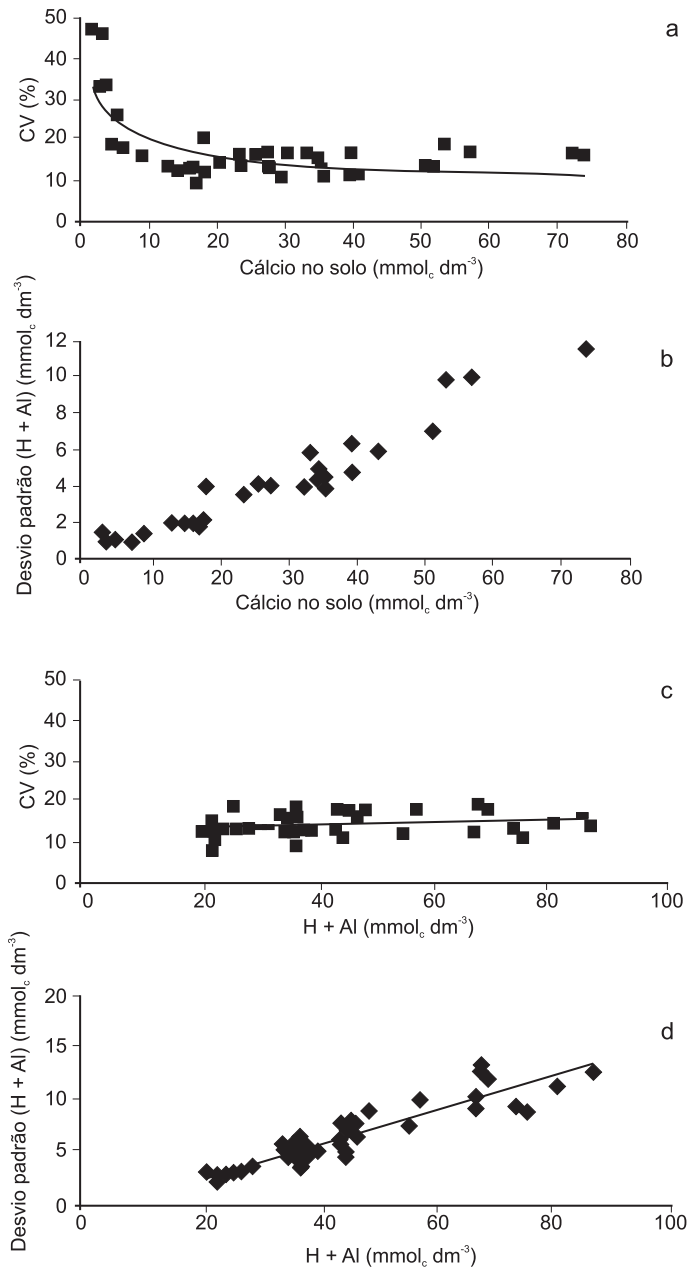


**Fig. 1.** Esquema de carta controle.

Os limites de rejeição nem sempre podem ser definidos rigidamente. Além da variabilidade intrínseca dos dados, dependente da homogeneidade do material, as condições analíticas afetam a precisão dos resultados. Amostras com concentrações baixas, próximas do limite de detecção dos métodos ou equipamentos, geralmente apresentam coeficientes de variação bastante altos. O coeficiente de variação tende a se estabilizar em torno de 20 % ou menos para amostras com concentrações iguais ou acima do limite de medida quantitativa<sup>2</sup>, como mostram os dados de mais de 40 diferentes amostras de solo analisadas para Ca, por diversos laboratórios, em um programa interlaboratorial de controle de qualidade (Fig. 2). Para o índice pH, o coeficiente de variação (não mostrado) do conjunto de dados foi inferior a 4 (ver outros detalhes no capítulo de amostragem de solo deste manual). O desvio padrão normalmente é proporcional à concentração do elemento.

<sup>2</sup> Menos concentração mensurável com uma confiabilidade aceitável em condições normais de análise. Tal limite foi definido arbitrariamente como sendo 10 vezes o desvio padrão da prova em branco.





**Fig. 2.** Desvios padrão e coeficientes de variação médios para os teores de cálcio (a, b) e da acidez potencial (c, d) de amostras de terra analisadas por 50 laboratórios integrantes do sistema IAC de controle (excluídas as amostras discrepantes).

No caso de amostras com coeficiente de variação alto, pode ser necessário definir faixas de aceitação utilizando valores menores que  $2s$  para evitar valores muito dispersos, desproporcionais aos limites de interpretação dos resultados de análise de solo e folhas.

O exame dos dados das amostras controle comparados com a respectiva carta controle mostrará se os limites estabelecidos estão adequados ou se precisam ser recalculados. Klesta e Bartz (1996) entendem que, se os dados se situam na faixa de  $x \pm 1s$ , os limites de rejeição de  $x \pm 3s$  estão muito largos para ser úteis. Porém, se muitos pontos ficam fora da faixa  $x \pm 2s$ , então o limite de rejeição  $x \pm 3s$  está muito estreito ou há algo que precisa ser corrigido. Se isso ocorrer apenas com uma das amostras controle, é provável que ela não seja homogênea. Deve-se, portanto, descartá-la.

O uso de repetições é uma maneira de aferir os procedimentos do laboratório quanto à precisão. A desvantagem é o custo e o aumento do tempo para a obtenção dos resultados.

No passado, as amostras de material vegetal de agricultores analisadas no Instituto Agronômico eram feitas em duplicata. Recentemente, o laboratório da Faculdade de Agronomia da UFRGS passou a adotar tal prática na rotina para todas as amostras de clientes, processando as duplicatas em dias diferentes. Em caso de resultados discordantes, uma terceira análise é realizada.<sup>3</sup>

A seguir, é descrito o uso de amostras controle no laboratório de rotina de análise de fertilidade do Instituto Agronômico. Normalmente, são empregadas quatro amostras controle. Alternadamente, uma delas é colocada no início da bandeja, com capacidade para 30 amostras, e recebe um número seqüencial de registro. Esse procedimento tem sido considerado adequado, pois tem permitido identificar com bastante clareza quando ocorrem erros nas análises.

Uma alternativa menos custosa é incluir uma ou algumas duplicatas em cada lote analisado. As duplicatas devem ser processadas independentemente, do preparo à pesagem das amostras, para permitir a avaliação de toda a cadeia analítica. Se alguma etapa estiver sob suspeita, devem-se fazer replicatas específicas dela.

Uma estatística útil para a avaliação das duplicatas é o coeficiente de variação ou desvio padrão relativo. Para amostras em duplicata em

<sup>3</sup> Dr. Clésio Gianello (autor do último capítulo), DA/UFRGS, comunicação pessoal.

análises de rotina, coeficientes de variação menores que 20 % são aceitáveis. Geralmente, os coeficientes de variação das fases de preparo são da ordem de 10 % a 15 % e da etapa analítica ou de leitura instrumental, de 5 % a 10 % (KLESTA; BARTZ, 1996). Os valores podem ser bem maiores para amostras com concentrações próximas do limite de detecção do método empregado.

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

## 4. Exemplo de preparo e uso da amostra controle

Os procedimentos para o preparo e uso de amostras controle são:

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

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

Deve-se evitar utilizar a mesma amostra controle por mais de um ano.

- Analisar as amostras conforme os procedimentos de rotina do laboratório, no mínimo dez vezes e em dias diferentes. Observar as recomendações do item 3.
- Tabular os resultados obtidos nas diferentes determinações em tabela semelhante à Tabela 1. Obter as estimativas da média, do desvio padrão e do coeficiente de variação.

Se ocorrerem resultados discrepantes nas determinações realizadas a ponto de elevar o coeficiente de variação acima de 20 %, esses resultados devem ser rejeitados, e novas repetições e novos cálculos estatísticos devem ser realizados. Se o coeficiente de variação permanecer alto, pode ser que a amostra não seja suficientemente

**Tabela 1.** Exemplo de cálculo dos limites de aceitação de resultados de análise de solo para uma amostra controle.

Repetição	P-resina (mg dm <sup>-3</sup> )	MO (g dm <sup>-3</sup> )	PH	mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>			
				K	Ca	Mg	H+Al
1	4	13	4,5	0,9	9	3	31
2	5	16	4,6	0,7	9	3	31
3	5	15	4,5	0,3	7	2	28
4	5	16	4,6	0,6	12	2	25
5	4	16	4,6	0,6	8	4	28
6	4	15	4,5	0,5	9	3	31
7	5	19	4,5	0,4	7	2	31
8	4	16	4,5	0,4	8	3	31
9	5	18	4,5	0,4	8	3	32
10	5	19	4,5	0,5	8	3	31
11	4	16	4,4	0,5	7	3	28
Média	4,5	16,3	4,52	0,53	8,4	2,8	29,7
CV (%)	11	11	1	32	17	21	7
Desvio padrão	0,5	1,8	0,06	0,17	1,4	0,6	2,1
Faixa de aceitação de resultados							
Valor mínimo <sup>(1)</sup>	4	13	4,4	0,2	5	2	25
Valor máximo <sup>(1)</sup>	6	20	4,6	0,9	11	4	34

<sup>(1)</sup> Intervalo de aceitação de resultados: média ± 2 desvios padrão.

homogênea ou que a determinação tenha valores muito baixos, próximos do limite de detecção do método.

Os resultados das determinações para o preparo de uma amostra controle utilizada no laboratório do IAC são mostrados na Tabela 1. Os resultados para o potássio apresentam grande variação (CV = 32 %). Isso está relacionado à baixa concentração desse elemento na amostra. De qualquer modo, essa amostra deve ser reanalisada em 2 ou 3 dias diferentes até que o CV seja igual a 20 % ou menos. Os teores de magnésio também são baixos e, por isso, apresentam grandes variações sob o ponto de vista estatístico. Contudo, sob o ponto de vista agrônômico, os resultados estão coerentes.

A faixa ideal contempla os resultados que se encontram dentro do intervalo de confiança compreendido entre um desvio padrão abaixo e outro acima da média (Fig. 1). Outra faixa, também aceitável, porém com precaução, é aquela compreendida entre os intervalos calculados com 1 e 2 desvios padrão. Então, para fins práticos, a faixa de aceitação

definida compreende a média  $\pm 2$  desvios padrão (Tabela 1). O desvio padrão normalmente é proporcional à concentração do elemento (Fig. 2).

No laboratório de rotina de análise de solo do Instituto Agronômico, são empregadas quatro amostras controle. Alternadamente, uma delas é colocada no início da bandeja, com capacidade para 30 amostras, e recebe um número seqüencial de registro como qualquer outra amostra. O programa de computador imprime os resultados de cada bandeja com 30 amostras, sendo a primeira uma amostra controle para checagem pelo responsável (Tabela 2) – no exemplo, excluindo os dados de análise dos micronutrientes. Identificada a amostra controle da bandeja, o programa imprime também os valores esperados para cada determinação, bem como os desvios aceitáveis. Os resultados da amostra controle que possuem dispersão em relação à média superior a 2 desvios padrão são rejeitados, e as amostras da bandeja são reanalisadas. Isso indica que, nesse lote de amostras, existe erro analítico, que deve ser pesquisado e corrigido.

## 5. Controle individual de resultados

Após a conferência e aprovação dos resultados da amostra controle, é necessário um exame individual dos dados analíticos acompanhados dos formulários preenchidos pelo agricultor, identificando e caracterizando as amostras de solo. Esse procedimento visa a detectar erros não sistemáticos, ocasionais, que ocorrem em apenas uma ou algumas amostras da bandeja. Normalmente, esse tipo de erro decorre de contaminações da amostra, falhas de anotações de leitura de equipamentos, diluições e erros de cálculos.

O controle individual é baseado na coerência das inter-relações entre resultados das várias determinações analíticas. A mais importante dessas relações é a existente entre o pH e a saturação por bases, a qual é bem definida principalmente para solos da mesma região. Para os solos do Estado de São Paulo, a equação de regressão que representa essa relação é:  $\text{pH}_{\text{CaCl}_2} = 3,7 + 0,027 \text{ V\%}$  ( $R^2 = 0,95$ ). Deve ser tolerado um desvio de pH de 0,3 unidade, tanto acima quanto abaixo do valor calculado.

Outra relação que pode ser utilizada nessa conferência é a do teor de matéria orgânica e a CTC do solo. É esperado que solos com CTC elevada possuam teores altos de matéria orgânica, os quais

**Tabela 2.** Folha de resultados de análise de solo utilizado pelo IAC para checagem de controle pelo responsável do laboratório<sup>(1)</sup>.

Número do cliente	Identificação da amostra	P <sub>1</sub> (mg dm <sup>-3</sup> )	MO (g dm <sup>-3</sup> )	pH CaCl <sub>2</sub>	K	Ca	Mg	H+Al	S	T (%)	V (%)	Crítica			
												pH	Ca/Mg	P K MO	
<b>Resultados esperados para a amostra controle</b>															
Controle 41		46	34	5,2	3,1	35	15	38							
Desvio aceito ±		9	8	0,2	0,4	6	4	4							
<b>Resultados analíticos da bandeja</b>															
C41 <sup>(2)</sup>		40	30	5,3	3,4	31	14	34	48	82	59				
01	0-20	11	29	5,5	1,1	22	13	25	36	61	59				
02	20-40	3	20	4,7	0,7	4	6	34	11	45	24	4,3	0,7	MO	
03	0-20	8	29	5,3	0,8	19	11	28	31	59	52				
04	20-40	3	22	4,6	0,6	4	6	38	11	49	22	4,2	0,7		
05	0-20	6	30	5,4	1,5	22	14	28	38	66	57				
06	20-40	3	23	4,4	0,8	4	5	43	10	53	19	4,2	0,8		
07	0-20	14	29	4,6	1,8	18	9	37	29	66	44				
08	20-40	2	22	4,1	0,8	1	1	38	3	41	7	3,8		MO	
09	0-20	9	35	5,2	2,2	19	14	34	35	69	51				
10	20-40	2	25	4,7	1,1	4	6	38	11	49	23	4,3	0,7	MO	
11	0-20	9	33	5,3	1,4	25	14	31	40	71	57				
12	20-40	4	23	4,6	0,7	5	5	43	11	54	20	4,2			
13	0-20	15	29	4,8	0,6	16	5	38	22	60	36				
14	20-40	3	16	4,4	0,3	4	3	34	7	41	18	4,1			
15	0-20	15	26	5,3	0,6	20	10	28	31	59	52				
16	20-40	2	19	4,5	0,6	4	6	34	11	45	24	4,3	0,7		
01		238	25	5,7	5,6	83	32	18	121	139	87			P K MO	

<sup>(1)</sup> O sistema computadorizado procede à listagem de amostra controle e ao desvio aceitável e os compara com cinco tipos de crítica (critérios), baseados em coerência interna de resultados e relações entre os elementos ou valores pouco prováveis (fora da faixa usual de ocorrência).

<sup>(2)</sup> A primeira amostra da bandeja é a do controle interno.

dependem da textura do solo. Nossa experiência tem demonstrado que essa relação é mais consistente em solos com teor de matéria orgânica abaixo de  $50 \text{ g kg}^{-1}$  de solo. Mesmo assim, observam-se às vezes falhas nessa relação por causa da maior qualidade da matéria orgânica.

Além dessas relações, existem outras possibilidades para a verificação de amostras individuais. Por exemplo, a abundância relativa entre os cátions trocáveis é seguida, para a maioria dos solos, pela seqüência  $\text{Ca, Mg} > \text{K}$ . Resultados que se afastem dessa tendência, como a relação  $\text{Ca/Mg}$  inferior a 1, devem ser examinados com cautela.

Os critérios para esse controle não são muito rigorosos, e o sucesso de sua aplicação depende da experiência em fertilidade e análise de solo do responsável pelo controle de qualidade. Alguns resultados que não seguem exatamente a relação prevista nem sempre estão errados. Um bom exemplo são amostras de subsolo que freqüentemente fogem da correlação entre  $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$  e saturação por bases, em razão basicamente das diferenças mineralógicas em relação à camada superficial. O mesmo ocorre, por exemplo, com solos tratados recentemente com gesso.

Solos que receberam doses muito elevadas de fertilizantes ou corretivos, como no cultivo de hortaliças, freqüentemente apresentam valores estranhos à grande maioria das amostras. O exame dos formulários enviados pelos agricultores permite, muitas vezes, elucidar esses casos.

Atualmente, com o apoio da informática, o controle individual de resultados ficou mais fácil e preciso, pois o computador pode ser programado para organizar as informações e chamar a atenção para possíveis incoerências nos resultados. No exemplo da Tabela 2, essas informações estão anotadas nas colunas definidas como "crítica".

Para cada amostra, o programa faz várias verificações. Por exemplo, checa a correlação entre  $\text{pH}$  e  $\text{V}\%$  e imprime o valor esperado de  $\text{pH}$  quando for observado um desvio superior a 0,3 unidade de  $\text{pH}$ . Se o resultado da determinação de matéria orgânica se desvia de uma relação pré-estabelecida, o programa imprime "MO" na coluna de crítica. Quando a relação  $\text{Ca/Mg}$  for inferior a 1, aparece na coluna correspondente o valor calculado para chamar a atenção para uma possível anormalidade, principalmente para amostras da camada arável.

No exemplo da Tabela 2, as observações sobre  $\text{pH}$ , relação  $\text{Ca/Mg}$  e MO que aparecem na coluna de críticas podem ser justificadas por se tratar de amostras de subsolo. A amostra nº 10 refere-se a um solo cultivado com hortaliças. Como a amostra controle está dentro da faixa de variação aceitável, e como os desvios apontados pela crítica baseada na coerência externa podem ser justificados pelas características dos

solos de onde vieram as amostras, não é necessário repetir as análises desse lote (Tabela 2), a menos que o responsável pelo laboratório não se sinta seguro com os resultados ou tenha outras razões para a reanálise.

## 6. Programas interlaboratoriais

Os programas interlaboratoriais de controle de qualidade consistem em um intercâmbio entre laboratórios, no qual uma entidade coordenadora envia amostras idênticas aos participantes. Estes realizam as análises independentemente e devolvem os resultados à coordenação, que os avalia estatisticamente. Os programas interlaboratoriais são úteis para a aferição da exatidão dos resultados, mas alguns programas avaliam também a precisão.

A participação em programas interlaboratoriais é muito importante tanto para laboratórios comerciais quanto para os que realizam análises internas, pois permite comparar os resultados analíticos e o desempenho entre instituições congêneres. Isso leva, freqüentemente, a uma melhoria geral dos laboratórios participantes, além de conferir confiança e credibilidade (QUAGGIO et al., 1994; RAIJ et al., 1994).

Existem vários programas interlaboratoriais em funcionamento, alguns internacionais. Para os laboratórios de análise de plantas, a escolha do programa não precisa levar em conta particularidades analíticas adotadas em cada um deles, pois normalmente são determinados os teores totais dos nutrientes que, teoricamente, são invariáveis. Para a análise de solos, os resultados são dependentes dos métodos de extração. Assim, os programas congregam laboratórios com métodos afins e as respectivas unidades para expressar os resultados, como nota-se nas tabelas 1, 2 e 3, no anexo deste capítulo. Os programas interlaboratoriais em funcionamento no Brasil também estão listados no anexo.

## 7. Referências

- BACCAN, N.; ANDRADE, J. C. de; GODINHO, O. E. S.; BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa elementar**. Campinas: Editora da Unicamp, 1985. 259 p.
- CANTARELLA, H.; DECHEN, A. R.; RAIJ, B. van. Influência da origem do cloreto de potássio utilizado em extrações de amostras de solos nos resultados de alumínio trocável. **Bragantia**, Campinas, v. 40, p. 189-192, 1981.



CANTARELLA, H.; WIETHOLTER, S.; BERNARDI, A. C. C.; VITTI, G. C.; CANTARUTTI, R. B.; MUNIZ, A. S.; OLIVEIRA, M. H. Programas de avaliação de qualidade das análises de solos e de plantas no Brasil. **Boletim Informativo SBCS**, Campinas, v. 26, p. 20-24, 2001.

GARFIELD, F. M. **Quality assurance principles for analytical laboratories**. Gaithersburg: AOAC International, 1991. 196 p.

KLESTA, E. J.; BARTZ, J. K. Quality assurance and quality control. In: BARTELS, J. M.; BIGHAM, J. M. (Ed.). **Methods of soil analysis Part 3. Chemical methods**. Madison: Soil Science Society of America, 1996. p. 19-48.

LEITE, F. **Validação em análise química**. Campinas: Átomo, 1996. 124 p.

QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; RAIJ, B. van Evolution of the analytical quality of soil testing laboratories integrated in a sample exchange program. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 25, n. 718, p. 1007-1014, 1994.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, A. J.; PROCHNOW, L. I.; VITTI, G. C.; PEREIRA, H. S. Soil testing and plant analysis in Brasil. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 25, n. 718, p. 739-751, 1994.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C. **Análise química do solo para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170 p.

## Anexo

### Programas interlaboratoriais em funcionamento no Brasil

#### Programa de Análise de Material Vegetal

- Programa Nacional de Laboratórios de Análise de Planta  
Coordenador: Dr. Godofredo C. Vitti  
Esalq - Depto. de Ciência do Solo  
Caixa Postal 9  
13418-900 Piracicaba, SP  
gcvitti@carpa.ciagri.usp.br

#### Programas de Análise de Solo

- Programa de Controle de Qualidade de Laboratórios com o Sistema IAC de Análise de Solo  
Coordenador: Dr. Heitor Cantarella

Instituto Agronômico (IAC)

Caixa Postal 28

13001-970 Campinas, SP

cantarella@iac.sp.gov.br

- Programa de Análise de Qualidade dos Laboratórios de Fertilidade (PAQLF) – Método da Embrapa Solos  
Coordenador: Dr. Daniel Vital Peres  
Embrapa Solos  
Rua Jardim Botânico, 1.024  
22470-051 Rio de Janeiro, RJ  
daniel@cnps.embrapa.br
- Programa Interlaboratorial de Controle de Qualidade de Análise de Fertilidade de Solo (Profert)  
Coordenador: Dr. Jeferson Antonio de Souza  
Epamig  
Centro Tecnológico do Triângulo e Alto Paraíba  
Rua Afonso Rato, 1301  
Caixa Postal 351  
38001-970 Alto Paraíba, MG  
jeferson@epamig.br
- Comissão Estadual de Laboratórios de Análises Agronômicas do Paraná (Cela)  
Coordenador: Dr. Mário Miyazawa  
Iapar  
Rod. Celso Garcia Cid, km 375  
Caixa Postal 481  
86047-902 Londrina, PR  
miyazawa@iapar.br
- Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo e de Tecido Vegetal do RS e SC (Rolas)  
Coordenador: Dr. Sírio Wiethölter (Controle de qualidade)  
Embrapa Trigo  
Rodovia BR-285, km-294  
Caixa Postal 451  
99001-970 Passo Fundo, RS  
siriow@cnpt.embrapa.br

**Tabela 1.** Métodos de análise de solo adotados pelos programas interlaboratoriais de proficiência para laboratórios de análise de solo para fins agrícolas em operação no Brasil.

