

ISSN 1414-8153



***MANUAL DE MÉTODOS DE
ANÁLISES QUÍMICAS PARA AVALIAÇÃO DA
FERTILIDADE DO SOLO***

Embrapa

República Federativa do Brasil

Presidente: Fernando Henrique Cardoso

Ministério da Agricultura e do Abastecimento

Ministro: Francisco Sérgio Turra

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa)

Presidente: Alberto Duque Portugal

Diretores: Elza Ângela Battaglia Brito da Cunha
José Roberto Rodrigues Peres
Dante Daniel Giacomelli Scolari

Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Embrapa Solos)

Chefe Geral: Antônio Ramalho Filho

Chefe-Adjunto de Pesquisa & Desenvolvimento: Celso Vainer Manzatto

Chefe-Adjunto de Apoio Técnico/Administração: Sérgio Renato Franco Fagundes

MANUAL DE MÉTODOS DE ANÁLISES QUÍMICAS PARA
AVALIAÇÃO DA FERTILIDADE DO SOLO

Fábio César da Silva
Paulo Augusto da Eira
Washington de Oliveira Barreto
Daniel Vidal Pérez
Carlos Alberto Silva



*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Centro Nacional de Pesquisa de Solos
Ministério da Agricultura e do Abastecimento*

Copyright © 1998. Embrapa
Embrapa Solos. Documentos n° 3

Projeto gráfico e arte-final

Cecília Maria Pinto MacDowell

Capa

Cecília Maria Pinto MacDowell

Paulo Augusto da Eira

Tratamento editorial

Sueli Limp Gonçalves

Revisão final

Cecília Maria Pinto MacDowell

Paulo Augusto da Eira

Tiragem desta edição: 300 exemplares

Embrapa Solos

Rua Jardim Botânico, 1.024

22460-000 Rio de Janeiro, RJ

Tel: (021) 274-4999

Fax: (021) 274-5291

Telex: (021) 23824

E-mail: cnpsolos@cnps.embrapa.br

Site: <http://www.cnps.embrapa.br>

Catálogo-na-publicação (CIP)

Centro Nacional de Pesquisa de Solos da Embrapa

Manual de métodos de análises químicas para avaliação da fertilidade do solo / Fábio César da Silva ... [et al.]. – Rio de Janeiro : EMBRAPA-CNPS, 1998.

56p. – (EMBRAPA-CNPS. Documentos ; 3).

1. Solo-Fertilidade-Análise. 2. Solo-Química-Análise. 3. Ciência do Solo.

I. Silva, Fábio César da. II. Série.

CDD (21.ed.) 631.422

AUTORES

Fábio César da Silva ¹

Paulo Augusto da Eira ²

Washington de Oliveira Barreto ²

Daniel Vidal Pérez ²

Carlos Alberto Silva ²

¹ Pesquisador da Embrapa Informática Agropecuária

² Pesquisador da Embrapa Solos

SUMÁRIO

- Introdução • **1**
- 1 Preparo da amostra • **5**
- 2 pH em água • **7**
- 3 Extração com KCl 1M: cálcio, magnésio e alumínio • **9**
- 4 Extração com solução de Mehlich1: fósforo, potássio, sódio e micronutrientes • **23**
- 5 Acidez potencial: hidrogênio + alumínio • **37**
- 6 Valor S, valor T, valor V e valor m • **41**
- 7 Matéria orgânica • **43**
- 8 Sulfato • **47**
- 9 Referências bibliográficas • **51**

INTRODUÇÃO

A avaliação da fertilidade do solo é o primeiro passo para a definição das medidas necessárias para correção e manejo da fertilidade de um solo. A análise química do solo é um dos métodos quantitativos mais utilizados para diagnosticar a fertilidade do solo. Essa situação é decorrente, dentre outras, das seguintes vantagens: baixo custo operacional das análises, disponibilidade de laboratórios, rapidez na obtenção e 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 fins de avaliação de sua fertilidade tiveram grande desenvolvimento no Brasil a partir de 1965. Nessa época, sob a liderança do Dr. Leandro Vettori, foi iniciado o programa denominado "Soil Testing", dentro de um convênio entre o Ministério da Agricultura, representado pela então Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, hoje Centro Nacional de Pesquisa de Solos da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa Solos), e a Universidade de Carolina do Norte, com o apoio da United States Agency for International Development (USAID). Esse programa visava, principalmente, os aspectos de automação, uniformização, experimentação e calibração de métodos para essas análises. As reuniões dos responsáveis por laboratórios de análises de solo para fins de fertilidade, iniciadas com esse programa, foram o embrião da Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo, atualmente em sua 23ª edição, promovida 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). Bloise & Moreira (1976) e Bloise et al. (1979) publicaram os métodos de análises químicas para fins de fertilidade do solo e os de análise de calcário, usados no então Serviço Nacional de Levantamento e Conservação do Solo (SNLCS), atual Embrapa Solos. Todos os métodos de análises mineralógicas, físicas, químicas e de fertilidade do solo foram então agrupados numa única publicação, o *Manual de Métodos de Análise de 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.

Neste trabalho são apresentados, 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), em mais de 50% dos laboratórios de análises de solos no país.

Em cada determinação apresentada, será seguida, sempre que for possível, a seguinte estrutura: princípio, procedimento, reagentes, cálculos, equipamento, vantagens e/ou limitações e fontes.

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.

No laboratório, as amostras de terra são 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 através do tato. A precisão desta determinação depende muito da prática do operador. Portanto é necessário aferir o tato através de treinamento com amostras analisadas das três classes texturais, adotadas como padrões permanentes, para comparação. As amostras devem ser bastante amassadas para evitar erros, especialmente no caso de solos com argilas floculadas que se apresentam como pseudo-areias e, também, no caso de argilas sódicas. Tendo em vista esses fatos, recomenda-se que a determinação da textura seja efetuada através da análise granulométrica.

O nitrogênio, que é um nutriente requerido em grandes quantidades pela maioria das culturas, apresenta comportamento diferente 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 de imobilização do N, processos esses que ocorrem simultaneamente. O nitrogênio não é determinado, na maioria dos laboratórios de análises de solos em atividade no Brasil, porque até agora não foi encontrado método que possa ser adotado em análises rotineiras e alie os requisitos de rapidez e interpretação eficientes. Por essas razões, por exemplo nas recomendações apresentadas no Manual de adubação para o Estado do Rio de Janeiro, uma 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 situação em que é explorada (Freire et al., 1988).

As determinações que serão descritas neste manual são as seguintes:

- ▶ PREPARO DA AMOSTRA
- ▶ PH EM ÁGUA
- ▶ EXTRAÇÃO COM KCl 1M: CÁLCIO, MAGNÉSIO E ALUMÍNIO
 - *Cálcio + magnésio trocáveis*
 - *Cálcio trocável*
 - *Magnésio trocável*
 - *Alumínio trocável*
- ▶ EXTRAÇÃO COM SOLUÇÃO DE MEHLICH 1: FÓSFORO, POTÁSSIO, SÓDIO E MICRONUTRIENTES
 - *Fósforo "disponível"*
 - *Potássio trocável*
 - *Sódio trocável*
 - *Micronutrientes*
- ▶ ACIDEZ POTENCIAL (HIDROGÊNIO + ALUMÍNIO)
- ▶ VALOR S, VALOR T, VALOR V E VALOR m
- ▶ MATÉRIA ORGÂNICA
- ▶ SULFATO

1

PREPARO DA AMOSTRA

1.1 PRINCÍPIO

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

1.2 PROCEDIMENTO

- colocar a amostra identificada espalhada sobre 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 x 60cm e 4 a 5mm de espessura. Proceder ao destorroamento com um rolo de madeira. Evitar quebrar pedras ou concreções;
- passar a amostra através de peneira com malha de 2mm. Descartar a parte da amostra retida na peneira. Transferir a TFSA para o recipiente apropriado, devidamente identificado.

