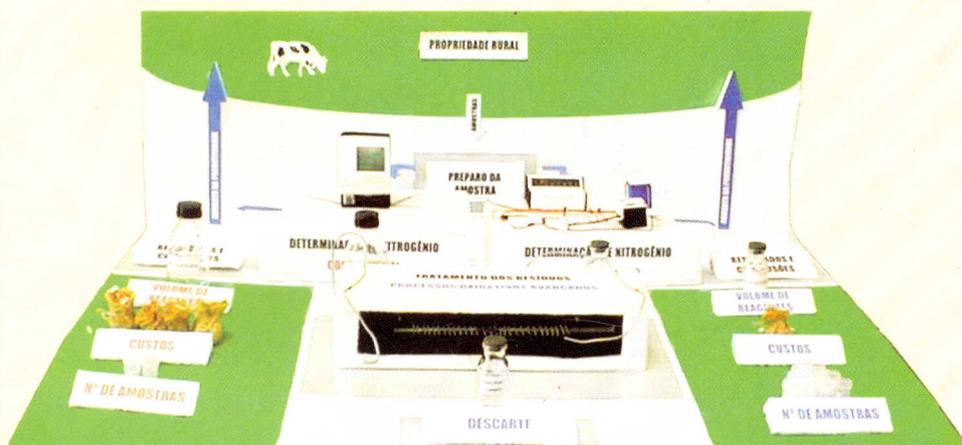


Determinação de Formas Inorgânicas de Nitrogênio por Análise em Fluxo



República Federativa do Brasil

Fernando Henrique Cardoso
Presidente

Ministério da Agricultura e do Abastecimento

Marcus Vinícius Pratini de Moraes
Ministro

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa

Conselho de Administração

Márcio Fontes de Almeida
Presidente

Alberto Duque Portugal
Vice-Presidente

Dietrich Gerhard Quast
José Honório Accarini
Sérgio Fausto
Urbano Campos Ribeiral
Membros

Diretoria Executiva da Embrapa

Alberto Duque Portugal
Diretor-Presidente

Bonifácio Hideyaki Nakasu
Dante Daniel Giacomelli Scolari
José Roberto Rodrigues Peres
Diretores-Executivos

Embrapa Pecuária Sudeste

Aliomar Gabriel da Silva
Chefe-Geral

Rodolfo Godoy
Chefe-Adjunto de Administração

Edison Beno Pott
Chefe-Adjunto de Pesquisa e Desenvolvimento

Rogério Taveira Barbosa
Chefe-Adjunto de Comunicação, Negócios e Apoio

Embrapa

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Centro de Pesquisa de Pecuária do Sudeste
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

ISSN 1677-891X

Dezembro, 2002

**Boletim de Pesquisa
e Desenvolvimento 1**

**Determinação de Formas
Inorgânicas de Nitrogênio por
Análise em Fluxo**

Sherlan Guimarães Lemos

Ana Rita de Araújo Nogueira

Gilberto Batista de Souza

São Carlos, SP
2002

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Pecuária Sudeste

Rod. Washington Luiz, km 234

Caixa Postal 339 São Carlos, SP

Fone: (16) 261-5611

Fax: (16) 261-5457

Home page: embrapa.cppse.embrapa.br

E-mail: sac@cppse.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Edison Beno Pott

Secretário-Executivo: Armando de Andrade Rodrigues

Membros: Ana Cândida Primavesi, Armando de Andrade Rodrigues,

Carlos Roberto de Souza Paino, Sônia Borges de Alencar

Editoração eletrônica: Maria Cristina Campanelli Brito

1ª edição

1ª impressão (2002): 500 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).

Lemos, Sherlan Guimarães

Determinações de formas inorgânicas de nitrogênio por análise em fluxo / Sherlan Guimarães Lemos, Ana Rita de Araujo Nogueira, Gilberto Batista de Sousa. -- São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2002.

21 p.; 21 cm. -- (Embrapa Pecuária Sudeste. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento, 1).

1. Solo - Análise de Fluxo - Determinação - Nitrogênio - Nitrato - Amônio. I. Nogueira, Ana Rita de Araujo. II. Souza, Gilberto Batista de. III. Título. IV. Série.

CDD 547.3

© Embrapa 2002

Sumário

Resumo	5
Abstract	7
Introdução	9
Material e Métodos	10
1. Materiais	10
2. Reagentes e Soluções	11
3. Procedimento	12
3.1. Determinação de nitrogênio na forma de amônio (NH ₄ ⁺)	12
3.2. Determinação de nitrogênio na forma de nitrato (N-NO ₃ ⁻) e nitrito (N-NO ₂ ⁻)	13
3.3. Amostras	14
Resultados e Discussão	15
Conclusões	21
Agradecimentos	22
Referências Bibliográficas	23

Determinação de Formas Inorgânicas de Nitrogênio por Análise em Fluxo¹

Sherlan Guimarães Lemos²

Ana Rita de Araujo Nogueira³,

Gilberto Batista de Souza⁴

Resumo

Com o objetivo de aumentar a eficiência laboratorial e reduzir os custos de análise, mantendo, porém, a qualidade analítica, foi desenvolvido um método em fluxo para a determinação de nitrogênio nas formas inorgânicas (amônio, nitrato, e nitrito) em digeridos de amostras de plantas, fertilizantes e extratos de solos. Nesta proposta, o método tradicional para determinação de amônia, baseado na destilação por arraste de vapor (Kjeldahl), foi substituído pelo método do azul de indofenol acoplado à separação por difusão gasosa em sistema de análise em fluxo. Método baseado na oxidação fotoquímica dos compostos orgânicos voláteis e na neutralização do resíduo final foi desenvolvido para o tratamento dos resíduos gerados. Para a validação do método, foram utilizadas amostras provenientes do Programa Interlaboratorial de Análise de Tecido Vegetal, coordenado pela Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz (ESALQ), de Piracicaba, SP e ensaios de adição e recuperação. Em ambos os casos, os resultados indicaram boa correlação entre os procedimentos. O uso do método proposto permite a automatização das determinações, baixo consumo de amostras e reagentes e pequena produção de resíduos, enfatizando a versatilidade e a potencialidade do emprego dos métodos de análise em fluxo, para a determinação de nitrogênio.