Determinação	Métodos do programa				
	IAC	Rolas <sup>(1)</sup>	Cela <sup>(2)</sup>	Profert	PAQLF <sup>(3)</sup>
MO <sup>(4)</sup>	WB (col.)	WB	WB	WB (col.)	WB (col.)
pH	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Al	KCl	KCl	KCl	KCl	KCl
H+Al	SMP	SMP	SMP	Acetato/SMP	Acetato/SMP
Índice SMP	nd <sup>(5)</sup>	sim	nd <sup>(5)</sup>	nd <sup>(5)</sup>	nd <sup>(5)</sup>
P	Resina	Mehlich-1	Mehlich-1	Mehlich-1	Mehlich-1
K	Resina	Mehlich-1	Mehlich-1	Mehlich-1	Mehlich-1
Ca	Resina	KCl	KCl	KCl	KCl
Mg	Resina	KCl	KCl	KCl	KCl
S-sulfato	Fosfato monocálcico	Fosfato monocálcico	Fosfato monocálcico	nd <sup>(5)</sup>	nd <sup>(5)</sup>
B	Água quente	-	Água quente	nd <sup>(5)</sup>	Água quente
CU, Fe, Mn, Zn	DTPA	-	Mehlich-1	nd <sup>(5)</sup>	Mehlich-1
Granulometria	Pipeta ou densimetria	Densimetria	nd <sup>(5)</sup>	nd <sup>(5)</sup>	nd <sup>(5)</sup>

<sup>(1)</sup> Rolas só avalia as análises básicas, mas tem métodos definidos para S (fosfato monocálcico), B (água quente), Cu e Zn (HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>); Mn (KCl 1 mol L<sup>-1</sup>) e Fe amorfo (oxalato de amônio 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 3). Em 2001 o S e os micronutrientes serão avaliados em caráter experimental. Apenas a argila é determinada na análise granulométrica.

<sup>(2)</sup> Cela passou a acompanhar a análise de S e de micronutrientes em 2001.

<sup>(3)</sup> PAQLF passou a realizar análise de micronutrientes em 2000, como determinação opcional.

<sup>(4)</sup> Método de Walkley Black, por titulação ou colorimétrico (col.).

<sup>(5)</sup> Análise não avaliada pelo programa interlaboratorial.

Fonte: adaptado de Cantarella et al. (2001).

**Tabela 2.** Análises de solos acompanhadas pelos programas interlaboratoriais.

Programas regionais	Básicas	Micronutrientes	Outras
Material vegetal	N, P, K, Ca, Mg, S	B, Cu, Fe, Mn, Zn	Al, Na, Cl, Mo, K <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
Rolas	Argila, pH, pH <sub>SMP</sub> , P, K, matéria orgânica, Al, Ca, Mg	B, Cu, Fe, Mn, Zn <sup>1</sup>	S <sup>(1)</sup>
Cela	pH, Al, H+Al, Ca+Mg, Ca, K, P, C, S	B, Cu, Fe, Mn, Zn <sup>1</sup>	
IAC	pH, H+Al, P <sub>resina</sub> , K, Ca, Mg, matéria orgânica	B, Cu, Fe, Mn, Zn	
Profert	pH, Al, P, K, Ca, Mg, matéria orgânica	B, Cu, Fe, Mn, Zn	Al, S-SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , granulometria, P-remanescente (Prem) <sup>(2)</sup>
PAQLF	pH, H+Al, Al, P, K, Ca, Mg, matéria orgânica		

<sup>(1)</sup> Rolas e Cela passaram em 2001 a avaliar S e micronutrientes, em caráter experimental (2001).

<sup>(2)</sup> Caracteriza o fator capacidade do solo, introduzido a partir de 1999 com a publicação da quinta aproximação da Recomendação de Uso de Fertilizantes e Corretivos para MG.

Fonte: adaptado de Cantarella et al. (2001).

**Tabela 3.** Unidades em uso nos diversos programas interlaboratoriais de análise de solo.

Programas regionais	MO ou C	P	K	Ca, Mg, H, H+Al	Granulometria
PAQLF	g dm <sup>-3</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	-
Profert	dag kg <sup>-1</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	% ou g kg <sup>-1</sup> mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>
IAC	g dm <sup>-3</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	mmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>
Cela	g dm <sup>-3</sup>	mg dm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup>	-
Rolas <sup>(1)</sup>	% (m/v)	mg L <sup>-1</sup>	mg L <sup>-1</sup>	cmol <sub>c</sub> L <sup>-1</sup>	% (m/v)

<sup>(1)</sup> Rolas passou a adotar, a partir de 2001, as unidades g dm<sup>-3</sup> para MO e argila, mg dm<sup>-3</sup> para P e K e mmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup> para Al, Ca, Mg e H + Al.

Fonte: adaptado de Cantarella et al. (2001).



Capítulo 2

**Infra-estrutura laboratorial,  
gerenciamento de  
laboratório e automação  
da informação**

Marino José Tedesco  
Adriana Delfino dos Santos  
Clésio Gianello  
Fábio Cesar da Silva  
Luiz Manoel Silva Cunha  
Roberto Hiroshi Higa  
Sílvia Maria Fonseca Silveira Massruhá



## 1. Introdução

Grande parte dos laboratórios de análise de solos, de plantas e de fertilizantes existentes nas instituições governamentais cresceu a partir de instalações acanhadas e, em muitos casos, pouco apropriadas às finalidades propostas. Em várias regiões brasileiras, podem ocorrer vários problemas laboratoriais, como: baixa capacitação de recursos humanos, organização deficitária, infra-estrutura precária ou utilização de protocolos analíticos antigos, que não refletem o “estado da arte” dos métodos de análise. Essas deficiências podem comprometer a qualidade dos laudos emitidos em laboratórios.

Nos capítulos da parte 2 deste manual, são apresentados os métodos de análise (protocolos) de solos, plantas, fertilizantes e corretivos.

No presente capítulo, são apresentadas a organização da infra-estrutura e a informatização de processos no laboratório. Em geral, os laboratórios mais bem administrados têm procurado adotar soluções baratas e criativas, adquirir equipamentos e sistemas computadorizados, bem como elaborar e executar projetos.

O primeiro aspecto a ser abordado é a adequação da infra-estrutura dos laboratórios, onde são executados todos os serviços prestados aos usuários, considerando a organização física, o treinamento de pessoal, o uso adequado de equipamentos e tipos de análises realizadas. Depois de estabelecida a infra-estrutura adequada, são necessários a organização interna dos processos no laboratório, seu controle estatístico e procedimentos de automação da rotina para aumentar a produtividade de análises processadas por dia.

A gestão da informação no laboratório é atualmente muito importante, destacando-se um conjunto de técnicas que podem ser utilizadas para adotar um Sistema de Gerenciamento de Informações Laboratoriais (LIMS), o qual depende de um fluxo adequado de informações. Novas formas de armazenamento e disponibilização de informação são igualmente apresentadas. Existem também formas computacionais para verificar a consistência de resultados analíticos no laboratório. Esses são os sistemas especialistas utilizados por alguns laboratórios que participam da Rede Oficial dos Laboratórios de Análise de Solo e de Tecido Vegetal do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina.



Além disso, a própria Embrapa Informática Agropecuária tem investido muito no apoio ao gerenciamento do laboratório e na interpretação de laudos de análise.

Entretanto, não é suficiente investir em infra-estrutura física laboratorial. O investimento isolado em recursos físicos sem adequadas formação, capacitação e atualização dos recursos humanos não traz os resultados esperados.

## **2. Infra-estrutura laboratorial**

A infra-estrutura descrita neste trabalho é, normalmente, encontrada nos laboratórios autônomos ou integrantes de instituições de pesquisa e de ensino, bem como em cooperativas, com um fluxo de operações de médio porte (20 mil amostras de solo por ano e 2 mil amostras de plantas por ano), estando integrados a sistemas de controle de qualidade.

O principal objetivo desses laboratórios é a prestação de serviços, com ênfase na caracterização da fertilidade do solo e na análise foliar, tendo em vista a elaboração de recomendações de fertilizantes e corretivos da acidez. Desse modo, serão enfocados os principais aspectos do processo de geração da informação que são fontes usuais de erro (por exemplo, a qualidade da água destilada), a alocação de recursos humanos e os níveis de sensibilidade da medida nos aparelhos e em seus utensílios.

Deve existir também um organograma elaborado para toda a empresa, no qual o laboratório deve ser situado. Essa condição organizacional depende do tipo e da qualidade de gerenciamento das informações obtidas nos laboratórios, conforme abordado adiante.

No dimensionamento da infra-estrutura, devem ser consideradas a sazonalidade dos cultivos e a conseqüente variação na demanda por análises de laboratório; nesses períodos de subutilização dos equipamentos (em épocas fora do pico de demanda), podem-se utilizar esses equipamentos em trabalhos de pesquisa e na manutenção deles.

### **2.1 Organização de um laboratório**

O organograma usual de um laboratório deve apresentar claramente a estrutura do setor de laboratório e definir seus princípios de funcionamento (FERREIRA; GOMES, 1995), com informações simples

e resumidas. Os seguintes componentes devem fazer parte do planejamento do organograma funcional:

- Tipos de análises a serem feitas (solo, plantas, adubos, água, etc.).
- Objetivos (prestação de serviços e/ou pesquisa).
- Número de amostras a serem analisadas e sazonalidade das atividades.
- Origem dos recursos.
- Regime de trabalho dos funcionários.

A infra-estrutura básica do laboratório deve estar voltada para o atendimento das necessidades de processamento de um número mínimo de amostras previstas no período de pico de demanda. Um laboratório de análises de solos, plantas, fertilizantes e corretivos deve ter os seguintes “sítios” de trabalho, considerados no fluxograma lógico das operações laboratoriais:

- Recebimento de amostras (solo, plantas e fertilizantes).
- Preparo de amostras de solo (secagem, moagem e estoque).
- Preparo de amostras de plantas (secagem, moagem e estoque).
- Preparo de extratos de solo (extração, retirada de alíquotas, diluição, lavagem da vidraria).
- Digestão de amostras de plantas (pesagem, capela, mufla, diluição).
- Sala de aparelhos de medição (comum para solo e plantas).
- Escritório (preparo de laudos, conferência, expedição).

Alguns cuidados na infra-estrutura devem ser observados:

- A sala de preparo de solo deve ser isolada do laboratório, para evitar contaminação com poeira.
- Amostras, extratos e vidrarias devem “viajar” o mínimo possível pelo laboratório.
- A sala de aparelhos e o escritório devem ser climatizados e isolados do ruído das máquinas (agitadores, lavadores, etc.).
- Os gases ( $N_2O$ , ar comprimido e acetileno) devem ficar em local próximo dos aparelhos (e não na mesma sala).
- A água destilada deve estar disponível nos pontos de demanda, por encanamento de PVC.

- Amostras analisadas devem ser estocadas por um período mínimo de três meses, para o caso de eventual repetição de análises.

Por exemplo, o laboratório de análises de solos e plantas da UFRGS pode analisar, em época de pico de demanda, até 4 mil amostras de solo por mês, determinando pH, índice SMP, teor de argila, P, K, Ca, Mg, Al, M.Org., Cu, Zn,  $S-SO_4^{-2}$ , B e Mn, métodos descritos por Tedesco et al. (1995). Tem capacidade também para analisar 600 amostras de plantas por mês, determinando os teores de N, P, K, Ca, Mg, Cu, Zn, Mn, Fe e B, métodos descritos por Tedesco et al. (1995). Amostras de calcário e água (200 amostras por mês) em pequeno número também podem ser analisadas.

Nesse laboratório, os parâmetros utilizados na recomendação de adubos e de corretivo da acidez são determinados duas vezes, em dias diferentes (pH, índice SMP, P e K disponíveis). Dessa forma, pretende-se reduzir o erro analítico a níveis mínimos, pelo controle estatístico de processos, com vista à melhoria da qualidade.

## 2.2 Recursos humanos

Não menos importantes são os aspectos gerenciais dos recursos humanos no laboratório. Aproveitar ao máximo as potencialidade de uma equipe de trabalho exige sensibilidade e conhecimentos do comportamento humano, devendo ter sempre em mente que “se administra o trabalho de indivíduos e não de robôs”. O livro de Ferreira e Gomes (1995) apresenta várias orientações, extraídas de muitos autores, que auxiliam o gerenciamento do pessoal do laboratório, sintetizadas a seguir:

- Dar pleno conhecimento a todos os indivíduos da equipe de suas funções, obrigações formais e limitações no trabalho.
- Estabelecer objetivos claros e definidos no plano de trabalho de cada indivíduo da equipe.
- Criar normas criteriosas sobre as obrigações da empresa e do empregado.
- Classificar racionalmente os cargos e formular uma política lógica e adequada de salários.
- Substituir a verticalização de cargos nas organizações (em decadência) por estruturas mais amplas, mais participativas e abertas no sentido horizontal.

- Treinar periodicamente a equipe e colocar um técnico de reserva para a eventual substituição de titular.
- Aproveitar o talento específico do indivíduo na equipe, sempre que possível.
- Direcionar as ações gerenciais de forma a integrar o indivíduo à filosofia da organização, principalmente em relação à definição de objetivos da empresa e aos recursos disponíveis para alcançá-los.
- Ressaltar que o principal objetivo da direção de um laboratório é assegurar um clima organizacional propício tanto à realização profissional quanto ao comprometimento pessoal com os objetivos e resultados a ser alcançados.

## 2.3 Tipos de equipamentos de laboratórios

Os principais equipamentos utilizados em laboratório de análises de solo, de plantas, de fertilizantes e de corretivos, bem como suas limitações, são apresentados a seguir.

### 2.3.1 Espectrofotômetro de absorção atômica

O espectrofotômetro de absorção atômica (AAS) é o equipamento de maior utilidade (e mais caro) do laboratório de análise de solos e plantas. Isso deve-se ao fato de que sua técnica de determinação é:

- Relativamente livre de interferência quando amostras e padrões têm a mesma matriz.
- De fácil execução.
- Compatível com a sensibilidade requerida para as determinações de macronutrientes (Ca e Mg) e micronutrientes (Cu, Zn, Mn e Fe) extraídos pelas soluções comumente utilizadas nas análises de solo e os teores no tecido das plantas.

A tendência mundial entre os fabricantes é a oferta de aparelhos com mais “eletrônica embarcada”. Os mais modernos são totalmente controlados por computador. Embora à primeira vista a sofisticação possa ser atraente, deve-se levar em conta que o excesso de componentes eletrônicos pode dificultar a operação e o treinamento de pessoal. A falha do espectrofotômetro de AA, por exemplo, é um desastre no laboratório em época de pico. Ademais, vários recursos eletrônicos

disponíveis, além de onerar o equipamento, não têm aplicação para o serviço de rotina.

Considerando ainda que esses equipamentos são importados e que a assistência técnica é cara e demorada, deve-se prever uma forma alternativa para as determinações. Para um laboratório de análise de solos e plantas, o fotômetro de AA deve ter as seguintes características:

- Disponibilidade de duplo feixe.
- Possibilidade de leitura direta em concentração, com base na curva padrão.
- Possibilidade de recalibração durante a leitura de uma batelada de amostras.
- Existência de intertravamento para uso com óxido nitroso.

Se o equipamento for complexo, é conveniente que seja configurado com recursos que possibilitem a comunicação com outros equipamentos de laboratório e também com microcomputadores. Como exemplos desses recursos, podem ser citados o conversor de sinais analógicos para digital, a interface serial e a interface paralela.

A maioria dos aparelhos possui corretor de radiação de fundo (*background*) com lâmpada de deutério, para utilização em comprimentos de onda de 190 nm a 400 nm. Sua utilização, entretanto, não é fundamental em análises de solos e de plantas, em que a matriz é uniforme e as concentrações dos elementos a serem determinados são relativamente altas.

No caso de análises de água, a técnica de AA com chama pode não ter a sensibilidade suficiente para a determinação de micronutrientes, ocorrendo o mesmo no caso de metais (Pb, Cr, Cd e Ni) em plantas. Aparelhos com "limites de detecção" mais baixos, como absorção atômica em forno de grafite e espectrofotometria em plasma, podem ser utilizados nesses casos.

O limite de detecção de um aparelho de medição é a menor concentração de um elemento que pode ser medida. Esse valor depende da amplitude do sinal e do ruído de fundo. A International Union of Pure and Applied Chemistry (Iupac) define o limite de detecção como "a concentração que produz um sinal de absorvância três vezes maior que o desvio padrão da prova em branco" (BEATY; KERBER, 1993).

Como o limite de detecção assim calculado depende de vários fatores de difícil controle, utiliza-se usualmente a "concentração característica (CC)", definida como "a concentração de um elemento (em mg L<sup>-1</sup>) necessária para produzir um sinal de absorção de 1 % (0,0044 de absorvância)".

A CC pode ser calculada pela absorvância de uma solução padrão (situada na parte reta da curva de calibração), pela fórmula

$$CC \text{ (mg L}^{-1}\text{)} = \text{conc. do padrão (mg L}^{-1}\text{)} \times 0,0044 / \text{absorvância medida}$$

A CC permite que o operador verifique se as condições de operação do aparelho estão otimizadas e se este está operando conforme as especificações do fabricante. Valores de CC são geralmente especificados nos manuais dos aparelhos. A Tabela 1 apresenta valores de CC típicos obtidos em espectrofotometria de AA com chama e com forno de grafite. Na prática, valores de até metade das concentrações dadas nessa tabela podem ser determinados com segurança se o aparelho tiver boa estabilidade.

**Tabela 1.** Concentração característica (para 1 % de absorção) de alguns elementos de interesse agrícola determinados pelas técnicas de espectrofotometria de absorção atômica com chama (AA) e com forno de grafite (FG).

Elemento <sup>(1)</sup>	Concentração característica	
	AA <sup>(2)</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	FG <sup>(3)</sup> (Pg/0,0044 A <sup>(4)</sup> )
Al	1,1	10,0
Ca	0,09	0,8
Cd	0,03	0,4
Cr	0,08	3,0
Cu	0,08	4,0
Fe	0,11	5,0
K	0,04	0,8
Mg	0,01	0,3
Mn	0,05	2,0
Mo	0,67	9,0
Na	0,01	1,0
Ni	0,14	13,0
Pb	0,45	10,0
Si	2,1	40,0
Zn	0,02	0,1

<sup>(1)</sup> Medido em chama na mistura de gases de ar-acetileno ou de óxido nitroso para Cr, Mo, Al e Si.

<sup>(2)</sup> Perkin-Elmer (1994).

<sup>(3)</sup> Perkin-Elmer (1985).

<sup>(4)</sup> Expresso em picogramas (10<sup>-9</sup> g) em 20 x 10<sup>-6</sup> L de solução necessários para obter um sinal de 0,0044 unidades de absorvância.

### 2.3.2 Fotômetro de chama

O fotômetro de chama é o equipamento preferencial para a determinação de K e Na, por estes serem facilmente excitados em baixa temperatura (utiliza-se como combustível o gás de cozinha com ar para formar a chama), emitindo radiação característica no retorno ao estado fundamental.

Embora a maioria dos espectrofotômetros de AA permita leituras em emissão, K e Na são mais convenientemente determinados por fotometria de chama. A elevada temperatura da chama em AA em geral ioniza excessivamente esses átomos, dificultando a obtenção de resposta linear (BAKER; SUHR, 1982). No entanto, alguns laboratórios têm utilizado com sucesso o espectrofotômetro para a determinação de potássio e sódio. Fotômetros de chama são equipamentos baratos, que utilizam fotocélulas e filtros de interferência adequados aos elementos a serem determinados, em lugar de monocromador.

As curvas padrão de potássio e sódio obtidas em fotômetros de chama em geral ajustam-se à equação potencial, em razão da auto-absorção em altas concentrações, da ionização na chama e da perda de sensibilidade da fotocélula. Pode-se, nesses casos, utilizar essa equação para os cálculos ou gravar uma escala com os teores do solo (para leitura direta) no mostrador do aparelho, se este for do tipo analógico.

### 2.3.3 Colorímetro UV-visível

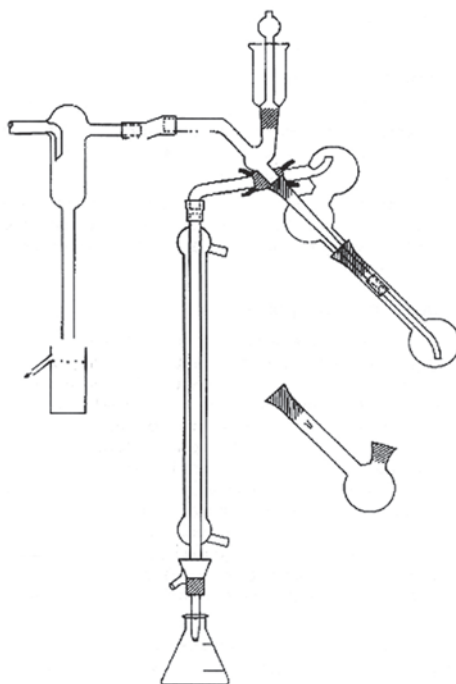
Esse equipamento é fundamental no laboratório de análises de solos e plantas, sendo utilizado nas determinações de P, matéria orgânica, B e S. O molibdênio (Mo) em plantas pode também ser determinado colorimetricamente (TEDESCO et al., 1995).

Um equipamento de boa qualidade com feixe simples e cubeta de 10 mm de caminho ótico é adequado, sendo recomendado o uso de estabilizador de voltagem. A faixa de trabalho em geral é de 400 nm a 900 nm.

### 2.3.4 Destilador de nitrogênio

A determinação das diferentes formas de N (N total,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{NO}_2^-$ ) em solo é feita preferencialmente por destilação de arraste de vapor, por ser um método relativamente livre de interferências. Embora

existam destiladores semi-automatizados, o aparelho semimicro Kjeldahl, descrito por Bremer e Edwards (1965) e modificado por Tedesco et al. (1995), é muito utilizado por ser muito prático, como se pode notar na Fig. 1. O destilador tem baixo custo e pode ser montado por técnicos do próprio laboratório. Requer manutenção mínima e possui grande versabilidade e alta sensibilidade: até  $0,014 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4^+$  podem ser determinados, utilizando um frasco de destilação de 200 mL e destilando 100 mL de amostra (TEDESCO et al., 1995). Um operador trabalhando com dois aparelhos pode destilar até 240 amostras por dia num período de 8 horas.



**Fig. 1.** Conjunto modificado de destilação de amônia por arraste de vapor, com coluna d'água para controlar a saída do vapor.  
Fonte: Tedesco et al. (1995).