1.3 EQUIPAMENTO

- estufa
- peneira 2mm

OBSERVAÇÕES:

- a amostra pode ser preparada em moinhos especiais, desde que não contenha pedras ou concreções;
- no caso de pretender-se determinar, nas amostras, os teores de micronutrientes e/ou metais pesados, deve ser evitado 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 nylon e trados de ferro, que ao contrário dos de aço, não possuem contaminantes.

★ **FONTES:** Bloise & Moreira (1976); Embrapa (1979).

2

pH EM ÁGUA

2.1 PRINCÍPIO

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

2.2 PROCEDIMENTO

- colocar 10cm^3 de TFSA em copo plástico de 100ml numerado;
- adicionar 25ml de água destilada ou deionizada;
- agitar a mistura com bastão individual e deixar em repouso por uma hora;
- agitar novamente cada mistura com bastão de vidro, mergulhar o eletrodo na suspensão homogeneizada e efetuar a leitura do pH.

2.3 REAGENTES

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.

2.4 CÁLCULOS

Leitura direta no aparelho. Não há cálculos a efetuar.

2.5 EQUIPAMENTO

- potenciômetro com eletrodo combinado

2.6 VANTAGENS E LIMITAÇÕES

Os resultados obtidos 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:

- 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 de aferir o aparelho com as soluções-padrão;
- os eletrodos combinados devem permanecer mergulhados em solução saturada de KCl 3M, quando não estão em uso;
- não proceder a leituras com tempo de repouso superior a três horas devido ao efeito de oxi-redução.

★ FONTES: Bloise & Moreira (1976); Embrapa (1979); Pearson & Adams (1967); Peech (1965); Raij et al (1987); Raij & Quaggio (1983); Vettori (1969); Volkweiss & Ludwick (1969).

3

EXTRAÇÃO COM KCl 1M

Cálcio, Magnésio e Alumínio

3.1 PRINCÍPIO

O Ca e o Mg trocáveis são extraídos por KCl 1M, 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-se como indicador o negro de eriocromo-T. Numa terceira alíquota, é feita a determinação de cálcio por complexometria com EDTA e ácido calconcarbônico como indicador. Os dois elementos podem ser determinados também por espectrofotometria de absorção atômica, a partir do mesmo extrato.

3.2 EXTRAÇÃO

- colocar 10cm³ de TFSA em erlenmeyer de 125ml;
- adicionar 100ml de solução de KCl 1M;
- 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 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.

3.3 CÁLCIO + MAGNÉSIO TROCÁVEIS

Cálcio + magnésio trocáveis podem ser determinados pelos seguintes métodos: complexométrico com o emprego do EDTA e por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

3.3.1 Método complexométrico com o emprego do EDTA

3.3.1.1 Determinação

- pipetar, sem filtrar, 25ml do extrato. Passar para erlenmeyer de 125ml;

- adicionar 4ml do coquetel de cianeto de potássio, trietanolamina e solução-tampão. Juntar \pm 30mg de ácido ascórbico (preparar medida calibrada para este fim) e três gotas do indicador negro de eriocromo-T. O indicador deve ser colocado imediatamente antes do início da titulação;

- titular com sal dissódico de EDTA 0,0125M. 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 próxima 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 na 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.

3.3.1.2 Reagentes

Solução de KCl 1M - pesar 745,57g de KCl P.A. Passar para balão aferido de 10ℓ. Adicionar água destilada ou deionizada. Agitar para dissolver o sal. Completar o volume com água destilada ou deionizada.

NOTA: cuidado na preparação desta solução. O uso de água recentemente destilada com pH não estabilizado pode comprometer a avaliação do Al trocável.

Solução de KCN a 100g/ℓ - pesar 100g de KCN. Passar para balão aferido de 1ℓ. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.

Solução-tampão - pesar 67,50g de NH_4Cl . Passar para balão aferido de 1ℓ. Juntar cerca de 150ml de água destilada ou deionizada. Agitar para dissolver. Adicionar 600ml de NH_4OH concentrado, 0,616g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e 0,930g de EDTA (sal dissódico). Agitar para homogeneizar. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.

NOTA: controlar a neutralidade em relação ao Mg^{2+} e ao EDTA do seguinte modo: colocar 3ml da solução-tampão, 30ml de água destilada ou deionizada e 3 gotas de negro de eriocromo-T em erlenmeyer de 125ml. A adição de 1 gota de solução de EDTA 0,0125M deve ser suficiente para virar a coloração da solução de róseo para azul escuro.

Coquetel - colocar, em proveta graduada de 1ℓ, 600ml de solução-tampão, 300ml de trietanolamina e 100ml de solução de KCN a 100g/ℓ. Homogeneizar com bastão de vidro. Guardar em frasco tampado.

Solução de EDTA 0,05M - pesar 18,6126g 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 1ℓ. Adicionar água destilada ou deionizada. Agitar. Completar o volume. Estocar.

NOTA: corrigir a normalidade da solução do seguinte modo: colocar 10ml de solução de CaCO_3 0,05M em erlenmeyer de 125ml. Adicionar 4ml do coquetel, 30ml de água destilada ou deionizada e 3 gotas de negro de eriocromo-T. Titular com EDTA 0,05M. Devem ser gastos exatamente 10ml. Acertar a normalidade adicionando pequenas quantidades de EDTA, caso sejam gastos mais de 10ml, ou de água destilada ou deionizada, caso sejam gastos menos de 10ml.

Solução de EDTA 0,0125M - pipetar 250ml da solução de EDTA 0,05M. Passar para balão aferido de 1ℓ. Completar o volume com água destilada ou deionizada.

Solução de CaCO_3 0,05M - pesar 5,0040g de CaCO_3 , P.A. Colocar em bécher de 400ml. 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 1ℓ, lavando o bécher, várias vezes, com jatos de água provenientes de uma pisseta. Completar o volume com água destilada ou deionizada.

Indicador negro de eriocromo-T - pesar 0,2g de negro de eriocromo-T. Dissolver em 50ml de solução de álcool metílico com bórax.

Solução de álcool metílico com bórax - pesar 4g de bórax. Dissolver em 250ml de álcool metílico.

NOTA: o bórax é pouco solúvel. Não dissolvendo com a agitação, levar ao banho-maria até a dissolução. Atenção: caso isto seja 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 ao banho-maria, pesar antes. Após a dissolução, deixar esfriar e pesar novamente. Completar a diferença de peso com metanol.

3.3.1.3 Cálculos

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

$$\text{cmolc de Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}/\text{dm}^3 \text{ de TFSA} = \text{ml de EDTA } 0,0125\text{M gastos na titulação}$$

3.3.1.4 Equipamento

- agitador horizontal circular
- balança analítica
- bureta

3.3.1.5 Vantagens e Limitações

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

OBSERVAÇÃO:

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

★ FONTES: Black (1965); Bloise & Moreira (1976); Embrapa (1979); Raj et al. (1987); Tedesco et al. (1985); Vettori (1969).