Além dos aparelhos apresentados, muitos outros são utilizados em laboratório de solos. Como exemplos, podem ser citados: potenciômetro, condutivímetro, bureta digital, moinhos, forno mufla e agitadores. Esses são aparelhos de menor custo, de boa qualidade e podem ser obtidos no mercado nacional.

## 2.4 Cuidados básicos na rotina de laboratório

Atualmente, implementam-se programas de treinamento especializado de técnicos de laboratório sobre normas de controle de



práticas laboratoriais (FERREIRA; GOMES, 1995), de modo que possam ser capazes de:

- Entender os princípios científicos dos procedimentos indicados para obter resultados confiáveis.
- Reconhecer potenciais fontes de erros (qualidade da água, mau funcionamento de equipamentos, utensílios descalibrados, reagentes de baixa qualidade, entre outros) nas tarefas analíticas.
- Estar adequadamente informados sobre os princípios de funcionamento dos equipamentos e dos métodos utilizados na rotina.

Entre as fontes de erro usualmente encontradas nas análises de solo, de plantas e de fertilizantes, destacam-se: o grau de pureza dos reagentes (mais detalhes no capítulo 1 da parte 3), a exatidão e a precisão das operações de medidas (balanças, cachimbos, etc.) e a qualidade da água.

A qualidade da água usada no preparo dos reagentes e na lavagem das vidrarias tem sido um problema constante em laboratórios de solo e de planta. Embora o destilador seja um equipamento barato, geralmente fica escondido, sendo muitas vezes negligenciado, perdendo eficiência operacional. Os contaminantes da água ficam concentrados no destilador, o que exige limpeza freqüente. O acúmulo de sais pode obstruir o sistema automático de ligação e ocasionar a queima das resistências no caso de falta de água.

Como solução para as situações acima, o laboratório necessita de um destilador com capacidade mínima de 10 L hora<sup>-1</sup>, operando 120 horas por semana. Um destilador menor e resistências, para eventual substituição, devem estar disponíveis.

A freqüência de limpeza depende do tempo de operação e da qualidade da água de alimentação (torneira). Dispondo de água de boa qualidade, com baixo teor de sais, conforme exemplificado na Tabela 2, recomenda-se drenar a água do bojo pelo menos três vezes por semana. Se a água contiver teores elevados de sais (em geral Ca e Mg) e material em suspensão (argila, óxidos, matéria orgânica), é recomendável drenar a água diariamente.

Alguns destiladores são equipados com dispositivos para drenar facilmente a água do bojo, bastando para tanto abrir um registro. Esse dispositivo, caso não venha incorporado ao aparelho, é fácil de instalar.

Mesmo com a drenagem freqüente da água do bojo do destilador, ocorre deposição de sais (crostas) sobre as resistências e no selo da campânula, que deve ser removida a cada 2 ou 3 meses, dependendo da composição da água de abastecimento.

**Tabela 2.** Impurezas na água de suprimento do laboratório (proveniente da torneira e da água com diversos tratamentos de purificação) em relação à água bidestilada (em mg L<sup>-1</sup>) – Departamento de Solos, UFRGS.

Elemento	Água de torneira	Água destilada	Água deionizada	Água destilada e deionizada
Cálcio	5,17	<0,01	0,18	<0,01
Magnésio	2,40	<0,001	0,015	<0,001
Potássio	1,3	<0,1	<0,1	<0,1
Fósforo	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cobre	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Zinco	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Manganês	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09
Ferro	<0,09	<0,09	<0,09	<0,09

A água destilada é utilizada para preparo de reagentes, soluções, etc. O conhecimento da qualidade da água de abastecimento e da água destilada e a conseqüente adoção de práticas de controle devem ser os primeiros cuidados do chefe do laboratório para manter a qualidade dos resultados analíticos.

A análise mostrada na Tabela 2, por exemplo, indica que a água de alimentação nesse caso contém teores baixos de Ca, Mg e K. Os outros elementos determinados estão presentes em teores muito baixos, não apresentando riscos de contaminação das amostras, mesmo no caso do P e dos micronutrientes Cu e Zn. Um simples cálculo pode mostrar que não há necessidade de enxaguar os frascos de extração de K com água destilada: se eles retiverem 0,2 mL de água na secagem (em posição invertida) e se for utilizada solução extratora na relação solo:solução de 3,0:30,0 mL, o erro positivo será de 0,009 mg L<sup>-1</sup> na solução de leitura de K, ou de 0,09 mg dm<sup>-3</sup> de K no solo. Pode-se, portanto, adotar a técnica de não enxaguar os frascos com água destilada, com grande economia de tempo e material.

Em relação ao Ca e ao Mg, a contaminação é ainda menor, por causa do maior fator de diluição.

## 2.5 Tipos de análises

### 2.5.1 Solo para fins de fertilidade

Os laboratórios que fazem análises de solo com a finalidade de diagnóstico da fertilidade para recomendações de adubação, geralmente

denominadas “de rotina”, utilizam um número adequado de determinações para atingir esse objetivo. Essas determinações e a respectiva metodologia analítica (protocolos) são normatizadas para os laboratórios integrantes do mesmo sistema, que em geral utilizam o mesmo controle de qualidade. Por exemplo, os integrantes da rede de Laboratórios de Análise de Solos dos estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina (24 laboratórios) determinam como análise “de rotina”: pH em água; teor de argila; P e K disponíveis; matéria orgânica; Al, Ca e Mg trocáveis e índice SMP. Essas determinações possibilitam calcular a acidez total (H + Al), CTC, e saturação por base ou por Al. Com a devida interpretação, podem ser feitas as recomendações para a correção da acidez e a adubação ( SBCS/ NRS, 2004). O laboratório executa também, caso solicitado, outras determinações, como, por exemplo: micronutrientes, Na, condutividade e metais pesados. Outras redes de laboratórios, como os que adotam a metodologia analítica proposta pelo Instituto Agrônomo de Campinas, utilizam metodologia adequada ao mesmo objetivo, mas com ênfase na determinação do pH em  $\text{CaCl}_2$  e K, Ca e Mg extraídos por resina (RAIJ et al, 1987). Detalhes da metodologia são dados no capítulo 1 da parte 2.

- Análise de nutrientes em tecido vegetal para diagnose nutricional: determina-se as concentrações de nitrogênio, fósforo, enxofre, boro, cloreto, silício, sódio, potássio, cálcio, magnésio, cobre, ferro, manganês, zinco, molibdênio, alumínio.
- Em relação às análises de fertilizantes orgânicos, inorgânicos e organominerais (capítulos 3 e 4 da parte 2): métodos simplificados (nitrogênio, fósforo solúvel em água, total e solúvel em citrato neutro de amônio mais água e em ácido cítrico a 2 %, relação 1:100, potássio, boro, enxofre) e métodos oficiais (nitrogênio, fósforo total, solúvel em água, solúvel em citrato neutro de amônio mais água e em ácido cítrico a 2 %, relação 1:100, potássio, cálcio, magnésio, enxofre, boro, zinco, cobre, manganês, ferro, cobalto), entre outros métodos oficiais aprovados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.
- Análise de corretivos: granulometria, teores de óxido de cálcio e de magnésio, análise do poder de neutralização (PN), cálculo do PRNT (poder relativo de neutralização total).

### 3. Automação de rotinas laboratoriais

Trata-se da utilização de alguns utensílios (dosadores, pipetadores, entre outros) para otimizar as rotinas analíticas no laboratório, com o

propósito de aumentar a produtividade dos operadores e proporcionar uma redução de custos.

### 3.1 Utilização de volumes de solo

O laboratório de análises de solos deve analisar um grande número de amostras a baixo custo, principalmente em períodos de pico de demanda. A sistematização do tratamento das amostras e as rotinas analíticas devem ser estabelecidas para possibilitar alta eficiência. Em geral, as amostras são acondicionadas em caixas, com um número variável de 30 a 50 provas cada uma (com prova em branco e amostra padrão).

Em lugar de massa de solo, utilizam-se volumes de solo, retirados das caixas contendo as amostras moídas por medidas calibradas ou “cachimbos”, feitos de aço inox. O erro médio nesse procedimento de amostragem é em geral menor que 5 % (TEDESCO, 1985), perfeitamente aceitável em determinações com vista ao diagnóstico da fertilidade do solo.

### 3.2 Uso de pipetas automáticas

Os frascos de extração, de diluição e de leituras são também dispostos em conjuntos, de acordo com o número de provas das caixas de amostras. Por exemplo, no laboratório da UFRGS são utilizadas caixas com 40 provas (5 conjuntos de 8 provas). Obtém-se assim melhor utilização do espaço, sendo mais leves e adequadas aos trabalhos dos laboratoristas, além de serem compatíveis com os procedimentos que requerem o uso de bloco digestor, de 40 provas (para as determinações de S e B).

As soluções extratoras são adicionadas por pipetas calibradas, que são fixadas em painéis removíveis da estrutura de suporte, onde estão fixos os sistemas de vácuo/pressão. Dessa forma, consegue-se manter o uso racional do espaço de bancadas com um mínimo de tempo na substituição dos painéis, bastando desfazer duas ligações de mangueira de vácuo/pressão por conexões de engate rápido.

A retirada de alíquotas de extrato para diluição ou leitura é feita também com a utilização de pipetas automáticas. Após a retirada da alíquota de extrato, as pipetas devem ser lavadas pelo menos uma vez, seja com solução de diluição da alíquota, seja com reagentes para a

colorimetria. Por exemplo, se na determinação de fósforo a pipeta retiver 0,3 mL (2 gotas) de um extrato contendo  $20 \text{ mg dm}^{-3}$  de P, a contaminação para a amostra seguinte será de  $1 \text{ mg dm}^{-3}$  de P (a mais), se a pipeta não for lavada (diluição 1:1). Com uma lavagem, entretanto, a contaminação será de somente  $0,17 \text{ mg dm}^{-3}$ , que é aceitável na determinação do P no solo por esse método (com duas lavagens, a contaminação é reduzida para  $0,03 \text{ mg dm}^{-3}$ ).

### 3.3 Seringas diluidoras

Alguns laboratórios utilizam dispensadores/diluidores feitos com seringas hipodérmicas de vidro, conforme procedimento adotado pelo IAC (RAIJ et al., 1987). Os mesmos cuidados para minimizar a contaminação entre amostras devem ser praticados. O sistema para a diluição deve ser adequado às características de cada laboratório e à metodologia adotada.

### 3.4 Lavadores de vidraria

São em geral utilizados esguichos pressurizados em número igual e no espaçamento dos frascos do conjunto de extração, montados num suporte metálico, sobre um tanque de dimensões adequadas. Do tanque, o solo é arrastado pelo líquido para um recipiente maior, para decantação. As diluições e os extratos para leitura são feitos em copos de plástico descartáveis (tipo cafezinho).

### 3.5 Outros sistemas de automatização

Os auto-analisadores e os sistemas de injeção em fluxo (FIA) podem ser também utilizados em análises de solos. Entretanto, apresentam alguns aspectos inconvenientes: ocupam grande espaço, por serem sistemas semipermanentes, e são relativamente caros. A análise de solo requer a determinação de muitos parâmetros e a utilização racional e ágil do espaço do laboratório.

Utilizam-se também equipamentos de laboratório já informatizados, aplicações desenvolvidas (aplicativos) sob encomenda e softwares comerciais (planilhas eletrônicas, banco de dados, geradores de gráficos, coletores de dados, controle estatístico, edição de texto para relatórios e outros específicos).

## **4. A utilização da informática no gerenciamento do laboratório**

A aplicação da informática em laboratório de análises de solo, plantas e fertilizantes pode ocorrer em quatro fases de trabalho: organização e gerenciamento da informação analítica interna no laboratório; controle estatístico do processo para fins de qualidade; interpretação de resultados analíticos nos laudos a serem emitidos, por exemplo, usando sistemas especialistas e modelos matemáticos; e disponibilização de resultados via Internet.

### **4.1 Controle estatístico de processos para fins de qualidade**

A qualidade dos resultados analíticos deve ser a principal preocupação do responsável pelo laboratório, o que é realizado por técnicas de controle estatístico de processos, que é a base dos programas de controle de qualidade em laboratórios de solos e de plantas.

No controle de qualidade, pode ser utilizado o padrão interno do laboratório, incluído em cada lote de amostras. Pode-se estudar assim a variação dos parâmetros analisados e a precisão dos métodos adotados.

O controle de qualidade por amostras-padrão externas é de grande importância na avaliação do desempenho do laboratório. Programas de controle de qualidade são adotados em várias regiões do País, tanto para solo como para tecido de plantas. Os selos de qualidade analítica que esses programas podem fornecer aos laboratórios com bom desempenho são fatores essenciais e necessários para a credibilidade do laboratório entre seus usuários, mas nem sempre isso é suficiente para garantir a qualidade do laudo final emitido. Entretanto, na maioria das vezes, as ações desses programas voltam-se ao monitoramento da qualidade no decorrer do ano e limitam-se à emissão de listas de laboratórios aptos ao uso de selo de qualidade. Muitos laboratórios de análises de solos e de tecidos de plantas do Brasil participam de grupos de controle de qualidade dos resultados (capítulo 1 da parte 3).

A utilização de recursos computacionais para aumento da eficiência e controle dos resultados analíticos dos laboratórios cresce intensamente, tornando-se um investimento necessário. A impressão de laudos é a tarefa mais simples do computador. A conferência de dados,

rejeitando valores espúrios (por exemplo: pH = 5,4, em lugar de 5,4) ou alertando sobre resultados inusitadamente altos (*outlayers*) ou baixos é outra aplicação importante.

A análise da coerência interna de dados de uma análise é muito útil no estudo dos resultados. Por exemplo, alto teor de  $Al^{+3}$  trocável não é compatível com valores de pH superiores a 5,6. A recomendação de calcário pelo índice SMP pode ser comparada com a recomendação dada pela equação que considera os teores de matéria orgânica e  $Al^{+3}$  trocável (sistema dos estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina) (SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO, 1995). O laboratório de Análises de Solo do Instituto Agrônomo de Campinas utiliza um sistema próprio para essa finalidade (capítulo 1 da parte 3).

Um maior detalhamento do controle de qualidade foi abordado no capítulo 1 da parte 3 deste manual, sendo aqui demonstrada a relação entre os processos automatizados pela informática e a necessidade do controle estatístico desses mesmos processos que ocorrem no laboratório.

## **4.2 Sistema de gerenciamento de informações laboratoriais (LIMS)**

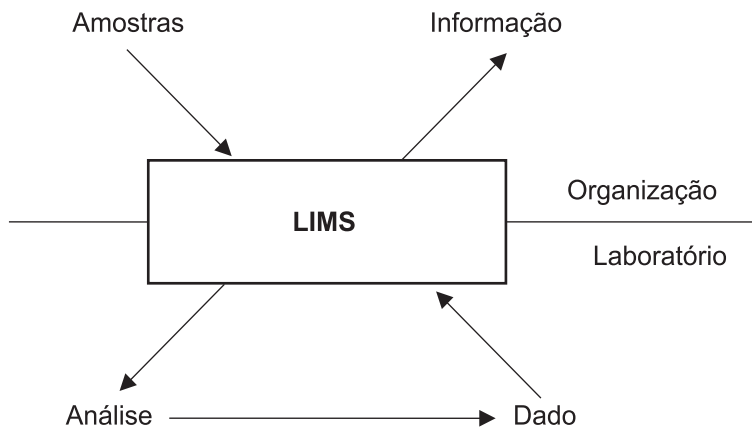
A função principal de muitos laboratórios analíticos é gerar e apresentar informações, de forma rápida, para a tomada de decisão. Um Laboratorial Information Management System (LIMS) é uma das ferramentas de automação de laboratório à disposição do analista, para ajudá-lo a realizar essa função (MCDOWALL, 1995). Embora o LIMS não seja o responsável pelas análises dos dados, ele pode servir de base para integrar as operações executadas nos laboratórios e estes à organização. Um LIMS pode oferecer ao laboratório recursos para automatizar o processo de criação e disponibilização de informação, bem como ser uma plataforma de disseminação de informação para o cliente e o gerente da organização.

### **4.2.1 Implementações e benefícios do LIMS**

Um LIMS é diferente de qualquer parte de um equipamento para automação laboratorial disponível em um laboratório químico. Ele pode fornecer benefícios tanto dentro do laboratório quanto fora dele. Segundo McDowall (1995), os benefícios são:

- No laboratório – gerador de informação.
- Na organização – provedor de informação para o usuário.

A Fig. 2 exibe um conjunto de funções que um LIMS deve garantir. O diagrama mostra um LIMS situado na fronteira entre o laboratório e os demais compartimentos da organização. Amostras são preparadas na organização e repassadas para o LIMS. Elas são analisadas no laboratório, os dados são gerados e transformados dentro do LIMS em informações, que são repassadas de volta para a organização. Segundo McDowall, esse é um posicionamento ideal do LIMS, pois tanto a organização quanto o laboratório são beneficiados.



**Fig. 2.** Implementação ideal de um LIMS.

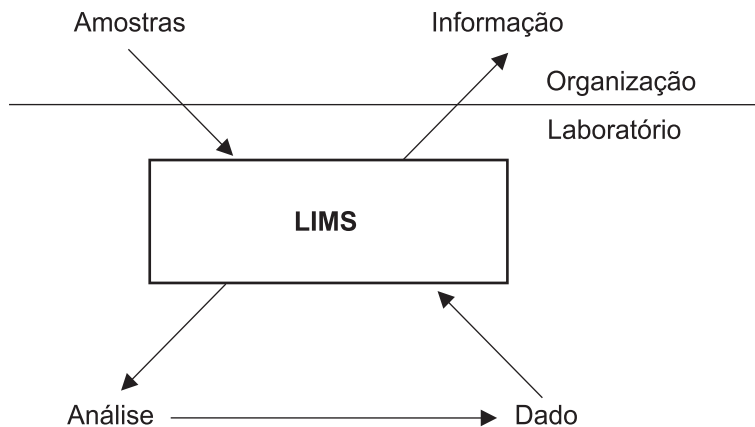
Fonte: McDowall (1995).

Além disso, existem duas outras implementações possíveis com o LIMS, que resultam no posicionamento diferente da fronteira entre o laboratório e a organização.

A Fig. 3 exibe a implementação mais comum de LIMS, encontrada nos década de 1980. As funções principais são as mesmas mostradas na Fig. 2, mas a ênfase na implementação é diferente. A fronteira entre a organização e o laboratório deslocou-se para cima, e o benefício do LIMS é quase que exclusivamente do laboratório, sobrando pouco para a organização. Aqui, o LIMS é um instrumento para o laboratório, de modo que poucos o utilizam. O sistema é construído de baixo para cima,



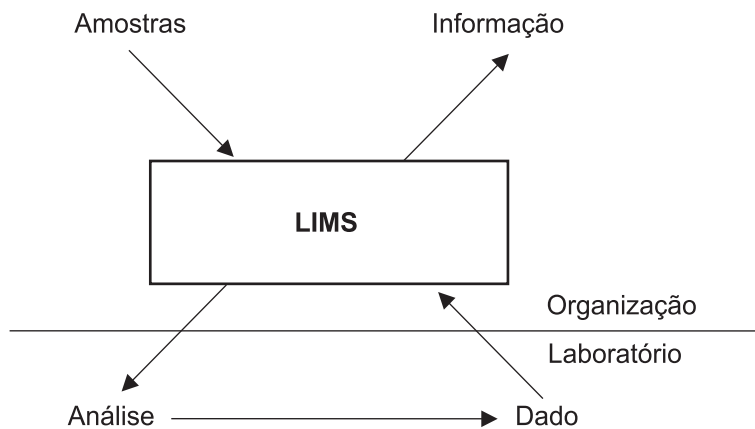
sem levar em consideração o que acontece fora do laboratório, e os benefícios são destinados ao laboratório e não à organização.



**Fig. 3.** Implementação de sistema com ênfase no laboratório de análise e não na organização, modelo *button-up*.

Fonte: McDowall (1995).

Outra forma de implementação de LIMS é mostrada na Fig. 4. Ela utiliza uma abordagem *top-down*, na qual o gerente máximo, ou o grupo de tecnologia de informação da organização, decide se um LIMS deve ser implementado. Nesse momento, pouca importância é dada ao



**Fig. 4.** Implementação de sistema com ênfase na organização e não no laboratório, modelo *top-down*.

Fonte: McDowall (1995).

laboratório, já que as atenções estão voltadas para a organização. A análise e os dados, incluindo as funções do LIMS, são ignorados, o que permite ao *staff* o espaço e as justificativas para desenvolver sua própria alternativa de soluções para o processamento local.

Como se pode ver, comparando as três abordagens, existe um equilíbrio a ser encontrado entre a necessidade da organização e a do laboratório. A interface entre os dois segmentos deve ser cuidadosamente definida. Portanto, a implementação inicial deve ser em direção ao laboratório, gerador de informação. A automação do gerador de informação é a chave para o sucesso de todo o LIMS (MCDOWALL, 1995).

### 4.2.2 Requisitos para um LIMS

Nos últimos 20 anos, profissionais da área médica, por exemplo, vêm se tornando cada vez mais dependentes do amplo conjunto de sofisticados serviços de diagnósticos oferecidos pelos laboratórios clínicos. Os instrumentos analíticos automatizados geram um aumento na variedade e no volume de informações de testes e também um aumento na velocidade com que elas são geradas. Dessa forma, o custo de manutenção do hospital sofre um aumento de 10 % (BRENDER; MCNAIR, 1996).

Baseado nesse crescimento, os aspectos racionalização e integração de laboratórios passaram a receber maior atenção. Esses fatos levaram os administradores de hospitais, os fornecedores de equipamento, os técnicos de laboratório e os médicos a encontrar uma forma de:

- Assegurar que a informação relevante seja recuperada.
- Assegurar que os resultados significativos estejam sempre disponíveis, quando e onde eles forem necessários e com qualidade.
- Ajudar os clínicos a filtrar as informações.
- Assegurar que os serviços de suporte a diagnósticos operem “informações imediatas”.

Os modernos laboratórios clínicos são complexos e heterogêneos, executam tanto aplicações autônomas quanto integradas – rodando em equipamentos de características diferentes –, tornando, assim, maior a dependência em relação à tecnologia da informação.

Atualmente, o desenvolvimento da tecnologia aplicada a laboratórios clínicos é tão rápido que os fornecedores de produtos estão com dificuldades em absorver, decidir e integrar novas tecnologias/técnicas disponíveis em uma versão global de um LIMS. Uma solução óbvia para esse domínio é baseada no conceito de sistemas abertos e interconectados, interagindo no nível funcional (BRENDER; MCNAIR, 1996).

A diversidade de práticas laboratoriais, bem como o tamanho (volume de dados, repertório analítico), o equipamento e as metodologias analíticas implicam que nenhum paradigma para a solução do modelo de LIMS contemplará em detalhes todos os laboratórios clínicos, exceto generalidade e flexibilidade, que são explicitamente construídas dentro do modelo.