3.3.2 Método de espectrofotometria de absorção atômica (EAA)

3.3.2.1 Determinação

- pipetar 0,1 ml do extrato para erlenmeyer de 20 ml;
- adicionar 4,9 ml de solução de lantânio a 1 g/l;
- 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 g/l (Suarez, 1996), embora certos fabricantes indiquem uma concentração final entre 2 e 5 g/l (Instrumentos Científicos CG, 1990?). Nesse caso, os fatores usados no cálculo da concentração de cálcio e magnésio devem ser mudados.

3.3.2.2 Reagentes

Solução de lantânio (1 g/l) - pesar 1,1728 g de La_2O_3 . Umedecer com água destilada e transferir, com lavagens sucessivas, para balão volumétrico de 1 litro. Adicionar, aos poucos, HCl concentrado ($d=1,19$) até verificar a completa dissolução do óxido. Completar o volume com água destilada.

NOTA: em vez de La_2O_3 , pode-se usar o $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Nesse caso, deve-se calcular a quantidade necessária do sal para se ter uma solução com 1 g de La/l. O estrôncio pode ser usado em substituição ao lantânio, contudo não tem a mesma eficiência quanto ao controle de interferentes.

Soluções-padrão de Ca^{2+} e Mg^{2+} - para a preparação, pode-se recorrer a soluções-padrão comerciais ou pode-se pesar quantidades conhecidas dos elementos. A primeira opção é a mais prática, sendo que os padrões comercializados encontram-se, em sua maioria, na forma de

ampolas, em geral contendo 1,0000g de Ca^{2+} ou Mg^{2+} . Normalmente, o conteúdo dessas ampolas é diluído a 1 litro com água destilada. Na segunda opção, recomenda-se usar substâncias padrão primário, como o CaCO_3 e o magnésio metálico. Sugere-se usar, além do branco, no mínimo três soluções de concentrações conhecidas de Ca^{2+} e Mg^{2+} , sendo quatro o número ideal de pontos para construir a curva de calibração.

Um exemplo de soluções comumente usadas é dado no quadro abaixo:

Solução	Ca mg/l	Mg mg/l
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 1M. Com isso, evita-se o efeito de matriz e diminui-se a possibilidade de ionização de Ca e Mg, fatores que interferem no resultado.

3.3.2.3 Cálculos

Curva de calibração - pipetar 0,1ml de cada solução-padrão de Ca e Mg para recipiente de 20ml. Adicionar 4,9ml de solução de lantânio a 1g/l, cuja função é impedir a formação de compostos refratários com o Ca^{2+} e o Mg^{2+} . Homogeneizar cada solução. Efetuar as leituras:

- se o aparelho faz a leitura em absorvância, 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 todo método espectrofotométrico, é preciso obter uma curva de calibração com soluções de Ca^{2+} e Mg^{2+} de concentrações conhecidas, a fim de checar a linearidade de resposta do aparelho e, no caso de equipamentos mais antigos que não permitem a leitura direta em concentração, obter o fator de conversão de absorvância para concentração.

Aparelhos sem leitura de concentração - o resultado de absorvância da leitura da amostra é transformado em concentração pela multiplicação com o fator de conversão mencionado. A partir daí, o teor de cálcio existente na amostra será dado pela igualdade:

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

C1 = concentração (mg/l) de Ca^{2+} na solução analisada

O teor de magnésio existente na amostra será dado pela igualdade:

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

C2 = concentração (mg/l) de Mg^{2+} na solução analisada

3.3.2.4 *Equipamento*

- espectrofotômetro de absorção atômica (EAA)

★ FONTES: Instrumentos Científicos CG. (1990?); Pavan et al. (1992); Rajj & Quaggio (1983); Suarez (1996); Tedesco et al. (1997).

3.4 CÁLCIO TROCÁVEL

3.4.1 Princípio

Método complexométrico com o emprego do EDTA e ácido calconcarbônico.

NOTA: o método de espectrofotometria de absorção atômica está descrito no item 3.3.2.

3.4.2 Determinação

- pipetar, sem filtrar, 25ml do extrato. Passar para erlenmeyer de 125ml;
- adicionar 3ml de KOH a 100g/ℓ e uma medida calibrada (\pm 30mg) de ácido ascórbico;
- adicionar uma medida calibrada (\pm 30mg) do indicador ácido calconcarbônico + sulfato de sódio;
- titular com solução de EDTA 0,0125M. A viragem se dá do vermelho intenso para o azul intenso. Verificar o número de mililitros gastos na titulação e anotar.

3.4.3 Reagentes

Além dos já relacionados no item 3.3.1.2:

Solução de KOH a 100g/l - pesar 100g de KOH. Passar para balão volumétrico de 1ℓ. Completar o volume com água destilada ou deionizada.

Indicador ácido calconcarbônico + sulfato de sódio - pesar 99,0g de sulfato de sódio anidro P.A. Colocar em gral de porcelana. Adicionar 1,0g de ácido calconcarbônico ($C_{21}H_{14}N_2O_7S \cdot 3H_2O$). Triturar bem a mistura até obter um pó fino e homogêneo. Guardar em frasco escuro.

3.4.4 Cálculos

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

$$\text{cmolc de } Ca^{2+}/dm^3 \text{ de TFSA} = \text{ml de EDTA } 0,0125M \text{ gastos na titulação}$$

3.4.5 Equipamento

- agitador horizontal circular
- balança analítica
- bureta

OBSERVAÇÕES:

- se o ácido calconcarbônico tiver apenas duas moléculas de água ($C_{21}H_{14}N_2O_7S \cdot 2H_2O$), a viragem se verifica do violáceo para o azul piscina;
- indicador ácido calconcarbônico é, hoje em dia, mais utilizado do que a murexida, face a melhor visualização do seu ponto de viragem;

- recomenda-se realizar, periodicamente, uma prova em branco para constatar a ocorrência de alguma contaminação.

★ FONTES: Barnard et al. (1956); Black (1965); Bloise et al. (1979); Boxer (1960); Embrapa (1979); Hildebrand & Reilley (1957); Lott & Cheng (1959); Schwarzenbach & Flashka (1969).

3.5 MAGNÉSIO TROCÁVEL

3.5.1 Princípio

O magnésio é obtido por diferença entre as duas titulações anteriores descritas nos itens 3.3.1 e 3.4.

NOTA: o método de espectrofotometria de absorção atômica está descrito no item 3.3.2.

3.5.2 Cálculo

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

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

3.6 ALUMÍNIO TROCÁVEL

3.6.1 Princípio

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

3.6.2 Determinação

- pipetar, sem filtrar, 25ml do extrato. Passar para erlenmeyer de 125ml;
- adicionar 3 gotas do indicador azul de bromotimol a 1g/ℓ;
- titular com solução de NaOH 0,025M. 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.

3.6.3 Reagentes

Solução de NaOH 1M - diluir, conforme recomendação do fabricante, a solução-padrão de NaOH; *ou então, prepará-la:* pesar 40,00g de NaOH P.A. Colocar em balão volumétrico de 1ℓ. 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 0,1M - pipetar 100ml da solução de NaOH 1M. Passar para balão volumétrico de 1ℓ. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.

Solução de NaOH 0,025M - pipetar 25ml da solução de NaOH 1M. Passar para balão volumétrico de 1ℓ. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar.

Indicador azul de bromotimol a 1g/ℓ - pesar 0,1g do indicador. Colocar em gral. Adicionar 1,6ml de NaOH 0,1M. Triturar bem até a mistura ficar azul esverdeado.

NOTA: por vezes a cor permanece âmbar, apesar de bem triturado. Nesse caso, adicionar mais algumas gotas de solução de NaOH 0,1M e a cor azul esverdeado aparecerá.

Passar para balão aferido de 100ml, lavando bem o gral com auxílio de uma pisseta. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Guardar em frasco escuro.

3.6.4 Cálculos

O teor de alumínio existente na amostra é dado pela igualdade:

$$\text{cmol. de Al}^{3+}/\text{dm}^3 \text{ de TFSA} = \text{ml de NaOH } 0,025\text{M gastos na titulação}$$

3.6.5 Equipamento

- ▶ agitador horizontal circular
- ▶ balança analítica
- ▶ bureta

3.6.6 Vantagens e Limitações

A análise do alumínio está baseada na reação de hidrólise dos íons de 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. Para solos com baixo teor de matéria orgânica, esta observação não tem muita importância, pois considera-se que, no tocante à acidez do solo, o extrator empregado retira principalmente Al^{3+} e quantidades desprezíveis de íons H^+ . Para solos orgânicos, contudo, há indicações de que ocorre liberação de H^+ das frações orgânicas e que, provavelmente, para 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 cuidado maior ao se interpretar os resultados analíticos de amostras provenientes de solos com elevado teor de matéria orgânica.

Um outro aspecto a se 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. Isto 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 1M para pH 5,5.

OBSERVAÇÃO:

- recomenda-se realizar, periodicamente, uma prova em branco para constatar a ocorrência de alguma contaminação.

★ **FONTES:** Bloise & Moreira (1976); Cantarella et al. (1981); Embrapa (1979); Freire et al. (1988); Goedert & Klamt (1969); Muzilli et al. (1969); Pearson & Adams (1967); Pierre et al. (1932); Vettori (1969); Volkweiss & Ludwick (1969, 1971).

4

EXTRAÇÃO COM SOLUÇÃO DE MEHLICH 1

Fósforo, Potássio, Sódio e Micronutrientes

4.1 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 0,05M + H₂SO₄ 0,0125M. 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 reabsorção dos fosfatos recém-extraídos. Para os micronutrientes a relação solo:extrato sugerida é de 1:5, enquanto para os demais elementos é de 1:10.

4.2 EXTRAÇÃO

- colocar 10cm³ de TFSA em erlenmeyer de 125ml;
- adicionar 100ml de solução extratora duplo-ácida (HCl 0,05M + H₂SO₄ 0,0125M);
- 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.

4.3 FÓSFORO “DISPONÍVEL”

4.3.1 Princípio

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

4.3.2 Determinação

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

NOTA: no caso da amostra possuir elevada concentração de fósforo, diluir a solução até que seja possível efetuar a leitura na escala do aparelho. Considerando-se que há no erlenmeyer 15ml de solução (5ml de extrato e 10ml de solução ácida de molibdato), essa diluição pode ser feita, para maior facilidade operacional, adicionando-se água destilada ou deionizada na proporção de 15ml ou seus múltiplos. Se, ao completar 120ml, a cor ainda for muito intensa, deve-se homogeneizar bem o conteúdo com um bastão de vidro, pipetar uma porção (alíquota) para outro erlenmeyer e prosseguir a diluição. Há necessidade de lavar os pipetadores de 25 e de 5ml 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.

4.3.3 Reagentes

Solução extratora duplo-ácida (HCl 0,05M + H₂SO₄ 0,0125M)

- adicionar 43ml de ácido clorídrico P.A. (d=1,19) e 6,9ml de ácido sulfúrico P.A. (d=1,84) em aproximadamente 5 litros de água destilada ou deionizada, contidos em balão aferido de 10ℓ. Agitar. Completar o volume com água destilada ou deionizada.

Solução ácida de molibdato de amônio (concentrada) - pesar 2,00g de subcarbonato de bismuto. Colocar em balão aferido de 1ℓ contendo aproximadamente 250ml de água destilada ou deionizada. Juntar, rapidamente, 150ml de ácido sulfúrico concentrado P.A. Verificar se todo o sal de bismuto foi dissolvido. Deixar esfriar. Preparar solução de molibdato de amônio: 20,00g em 200ml de água destilada ou deionizada. Transferir esta solução para o balão de 1ℓ. Agitar. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.

Solução ácida de molibdato de amônio (diluída) - colocar 300ml da solução concentrada em balão aferido de 1ℓ. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Homogeneizar. Guardar em frasco escuro.

Solução-padrão de fósforo (25mg de P/ℓ) - pesar 0,2195g de KH₂PO₄ P.A., previamente seco em estufa a 105°C. Dissolver em água destilada ou deionizada contida em balão aferido de 2ℓ. Adicionar 3ml de H₂SO₄ concentrado para assegurar a perfeita dissolução do fosfato. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.

Soluções-padrão de fósforo (1, 2, 3 e 4 mg de P/ℓ) - pipetar 10, 20, 30 e 40ml da solução de 25mg de P/ℓ. Colocar em balões aferidos de 250ml. Completar o volume com solução extratora. Essas quatro soluções têm, respectivamente, 1, 2, 3 e 4 mg de P/ℓ.

Guardar em frascos tampados. Identificar cada um deles com a concentração da solução.

4.3.4 Cálculos

Preparo da reta de padrões - colocar 5 ml de cada solução-padrão diluída (1, 2, 3 e 4mg de P/l) em erlenmeyers de 125ml. Adicionar 10ml de solução ácida de molibdato de amônio e uma medida calibrada (± 30 mg) de ácido ascórbico. Proceder da mesma forma indicada para a determinação do fósforo no extrato do solo. Fazer três repetições de cada padrão. Decorrido o tempo para o completo desenvolvimento da cor, efetuar a leitura. Anotar as leituras, em absorbância, correspondentes a cada padrão.

Com o colorímetro bem regulado, as leituras desses quatro padrões guardam proporção constante e, plotadas em um gráfico, fornecem uma reta que passa pela origem. Dessa forma é possível estabelecer, com segurança, um único fator (Fp) para as interpolações. O fator Fp é o coeficiente angular da reta obtida grafando-se os valores de concentração de fósforo dos padrões no eixo das abcissas 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/dm³ de solo através da reta padrão e de acordo com a expressão:

$$\text{mg de P/dm}^3 \text{ na TFSA} = \text{leitura} \times 10F_p$$

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.

4.3.5 Equipamento

- agitador horizontal circular
- balança analítica
- estufa
- fotolorímetro

4.3.6 Vantagens e Limitações

As vantagens deste 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, em quantidades menores, o P ligado a Fe e Al, em função das diferenças de solubilidade desses fosfatos.

Devido ao fato de 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. Por outro lado, 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, tanto maior será o erro na análise de P extraído por estas

soluções. Nos Estados de Santa Catarina, Rio Grande do Sul, Minas Gerais e 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 este método. Apesar da utilização desse critério contribuir para a redução do erro, não o elimina totalmente.