Um LIMS, visto sob a ótica de um instrumento para controlar operações e o desempenho no laboratório, deve ser um sistema aberto, e sua arquitetura deve ter as seguintes características:

- Interoperabilidade entre subsistemas fornecidos por vários fabricantes e sobre diferentes plataformas.
- Interoperabilidade entre os LIMS existentes e um conjunto de novos subsistemas apoiados em modernas tecnologias de informação (TIs).
- Mecanismos para uma rápida, fácil e flexível personalização.
- Troca de informação com outros sistemas de informação voltados para cuidados com a saúde.
- Acoplamento de um novo equipamento.

Além das características mencionadas, outras podem ser encontradas em Brender e McNair (1996), com respeito, principalmente, ao gerenciamento, à segurança e à integração.

Os diversos requisitos que os LIMS terão no futuro fazem crer que eles serão entidades muito dinâmicas e integradas. Acoplados a TIs para laboratórios, otimizarão o controle e o gerenciamento da qualidade, quaisquer que sejam as mudanças operadas na organização.

### **4.2.3 Gerenciando o funcionamento de um LIMS aberto**

Os ambientes computacionais dos laboratórios clínicos variam bastante, desde um simples sistema de informação monolítico, que centraliza o planejamento e os processos de investigação laboratoriais,

até uma variedade de aplicações para investigações específicas executadas em laboratório. Introduzir aplicações nesses ambientes computacionais e integrá-las a eles é muito difícil (WADE et al., 1996).

Segundo o projeto OpenLabs (WADE, 1994, citado por WADE et al., 1996), para facilitar o crescimento dos sistemas voltados para laboratórios clínicos é preciso fornecer suporte aos serviços dos laboratórios clínicos em um sistema computacional distribuído, aberto. O propósito dessa abordagem é permitir que diferentes aplicações específicas a laboratórios clínicos interoperem sobre uma plataforma computacional aberta, desprezando o fato de que esses sistemas funcionam sobre diferentes plataformas e estão distribuídos em uma rede local.

Para que essa abordagem tenha sucesso, dois difíceis problemas têm de ser resolvidos ( WADE et al., 1996).

- O primeiro: a tarefa em execução por esses sistemas distribuídos deve estar integrada, monitorada e coordenada localmente (o suporte deve ser dado ao planejamento e à ativação automática das atividades computacionais no laboratório).
- O segundo: o gerenciamento de vários serviços laboratoriais deve ser integrado para garantir o próprio controle, a administração dos gastos e o monitoramento do ambiente computacional do laboratório.

Para encontrar soluções para os problemas apresentados, importantes aspectos devem ser considerados (WADE et al., 1996): a habilidade de monitorar e automatizar o fluxo de trabalho envolvido na execução das investigações realizadas no laboratório, bem como a de assegurar o correto funcionamento dos sistemas distribuídos que processam essa tarefa. Segundo Wade, o gerenciamento do fluxo de trabalho e do sistema distribuído também facilita a introdução de serviços laboratoriais de caráter clínico, em um ambiente computacional já existente no laboratório.

### **4.3 Gerenciamento do fluxo de trabalho no laboratório**

O gerenciamento do fluxo de trabalho é uma técnica nova da comunidade de Sistemas de Informação de Escritórios (OIS) e está usualmente voltado para gerenciar os serviços dos escritórios (ELLIS, 1994, citado por WADE et al., 1996).

Essa tecnologia está se expandindo para os processos externos de mais alto nível e de maior complexidade. Qualquer processo que seja amplo e arriscado, principalmente os serviços requeridos em um laboratório, pode se beneficiar do gerenciamento do fluxo de trabalho (SWENSON, 1995, citado por WADE et al., 1996).

Os sistemas *workflow* são utilizados para dar suporte a esses serviços. Na visão de Wade, um sistema *workflow* é uma aplicação proativa, que gerencia o fluxo de trabalho, consistindo de um número de tarefas ou atividades, de acordo com regras definidas.

Embora sejam sistemas que usualmente gerenciam o trabalho executado principalmente por seres humanos, os conceitos de *workflow*, modelos e tecnologias são muito utilizados no gerenciamento de tarefas automatizadas em sistemas de laboratório distribuídos.

Os sistemas *workflow* controlam o fluxo de trabalho por intermédio da organização, decidindo quais tarefas ou atividades devem ser realizadas no próximo passo. Como esses sistemas adotam uma abordagem de gerenciamento de fluxo de trabalho, as dificuldades encontradas na introdução de novos serviços no laboratório devem ser muito reduzidas.

Os sistemas *workflow* monitoram os participantes, garantindo a total execução de todas as atividades atribuídas, podem tomar decisões quando necessário e examinam o percurso para mais tarde analisar o desempenho.

### **4.3.1 Sistemas *workflow***

Atualmente, as empresas investem cada vez mais em plataformas de *hardware* altamente sofisticadas que, interligadas a um servidor e entre si, estão permitindo acesso às informações de qualquer parte da organização, o que possibilita grande integração do trabalho. Acoplados ao *hardware*, *softwares* de várias categorias estão presentes na tarefa de integração, sendo o sistema de *workflow* um deles.

Um *workflow* é definido como um conjunto de atividades processadas ao mesmo tempo (ou não) com alguma especificação de controle e fluxo de dados entre atividades relacionadas ou não (NICOLA, 1998).

Um *workflow* pode descrever tarefas dos processos de negócios em nível conceitual necessário para compreender, avaliar e projetar esses processos. Um dos principais objetivos do *workflow* é minimizar o

problema da coordenação do trabalho nos processos de negócios. O principal problema do sistema baseado em processos é que não é possível controlar as atividades que estão sendo executadas, tornando-se assim difícil monitorar quando (em que instante de tempo) determinada atividade é executada e quem a executa (<http://www.inf.ufrgs.br/~nicolao/artigo.html>).

A seguir, são apresentados alguns tipos de sistemas *workflow* (<http://cne.gmu.edu/modules/workflow/workflow-systems.html>):

- Sistemas de *workflow* baseados em imagem – Projetados para automatizar o fluxo de papel na organização, transformam o papel em “imagem” digital. Esses foram os primeiros sistemas de *workflow* a ter sucesso. Eles estão fortemente associados à tecnologia de *imaging* e enfatizam o roteamento e o processamento das imagens digitalizadas.
- Sistemas de *workflow* baseados em formulários – São sistemas projetados para inteligentemente direcionar formulários pela organização. Esses formulários diferem das imagens, são baseados em textos e consistem de campos editáveis. Os formulários são automaticamente dirigidos de acordo com as informações neles colocadas. Além disso, os sistemas baseados em formulários podem notificar as pessoas quanto a determinada ação ou avisá-las quando essa ação é esperada. Um exemplo desse tipo de sistema é encontrado em Teixeira e Tompson (1993).

Sistemas de *workflow* baseados em coordenação – Projetados para facilitar a finalização do trabalho, fornecem um modelo de trabalho para coordenação da atividade. O modelo de trabalho é voltado para o domínio do negócio no qual o ser humano tem interesse. Tais sistemas têm potencial para aumentar a produtividade da organização. Uma experiência com o uso desse tipo de sistema encontra-se descrita em: <http://cne.gmu.edu/modules/workflow/workflow-coordination.html> (TEIXEIRA; TOMPSON, 1993).

### **4.3.2 Mecanismos básicos de um sistema de *workflow***

Para que as tarefas descritas no item anterior possam ser executadas com sucesso, são necessários os seguintes mecanismos básicos (GOODMAN et al., 1995):

- Rastreador do fluxo de trabalho (*workflow tracking*) – É um requisito-chave. É por esse mecanismo que se registra o que aconteceu no laboratório. Sua função é semelhante à de um livro de registro. Esse registro constitui um histórico. Nele é registrado o que foi realizado, quando foi realizado, quem realizou e os resultados obtidos. Todas essas informações podem ser utilizadas para analisar o fluxo de trabalho no laboratório – como encontrar o tempo despendido entre a realização de tarefas –, para investigar irregularidades no resultado final, etc.
- Controlador do fluxo de trabalho – É outro elemento básico, com a função de controlar o que está acontecendo enquanto os passos definidos no fluxo de trabalho são executados.
- Modelador do fluxo de trabalho – A modelagem do fluxo de trabalho torna explícito o gerenciamento do fluxo (GOODMAN et al., 1995) e suporta os mecanismos já comentados. O sistema gerenciamento de fluxo de trabalho descreve um protocolo para o laboratório, ou para parte dele, com o esquema do fluxo de trabalho que mostra a ordem dos relacionamentos e as dependências de dados entre as várias etapas a serem executadas.

Um formalismo chamado *workflow meta-model* é utilizado para especificar o esquema de trabalho e a forma como será executado. A modelagem do fluxo de trabalho exerce um papel fundamental por unificar e abstrair o gerenciamento e o controle do fluxo de trabalho, permitindo que essas funções sejam executadas automaticamente pelo *software* de gerenciamento de fluxo de trabalho. Desse modo, as aplicações não têm a função de coordenar o rastreamento do fluxo de trabalho nem de exercer o controle sobre ele. Conseqüentemente, um *workflow meta-model* deve ser capaz de ambos: tanto de descrever a informação histórica que está armazenada quanto de fornecer a informação necessária ao controle de execução do fluxo de trabalho em tempo real.

### **4.3.3 Utilização de sistemas de *workflow* no laboratório**

O Workflow Management Software for Genome-Laboratory Informatics é um projeto que vem sendo desenvolvido no MIT Center for Genome Research/Whitehead Institute for Biomedical Research. Nesse

projeto, todos os esforços são direcionados para a construção de um sistema para solucionar problemas críticos de um grande laboratório de *genome*, que é controlar o fluxo de trabalho existente no laboratório e gerenciar os dados produzidos. O sistema desenvolvido se apóia em manual complexo, disponível na Web e nas atividades automatizadas existentes no laboratório, incluindo planejamento e configuração de experimentos, controle de robô, captura de dados, análises preliminares e controle de qualidade e repasse dos resultados.

O objetivo desse projeto é fornecer componentes para:

- Aumentar a funcionalidade da metodologia de especificação do fluxo de trabalho (*workflow meta-model*) atualmente em uso no Centro de Pesquisa de Genome (CGR) (STEIN et al., 1995, citado por GOODMAN et al., 1995).
- Construir um sistema para gerenciamento do fluxo de trabalho tendo como base o CGR, para facilitar seu uso e adequá-lo à metodologia gerada.
- Generalizar o sistema construído de tal forma que possa trabalhar com o LabBase (ROZEN et al., 1995a, 1995b, 1995c, citados por GOODMAN et al., 1995), como gerenciador de dados, e também ser usado com SYBASE (MCGOVERAN; DATE, 1992; KIRKWOOD, 1993, citados por GOODMAN et al. 1995), ou com o sistema AceDB (THIERRY-MIEG; DURBIN, 1992; DUNHAM et al., 1994, citados por GOODMAN et al., 1995).

O mérito desse projeto está no fato de ser um sistema fácil de usar, robusto e portátil, com modelo e características operacionais necessários aos laboratórios de *genome*.

Segundo Goodman et al. (1995), o gerenciamento do fluxo de trabalho facilita o acompanhamento do curso das amostras no laboratório, por meio da interconexão dos protocolos, e de tomada de decisões no dia a dia, com base no *status* atual dos protocolos.

Centrado nos conhecimentos apresentados em Goodman et al. (1995), o CGR desenvolveu um sistema de gerenciamento do fluxo de trabalho para apoiar o projeto de mapeamento de YAC/STS dos seres humanos (STEIN et al., 1995, citados por GOODMAN et al., 1995). Esse gerenciador permite ao projetista construir um esquema para o fluxo de trabalho, que consiste nos estados (representando as atividades pendentes) e nas transações que o projetista define e armazena no formato de tabela de dados. O projetista pode estabelecer algumas condições para as transações nessa mesma tabela.



O sistema desenvolvido para CGR fornece informações sobre as atividades pendentes. Elas podem ser encontradas em relatórios tradicionais ou nos e-mails enviados para o supervisor do laboratório. Além disso, o sistema fornece informações para avaliar o progresso das atividades e, em alguns casos, determina as ações que devem ser tomadas para a execução dos próximos passos.

Atualmente, o sistema vem sendo usado de forma freqüente para implementar fluxo de trabalho semi-automático para grandes protocolos (*workflow meta-model*) utilizados no CGR.

## **5. Utilização da informática na organização de dados, de informação e de conhecimentos gerados no setor agrícola**

No momento em que a globalização da economia se torna uma realidade, criando uma situação de alta competitividade, algumas empresas começam a diminuir a produtividade dos recursos e a priorizar o serviço ao cliente, sem contar que dispõem de grandes volumes de dados de alta complexidade. A tecnologia é o diferencial nessa era da informação e do conhecimento cujos aliados são os softwares, os computadores e a Internet.

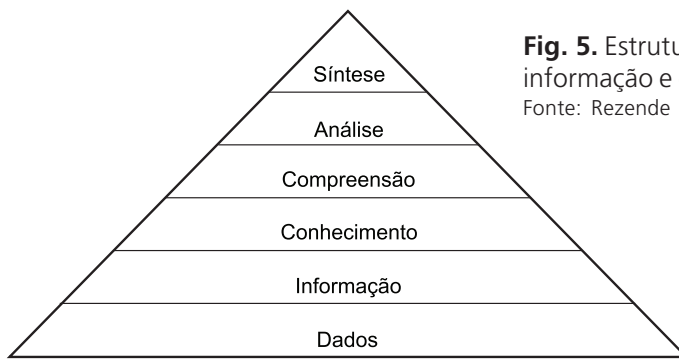
Os avanços das tecnologias de informação e comunicação permitem que se desenvolvam aplicações em áreas pouco convencionais, como em laboratórios e campos experimentais agrícolas. Nesta seção são apresentados alguns exemplos de sistemas no setor agrícola que utilizam essas tecnologias para manipular dados, informação e conhecimentos com benefícios quantitativos e qualitativos.

Antes de descrever essas tecnologias de informação e comunicação, é necessário fazer uma distinção entre dado, informação e conhecimento.

Na Fig. 5, é ilustrada a estrutura dos dados, informação e conhecimento.

- O dado é um elemento puro, quantificável sobre um determinado evento. Geralmente, os dados são utilizados no ambiente operacional, registrados numa base de dados, selecionados e recuperados dela ou das mais variadas formas de documentos eletrônicos (textos, música, imagem de satélite, programa de rádio, vídeo, entre outros). O dado por si só não oferece embasamento para o entendimento de sua situação.

- A informação é o dado analisado e contextualizado. Envolve a interpretação de um conjunto de dados a partir do estabelecimento de um contexto ou de uma referência.
- O conhecimento refere-se à habilidade de criar um modelo mental que descreva o objeto e indique as ações a implementar, as decisões a tomar. A compreensão, análise e síntese, necessárias para a tomada de decisões inteligentes, são realizadas a partir do nível do conhecimento.



**Fig. 5.** Estrutura de dados, informação e conhecimento.  
Fonte: Rezende (2003).

O desafio da década de 1980 foi migrar os dados para as informações, por meio do desenvolvimento dos sistemas de informação, que tinham por finalidade analisar dados e organizar a informação para melhorar o processo decisório empresarial. Naquela época, os conceitos de banco de dados e de sistema gerenciador de banco de dados (SGBD) tornaram-se intrínsecos aos sistemas de informação. A partir da década de 1990, o desafio passou a ser a criação de sistemas capazes de representar e processar conhecimento em resposta às diferentes necessidades de indivíduos, grupos e culturas. Neste momento, surgem outros conceitos, como sistemas inteligentes (SIs), Data Warehouse, mineração de dados, entre outros. Simultaneamente à evolução das tecnologias de informação, ocorreu uma explosão das tecnologias de comunicação por causa do grande crescimento da Internet.

Nesta seção, são apresentados alguns conceitos e exemplos das principais tecnologias de informação e comunicação utilizadas no setor agrícola, como:

(a) Os principais conceitos de banco de dados e um exemplo de sistema de banco de dados na área de experimentos em manejo de fertilizantes para cana-de-açúcar (BDCana).

(b) *Data warehouse* e um exemplo de aplicação dessa tecnologia.

(c) Recursos de informação em meio eletrônico e um exemplo de aplicação para manipulação deles.

Também são introduzidos conceitos de sistemas inteligentes (SIs) que diferem de aplicações tradicionais como base de dados, processadores de textos e planilhas eletrônicas. Enquanto essas aplicações tradicionais utilizam abordagens manuais para manipular dados e informação, os SIs podem manipular símbolos que representam entidades do mundo real e assim facilitar a manipulação do conhecimento de um determinado domínio de especialidade. São apresentadas algumas abordagens estatísticas na interpretação de resultados analíticos para fins agronômicos.

Para finalizar, mostra-se como utilizar a Internet para tornar disponível a informação gerada em laboratórios e campos experimentais agrícolas e apresentam-se alguns exemplos de serviços básicos e especiais disponíveis na Internet para ser utilizados no processo de transferência de tecnologias e conhecimentos do setor agropecuário.

## 5.1 Base de dados

Guimarães (2003) define base de dados ou banco de dados como uma coleção de dados relacionados entre si. Esses dados correspondem ao valor de um campo armazenado como matéria-prima para obtenção de informação. Podem ser caracteres, números e, nos últimos anos, música, imagem de satélite, programa de rádio, filme, etc. A informação corresponde a dados compilados e processados de acordo com solicitação de consultas e análises.

Uma base de dados representa algum aspecto do mundo real, ou seja, atende a um propósito específico de um determinado grupo de usuários. Para tal, ela é projetada, construída e preenchida com dados, por meio de aplicações pré-concebidas para esse fim (GUIMARÃES, 2003; TAKAI et al., 2005) e, além disso, deseja-se armazenar esses dados para uso futuro. Usualmente, bases de dados requerem o acesso simultâneo ou concorrente por vários usuários.

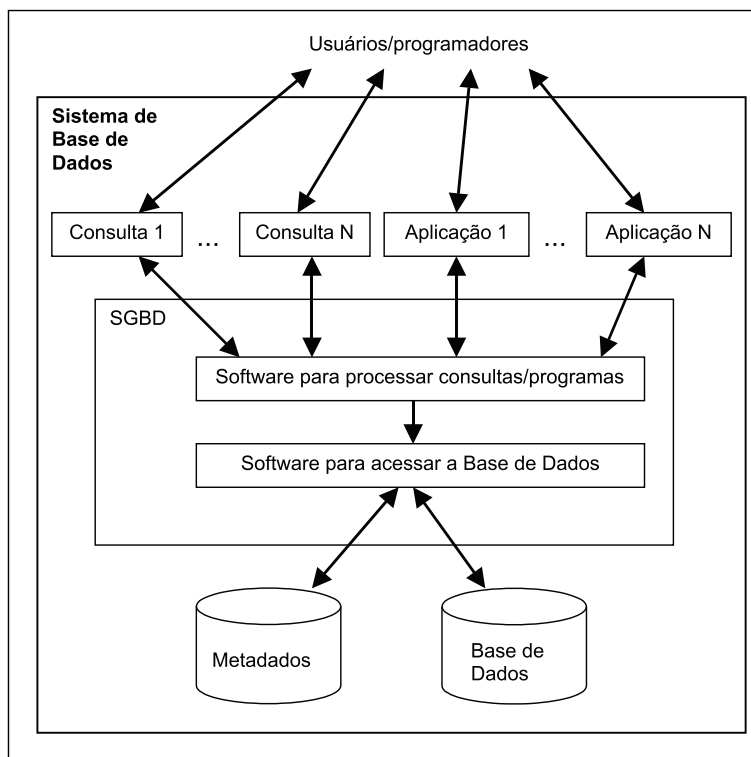
O modelo da base de dados pode ser: plano ou tabular, em rede, relacional ou orientado a objeto.

- O modelo plano consiste de uma matriz simples, bidimensional, composta por elementos de dados (inteiros, números reais, etc). Esse modelo é a base das planilhas eletrônicas.

- O modelo em rede amplia o modelo de plano, permitindo a adição de múltiplas tabelas. As tabelas são relacionadas por meio de referências, o que pode ser visualizado como uma estrutura de rede.
- O modelo relacional, um dos mais utilizados atualmente, consiste no gerenciamento de dados baseado na teoria matemática de conjuntos, que assume uma estrutura regular ou “normalizada” de elementos – também chamados de entidades – organizados em listas simples ou conjuntos de valores que podem estar relacionados uns aos outros (OLOFSON, 2003). As bases de dados relacionais permitem aos usuários escrever consultas (*queries*) que não foram antecipadas por quem as projetou. Com isso, essas bases de dados podem ser utilizadas por diferentes programas de aplicações e durante décadas.
- O modelo orientado a objeto (OO), desenvolvido a partir de necessidades não atendidas pelo modelo relacional, tem ganhado mercado nos últimos anos. Possui a capacidade de lidar com objetos complexos – como textos, gráficos, imagens, músicas, vídeos –, e objetos dinâmicos – como sistemas de informações gráficas, experiências científicas e simulações (ELMASRI; NAVATHE, 2005). A unidade de armazenamento desse modelo de base de dados é o objeto juntamente com suas características. Aos programadores são permitidos o compartilhamento concomitante e a continuidade das informações nas aplicações.

Um sistema gerenciador de base de dados (SGBD) é uma coleção de programas que permitem aos usuários criar e manipular uma base de dados (GUIMARÃES, 2003). Geralmente, um SGBD provê mecanismos para manipular quaisquer modelos de bases de dados, além de facilitar o processo de definir, construir e manipular bases de dados de diversas aplicações. Definir uma base de dados envolve a especificação de tipos de dados a serem armazenados nela. Construir uma base de dados é o processo de armazenar os dados em algum meio que seja controlado pelo SGBD. Manipular uma base de dados indica a utilização de funções como a de consulta, para recuperar dados específicos, modificação da base de dados (inserções, atualizações e remoções) e geração de relatórios. A base de dados e o software de gerenciamento da base de dados compõem o chamado Sistema de Base de Dados. A Fig. 6 apresenta um esquema genérico de um sistema de base de dados em sua interação com seus usuários. A abordagem de Base de Dados suporta diversas

aplicações, utiliza metadados para descrever os dados e os representa de forma conceitual. Com isso, eliminam-se redundâncias e facilitam-se a manutenção e as consultas à base. Um metadado é definido como sendo dado sobre dado, ou seja, descreve os atributos e o conteúdo de um dado. Na Fig. 6, as setas representam a interação entre os componentes do Sistema de Base de Dados.



**Fig. 6.** Sistema de Base de Dados.

Fonte: adaptado de Takai et al. (2005).