★ **FONTES:** Bloise & Moreira (1976); Cate Júnior & Nelson (1965); Comissão de Fertilidade de Solos de Goiás (1988); Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais (1989); Comissão de Fertilidade do Solo RS/SC (1995); Embrapa (1979); Freire et al.(1988); Goedert & Klamt (1969); International Soil Testing (1966); Kamprath & Watson (1980); Rispoli & Bodziack Júnior (1969); Sá Júnior et al.(1968); Silva (1991); Silva & Raij (1996); Vettori (1969).

4.4 POTÁSSIO TROCÁVEL

4.4.1 Princípio

Método direto pelo fotômetro de chama.

4.4.2 Determinação

- utilizar a parte do extrato (20ml) que foi reservada para as determinações de K^+ e Na^+ quando da retirada da alíquota para determinação do fósforo;

- antes de proceder à leitura da amostra, selecionar o filtro próprio para potássio. Aferir o fotômetro com água destilada ou deionizada para o ponto zero e com a solução-padrão de 0,2mmol de K^+/ℓ para o valor correspondente ao centro da escala;

- levar o extrato ao fotômetro de chama. Efetuar a leitura na escala do aparelho. Anotar.

NOTA: no caso da leitura ultrapassar o limite de detecção do aparelho, proceder às diluições necessárias. Levar em conta a diluição efetuada quando calcular a concentração de K^+ .

4.4.3 Reagentes

Solução extratora duplo-ácida (HCl 0,05M + H_2SO_4 0,0125M)

- ver item 4.3.3.

Solução-padrão de potássio (10,0mmol de K^+/ℓ) - pesar 0,7460g de KCl P.A. previamente seco em estufa a $105^\circ C$. Passar para balão aferido de 1ℓ. Dissolver e completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.

Solução-padrão de potássio (1,0mmol de K^+/ℓ) - pipetar 100ml da solução de 10,0 mmol de K^+/ℓ . Passar para balão aferido de 1ℓ. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.

Soluções-padrão de potássio (0,1; 0,2; 0,3; e 0,4 mmol de K^+/ℓ) - pipetar 50, 100, 150 e 200ml da solução-padrão de 1,0mmol de K^+/ℓ . Colocar em balões aferidos de 500ml. Completar o volume com solução extratora. Transferir para frascos apropriados. Identificar cada um deles com a concentração correspondente: 0,1; 0,2; 0,3; e 0,4 mmol de K^+/ℓ .

4.4.4 Cálculos

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 para o ponto zero. Levar as quatro soluções-padrão diluídas (0,1; 0,2; 0,3; e 0,4 mmol de K^+/ℓ) ao fotômetro de chama. Efetuar as leituras correspondentes. Anotar. Elaborar gráfico onde as concentrações dos

padrões são colocadas no eixo das abcissas e as leituras no eixo das ordenadas. Unindo-se os pontos, obtêm-se a reta padrão passando pela origem. O fator F_k é o coeficiente angular dessa reta padrão.

Teor de potássio no solo - em razão da diluição de 1:10 na extração, as concentrações de K^+ nos padrões em $mmol/l$ correspondem aos teores de potássio da amostra em $cmol_c/dm^3$. Assim, o cálculo do teor de potássio trocável na amostra é dado pela expressão:

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

4.4.5 Equipamento

- agitador horizontal circular
- balança analítica
- estufa
- fotômetro de chama

4.4.6 Vantagens e Limitações

Não tem limitações.

OBSERVAÇÃO:

- embora não tenha sido recomendada a filtragem para a obtenção dos extratos de Mehlich 1, ela melhora sensivelmente a performance do fotômetro, pois evita a deposição de argila na câmara de nebulização.

★ FONTES: Bloise & Moreira (1976); Cate Júnior & Nelson (1965); Embrapa (1979); Kalckmann & Frattini (1967); Vettori (1969).

4.5 SÓDIO TROCÁVEL

4.5.1 Princípio

Método direto pelo fotômetro de chama.

4.5.2 Determinação

- utilizar a parte do extrato (20ml) que foi reservada para as determinações de K^+ e Na^+ quando da retirada da alíquota para determinação de fósforo;

- antes de proceder à leitura da amostra, selecionar o filtro próprio para sódio. Aferir o fotômetro com água destilada ou deionizada para o ponto zero e com a solução-padrão de 0,2 mmol de Na^+/ℓ para o valor correspondente ao centro da escala;

- levar o extrato ao fotômetro de chama. Efetuar a leitura na escala do aparelho. Anotar.

NOTA: no caso da leitura ultrapassar o limite de detecção do aparelho, proceder às diluições necessárias. Levar em conta a diluição efetuada quando calcular a concentração de Na^+ .

4.5.3 Reagentes

Solução extratora duplo-ácida (HCl 0,05M + H_2SO_4 0,0125M)
- ver item 4.3.3.

Solução-padrão de sódio (10,0 mmol de Na^+/ℓ) - pesar 0,5850g de $NaCl$ P.A. previamente seco em estufa a $105^\circ C$. Passar para balão aferido de 1ℓ. Dissolver e completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.

Solução-padrão de sódio (1,0 mmol de Na^+/ℓ) - pipetar 100ml da solução de 10,0 mmol de Na^+/ℓ . Passar para balão aferido de 1ℓ. Completar o volume com água destilada ou deionizada. Estocar.

Soluções-padrão de sódio (0,1; 0,2; 0,3; e 0,4 mmol de Na^+/ℓ) - pipetar 50, 100, 150 e 200ml da solução-padrão de 1,0 mmol de Na^+/ℓ . Colocar em balões aferidos de 500ml. Completar o volume com solução extratora. Transferir para frascos apropriados. Identificar cada um deles com a concentração correspondente: 0,1; 0,2; 0,3; e 0,4 mmol de Na^+/ℓ .

4.5.4 Cálculos

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 sódio. Aferir o fotômetro com água destilada ou deionizada para o ponto zero. Levar as quatro soluções-padrão diluídas (0,1; 0,2; 0,3; e 0,4 mmol de Na^+/ℓ) ao fotômetro de chama. Efetuar as leituras correspondentes. Anotar. Elaborar gráfico onde as concentrações dos padrões são colocadas no eixo das abcissas e as leituras no eixo das ordenadas. Unindo-se os pontos, obtêm-se a reta padrão passando pela origem. O fator F_{Na} é o coeficiente angular dessa reta padrão.

Teor de sódio no solo - em razão da diluição de 1:10 na extração, as concentrações de Na^+ nos padrões em mmol/ ℓ correspondem aos teores de sódio da amostra em cmol_c/dm³. Assim, o cálculo do teor de sódio trocável na amostra é dado pela expressão:

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

4.5.5 Equipamento

- agitador horizontal circular
- balança analítica
- estufa
- fotômetro de chama

4.5.6 Vantagens e Limitações

Não tem limitações.

OBSERVAÇÕES:

- embora não tenha sido recomendada a filtragem para a obtenção dos extratos de Mehlich 1, ela melhora sensivelmente a performance 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.

★ FONTES: Bloise & Moreira (1976); Embrapa (1979); Vettori (1969).

4.6 MICRONUTRIENTES

4.6.1 Princípio

A extração dos micronutrientes Zn, Cu, Fe e Mn é feita com a solução extratora de Mehlich 1 (HCl 0,05M + H₂SO₄ 0,0125M) na relação solo:extrator 1:5 e a determinação, por espectrofotometria de absorção atômica.