Um SGBD provê o compartilhamento de dados a multiusuários por meio do controle de concorrência para assegurar que atualizações simultâneas resultem em modificações corretas. Provê também mecanismos de restrição de acesso aos dados compartilhados. Podem-se definir níveis de acesso, como restrição total, sem restrição e acesso somente à recuperação. Por exemplo, dados financeiros são considerados

confidenciais. Portanto, somente pessoas autorizadas podem ter acesso à recuperação e à modificação deles. Porém, um determinado grupo de usuários pode ter acesso somente à recuperação, e os demais usuários não podem acessar os dados confidenciais.

No que se refere à segurança dos dados, um SGBD fornece recursos para restauração dos dados caso ocorram falhas de hardware ou software. Esses recursos asseguram que a base de dados seja restaurada no estado anterior ao início da execução do programa ou, alternativamente, que o programa seja reexecutado a partir do ponto em que havia sido interrompido.

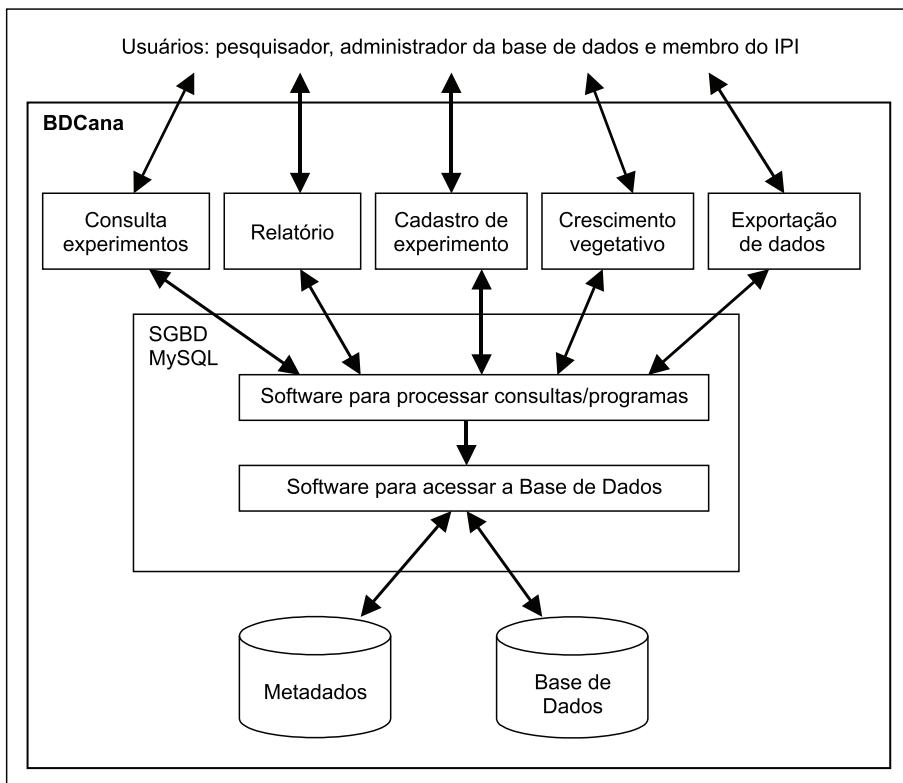
Exemplos de SGBDs são MySQL Database (MYSQL, 2006) e PostgreSQL (POSTGRESQL, 2006), produtos de código aberto (open source), e os produtos comerciais Microsoft Access (parte integrante do produto Microsoft Office) (MICROSOFT, 2003); o ORACLE 9i Database (ORACLE, 2006); DB2 Universal Database (IBM, 2006); SQL Server (MICROSOFT, 2006).

A escolha por um SGBD deve ser orientada por um profissional de informática especializado em administração de banco de dados. Esse profissional está habilitado a analisar as necessidades do sistema que se deseja automatizar (volume de dados, complexidade das relações dos dados, quantidade de usuários, número estimado de acessos simultâneos, etc.) e as características dos SGBD disponíveis (portabilidade, desempenho e estabilidade, recursos de hardware requeridos, custo de licença, etc.).

Um exemplo de sistema de base de dados é o Banco de Dados de Experimentos em Manejo de Cana-de-açúcar (BDCana), resultante da parceria entre a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), o International Potash Institute (IPI), o Centro de Energia Nuclear na Agricultura (Cena) da Universidade de São Paulo (USP) e o Grupo Cosan. Esse sistema adota o modelo relacional para organizar dados, gerar e tornar disponíveis informações sobre experimentos em manejo de fertilizantes para cana-de-açúcar (LEITE et al., 2004). Dessa forma, ele provê consulta a um grande volume de informações e possibilita assim a realização de trabalhos estatísticos elaborados com essas informações.

O sistema BDCana possui acesso restrito aos seguintes perfis de usuários: pesquisador, administrador da base de dados e membro do IPI. O acesso ao sistema é via Internet. A Fig. 7 mostra o acesso dos usuários à base de dados por meio do sistema BDCana. Esse sistema é composto por consultas (como parcela, perfil do solo, clima) e por aplicações (como

relatório, cadastro de experimento, cadastro do crescimento vegetativo e exportação de dados). O SGBD utilizado é o MySQL Database.

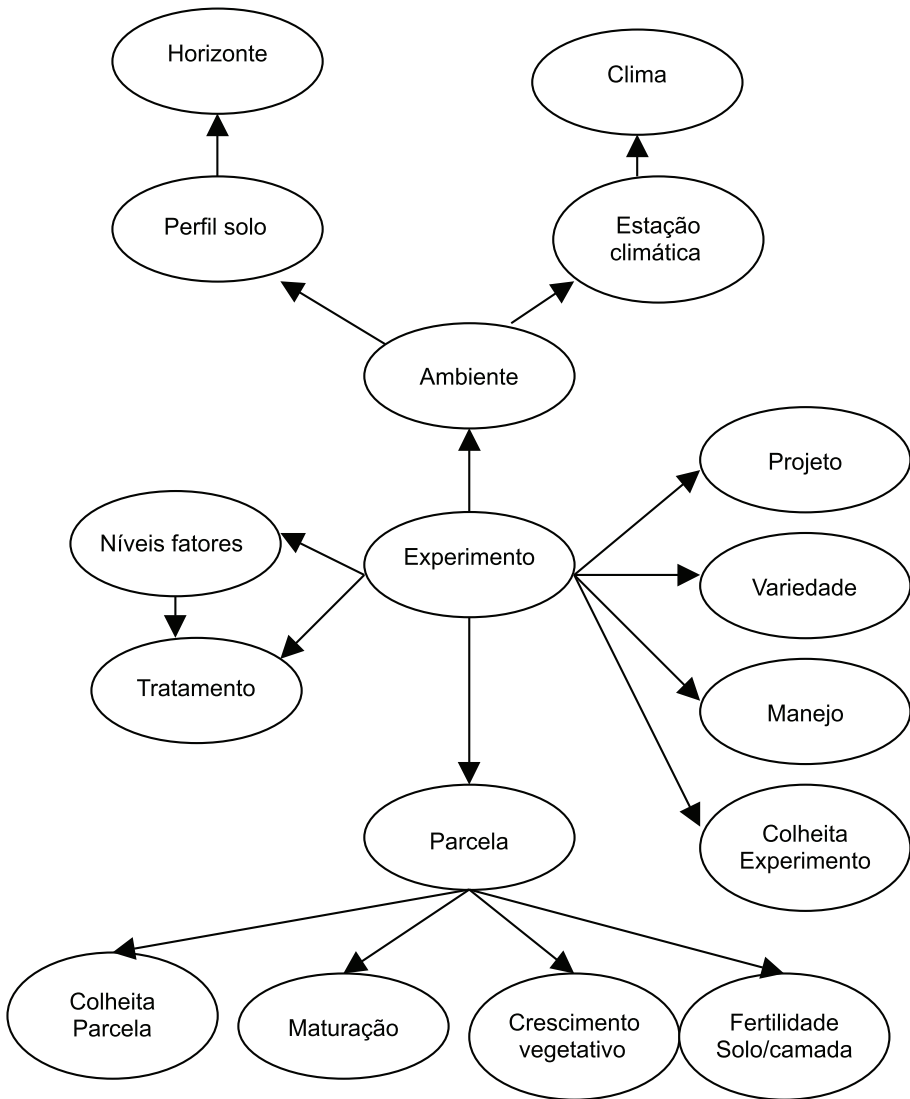


**Fig. 7.** BDCana: exemplo de Sistema de Base de Dados.

Fonte: adaptado de Takai et al. (2005).

A Fig. 8 mostra o esquema do relacionamento entre as entidades no sistema BDCana. A elipse representa uma entidade e a seta, a existência de um relacionamento. Segundo Leite et al. (2004), o experimento é a entidade central nesse modelo de relacionamento do BDCana. Um experimento é realizado em um ambiente que é caracterizado por informações de seu solo e clima. O solo possui dados de seu perfil, dispostos em horizontes, e os dados de clima são associados a uma estação climática. Além disso, o experimento é realizado no âmbito de um projeto que considera uma ou mais variedades de cana-de-açúcar e que pode ser submetido a vários tipos de manejo. Cada experimento possui diversos tratamentos que são resultantes de uma combinação de fatores de variação em diversos níveis.

Os tratamentos são aplicados em parcelas distintas, seguindo um número de repetições predefinido. Para cada parcela, são coletados dados da cultura referentes ao crescimento vegetativo, à maturação e à colheita da cana-de-açúcar, bem como dados relativos à fertilidade do solo por camadas. Também são armazenados dados de colheita relativos ao experimento como um todo.



**Fig. 8.** BDCana: esquema do relacionamento entre as entidades da base de dados. Fonte: Leite et al. (2004).



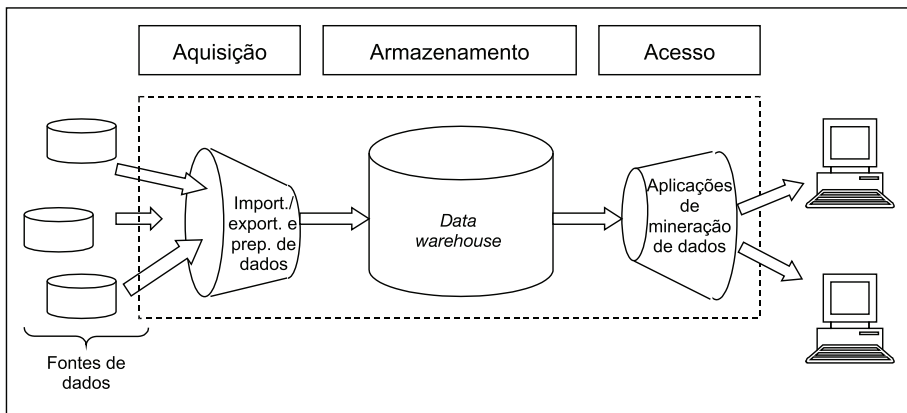
## 5.2 Data warehouse

A evolução da computação levou a novas demandas para coleta, armazenamento e gerenciamento de grande quantidade de dados. Segundo Rezende (2003), muitos desses dados possuem informações valiosas, como tendências e padrões que poderiam ser usados para melhorar as decisões de negócios, além de outras aplicações. Ao longo dos anos, as empresas construíram seus sistemas de base de dados e estão acumulando grande volume de dados. Porém, esses sistemas respondem, essencialmente, a consultas para satisfazer as necessidades rotineiras de uma empresa. Consultas mais complexas, como “qual produto de alta lucratividade venderia mais com a promoção de um item de baixa lucratividade, analisando os dados dos últimos dez anos de vendas?”, são demandadas pelos analistas de negócios. A resposta obtida é subsídio para o processo decisório e exige novas ferramentas especializadas em análise e extração de conhecimento (REZENDE, 2003).

A construção de um *data warehouse*, também conhecido como “depósito de dados” ou “armazém de dados”, é considerada um dos primeiros passos para tornar factível a análise de grande quantidade de dados no processo decisório. Um *data warehouse* é um ambiente composto de processos, ferramentas e recursos que tornam disponíveis informações de negócio precisas e inteligíveis para que indivíduos possam tomar decisões e obter vantagens competitivas no mercado (MATTISON, 1996). Esse ambiente possui uma coleção integrada de dados – organizada por assunto e por evento – para recuperar informações.

A arquitetura genérica de um *data warehouse* é composta pelos itens Aquisição, Armazenamento e Acesso, como mostra a Fig. 9. O componente de Armazenamento de dados (identificado na figura por “Data warehouse”) é uma base de dados física muito grande que mantém um amplo conjunto de informações a partir de uma variedade de fontes. Os dados dentro desse componente estão organizados de uma forma que facilita encontrá-los e usá-los. A atualização desses dados é feita freqüentemente por suas fontes geradoras. O componente Aquisição de dados é responsável pela importação/exportação de dados e preparação<sup>1</sup> para armazenamento no *data warehouse*. O componente Acesso inclui todas as diferentes aplicações de mineração de dados (*data*

<sup>1</sup> Essa preparação consiste na criação de Base de Dados departamentais ou setoriais, também chamadas Bases de Dados dimensionais



**Fig. 9.** Os três componentes de um sistema de *data warehouse*.

Fonte: Mattison (1996).

*mining*), entre elas as ferramentas On Line Analytical Processing (OLAP) e sistemas de suporte à decisão – Decision Support Systems ( DDS).

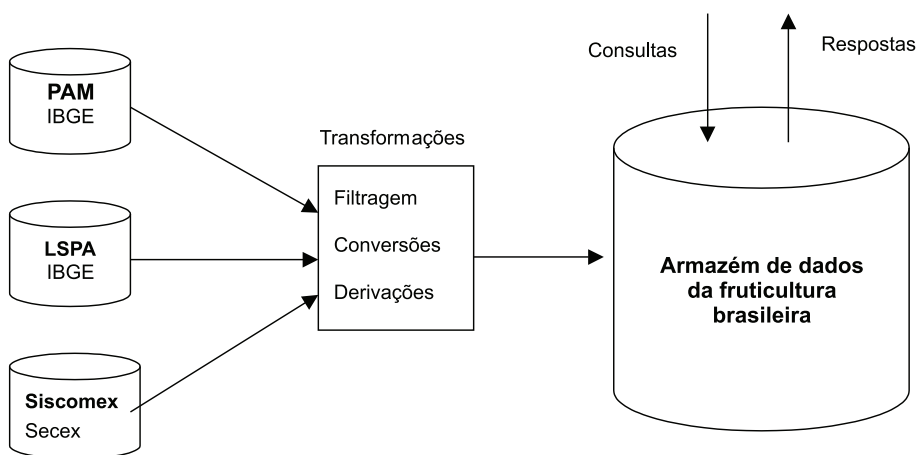
As ferramentas OLAP apresentam facilidades para realização de consultas complexas em várias Bases de Dados dimensionais, também chamadas Bases de Dados multidimensionais. Normalmente, essas consultas são orientadas a consultas dirigidas pelos usuários que possuem hipóteses que gostariam de comprovar ou, simplesmente, executam consultas aleatórias (REZENDE, 2003). Essa abordagem dependente do usuário pode impedir que padrões escondidos nos dados sejam encontrados de forma “inteligente”, uma vez que o usuário não terá condições de imaginar todas as possíveis relações e associações existentes em um grande volume de dados. Por isso, faz-se necessária a utilização de técnicas de análise dirigidas por computador que possibilitem a extração automática (ou semi-automática) de novos conhecimentos a partir de um grande repositório de dados. Essas técnicas são estudadas no campo de pesquisa chamado Extração de Conhecimento de Base de Dados – Knowledge Discovery in Database – (KDD) ou Mineração de Dados (Data Mining).

O Armazém de Dados da Fruticultura (ADF) (MEIRA et al., 2002) é um exemplo de construção de *data warehouse* no âmbito do Programa de Desenvolvimento da Fruticultura (Profruta), do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa). Esse sistema integra e torna disponíveis informações de diversas bases de dados mantidas por diferentes instituições para consultas e permite análises para suporte à

tomada de decisões, como, por exemplo, indicação e direcionamento de programas de incentivo à produção e à exportação de frutas (MEIRA et al., 2002). Anteriormente, as consultas eram feitas de forma independente em cada banco de dados das diferentes instituições, e os resultados precisavam ser transportados – em alguns casos, redigidos – para planilhas eletrônicas, o que permitia análises com os dados integrados e em diferentes níveis de agregação. Atualmente, esse processo está sistematizado e automatizado no ADF, resultando em rapidez de acesso, flexibilidade na criação e manutenção das análises e confiabilidade nos resultados obtidos.

A ADF integra dados primários de produção e de comércio exterior de frutas. As fontes de dados utilizadas são os levantamentos de produção agrícola do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) e um sistema de informação da Secretaria de Comércio Exterior (Secex/MDIC) (Fig. 10). Na última versão (v 1.3), foram incorporadas informações adicionais sobre produtores e empacotadores pertencentes à Produção Integrada de Frutas (PIF) fornecidas pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro).

Conforme apresentado na Fig. 10, as fontes de dados do IBGE são o Levantamento Sistemático da Produção Agrícola (LSPA) e a Pesquisa de Produção Agrícola Municipal (PAM). O LSPA apresenta estimativas de produção agrícola anual por estado, atualizadas ao longo do ano. Os atributos principais desse levantamento são a área plantada, a área



**Fig. 10.** Arquitetura do Armazém de Dados da Fruticultura Brasileira.

colhida, a quantidade produzida e o rendimento médio. A PAM consolida os dados finais do LSPA e adiciona dados de preço médio pago ao produtor e valor da produção. É realizada para todos os municípios do Brasil.

A fonte de dados da Secex é o Sistema Integrado de Comércio Exterior (Siscomex), que registra todas as exportações e importações de mercadorias realizadas pelas empresas nacionais. Seus dados indicam o ano e mês de exportação/importação, o estado que exportou/importou a mercadoria, qual o porto utilizado, o país importador/exportador, a quantidade e o valor da negociação.

A fonte de dados do Inmetro refere-se ao cadastro nacional de produtores e empacotadores pertencentes ao regime da PIF, bem como às informações de produção em cada safra.

Os dados integrados no ADF até a versão 1.3 compreendem o período de 1990 a 2002 da PAM, os anos de 2001 a 2004 do LSPA e o período de 1997 a 2004 do Siscomex. Desde 2004, os dados de identificação das empresas não são mais fornecidos pela Secex. Os dados da PIF contemplam as safras de 2002–2003, de 2003–2004 e de 2004–2005. Os dados da PAM são atualizados a cada ano e os dados do LSPA e do Siscomex, mensalmente. Os dados da PIF são atualizados a cada safra.

As tabelas geradas para análises apresentam valores agregados em diferentes dimensões, como período de tempo (anual, semestral, mensal, etc.), nível territorial (nacional, regional, estadual, etc.) e categoria de fruta (frescas, secas, etc.). As análises são feitas com o auxílio também de gráficos, como os de tendência ou do tipo “pizza”.

A integração dos dados de produção com os dados de comércio exterior permite respostas a questões do tipo: “Quanto (em valores absolutos e em porcentagem) das frutas produzidas no Brasil é exportado como frutas frescas e para onde?”.

Para as séries históricas, faz-se a comparação de valores monetários entre anos com unificação monetária (real ou dólar) e, no caso da moeda nacional, com atualização decorrente da inflação em relação a um ano base, pelo Índice Geral de Preços/Disponibilidade Interna (IGP-DI) da Fundação Getúlio Vargas.

O ADF utiliza o Oracle™ como sistema gerenciador de banco de dados e demais ferramentas de seu ambiente de *Data Warehousing* (LANE; LUMPKIN, 1999). Para a criação e a manipulação de análises, foi escolhida a ferramenta de inteligência de negócios Oracle Discoverer™

O Discoverer (BROWNBRIDGE; FRY, 2000) é um software de análise multidimensional, que permite ao usuário analisar os dados em diferentes dimensões.

Além do grupo gestor do Profruta, o público-alvo do armazém de dados é constituído por agentes da produção, do processamento, da distribuição e da comercialização de produtos frutícolas e também pela população ativa das regiões dos pólos de produção de frutas. O ADF já se encontra implantado no Mapa. O uso do Discoverer, por enquanto, está restrito aos integrantes do grupo gestor do Profruta.

### **5.3 Recursos de informação em meio eletrônico**

A popularização das tecnologias de informação e comunicação ampliou o uso delas nas mais diversas áreas do setor produtivo. Conseqüentemente, houve aumento exponencial na geração de recursos de informação em meio eletrônico, desde documentos administrativos – como relatórios, memorandos, atas de reuniões, documentação de processos, normas técnicas –, até planilhas eletrônicas, bancos de dados, sistemas de informação, programa de rádio, mapas de satélite, vídeos, serviços virtuais, entre outros. Esse aumento no volume de recursos vem demandando ações voltadas para a organização e para o acesso à informação eletrônica no que tange à identificação, ao tratamento e à recuperação de recursos relevantes (SOUZA et al., 2000a).

O tratamento de recurso eletrônico, também chamado catalogação, é o processo de representação dos itens de informação, com vista a permitir o atendimento das demandas do público quanto aos registros do conhecimento. Essa representação se dá por meio de metadados e visa a criar uma estrutura de descrição padronizada de documentos eletrônicos, para tornar mais efetiva a recuperação de informação em redes eletrônicas (SOUZA et al., 2000b).

Os metadados descrevem os atributos e o conteúdo de um documento original e, se usados de forma efetiva, viabilizam o acesso à informação precisa (MILSTEAD; FELDMAN, 1999). Pereira et al. (2005) elencam alguns padrões de metadados utilizados para recursos eletrônicos, como, por exemplo: Federal Geographic Data Committee (FGDC), para descrição de dados geoespaciais; Machine Readable Catalogue (MARC), para catalogação bibliográfica; Internet Anonymous Ftp Archive with transfer protocol (IAFA/WHOIS++), para descrição do conteúdo e serviços disponíveis em arquivos ftp – file transfer protocol;

Text Encoding Initiative (TEI), para representação de materiais textuais na forma eletrônica; e Dublin Core, para catalogação de documentos na Internet.

O formato de metadados Dublin Core é um padrão internacional para descrição de recursos de informação e possui 15 elementos, descritos a seguir, segundo Souza et al. (2000c): O Dublin Core é o padrão adotado pelo World Wide Web Consortium (W3C), em decorrência de suas principais características:

- Simplicidade na descrição de recursos.
- Interoperabilidade semântica – Promove o entendimento comum dos descritores, ajuda a unificar padrões de descrição de conteúdos, o que aumenta a possibilidade de interoperabilidade semântica entre disciplinas.
- Consenso internacional – Padrão de reconhecimento e aceitação internacional no tocante à cobertura e ao escopo dos recursos.
- Extensibilidade – Permite agregar outros metadados e constituir-se em alternativa aos modelos de descrição mais elaborados, demorados e caros.