4.6.2 Extração

- colocar 5,0g de TFSA em erlenmeyer de 125ml;
- adicionar 25ml da solução extratora duplo-ácida;
- tampar a boca do erlenmeyer. Agitar a mistura em agitador horizontal circular usando velocidade de 120rpm, 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 com material plástico não contaminante. Se for de vidro, usar pyrex.

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

4.6.3 Determinação

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

4.6.4 Reagentes

Solução extratora duplo-ácida (HCl 0,05M + H_2SO_4 0,0125M)
- ver item 4.3.3.

Soluções-estoque 1g/l - preparar, a partir de ampolas comerciais, conforme recomendações do fabricante, soluções-estoque para cada elemento, na concentração de 1g/l ou 1.000mg/l.

Soluções-mãe - pipetar, para balões volumétricos de 1 l, alíquotas das soluções-estoque dos metais, contendo 1.000mg/l, conforme quadro a seguir. Completar o volume dos balões com água destilada.

Metal	Solução-estoque ml	Concentração mg/ml	Concentração final mg/ml
Zn	2,5	2,5	0,0025
Cu	5	5	0,0050
Fe	50	50	0,0500
Mn	5	5	0,0050

Soluções-padrão - pipetar para balões volumétricos de 500ml, separadamente, as alíquotas das soluções-mãe dos metais, conforme quadro a seguir. Completar o volume dos balões com água destilada.

Padrão	Solução-mãe ml	Concentração final $\mu\text{g/ml}$			
		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 construção da reta de calibração de cada elemento são preparados via diluição, com água destilada, de alíquotas retiradas das soluções-mãe, tendo em vista que os extratores são também preparados com água destilada.

4.6.5 Cálculos

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, sendo a expressão analítica geral das retas obtidas 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 através da seguinte expressão:

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

CONC(i) = concentração do elemento "i" na amostra de solo, em mg/kg

ABS(i) = absorvância do extrato contendo o cátion "i"

Br = absorvância da solução extratora

B = coeficiente linear da reta de calibração

A = coeficiente angular da reta de calibração

FD = relação solo:extrator, específica para cada método, cujo valor neste caso é 5

4.6.6 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.

★ FONTES: Assumpção (1995); Lindsay & Norvell (1978); Nelson et al. (1953); Raij & Bataglia (1989, 1991); Ribeiro & Tucunango Sarabia (1984).

5

ACIDEZ POTENCIAL Hidrogênio + Alumínio

5.1 PRINCÍPIO

Extração da acidez potencial de solos com solução de acetato de cálcio e titulação alcalimétrica do extrato. A extração do $H^+ + Al^{3+}$ pelo acetato de cálcio é baseada na propriedade tampão do sal, devido à presença de ânions acetato. Com o pH ajustado em 7,0, ele extrai grande parte da acidez potencial do solo, até este valor de pH.

5.2 EXTRAÇÃO

- colocar 5cm³ de TFSA em erlenmeyer de 125ml;
- adicionar 75ml de solução de acetato de cálcio 0,5M 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.

5.3 DETERMINAÇÃO

- pipetar 25ml do extrato. Passar para bécher de 100ml;
- titular com solução de NaOH 0,025M, usando 3 gotas de fenolftaleína a 10g/ℓ como indicador. A titulação se completa 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 nesta 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 (5ml de água destilada ou deionizada).

5.4 REAGENTES

Solução extratora de acetato de cálcio 0,5M pH 7,1-7,2 - pesar 88,10g de acetato de cálcio $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ P.A. Colocar em balão aferido de 1ℓ. 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 0,025M - o procedimento é o mesmo descrito para a determinação do alumínio trocável (item 3.6.3).

Fenolftaleína a 10g/ℓ - pesar 1,00g de fenolftaleína. Colocar em balão aferido de 100ml. 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 NaOH 0,1M. Se passar do ponto, isto é, se aparecer cor rósea, adicionam-se gotas de HCl 0,1M até a solução ficar novamente incolor.

Solução de NaOH 0,1M - o procedimento é o mesmo descrito para a determinação do alumínio trocável (item 3.6.3).

Solução de HCl 0,1M - tomar 8,3ml de HCl concentrado, P.A., $d = 1,19$ e 37%. Passar para balão aferido de 1ℓ. Completar o volume com água destilada ou deionizada.

5.5 CÁLCULOS

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

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

L = número de mililitros gastos na titulação da amostra

Lb = número de mililitros gastos na titulação da prova em branco

1,65 = fator de correção (constante), decorrente das alíquotas tomadas e do método só extrair 90% da acidez

5.6 EQUIPAMENTO

- balança analítica
- bureta

5.7 VANTAGENS E LIMITAÇÕES

Este método tem sido largamente empregado no Brasil para a determinação da acidez potencial do solo. Entretanto, a solução de acetato de cálcio é muito suscetível a fungos. Deste 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 na medida em que vai sendo acrescentado o NaOH. O ponto final ocorrerá quando a solução atingir pH 7,0.

★ **FONTES:** Bloise & Moreira (1976); Embrapa (1979); Raij et al. (1987); Vettori (1969).

6

VALOR S, VALOR T, VALOR V E VALOR m

6.1 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 seguinte expressão:

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

6.2 CÁLCULO DO VALOR T OU CTC (pH7,0)

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 seguinte expressão:

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

6.3 CÁLCULO DO VALOR V

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

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

6.4 CÁLCULO DO VALOR m

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

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

OBSERVAÇÃO:

- 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.

7

MATÉRIA ORGÂNICA

7.1 PRINCÍPIO

Método volumétrico pelo bicromato de potássio. O carbono da matéria orgânica da amostra é oxidado a CO_2 e o cromo (Cr) da solução extratora é reduzido da valência +6 (Cr^{+6}) à valência +3 (Cr^{3+}). Na seqüência, faz-se a titulação do excesso de bicromato de potássio pelo sulfato ferroso amoniacal.

7.2 EXTRAÇÃO

- tomar aproximadamente 20g de TFSA. Triturar em gral. Passar em peneira de 80 mesh;

- pesar 0,5g da TFSA triturada. Colocar em erlenmeyer de 250ml;

- pipetar 10ml da solução de bicromato de potássio 0,2M. Adicionar à amostra de solo;

- colocar um tubo de ensaio de 25mm de diâmetro e 250mm 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.

7.3 DETERMINAÇÃO

- deixar esfriar. Juntar 80ml de água destilada ou deionizada (medida em proveta), 1ml de ácido ortofosfórico e 3 gotas do indicador difenilamina a 10g/l;
- titular com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,05M. A viragem ocorre quando a cor azul desaparece, dando lugar à verde;
- anotar o número de mililitros gastos;
- efetuar uma prova em branco com 10ml da solução de bicromato de potássio. Anotar o volume de sulfato ferroso amoniacal gasto.

7.4 REAGENTES

Solução de bicromato de potássio 0,2M - pesar 39,22g de $K_2Cr_2O_7$ P.A., previamente seco em estufa a $130^\circ C$, durante uma hora. Colocar em balão aferido de 2l. Adicionar 500ml de água destilada ou deionizada para dissolver o sal. Juntar uma mistura já fria de 100ml de ácido sulfúrico concentrado e 500ml 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 0,05M - pesar 40g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$ cristalizado (sal de Mohr). Colocar em balão aferido de 1l. Juntar, aproximadamente, 500ml de água destilada ou deionizada contendo 10ml de ácido sulfúrico concentrado para dissolução do sal. Agitar bem. Completar o volume do balão com água destilada ou deionizada.

Indicador difenilamina a 10g/l - pesar 1g de difenilamina. Dissolver em 100ml de ácido sulfúrico concentrado.

Sulfato de prata - utilizar o sal puro (Ag_2SO_4) como controlador de interferência de Cl^- em solos salinos.

Ácido ortofosfórico - utilizar o produto (H_3PO_4) concentrado (85%), P.A.

7.5 CÁLCULOS

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

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

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

V_b = 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 seguinte expressão:

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

NOTA: este fator (1,724) é utilizado em virtude de se admitir que, na composição média da matéria orgânica do solo, o carbono participa com 58%.

7.6 EQUIPAMENTO

- balança analítica
- bureta
- peneira
- placa elétrica

7.7 VANTAGENS E LIMITAÇÕES

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

OBSERVAÇÕES:

- a técnica descrita é aplicada para solos com teores de carbono inferiores a 20g/kg;
- para o caso de amostras com teores superiores a 20g/kg, pipetar quantidades crescentes de bicromato de potássio: 20, 30, 40 ou 50ml, 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, 150, 200 ou 250ml, respectivamente. Pipetar 50ml. Diluir com água destilada ou deionizada e titular com sulfato ferroso amoniacal. Aplicar a mesma expressão indicada para o cálculo do carbono;
- para o caso de amostras em que os 50ml de bicromato de potássio são insuficientes para oxidar toda a matéria orgânica, o procedimento deve ser seguido usando 0,25g de TFSA. Neste caso o resultado obtido com a expressão indicada no item 7.5 deve ser multiplicado por 2;
- em caso de solos salinos, adicionar uma medida calibrada (\pm 20mg) de sulfato de prata, após a adição de bicromato de potássio.

★ FONTES: Brasil (1949); Donahue (1952); Embrapa (1979); Frattini & Kalckmann (1967); Freire et al. (1988); Jackson (1958); Raij et al. (1987); Verdade (1956); Vettori (1969).

8

SULFATO

8.1 PRINCÍPIO

O método baseia-se em marcha analítica proposta por Vitti (1989), ou seja, extração do sulfato por íons fosfato (500mg de P/l) dissolvidos em ácido acético 2,0M e posterior quantificação do S disponível pela medição, em colorímetro ou espectrofotômetro, da turbidez formada pela precipitação de sulfato pelo cloreto de bário.

8.2 EXTRAÇÃO

- em erlenmeyer de 125ml, adicionar 10cm³ de solo e 25ml de solução extratora;
- agitar por 30 minutos;
- adicionar à mistura 0,25g de carvão ativado;
- agitar novamente por três minutos;
- filtrar a mistura, adicionando novamente ao filtro 0,25g de carvão ativado, visando obter sobrenadante cristalino, isento de impurezas e de partículas em suspensão.

8.3 DETERMINAÇÃO

- em tubos de ensaio ou em copos plásticos de 100ml, adicionar 10ml de sobrenadante e 1ml de solução de HCl 6,0M contendo 20mg de enxofre/l;
- juntar a essa solução 500mg de BaCl₂.2H₂O;
- aguardar um minuto;
- proceder a 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 420nm, num prazo máximo de 8 minutos após a adição dos cristais de cloreto de bário.

8.4 REAGENTES

Solução extratora - pesar 2,034g de Ca(H₂PO₄)₂.H₂O. Transferir para balão volumétrico de 1ℓ. Completar o volume com solução de ácido acético 2M.

Ácido acético 2M - medir 120ml de CH₃COOH P.A. (d = 1,05). Transferir para balão volumétrico de 1ℓ. Completar o volume com água destilada.

Solução de ácido clorídrico 6,0M com enxofre (20mg/l) - em balão volumétrico de 1.000ml, adicionar 200ml de água deionizada e, em seguida, 500ml de HCl P.A. (d = 1,19) e 0,1087g de K₂SO₄ 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 a 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 (100mg/ℓ) - pesar 0,5434g de K_2SO_4 P.A. (seco em estufa). Transferir para balão volumétrico de 1ℓ. Completar o volume com água deionizada.

Soluções-padrão de sulfato - em balões volumétricos de 50ml, acrescentar 0,0; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 12,5; 15,0; e 20,0ml da solução-estoque (100mg de enxofre/ ℓ). Completar o volume com água deionizada. Essas soluções apresentam, respectivamente, as seguintes concentrações: 0, 2, 5, 10, 20, 25, 30 e 40 μg de $S-SO_4^{2-}$ /ml de solução.

8.5 CÁLCULOS

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

Teor de sulfato no solo - o cálculo do teor de sulfato no solo é obtido através da seguinte expressão:

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

A = concentração de S-SO₄²⁻ (μg/ml) no extrato, determinada através da curva padrão

B = 2,5. Fator obtido pela diluição, durante a etapa de extração, de 10cm³ de solo em 25ml de solução extratora

8.6 EQUIPAMENTO

- agitador horizontal circular
- colorímetro ou espectrofotômetro
- estufa de secagem

★ FONTES: Fox et al.(1987); Vitti (1989).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ASSUMPÇÃO, J.C. de. **Comparação dos extratores EDTA, DTPA e acetato de amônio (NH₄OAc) com o extrator de Mehlich, na determinação de micronutrientes em solos tropicais.** Niterói : UFF, 1995. 118p. Dissertação Mestrado.
- 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. 2v. (Agronomy, 9).
- BLOISE, R.M.; MOREIRA, G.N.C. **Métodos de análise de solos e calcário.** Rio de Janeiro : EMBRAPA-SNLCS, 1976. 36p. (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. 32p. (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.
- BRASIL. Ministério da Agricultura. Centro Nacional de Ensino e Pesquisas Agronômicas. Instituto de Química Agrícola. **Método de análise de solos.** Rio de Janeiro, 1949. 66p. (IQA. Boletim, 11).

- 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. Nota número 3.
- 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 = Un método rápido para correlación de análisis de suelo con ensayos de fertilizantes = Um método rápido para correlação de análises de solo com ensaios de adubação**. Raleigh : North Carolina State University, 1965. (International Soil Testing Series. Technical Bulletin, 1). Texto em inglês, espanhol e português. Paginação irregular.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DE SOLOS DE GOIÁS (Goiânia, GO). **Recomendações de corretivos e fertilizantes para Goiás: 5ª aproximação**. Goiânia : UFG / EMGOPA, 1988. 101p. (UFG / EMGOPA. Informativo Técnico, 1).
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS (Lavras, MG). **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 4ª aproximação**. Lavras, 1989. 176p.
- COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO RS/SC (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 : Sociedade Brasileira de Ciência do Solo-Núcleo Regional Sul, 1995. 223p.
- DONAHUE, R.L. **Laboratory manual for introductory soils**. [S.l.] : Interstate, 1952. 151p.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed.rev.atual. Rio de Janeiro, 1997. 212p. (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. 1 v. Não paginado.
- FOX, R.L.; HUE, N.V.; PARRA, A.J. A turbidimetric method for determining phosphate-extractable sulfates in tropical soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v.18, p.343-357, 1987.
- 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. **Manual de adubação para o Estado do Rio de Janeiro**. Itaguaí : Ed. 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).
- HILDEBRAND, G.P.; REILLEY, C.N. New indicator for complexometric titration of calcium in presence of magnesium. **Analytical Chemistry**, Washington, 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.
- JACKSON, M.L. **Soil chemical analysis**. New York : Prentice Hall, 1958. 498p.
- 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.