A adoção do Dublin Core em aplicativos de recuperação de informação ainda é pequena no Brasil, segundo estudo de Pereira et al. (2005). Como apontado nesse estudo, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), desde o ano 2000 vem buscando soluções tecnológicas para organizar e tornar disponível seu amplo estoque de recursos de informação em meio eletrônico. A adoção do formato Dublin Core no tratamento descritivo tem sido a base das soluções desenvolvidas.

A primeira experiência foi a organização de recursos do tipo imagens estáticas por meio do Banco de Imagem Rural Mídia (SOUZA et al., 2000a). Em seguida, desenvolveu-se a Agência de Informação Embrapa (EVANGELISTA et al., 2003) que amplia a organização para quaisquer tipos de recursos eletrônicos (textos, imagens, áudios, bases de dados, websites, softwares e outros).

A agência se propõe a ampliar o acesso e o consumo de informação qualificada de uma dada área do conhecimento. Dedicar-se a agregar valor à informação antes de torná-la disponível. Contribui para viabilizar a difusão de tecnologia, informação e conhecimento gerados por uma organização, intensificar as relações com e entre os diferentes agentes de uma dada área do conhecimento, além de ampliar o conhecimento desses agentes.

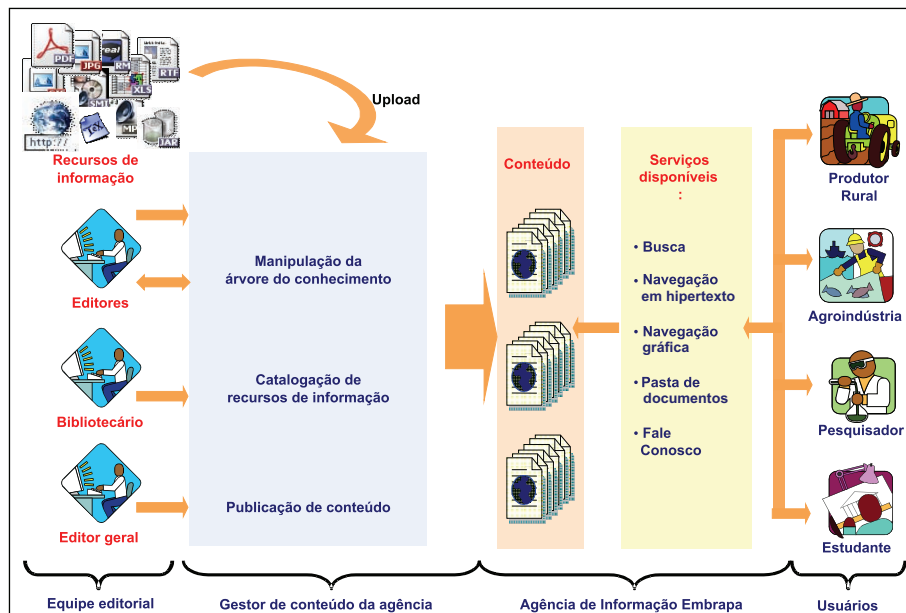
A agência é um repositório de informação tecnológica disponível num website ([www.agencia.cnptia.embrapa.br](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br)) para acesso na íntegra a recursos de informação em meio eletrônico (SANTOS et al., 2005). O repositório reúne uma diversidade de tipos e formatos de informação, como textos (em formatos PDF, DOC, RTF, etc.), áudios (em formatos MP3, RM, etc.), dados (planilha eletrônica em formatos XLS, CVS, etc.), imagens (em formatos JPG, GIF, SMI, VDI, etc.), *websites* (formato HTML). Além disso, provê mecanismos para a recuperação rápida e precisa de informação.

O processo de organização estrutura de forma hierárquica, na denominada árvore do conhecimento, o conhecimento de determinada área. Cada item dessa hierarquia, também chamado nó, possui um texto descritivo, a relação de itens subseqüentes com uma breve descrição de cada um, e os recursos de informação associados a esse nó. Cada recurso de informação possui uma descrição, representada em um conjunto de metadados.

A Fig. 11 mostra um esquema da organização de informação para a Agência de Informação Embrapa. A construção do repositório é apoiada pelo sistema Gestor de Conteúdo da Agência de Informação. Essa construção inicia-se pela constituição de uma equipe editorial composta por especialistas da área do conhecimento a ser organizada (editor técnico e editores), por profissionais das áreas de informação (bibliotecário) e de comunicação (editores). Essa equipe interdisciplinar organiza a estrutura da árvore do conhecimento, elabora os conteúdos dos nós, seleciona os recursos de informação apropriados para cada nó e os transfere para o repositório (*Upload*). O bibliotecário faz o tratamento descritivo de cada um desses recursos. Esse tratamento é apoiado por ferramentas de geração de metadados no formato Dublin Core e com o uso de ferramentas de indexação e categorização de assuntos. Ao final do processo, o editor técnico publica o conteúdo organizado no website Agência de Informação Embrapa. Esse website provê recursos de navegação em hipertexto e de navegação gráfica em árvore hiperbólica<sup>2</sup>. O serviço de busca em metadados é um diferencial desse website, pois o tratamento descritivo dos recursos de informação gera metadados com valor agregado e qualidade – o que confere maior precisão na recuperação.

O tratamento descritivo adota o padrão de catalogação AACR2, o padrão de formato de metadados Dublin Core e as ferramentas de

<sup>2</sup> Árvore hiperbólica é uma representação gráfica da árvore do conhecimento na Agência de Informação Embrapa.



**Fig. 11.** Agência de Informação Embrapa: esquema da organização de informação. Fonte: Santos et al. (2005).

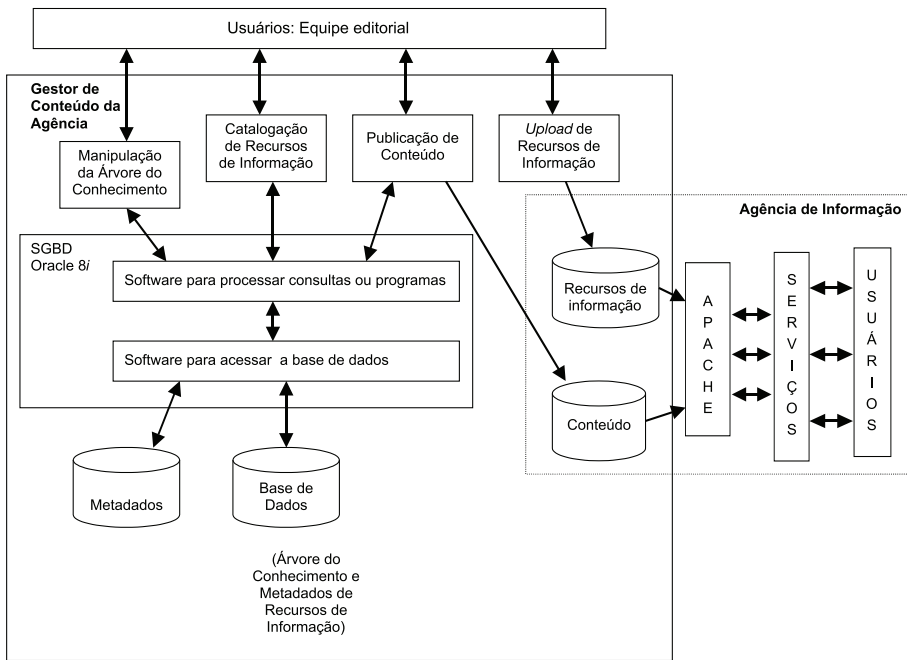
indexação de termos e categorização de assuntos Thesagro e NAL Agricultural Thesaurus, ambas para o setor agropecuário.

A Fig. 12 apresenta um esquema do sistema de base de dados do Gestor de Conteúdo da Agência de Informação Embrapa. Os recursos de informação estão armazenados em um servidor HTTP Apache. Os metadados desses recursos e os dados sobre a árvore e o conteúdo dos nós estão armazenados no sistema gerenciador de banco de dados Oracle 8i, por meio do Gestor de Conteúdo da Agência, e são por esse sistema manipulados.

## 5.4 Sistemas Inteligentes (SIs)

Este item inicia-se com uma descrição dos Sistemas Baseados em Conhecimento (SBC), que são uma classe especial de Sistemas Inteligentes (SIs) na qual o conhecimento é representado explicitamente para resolver problemas e separado do programa que o manipula. Geralmente, SBCs são usados quando existe grande quantidade de





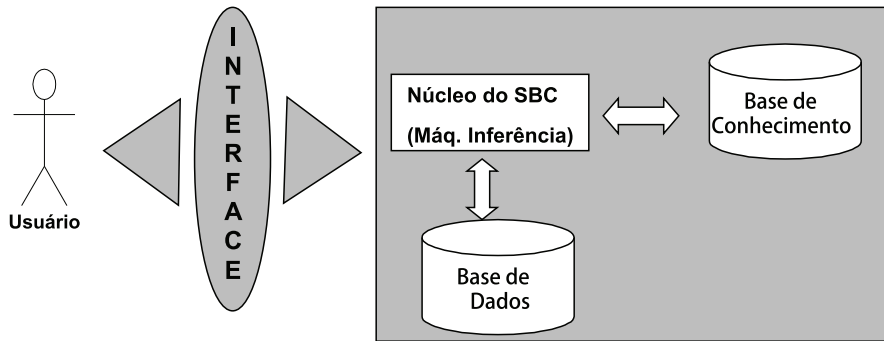
**Fig. 12.** Sistema de base de dados do Gestor de Conteúdo da Agência e a Agência de Informação Embrapa.

conhecimento específico do domínio sobre como resolvê-los e também quando existe um especialista humano capaz de solucioná-los (REZENDE, 2003).

Um SBC é constituído por dois grandes componentes que usualmente são considerados separadamente, embora provavelmente não possam ser separados na prática, no caso de especialistas humanos: uma base de conhecimento e um mecanismo de inferência, que é o raciocínio utilizado pelo especialista na busca da solução do problema. A Fig. 13 mostra essa estrutura.

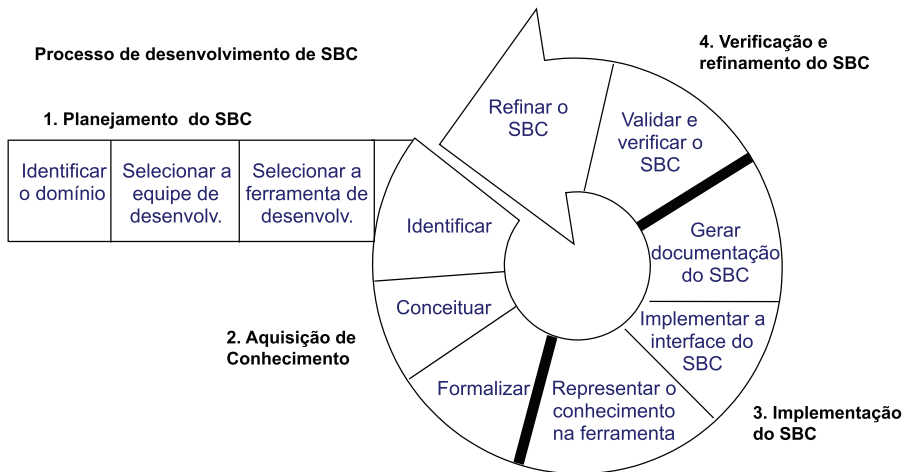
Durante a construção de um SBC, o conhecimento dos membros da organização precisa ser capturado, organizado e deixado disponível na Base do Conhecimento. Uma vez construída essa base, esse conhecimento torna-se permanentemente acessível, facilmente recuperável e pode ser amplamente utilizado por todos, independentemente de sua capacitação.

A construção de um SBC, segundo Rezende (2003), adota um processo de desenvolvimento, apresentado na Fig. 14, que consiste das



**Fig. 13.** Estrutura geral de um Sistema Baseado em Conhecimento.

Fonte: adaptado de Rezende (2003).



**Fig. 14.** Um processo de desenvolvimento de Sistema Baseado em Conhecimento.

Fonte: Rezende (2003).

seguintes fases: planejamento do SBC, aquisição de conhecimento, implementação do SBC e validação e refinamento do SBC.

Na fase de planejamento do SBC, identificam-se as características do domínio do conhecimento, os termos chaves e referências, selecionam-se a equipe de desenvolvimento interdisciplinar – especialistas do domínio, engenheiros do conhecimento e engenheiros de software, e a ferramenta para desenvolvimento.

Na fase de aquisição de conhecimento, o objetivo é adquirir os conhecimentos que serão armazenados na Base de Conhecimento, ou seja, identificação, conceitualização e formalização do conhecimento.

Na fase de implementação do SBC, o conhecimento adquirido deve ser representado formalmente. Para isso, realiza-se a codificação do sistema por meio de linguagens ou ferramentas adequadas – selecionadas na fase de planejamento do SBC –, documentação do sistema, geração de manuais e implementação da interface com o usuário.

Na fase de validação e refinamento do SBC, realizam-se a verificação e a validação do sistema. Essa fase é considerada um processo contínuo, pois é necessário assegurar que o sistema funcione corretamente, forneça resultados verdadeiros (corretos) e satisfaça aos requisitos do cliente. Além disso, realiza eventuais mudanças nos requisitos do sistema, enfatizando a aquisição de conhecimento contínua e a avaliação do sistema em andamento.

É importante também diferenciar os Sistemas Baseados em Conhecimento (SBCs) dos Sistemas Especialistas (SEs), que são outra classe de sistemas inteligentes (SIs). De forma geral, pode-se dizer que os SBCs são sistemas capazes de resolver problemas por meio de conhecimento específico sobre o domínio da aplicação, ao passo que os SEs, uma subclasse dos SBCs, resolvem ordinariamente problemas resolvidos por um especialista humano. Por isso, eles requerem conhecimento sobre a habilidade, a experiência e a heurística usada pelo especialista (AYES-ROTH et al., 1983).

No setor agropecuário, faltam especialistas para interpretar resultados de análise de solo e plantas e recomendar a adubação adequada e equilibrada. Essa atividade requer conhecimentos específicos para o diagnóstico da acidez do solo e das deficiências de nutrientes identificadas nas análises de solo e de plantas nos laboratórios. Faltam também especialistas para prescrever as melhores opções de manejo para enormes combinações entre culturas, condições sociais, políticas e econômicas que ocorrem na prática. Essa deficiência pode ser compensada com o treinamento do pessoal não especializado utilizando-se Sistemas Especialistas. Dessa forma, um SE pode tornar o conhecimento disponível a agrônomos, permitindo-lhes tomar as decisões de manejo mais apropriadas em combinação com dados e observações locais.

A utilização de SE na agricultura vem sendo explorada em vários trabalhos (JONES, 1989; HUBER; DOLUSCHITZ, 1990), e seus autores sintetizam os principais trabalhos em duas áreas:

- A primeira é a de sistemas baseados em conhecimento que oferecem soluções para problemas específicos, como sistemas para diagnósticos de doenças em plantas e animais.
- A segunda cobre os SEs conectados com outros sistemas para interpretar e explicar a informação fornecida por eles, como sistemas para a decisão.

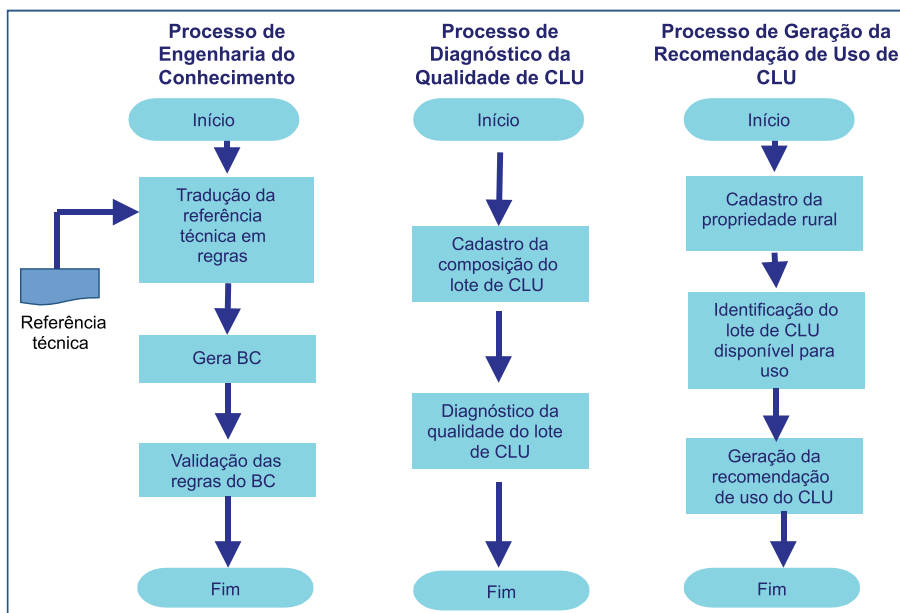
A seguir, apresenta-se um exemplo de uso de sistema especialista para diagnóstico de qualidade de composto de lixo urbano e recomendação de uso para adubação.

O Sistema Inteligente para Recomendação de Uso de Composto de Lixo Urbano na Agricultura (Sirclua) possui arquitetura baseada em sistema especialista e plataforma web. Esse sistema visa a auxiliar unidades de compostagem de lixo orgânico no que se refere ao diagnóstico de qualidade do composto produzido e, se for possível, à recomendação de seu manejo na lavoura. Além disso, provê mecanismos para monitoramento do impacto ambiental de seu uso.

O conhecimento armazenado está fundamentado nos processos: tipo de coleta de lixo e maturidade do Composto de Lixo Urbano (CLU), fatores de restrição ambiental e manejo agrícola adequado por cultura. Além disso, as culturas cobertas estão agrupadas por exigências nutricionais similares: hortaliças (alface, chicória e rabanete); arroz e feijão; cana-de-açúcar; triticale, milho, mandioca e aveia-branca.

O escopo do Sirclua compreende os processos Engenharia do Conhecimento, Diagnóstico da Qualidade e Geração da Recomendação de uso do CLU, como apresentado na Fig. 15.

Fundamentado num documento normatizador, genericamente representado na Fig. 15 por “Referência Técnica”, inicia-se o processo de engenharia do conhecimento. A primeira atividade traduz o conhecimento registrado para um conjunto de regras. Essas regras são armazenadas na base de conhecimento (BC). Uma equipe multidisciplinar de engenharia do conhecimento, composta por pesquisadores da área de CLU e de sistemas especialistas, organizou o conhecimento em forma de regras. A fonte desse conhecimento é a Circular Técnica da Embrapa (SILVA et al., 2002). Em seguida, valida-se o conjunto de regras, confrontando-o com o conhecimento da referência técnica. Nessa



**Fig. 15.** Processos englobados pelo Sirclua.

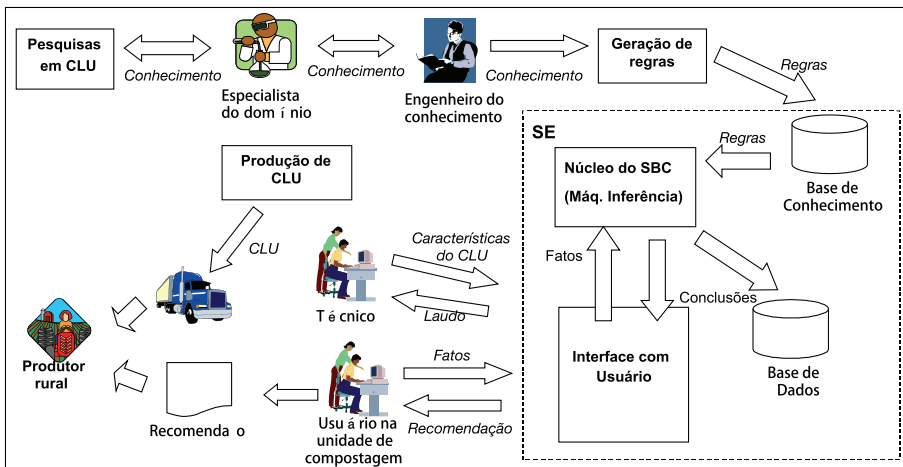
atividade, várias iterações ocorrem até que a BC esteja em conformidade com a referência técnica. Ao término dessa atividade, a BC está liberada para uso dos demais processos.

O processo diagnóstico da qualidade de CLU inicia-se com o cadastramento das características físico-químico-biológicas de lotes de CLU produzidos e em processo de maturação. Várias análises podem ser cadastradas até que o CLU esteja maturado. O diagnóstico da qualidade é feito pelo confronto das características do lote de CLU com as regras armazenadas na BC, e um laudo é emitido. A qualidade do lote é classificada em: adequada, quando está dentro dos padrões de qualidade estabelecidos pela referência técnica; adequada com restrições, quando o uso é restrito para algumas culturas; e inadequada, quando o uso agrícola é impróprio.

O processo de geração da recomendação de uso do CLU inicia-se com o cadastramento das propriedades rurais que são clientes da unidade de compostagem. Nesse cadastramento, informações de identificação da propriedade e de análise química do solo são fornecidas. Em seguida, dos lotes que estão com qualidade adequada ou adequada com restrições,

identifica-se qual o lote de CLU que está disponível para uso. Solicita-se a geração da recomendação de uso do CLU confrontando as características deste, as características do solo da propriedade onde será aplicado e quais as culturas que serão manejadas. O resultado será uma recomendação a ser entregue ao cliente junto com o produto e que também será armazenado em uma base de dados para que possa, no futuro, alimentar o processo de monitoramento.

A Fig. 16 mostra um esquema de funcionamento dos processos do Sirclua e o sistema especialista (delimitado pelo retângulo tracejado denominado SE) e o contexto em que ele está inserido, desde a realização das pesquisas sobre o uso do CLU na agricultura e sua produção até sua análise, recomendação de uso e manejo pelo produtor rural.



**Fig. 16.** Esquema de funcionamento de processos no Sistema Especialista Sirclua. Fonte: adaptado de Rezende (2003).

A parte superior da Fig. 16 mostra especialistas em compostagem de lixo urbano e em seu uso agrícola realizando pesquisas e adquirindo conhecimento (atividades representadas pelo retângulo “Pesquisas em CLU”). O engenheiro do conhecimento organiza esse conhecimento adquirido em forma de regras e alimenta a base de conhecimento (DURKIN, 1994) (retângulo “Geração de regras”).

Considerando uma unidade de compostagem, o CLU é produzido e são realizadas análises químico-biológicas para obter as características

dele (atividades representadas pelo retângulo “Produção de CLU”). O usuário, representado por técnico, interage com o SE informando as características do CLU, e o sistema retorna o laudo do diagnóstico e armazena esse laudo na base de dados (representado pela seta “Conclusões”). Com o objetivo de atender a um pedido de compra de CLU de um cliente dessa unidade de compostagem (representado pelo ícone “Produtor Rural”), um membro do departamento comercial dessa unidade (representado pelo ícone “Usuário na Unidade de Compostagem”) solicita ao SE uma recomendação de uso do CLU representado pelo retângulo “Interface com Usuário”. Nessa interação, fornece ao SE os fatos que são compostos pelas características químicas do solo da propriedade rural de um cliente, pela indicação da cultura em que se pretende usar o CLU e as características deste.