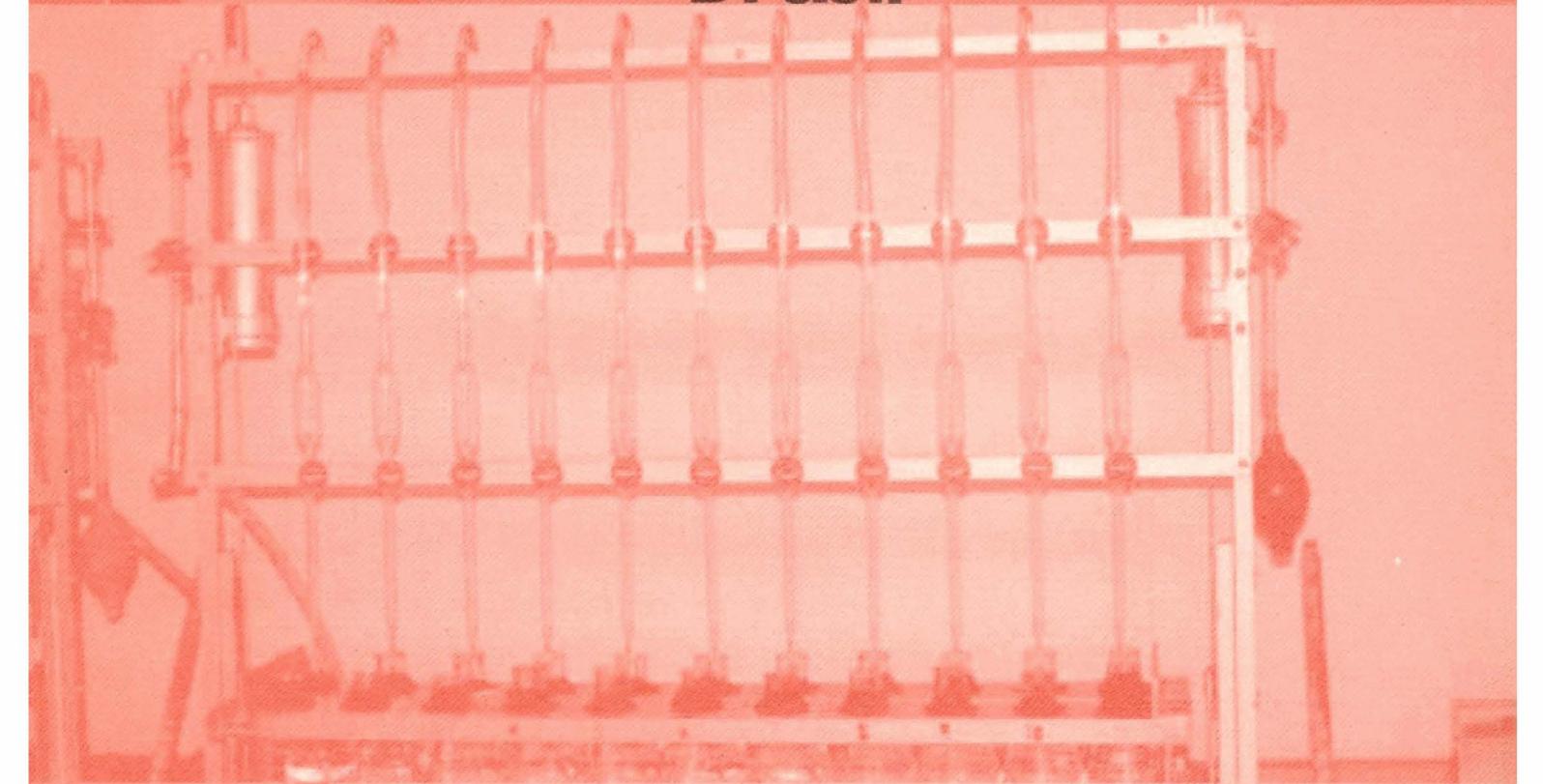
- KAMPRATH, E.J.; WATSON, M.E. Conventional soil and tissue tests for assessing the phosphorus status of soils. In: KHASAWNEH, F.E.; SAMPLES, E.C.; KAMPRATH, E.J. **The role of phosphorus in agriculture**. Madison : American Society of Agronomy, 1980. p.433-469.
- LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese and copper. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v.42, n.3, p.421-428, 1978.
- 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.
- MUZILLI, O.; KALCKMANN, R.E.; MUNHOZ, F.G. Estudo da correção da acidez dos solos do Estado do Paraná: 1. Determinação de curvas de neutralização em latossolos roxos do Oeste. **Revista da Escola de Agronomia e Veterinária**, Curitiba, v.5, p.25-34, 1969.
- NELSON, W.L.; MEHLICH, A.; WINTERS, E. The development, evaluation, and use of soil tests for phosphorus availability. In: PIERRE, W.H.; NORMAN, A.G., ed. **Soil and fertilizer phosphorus in crop nutrition**. New York : Academic, 1953. p.153-188. (Agronomy, 4).
- 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. 40p. (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).

- PIERRE, W.H.; POHLMAN, G.G.; McILVAINE, T.C. Soluble aluminium studies: 1. The concentration of aluminium in the displaced soil solution of naturally acid soils. **Soil Science**, Baltimore, v.34, p.145-160, 1932.
- 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. 31p. (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. 170p.
- 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**, Curitiba, v.5, n.único, p.53-57, 1969.
- SÁ JÚNIOR, J.P.M. e; 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.

- SILVA, F.C. da. **Avaliação da disponibilidade de fósforo por diversos extratores em solos cultivados com cana-de-açúcar (*Saccharum* spp.)**. Piracicaba : ESALQ, 1991. 165p. Dissertação Mestrado.
- 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. 174p. (UFRGS. Departamento de Solos, 5).
- TEDESCO, M.J.; VOLKWEISS, S.J.; BOHNEN, H. **Análise de solos, plantas e outros materiais**. Porto Alegre : UFRGS, 1985. 32p. (Boletim Técnico, 15).
- VERDADE, F. da C. Influência da matéria orgânica na capacidade de troca de cátions do solo. **Bragantia**, Campinas, v.15, p.35-42, 1956.
- VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro : Ministério da Agricultura-Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24p. (Boletim Técnico, 7).
- VITTI, G.C. **Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta**. Jaboticabal : UNESP-FCAV / FUNEP, 1989. 37p.
- VOLKWEISS, S.J.; LUDWICK, A.E. **Escolha do corretivo de acidez do solo**. Porto Alegre : UFRGS - Faculdade de Agronomia e Veterinária, 1969. (Folheto, 2).
- VOLKWEISS, S.J.; LUDWICK, A.E. **O melhoramento do solo pela calagem**. Porto Alegre : UFRGS-Faculdade de Agronomia e Veterinária, 1971. 30p. (Boletim Técnico, 1).




Brasil



Embrapa

Produção editorial

Embrapa Solos

Área de Comunicação e Negócios Tecnológicos (ACN)