O SE combina os fatos recebidos com a base de conhecimento para chegar às conclusões sobre o problema (retângulo “Máquina de Inferência”). As conclusões são formatadas em recomendações de uso do CLU para aquela determinada propriedade e cultura (retângulo “Interface com usuário”) e armazenadas na base de dados. Essa recomendação é entregue ao produtor rural juntamente com o composto que ele comprou.

Atualmente, o sistema possui conhecimento para as culturas: alface, chicória, rabanete, arroz, feijão, cana-de-açúcar, triticale, milho, mandioca e aveia-branca. Com a adoção dessa arquitetura de SE, a disseminação do conhecimento será mais ágil, pois basta adicionar à base de conhecimento o conhecimento para o uso agrícola do CLU em outras culturas.

Em fitopatologia, foram desenvolvidos vários sistemas especialistas para a diagnose e manejo de doenças, como o Plant/ds, para diagnose de doenças da soja, o Managerial Options for Reasonable Economical Control of Rust and Other Pathogens (Morecrop), para previsão e manejo da ferrugem e outras doenças na cultura do trigo nos EUA, além de outros para doenças em abacaxizeiro, pêras e nectarinas e batata. No Brasil, destacam-se o TomEx, para diagnóstico de doenças do tomateiro, e um sistema especialista para diagnóstico de doenças do cafeeiro. Entretanto, a maioria dos sistemas desenvolvidos, inclusive o Sirclua, baseia-se no paradigma de regras de produção em que o mecanismo de inferência utilizado é o modelo dedutivo: a partir das regras (efeitos → causas) e fatos (efeitos), deduzem-se novas informações (causas) que tornam esses sistemas difíceis de desenvolver e muito pouco reutilizáveis.

Esses problemas puderam ser observados durante o desenvolvimento de um SE para diagnóstico de doenças do milho (disponível em <http://diagnose.cnptia.embrapa.br>), desenvolvido na Embrapa Informática Agropecuária em parceria com a Embrapa Milho e Sorgo. O problema principal com esse tipo de abordagem é que o conhecimento do tipo efeitos → causas é contrário à maneira como os fenômenos ocorrem na natureza (causas → efeitos). Na década de 1990, o conhecimento na forma causas → efeitos passou a ser modelado, com o uso de raciocínio do tipo abduutivo: a partir das associações (causas → efeitos) e fatos (efeitos), criam-se novas hipóteses (causas). Em Massruhá et al. (2005), apresenta-se uma abordagem alternativa para desenvolvimento de sistemas especialistas que integra conceitos de lógica abduativa e lógica nebulosa para suportar o processo de raciocínio clínico englobando informação temporal, incertezas e imprecisões inerentes ao conhecimento do especialista humano.

## 5.5 Informatização na interpretação de resultados analíticos para fins agrônômicos

Para informatizar a interpretação de resultados, existem diversas opções disponíveis mundialmente, que vão do uso de simples tabelas eletrônicas e modelos matemáticos ao uso de sistemas especialistas. A seguir, apresentam-se como exemplos o sistema especialista para diagnose nutricional de cana-de-açúcar e a técnica de Diagnosis and Recommendation Integrated System (Dris) (BEAUFILS, 1973). O sistema especialista utiliza-se de uma interpretação de distúrbios visuais e de valores absolutos de análises de solos e de plantas nas lavouras (Fig. 17). Já o Dris se baseia nas relações entre nutrientes.

A diagnose foliar é uma ferramenta importante no processo de avaliação do estado nutricional de plantas. Entretanto, para que ela se constitua numa ferramenta útil para recomendação e monitoramento de uso de fertilizantes, é necessário que se utilizem procedimentos adequados para esse fim.

Atualmente, dentre os métodos existentes, o mais difundido é o de análise por valores críticos de teor de nutrientes e faixas de suficiência. O uso desse conceito de diagnose nutricional em lavouras tem um grande potencial em cana-de-açúcar, em especial:

- No levantamento do estado nutricional das culturas.
- Na confirmação de sintomas visíveis de carência de nutrientes.





**Fig. 17.** Sistema especialista de diagnóstico nutricional para cana-de-açúcar.

- No diagnóstico de deficiência de nutrientes em plantas com e sem sintomas identificáveis.

O sistema apresenta uma chave de identificação de deficiências na cultura de cana-de-açúcar, baseado na diagnose visual, que foi adaptada de Anderson e Bowen (1992).

As análises de solo e de folha são apresentadas por estado, complementando as informações, para conferir a diagnose visual, baseada em três premissas:

- Dentro de limites, existe uma relação direta entre níveis de fertilidade do solo e a dose de adubo empregado com a produção obtida.
- Dentro dos mesmos limites, existe também uma relação direta entre o nível de fertilidade do solo, ou dose de adubo empregado, e os teores dos elementos na folha e, no caso extremo, ocorre mudança na coloração dessas folhas.
- Dentro dos limites, finalmente existe uma relação direta entre o teor de elementos na folha e a produção.

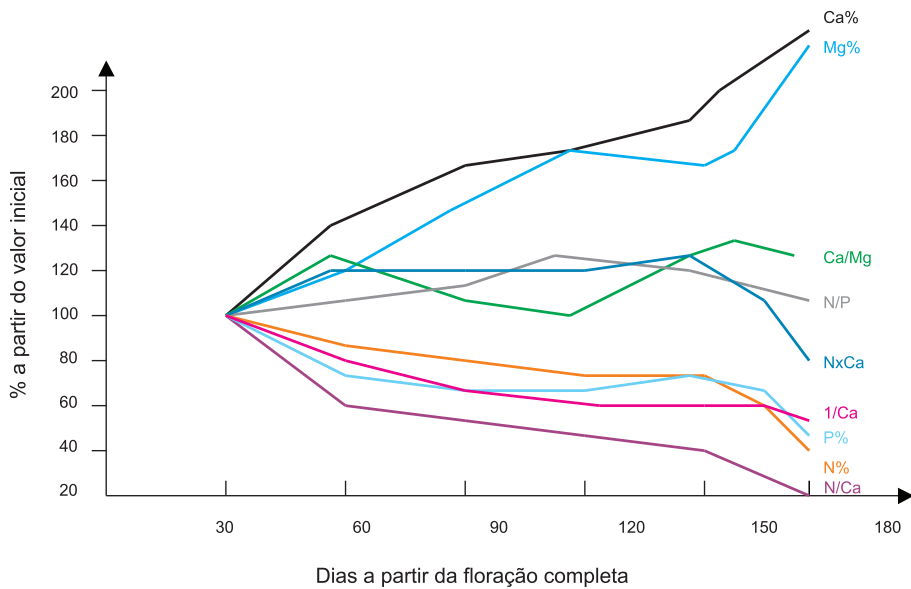
A base de um programa de análise de folhas na cana-de-açúcar fundamenta-se no relacionamento de um teor crítico do elemento no tecido vegetal coletado na fase de máximo crescimento, correspondente a quatro meses do dobramento, cujo valor é tal que abaixo dele a produtividade cai e acima dele ela se estabiliza obedecendo a uma determinada faixa. Na amostragem, devem ser coletadas mais de 25 folhas, por talhão, considerando de 3 cm a 20 cm centrais da folha "+3", contados a partir da folha mais alta com o colarinho visível (TVD), excluindo a nervura central.

Depois de verificar se os diagnósticos visuais estão corretos de acordo com a chave de identificação visual, por Anderson e Bowen (1992), procede-se à checagem com os dados analíticos de amostras de solos e/ou de tecido vegetal coletados nos talhões.

Entretanto, como a composição nutricional de plantas apresenta uma natureza dinâmica, a utilização desse método implica erros consideráveis para os casos em que a planta sob análise não está no mesmo estágio de desenvolvimento que as plantas utilizadas no estabelecimento das normas (WALWORTH; SUMNER, 1987; SCHUTLE; KELLING, 1999). A amostragem das folhas, como descrito no capítulo 2 da parte 1, deve obedecer a um protocolo rígido que considera tanto a época de amostragem quanto a parte da planta de onde a amostra deve ser retirada.

O Dris (BEAUFILS, 1973) apresenta-se como um método alternativo capaz de lidar com esse aspecto da diagnose foliar, de variabilidade na concentração de nutrientes ao longo do ciclo da cultura (Fig. 12) . Por isso, tem despertado um interesse crescente nos técnicos e extensionistas, ansiosos em utilizá-lo como uma ferramenta na assistência técnica a produtores rurais (BATAGLIA, 1999). Nota-se na Fig. 18 que ocorrem variações de concentração de nutrientes de acordo com o estágio de desenvolvimento da planta e como esses efeitos de variabilidade podem ser minimizados pelo Dris. Observe que enquanto as concentrações de N, P e K relativas à matéria seca são crescentes com o tempo, as razões N/P, N/K e P/K (ou P/N, K/N e K/P) permanecem aproximadamente constantes ou ao menos tendem a ter uma variação menor.

Da mesma forma, as concentrações de Ca e Mg tendem a aumentar com o tempo, ao passo que o quociente entre esses dois nutrientes (Ca/Mg ou Mg/Ca) tende a permanecer constante. Finalmente, se dois nutrientes apresentam concentrações tais que uma aumenta com o tempo e a outra diminui, o produto entre as duas concentrações tende a ficar constante (ex.:  $N \times Ca$ ) (WALWORTH; SUMNER, 1987).



**Figura 18.** Ilustração do efeito do estágio de desenvolvimento na concentração de nutrientes.

Fonte: adaptado de Walworth e Sumner, (1987).

Entretanto, por causa da natureza laboriosa dos cálculos requeridos na obtenção dos índices Dris, o risco de erros é muito grande. Dessa forma, a utilização de computadores na realização dessa tarefa é quase que obrigatória. Além disso, a maior parte dos usuários atuais e potenciais de Dris não teve um treinamento formal em programação de computadores. Assim, a utilização de programas de computador especialmente construídos para facilitar a utilização de Dris (estabelecimento de normas, obtenção de índices e manipulação dos dados envolvidos) seria um fator propulsor tanto para maior difusão quanto para utilização do método Dris (LETZSCH; SUMNER, 1983).

O Dris utiliza a abordagem de "survey" (BEAUFILS, 1973) para o estabelecimento de normas. O primeiro passo nesse sentido é o estabelecimento de um banco de dados para a cultura considerada com observações que contemplem o maior número possível de fatores que possam vir a influenciar a produtividade em condições de campo. Se determinados fatores, como época de desenvolvimento da planta, são considerados importantes, então amostras correspondentes a diversas épocas de desenvolvimento devem ser coletadas. Os dados podem ser oriundos de campos comerciais ou experimentais. Cada local será

considerado uma parcela de um experimento gigantesco. Os dados devem ser coletados de forma aleatória e em número suficientemente grande (BEAUFILS, 1973; LETZSCH; SUMNER, 1984).

Em seguida, o grupo de dados correspondentes aos locais de alta produtividade é separado dos demais. É esse grupo que será utilizado para estabelecer as normas de referência Dris adequadas, sendo o valor de corte utilizado para separar os dois grupos, em geral, determinado de forma empírica (WALWORTH; SUMNER, 1987).

Para cada par de nutrientes considerado, existem três possibilidades para expressar a relação entre eles. Por exemplo, considerando P e N, a relação entre eles pode ser expressa como P/N, N/P ou NxP. Para escolher a expressão a ser utilizada, calcula-se a variância de cada relação para ambos os grupos populacionais, de alta e baixa produtividade. Escolhe-se a expressão que apresenta a maior razão entre as variâncias encontradas para a população de baixa produtividade e a de alta produtividade. A idéia é utilizar a expressão com menor variabilidade entre a população de alta produtividade quando comparada com a população de baixa produtividade<sup>3</sup>.

Para cada par de nutrientes selecionados, admite-se como norma a média e o coeficiente de variação CV da população de alta produtividade.

Finalmente, as normas encontradas têm sua validade testada contra um conjunto de dados independentes daquele utilizado para o estabelecimento delas. Geralmente, são utilizados dados de experimentos nos quais respostas de produtividade tenham sido obtidas considerando os nutrientes em estudo (WALWORTH; SUMNER, 1987). O procedimento utilizado é o que segue:

- Níveis de tratamento mais baixo ou de controle são diagnosticados, e os nutrientes mais necessários (indicados pelos índices Dris) são obtidos.
- Verifica-se a produtividade do tratamento prescrito no experimento. Espera-se encontrar um aumento de produtividade. Nesse caso, o tratamento é um sucesso. Caso contrário, uma falha.
- Procede-se à avaliação do status nutricional do segundo tratamento e assim por diante até que o tratamento prescrito não possa mais ser encontrado no experimento considerado.

<sup>3</sup> Na proposta original de Beaufils (1973), os dados são divididos em três grupos.

A literatura está repleta de exemplos de esforços de desenvolvimento de normas Dris para as mais variadas culturas (ANGELES et. al., 1993). Para calcular os índices Dris para uma dada amostra, são utilizadas as seguintes fórmulas, supondo hipotéticos os nutrientes de A a N (WALWORTH; SUMNER, 1987).

$$\text{Índice A} = [f(A/B) + f(A/C) + f(A/D) + \dots + f(A/N)] / z \quad (1)$$

$$\text{Índice B} = [- f(A/B) + f(A/C) + f(A/D) + \dots + f(A/N)] / z \quad (2)$$

$$\text{Índice N} = [- f(A/B) - f(A/C) - f(A/D) - \dots - f(A/N)] / z \quad (3)$$

em que:

$$f(A/B) = [(A/B)/(a/b) - 1] \times 1.000/CV \quad (4)$$

$$f(A/B) = [1 - (a/b)/(A/B)] \times 1.000/CV \text{ se } A/B < a/b \quad (5)$$

- A/B é o valor da relação entre as concentrações dos elementos A e B do tecido da planta em diagnóstico.
- a/b é a norma para a relação entre os nutrientes A e B.
- CV (%) é o coeficiente de variação associado com a norma. O CV é utilizado em (4) e (5) para que no cálculo dos índices (1), (2) e (3) os efeitos da diferença de amplitude de variações (sensibilidade) entre concentrações dos diferentes nutrientes sejam minimizadas (BEAUFILS, 1973).
- z é o número de funções utilizadas no cálculo dos índices para cada nutriente<sup>4</sup>.
- o valor 1.000 ponderando as fórmulas (4) e (5) é composto por 10x100, em que o multiplicando 10 (fator de sensibilidade) é arbitrário e é utilizado apenas para dar ao valor obtido uma magnitude adequada (WALWORTH; SUMNER, 1987).

A fórmula (4) é utilizada quando a relação entre concentrações de nutrientes está acima do estabelecido na norma, resultando sempre em um valor positivo, ao passo que a fórmula (5) é utilizada nos casos em que a relação entre as concentrações de nutrientes está abaixo do estabelecido pela norma e o resultado é sempre um valor negativo.

O cálculo de índices Dris apresentados nesta seção está em acordo com a proposta original de Beaufils, (1973), e de Walworth e Sumner, (1987), que já passou por modificações que podem ser encontradas em Elwali e Gascho

<sup>4</sup> Um índice de nutriente é a média das funções de todas as razões que contêm um dado nutriente.

(1984). Um estudo comparativo desses dois métodos e do método original proposto por Beaufils pode ser encontrado em Bataglia e Santos (1990).

Cada um dos índices (1), (2) e (3) reflete o balanço da concentração de um nutriente em relação aos demais. Um índice cujo valor apresenta sinal negativo indica que o nutriente está em falta quando comparado com os demais, ao passo que um valor com sinal positivo indica excesso. Em uma planta em equilíbrio nutricional, todos os índices devem ser iguais a zero, ou muito próximo desse valor. Somando todos os índices de nutrientes, sem considerar se o sinal é negativo ou positivo, obtêm-se o Índice de Balanço Nutricional (IBN), e a média desse valor corresponde ao Índice de Balanço Nutricional Médio (IBN médio). Quando se ordenar os valores dos índices, obtêm-se a ordem de importância dos nutrientes, visando ao aumento de produtividade.

Na Tabela 3, encontram-se os índices que indicam N como o nutriente que representa o principal fator limitante de uma alta produtividade, seguido por P e K, Ca e Mg.

**Tabela 3.** Interpretação de índices Dris.

Nutriente	N	P	K	Ca	Mg
Índice	-21	0	+7	+7	+7

Fonte: Walworth e Sumner (1987).

A recomendação, nesse caso, incluiria um suplemento de N. Além disso, uma vez que K, Ca e Mg possuem valores positivos e como na prática nutrientes são adicionados e não retirados, incluiria, em menor proporção, P ( $N \gg P > K = Ca = Mg$ ). Nota-se que, apesar de o índice Dris para P ser zero, ele é o segundo fator limitante.

Atualmente, a Potafos já fez os ajustes de novas normas ou valores padrão de comparação para seis culturas brasileiras (algodão, café, citrus, milho, soja e eucalipto).

## 5.6 Disponibilidade de informação laboratorial na Internet

### 5.6.1 Serviços básicos da Internet

O novo meio de comunicação representado pela Internet e as oportunidades criadas por ela não podem ser ignorados. A Internet

começou da experiência com a rede americana conhecida como Arpanet, que baseou-se na idéia de múltiplas redes independentes com *design* arbitrário (LEINER et al., 1997). Atualmente, a rede Internet cresce com grande velocidade, atingindo um número muito grande de localidades no mundo todo.

Ela começou a ser muito utilizada a partir do sucesso dos servidores World Wide Web (WWW), que permitem aos usuários buscar a informação de forma não-linear. A forma de buscar informações na Internet conectando-se a vários endereços, em busca somente das informações desejadas sem um ponto final definido, é conhecido como "navegação", e o formato dos arquivos que permitem esse tipo de uso é o hipertexto. O formato usado para escrever o hipertexto é o HiperText Markup Language (HTML), que tornou-se um padrão na WEB.

Além das páginas em formato HTML, atualmente existem muitos outros recursos já disponíveis para comunicação na rede. Alguns são apresentados a seguir:

- Correio Eletrônico (e-mail) – É um dos pontos básicos da Internet. Com ele, pessoas dispersas pelo mundo podem trocar cartas eletrônicas até mesmo com ilustrações, gráficos, som, vídeo digitalizado e muito mais. Assim como seu número telefônico, o endereço eletrônico identifica um usuário e permite que qualquer pessoa na rede envie mensagens e documentos. Com ele, você também pode fazer parte de uma lista de distribuição.
- File Transfer Protocol (FTP) – Uma das mais antigas aplicações da Internet, o FTP permite que sua empresa mostre ao cliente uma série de títulos de documentos numa lista. Ao selecionar esses títulos, o arquivo inteiro pode ser enviado para o PC do cliente para posterior leitura. Documentação técnica extensa, por exemplo, pode ser distribuída eficientemente por esse meio.
- Listas de Discussão (Mailing Lists) – As listas de distribuição são endereços coletivos de correio eletrônico, que servem para distribuir uma mensagem por um conjunto de utilizadores. Por isso, elas são utilizadas para grupos de discussão sobre determinados assuntos, difusão de informação entre os membros de organizações, anúncios e informações a clientes de certos produtos e serviços, distribuição de revistas eletrônicas, etc.
- Usenet – Usenet é um conjunto de máquinas que intercambia artigos identificados por um ou mais rótulos reconhecidos universalmente, chamados de *newsgroups*.

Em resumo, a Internet vem sobrevivendo à evolução tecnológica dos computadores, por acoplar vários serviços e ferramentas. É promissor seu uso como infra-estrutura básica no oferecimento de alguns serviços especiais, como ensino a distância.

### 5.6.2 Serviços especiais da Internet

Aliando os recursos disponíveis para comunicação via Internet à necessidade de transferência de informação e tecnologia, várias organizações oferecem serviços de informação na Internet.

Um serviço de informação disponível na área de agroclimatologia é o Sistema de Monitoramento Agrometeorológico (Agritempo) ([www.agritempo.gov.br](http://www.agritempo.gov.br)), que permite aos usuários o acesso, via Internet, às informações meteorológicas e agrometeorológicas de diversos municípios e estados brasileiros. Além de informar a situação climática atual, o sistema alimenta a Rede Nacional de Agrometeorologia (RNA) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (Mapa) com informações básicas que orientam o zoneamento agrícola brasileiro.

O sistema permite a atualização de cadastro de estações e dados climáticos diários (temperaturas máxima e mínima e precipitação), criação de boletins agrometeorológicos e visualização de mapas gerados dinamicamente no momento da execução dos boletins.

O Agritempo foi desenvolvido pela Embrapa Informática Agropecuária em parceria com o Centro de Pesquisas Meteorológicas e Climáticas aplicadas à Agricultura (Cepagri) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), sendo várias as instituições que colaboram fornecendo seus dados. Estão disponíveis no sistema, desde 1988, dados da estação da Faculdade de Engenharia Agrícola (Feagri) e do Cepagri, ambos da Unicamp; de 84 estações de Minas Gerais, coletados e armazenados desde 1999 pela Companhia Energética de Minas Gerais (Cemig); do Instituto Tecnológico Simepar referentes a 39 pontos de coleta do Paraná, desde 2001; e os dados nacionais, a partir de 2001, de 337 estações pertencentes ao Instituto Nacional de Meteorologia (Inmet). Também estão inseridas as informações de 2002 e 2003 do Estado de Goiás, graças à contribuição de um produtor rural voluntário, que organiza os dados coletados diariamente em 22 estações localizadas em cooperativas, escolas e propriedades rurais.

Outro serviço é o ambiente de Diagnóstico Virtual. Esse ambiente provê um sistema especialista para diagnóstico de doenças de milho,



que permite a agrônomos, produtores e extensionistas diagnosticarem doenças de sua plantação de milho pela Internet. Esse sistema foi desenvolvido em parceria da Embrapa Informática Agropecuária com a Embrapa Milho e Sorgo<sup>5</sup>. Além de prover um sistema especialista para diagnóstico de doenças, esse ambiente também possibilita que os usuários entrem em contato com especialistas da Embrapa por meio de e-mail, chat, lista de discussão, entre outros (MASSRUHÁ et al., 1999).

Esse sistema inteligente disponível na Internet alimenta uma base de conhecimento em duas vertentes: fitopatologista e produtor, favorecendo seu uso tanto para diagnóstico quanto para prognóstico. Futuramente, a integração desses sistemas inteligentes de diagnóstico e prevenção com a base de dados do sistema Agritempo, baseada em infra-estrutura única na web, tornar-se-á uma poderosa ferramenta de decisão e de análise de risco na área de sanidade.

A Agência de Informação Embrapa ([www.agencia.cnptia.embrapa.br](http://www.agencia.cnptia.embrapa.br)) também é um exemplo de serviço que torna disponíveis informações técnico-científica e socioeconômica em meio eletrônico. Essas informações estão organizadas para os produtos Feijão e Agronegócio do Leite e para o tema Espécies Arbóreas da Amazônia (SANTOS et al., 2005). É possível recuperar e acessar, na íntegra, textos, áudios e vídeos, entre outras informações, em meio eletrônico. Esse serviço de informação é elaborado em linguagem de fácil compreensão, com o objetivo de apresentar, de maneira ampla, objetiva e sistêmica, tanto as recomendações da Embrapa relativas à tecnologia da exploração econômica das espécies animal e vegetal – sob o enfoque das cadeias produtivas – quanto informações relacionadas a temas como Amazônia, Agricultura e Meio Ambiente e Informática Agropecuária. Para os produtos, o conteúdo apresenta o estágio mais avançado da tecnologia de produção correspondente e abrange, de forma sistêmica, todas as etapas do processo de cultivo e de criação, desde sua introdução e importância econômica até a oferta dos produtos no mercado e sua comercialização. Estão incluídas também informações sobre rendimentos, custos e rentabilidade, nos diversos níveis de sofisticação tecnológica.

### 5.6.3 Intranet

A intranet define um sistema de informação baseado nas tecnologias Internet, utilizadas na rede interna da empresa, e serve de

<sup>5</sup> Disponível em: <<http://diagnose.cnptia.embrapa.br>>.

base para a construção de aplicações corporativas (FAULHABER, 2002). Os usuários de uma intranet são praticamente aqueles que têm acesso à rede interna da Empresa, local ou remotamente.

A intranet pode também estar conectada à Internet. Isso torna seu escopo mais abrangente, pois atinge clientes e fornecedores, interliga filiais, viabiliza a empresa virtual, tudo por meio da utilização da enorme infra-estrutura mundial da Internet. Por essas e outras características, a intranet é uma poderosa ferramenta de gestão empresarial e, ao mesmo tempo, um meio de viabilizar o trabalho em grupo na organização.

A tecnologia atual, bastante flexível e poderosa, permite que praticamente qualquer aplicação baseada nas arquiteturas centralizadas e cliente/servidor possa ser construída sobre a intranet, que também viabiliza muitas outras aplicações jamais imaginadas em consequência das limitações tecnológicas.

A intranet possui várias características positivas:

- Facilidade de uso – O único programa necessário para acessar todas as aplicações construídas sobre uma intranet é o browser. Os usuários necessitam, portanto, aprender o funcionamento de apenas um tipo de interface homem-máquina bastante simples, independentemente das aplicações que utilizem.
- Baixo custo – Não é necessária a instalação da última versão de cada aplicação em cada máquina que deve acessá-la, pois uma vez instalada no servidor, a versão atual de uma aplicação estará automaticamente disponível a todos os usuários que utilizem apenas um browser para acessá-la.
- Utilização de padrões abertos – Tal característica torna uma intranet praticamente independente de fornecedores e plataformas.
- Integração com bases de dados corporativas – A tecnologia atual permite que as aplicações construídas sobre uma intranet acessem de forma transparente as bases de dados corporativas hoje existentes, além das desenvolvidas especificamente para novas aplicações.
- Grande abrangência – Com uma máquina (PC, Macintosh, Unix) em rede e um browser, qualquer usuário autorizado pode utilizar as aplicações desenvolvidas sobre uma intranet. Se a máquina e a rede estiverem conectadas à Internet, então o acesso se torna universal, tanto para os usuários da empresa como para clientes e fornecedores.

- Informações sempre atualizadas – A informação certa, na hora certa, para quem dela necessita, independentemente de onde esteja no mundo. Não há fronteiras para informação, sempre atualizada, disponível e instantânea.
- Grande poder de comunicação – A troca de informações empresa–funcionário, funcionário–funcionário, empresa–cliente, empresa–fornecedor é amplamente facilitada pelas ferramentas disponíveis nas intranets.

Para exemplificar a utilização da intranet como base para a construção de aplicações corporativas, são apresentados alguns cenários, entre os inúmeros possíveis.

- Atendimento ao cliente – O serviço de atendimento ao cliente que utiliza tecnologia Internet tem duas aplicações: de uso interno à empresa e de atendimento a clientes via Internet.

**Cliente interno** – A intranet pode ser bastante útil para resolver o problema de comunicação entre todos os envolvidos internamente nos processos de atendimento ao cliente, pois informações atualizadas sobre chamados abertos, reclamações e sugestões estão sempre disponíveis, imediatamente, a todos. O sistema interno pode também estar integrado ao sistema de atendimento a clientes via Internet, para agilizar todo o processo de atendimento.

**Cliente externo** – A Internet pode servir de meio eficiente para que a empresa se comunique com seus clientes e obtenha *feed-back* sobre o grau de satisfação dos produtos e serviços oferecidos, sobre sua imagem no mercado e sua posição em relação a concorrentes. O cliente pode solicitar assistência da empresa para uso ou reparo de produtos, além de poder fazer reclamações e sugestões, tudo de forma simples e interativa.

- Marketing e Vendas – Os envolvidos com processos de marketing e vendas necessitam de informações sempre atualizadas sobre produtos e serviços oferecidos pela empresa, bem como de informações sobre mercado e concorrentes. A intranet pode facilitar, e muito, a distribuição desse tipo de informação na empresa e o acesso ela. Pelo uso de ferramentas simples, como correio eletrônico e grupos de discussão, facilita também a troca de informações entre todos os envolvidos nos processos: a informação não é mais privilégio de alguns; ela se torna útil a todos que dela necessitam.

## 6. Considerações finais

O presente capítulo aponta os pontos críticos usuais de erro em laboratório de análise de solo, plantas e fertilizantes, sem perder de vista o futuro desse segmento, ou seja, um negócio que gera informação sobre a situação de culturas a serem implantadas e/ou seu andamento no campo. Em última análise, visa a orientar o agricultor sobre o melhor uso de seus recursos para a otimização de sua produtividade. As expectativas para o século 21 são promissoras: os profissionais devem gerenciar de forma mais eficiente a informação gerada no laboratório, apoiados em um conjunto de métodos, técnicas e ferramentas, que permitem um fluxo contínuo de informação, sem contar que os avanços das tecnologias de informação e de comunicação tornam-se facilitadores do armazenamento, recuperação e disponibilização da informação e do conhecimento via Internet.

## 7. Referências

ANDERSON, D. L.; BOWEN, J. E. **Nutrição de cana-de-açúcar**. Tradução José Orlando Filho. Piracicaba: Potafos, 1992. 40 p. (Florida Agricultural Experiment Station Journal Series, R-00693).

ANGELES, D. E.; SUMNER, M. E.; LAHAV, E. Preliminary DRIS norms for banana. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 16, n. 6, p. 1059-1070, 1993.

AYES-ROTH, F.; WATERMAN, D. A.; LENAT, D. B. (Ed.). **Building expert systems**. London: Addison-Wesley, 1983. 444 p. (Teknowledge Series in Knowledge Engineering, 1).

BAKER, D. E.; SUHR, M. H. Atomic absorption and flame emission spectrometry. In: PAGE, A. L. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties**. 2. ed. Madison: Asa, 1982. part. 2, p. 13-27.

BATAGLIA, O. C. DRIS: origem e atualidade. **Boletim Infomativo – Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 24, n. 1, p. 10-12, 1999.

BATAGLIA, O. C.; SANTOS, W. R. dos. Efeito do procedimento de cálculo e da população de referência nos índices do Sistema Integrado de Diagnose e Recomendação (DRIS). **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 14, p. 339-344, 1990.

BEATY, R. D.; KERBER, J. D. **Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry**. Norwalk: Perkin-Elmer, 1993. 95 p.

- BEAUFILS, E. R. **Diagnosis and Recommendation Integrated System (DRIS)**. Pietermaritzburg: University of Natal, 1973. 132 p. (Soil Science Bulletin, 1).
- BREMER, J. M.; EDWARDS, A. P. Determination and isotope ratio analysis of different forms of nitrogen in soils. I. Apparatus and procedure for distillation and determination of ammonium. **Soil Science Society of America Proceedings**, Madison, v. 29, p. 504-507, 1965.
- BRENDER, J.; MCNAIR, P. User requirements on the future laboratory information systems. **Computer Methods and Programs in Biomedicine**, Clare, n. 50, p. 87-93, 1996.
- BROWNBIDGE, P. R.; FRY, N. **Oracle discoverer plus: user's guide, release 4.1 for Windows**. Redwood City: Oracle Corporation, 2000. Paginação irregular.
- DURKIN, J. **Expert systems: design and development**. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1994. 800 p.
- ELMASRI, R.; NAVATHE S. B. **Sistemas de banco de dados**. 4. ed. [S.l.]: Addison-Wesley, 2005.
- ELWALI, A. M. O.; GASCHO, G. J. Soil testing, foliar analysis and DRIS as guide for sugarcane fertilization. **Agronomy Journal**, Madison, v. 76, p. 466-470, 1984.
- EVANGELISTA, S. R. M.; SOUZA, K. X. S. de; SOUZA, M. I. F.; BRAGA, S. A. C.; LEITE, M. A. de A.; SANTOS, A. D. dos; MOURA, M. F. Gerenciador de conteúdos da Agência Embrapa de Informação. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON KNOWLEDGE MANAGEMENT –(ISKM)=SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE GESTÃO DO CONHECIMENTO, 2003, Curitiba. **Anais...** Curitiba: Pontifícia Universidade Católica do Paraná, 2003. p. 1-12.
- FAULHABER, H. **Intranet é infra-estrutura**. 2002. Disponível em: <<http://hfaulhaber.ism.com.br/sitehenrique/calandra.nsf/0/22E4D600577123AB83256E7600699C93?OpenDocument&pub=T&proj=hfb&sec=Artigos>>. Acesso em: 10 maio 2006.
- FERREIRA, J. R.; GOMES, J. C. **Gerenciamento de laboratórios de análises químicas**. Viçosa, MG: Fundação Arthur Bernardes, 1995. 387 p.
- GOODMAN, N.; ROZEN, S.; STEIN, L. D. **Workflow management software for genome-laboratory informatics: from a proposal to the national institutes of health**. [S.l.: s.n], 1995. 22 p.
- GUIMARÃES, C. C. **Fundamentos de bancos de dados: modelagem, projeto de linguagem SQL**. Campinas: Unicamp, 2003. 270 p.
- HUBER, U. G.; DOLUSCHITZ, R. **An overview of expert systems in agriculture**. Bonn: ILB, 1990. 16 p.
- IBM. **IBM software: DB2 product family**. 2006. Disponível em: <<http://www-306.ibm.com/software/data/db2/>>. Acesso em: 11 mar. 2006.

JONES, P. Agricultural applications of expert systems concepts. **Agricultural Systems**, Barking, v. 31, p. 3-8, 1989.

LANE, P.; LUMPKIN, G. **Oracle8i: data warehousing guide**, release 2 (8.1.6). Redwood City: Oracle Corporation, 1999. paginação irregular.

LEINER, B. M.; CERF, V. G.; CLARK, D. D.; KAHN, R. E.; KLEINROCK, L.; LYNCH, D. C.; POSTEL, J.; ROBERTS, L. G.; WOLFF, S. **A brief history of the internet**. Disponível em: <URL:http://www.isoc.org/internet-history/>. Acesso em: 27 jun. 1997.

LEITE, M. A. de A.; CUNHA, L. M. S. da; SILVA, F. C. da. Manual de usuário de banco de dados de experimentos agrícolas em manejo de fertilizantes para cana-de-açúcar. In: EMBRAPA INFORMÁTICA AGROPECUÁRIA. **BDCana: banco de dados de experimentos em manejo de fertilizantes para cana-de-açúcar**. Campinas, SP: Embrapa Informática Agropecuária, 2004. 24 p. (Embrapa Informática Agropecuária. Documentos, 43).

LETZSCH, W. S.; SUMNER, M. E.; Computer program for calculating DRIS indices. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 14, n. 9, p. 811-815, 1983.

LETZSCH, W. S.; SUMNER, M. E.; Effect of population size and yield level in selection of Diagnosis and Recommendation Integrated System (DRIS) Norms. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 15, n. 9, p. 997-1006, 1984.

MASSRUHÁ, S. M. F. S.; SOUZA, E. de; ROMANI, L. A. S.; CRUZ, S. A. B. Virtual services for agricultural technology transfer. In: EUROPEAN CONFERENCE OF THE EUROPEAN FEDERATION FOR INFORMATION TECHNOLOGY IN AGRICULTURE, FOOD AND THE ENVIRONMENT, 2., 1999, Bonn, Germany. **Role and potential of IT, intranet and internet for advisory services**. Bonn: Universität Bonn-ILB, 1999. p. 53-62.

MASSRUHA, S. M. F. S.; SANDRI, S.; WAINER, J.; MORANDI, M. An integrated framework for clinical problem solving in agriculture. In: EFITA /WCCA 2005 JOINT CONGRESS ON IT IN AGRICULTURE, 2005, Vila Real. [**Proceedings...**] Vila Real: Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2005. p. 1400-1407.

MATTISON, R. **Data warehousing: strategies, technologies and techniques**. New York: McGraw-Hill, 1996. 485 p.

MCDOWALL, R. D. A matrix for a LIMS with a strategic focus. **Laboratory Automation and Information Management**, Guildford, v. 31, n. 1. p. 57-64, 1995.

MEIRA, C. A. A.; SEIXAS NETO, A.; NAKA, J.; CUNHA, L. M. S. **Análise da produção brasileira de frutas a partir do armazém de dados da fruticultura**. Campinas, SP: Embrapa Informática Agropecuária, 2002. 6 p. (Embrapa Informática Agropecuária. Comunicado técnico, 18). Disponível em: <http://www.cnptia.embrapa.br/modules/tinycontent3/content/2002/comuntec18.pdf>. Acesso em: 26 mar. 2006.

MICROSOFT. **Informações de produtos**: um meio fácil de causar um impacto positivo em seus negócios. 2003. Disponível em: <<http://www.microsoft.com/brasil/office/system.asp>>. Acesso em: 11 mar. 2006.

MICROSOFT. **Microsoft SQL server home**. 2006. Disponível em: <<http://www.microsoft.com/sql/default.msp>>. Acesso em: 11 mar. 2006.

MILSTEAD, J.; FELDMAN, S. Metadata: cataloging by any other name... **The Leading Magazine for Information Professionals**, Indianapolis, v. 23, n. 1, jan. 1999. Disponível em: < <http://www.cbuc.es/5digital/1.pdf> > Acesso em: 11 mar. 2006.

MYSQL. **MySQL AB**: database products. 2006. Disponível em <<http://www.mysql.com/products/database/>>. Acesso em: 11 mar. 2006.

NICOLA, M. **Modelagem temporal de workflow**. Disponível em: <<http://www.inf.ufrgs.br/~nicolao/artigo.html>>. Acesso em: 30 mar. 1998.

OLOFSON, C. W. **Quebrando a barreira relacional**: a vitória do gerenciamento de dados de usuário com o cachê da InterSystems. 2003. Disponível em: <[http://www.intersystems.com.br/downloads/WhitepaperIDC\\_portugues.pdf](http://www.intersystems.com.br/downloads/WhitepaperIDC_portugues.pdf)>. Acesso em: 12 mar. 2006.

ORACLE. **Oracle 9i database**. 2006. Disponível em: <<http://www.oracle.com/lang/pt/database/index.html>>. Acesso em: 11 mar. 2006.

PEREIRA, A. M.; RIBEIRO JÚNIOR, D. I.; NEVES, G. L. C. Metadados para a descrição de recursos da internet: as novas tecnologias desenvolvidas para o padrão Dublin Core e sua utilização. **Revista ACB Biblioteconomia em Santa Catarina**, Florianópolis, v. 10, n. 1, p. 08-39, 2005.

PERKIN-ELMER Co. **Techniques in graphite furnace atomic absorption spectrometry**. Norwalk, 1985. 224 p.

PERKIN-ELMER CORPORATION. **Analytical methods for atomic absorption spectroscopy**. Norwalk, 1994. 300 p.

POSTGRESQL. **PostgreSQL**: the world's most advanced open source database. 2006. Disponível em: <<http://www.postgresql.org/>>. Acesso em: 11 mar. 2006.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J. A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M. E.; LOPES, A. S.; BATAGLIA, O. C. **Análise de solos para fins de fertilidade**. Campinas: Fundação Cargill, 1987. 170 p.

REZENDE, S. O. **Sistemas inteligentes**: fundamentos e aplicações. Barueri: Manole, 2003. 525 p.

SANTOS, A. D. dos; SOUZA, M. I. F.; SOUZA, K. X. S. de; LEITE, M. A. A.; MOURA, M. F.; CRUZ, S. A. B. da; MACÁRIO, C. G. do N.; MASSRUHÁ, S. M. F. S. Agência de Informação Embrapa - informação para o negócio agrícola na internet. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE AGROINFORMÁTICA, 5.; SIMPÓSIO BRASILEIRO DE TECNOLOGIA DA INFORMAÇÃO NO AGRONEGÓCIO COOPERATIVO, 2., 2005, Londrina. **Agronegócio, tecnologia e inovação**: anais... Londrina: SBI-Agro, 2005. Não paginado.

SCHULTE, E. E.; KELLING, K. A. **Plant analysis**: a diagnostic tool. Disponível em: <URL: <http://www.agcom.purdue.edu/AgcCom/Pubs/NCH-NCH-46.html>>. Acesso em: 17 dez. 1999.

SILVA, F. C. da; BERTON, R. S.; CHITOLINA, J. C.; BALLESTERO, S. D. **Recomendações técnicas para o uso agrícola do composto de ixo urbano no Estado de São Paulo**. Campinas: Embrapa Informática Agropecuária, 2002. (Embrapa Informática Agropecuária. Circular técnica 3).

SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. NÚCLEO REGIONAL SUL. **Recomendações de adubação e calagem para os solos do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. 3. ed. Passo Fundo, 1995. 223 p.

SOUZA, M. I. F.; VENDRUSCULO, L. G.; MELO, G. C. Metadados para a descrição de recursos de informação eletrônica: utilização do padrão Dublin Core. **Ciência da Informação**, Brasília, DF, v. 29, n. 1, p. 93-102, jan./abr. 2000a.

SOUZA, M. I. F.; SANTOS, A. D. dos; OLIVEIRA, M. J. de; CINTRA, M. A. M. de U.; VENDRUSCULO, L. G. Informação para internet: uso de metadados e o padrão Dublin Core para catalogação de recursos eletrônicos na Embrapa. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE BIBLIOTECONOMIA E DOCUMENTAÇÃO, 19., 2000, Porto Alegre. **Informação para a cidadania**: anais. Porto Alegre: FEBAB, 2000b. v. 1.

SOUZA, M. I. F.; SANTOS, A. D. dos; OLIVEIRA, M. J. de; CINTRA, M. A. M. de U.; VENDRUSCULO, L. G. **Catalogação de recursos eletrônicos: metadados e o padrão Dublin Core**. Campinas, SP: Embrapa Informática Agropecuária, 2000c. 7 p. (Embrapa Informática Agropecuária. Comunicado técnico, 7).

TAKAI, O. K.; ITALIANO, I. C.; FERREIRA, J. E. **Introdução à banco de dados**. São Paulo: USP-IME, 2005. Disponível em: <<http://www.ime.usp.br/~jef/apostila.pdf>>. Acesso em: 11 mar. 2006.

TEDESCO, M. J. Avaliação de medidas utilizadas na amostragem de solo. **Boletim Informativo da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 10, n. 1, p. 9-13, jan./abr. 1985.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; BISSANI, C. A.; BONHEN, H.; VOLKWEISS, S. J. **Análises de solo, plantas e outros materiais**. 2. ed. Porto Alegre: UFRGS–Departamento de Solos, 1995. 174 p.

TEIXEIRA, D.; THOMPSON, J. The power of workflow software. **The Bankers Magazine**, San Francisco, n. 176, p. 10-14, Sept./Oct. 1993. Disponível em: <<http://cne.gmu.edu/modules/workflow/DOCUMENTS/Teixeira-Abstract.html>>. Acesso em: 01 abr. 1998.

WADE, V.; GRIMSON, W.; HEDERMAN, L.; YEARWORTH, M.; GROTH, T. Managing the operation of open distributed laboratory information system. **Computer Methods and Programs in Biomedicine**, Clare, n. 50, p. 123-133, 1996.

WALWORTH, J. L.; SUMNER, M. E. The Diagnosis and Recommendation Integrated System (DRIS). In: STEWART, B. A. (Ed.). **Advances in soil science**. New York: Springer-Verlag, 1987. p. 149-188.





# ***Livraria Embrapa***

Na Livraria Embrapa, você encontra  
livros, DVDs e CD-ROMs sobre  
agricultura, pecuária, negócio agrícola, etc.

Para fazer seu pedido, acesse:  
**[www.embrapa.br/livraria](http://www.embrapa.br/livraria)**

ou entre em contato conosco

**Fone: (61) 3448-4236**

**Fax: (61) 3448-2494**

**[livraria@embrapa.br](mailto:livraria@embrapa.br)**

Você pode também nos encontrar nas redes sociais:

 [facebook.com/livrariaembrapa](https://facebook.com/livrariaembrapa)

 [twitter.com/livrariaembrapa](https://twitter.com/livrariaembrapa)



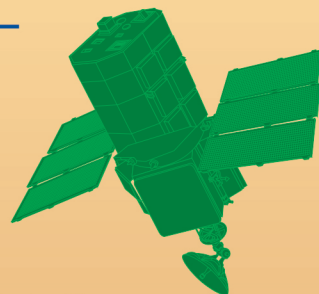


*Impressão e acabamento*  
***Embrapa Informação Tecnológica***

*O papel utilizado nesta publicação foi produzido conforme a certificação do Bureau Veritas Quality International (BVQI) de Manejo Florestal.*



## Solos Informática Agropecuária



As análises químicas do solo, do tecido foliar e de fertilizantes são os métodos quantitativos mais utilizados para diagnosticar a fertilidade do solo e proceder à recomendação agrônômica de insumos.

Nesta obra, são apresentados os métodos de análises químicas para a avaliação da fertilidade do solo usados pelo Sistema Nacional de Pesquisa Agropecuária (SNPA), que compreende a maioria dos laboratórios de análises de solos, plantas e fertilizantes do País.

O objetivo precípua desta 2ª edição do *Manual de Análises Químicas de Solos, Plantas e Fertilizantes* é suprir a comunidade científica brasileira de um texto básico sobre a amostragem e os métodos de análise, em que se abordam princípios, critérios, normas e procedimentos uniformes de extração e a determinação e o preparo dos reagentes. Este manual traz também a indicação de cálculos e equipamentos, com suas vantagens e limitações, e tem como elemento diferencial a descrição de novos instrumentais de laboratórios e de agricultura de precisão e a amostragem e análise de fertilizantes orgânicos e organominerais.

Ministério da  
Agricultura, Pecuária  
e Abastecimento



CGPE 7716