Palavras chave: proteína, nitrato, nitrito, amônio.

¹ Trabalho desenvolvido pelo Grupo de Análise Instrumental Aplicada - Embrapa Pecuária Sudeste e Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.

² Químico, estudante de doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos. Rodovia Washington Luiz, km 235, C.P. 676. Endereço eletrônico: sherlan@dq.ufscar.br

³ Pesquisadora da Embrapa Pecuária Sudeste, Rodovia Washington Luiz, km 234, C.P. 339. CEP: 13560-970, São Carlos, SP. Endereço eletrônico: anarita@cnpse.embrapa.br

⁴ Químico, Embrapa Pecuária Sudeste Estudante de mestrado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. Endereço eletrônico: gilberto@cnpse.embrapa.br

Determination of Inorganic Nitrogen by Flow Analysis

Abstract

In order to increase laboratory efficiency and to reduce costs maintaining analytical quality, an alternative method for determination of nitrogen inorganic forms (ammonia, nitrate and nitrite) in sample digests of plants and fertilizers and soil extracts was proposed. The time consuming procedure, based on the vapor distillation (Kjeldahl), was replaced by the indophenol's blue method coupled to a separation gaseous diffusion unit in a flow system. A method based on the photochemical oxidation of the volatile organic composition and neutralization of the final residue was developed for the residues treatment. The accuracy was assessed by employing samples provided by the Plant Tissue Analysis Program, coordinated by the Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, SP, Brazil and addition and recovery assays. Good agreement between the results of both procedures was observed. The use of the proposed procedure allowed automation of the determinations, low sample and reagent consumption and little waste production, emphasizing the versatility and potentiality of the flow methods for nitrogen determination.

Key words: protein, nitrate, nitrite, ammonium.

Introdução

A determinação das várias formas de nitrogênio em amostras agrônômicas é de grande importância, principalmente na formulação de rações para ótimo desempenho animal. É nessas rações que encontramos a proteína como um dos seus componentes básicos. Geralmente, estima-se a proteína a partir dos teores de nitrogênio, considerando-se que, em média, a proteína deste tipo de amostra contém 16% de nitrogênio. Também na análise de solos, o nitrogênio é um dos elementos essenciais para o crescimento das plantas e representa um dos nutrientes comumente aplicados ao solo como fertilizante. Em função disso, a determinação de nitrogênio é de interesse em diferentes etapas da pesquisa agropecuária e em laboratórios industriais ou de controle de qualidade, sendo freqüente a necessidade de grande número de análises. Diferentes métodos foram desenvolvidos para a determinação direta do nitrogênio em digeridos de plantas e extratos de solo. Entretanto, essa determinação é geralmente realizada por meio da estimativa da amônia liberada por destilação do digerido ou do extrato com álcali forte, o qual é coletado em ácido bórico e titulado com ácido sulfúrico padronizado – método de Kjeldahl, adaptado por Winkler (Page et al., 1982). Outros métodos existentes baseiam-se na utilização de eletrodos íon-seletivos (ISE) às formas inorgânicas do nitrogênio (ISE-NH₄⁺, ISE-NO₃⁻ e ISE-NO₂⁻) (Page et al., 1982). Porém, o procedimento mais específico, robusto e sensível para determinação da concentração de nitrogênio em fluidos biológicos, águas naturais e domésticas e extratos de solos baseia-se na formação de intensa coloração proveniente do complexo azul de indofenol entre o íon amônio e compostos fenólicos, na presença de um agente oxidante como o hipoclorito, primeiramente publicado por Berthelot (Kempers & Kok, 1989). O mecanismo da reação é complexo e a sensibilidade da reação é dependente do pH, da temperatura, da ordem de adição e da concentração dos reagentes (Nogueira et al., 1996).

Em análise por injeção em fluxo, todos os parâmetros envolvidos na reação podem ser facilmente controlados. Os sistemas de análise em fluxo baseiam-se na injeção da amostra em um fluxo transportador, originando uma zona de amostra reprodutível, que sofre dispersão contínua durante seu transporte. Após receber os reagentes (se necessários), o fluxo é direcionado ao detector, onde são realizadas as leituras pertinentes, por meio da intensidade do sinal

analítico resultante (Reis, 1996).

Dessa forma, a adaptação da reação de Berthelot a um sistema em fluxo é de grande interesse na medida em que possibilita a junção das vantagens de ambos os sistemas, ou seja, aliar a sensibilidade de uma reação específica na determinação de nitrogênio à alta velocidade analítica e à minimização de resíduos proporcionada pelo sistema de análise em fluxo.

Assim, neste trabalho foi proposto um método alternativo para a determinação das formas inorgânicas do nitrogênio (amônio, NH_4^+ ; nitrato, NO_3^- ; e nitrito, NO_2^-) com o objetivo de proporcionar ganho de tempo e redução no consumo de amostras e reagentes, contribuindo para o aumento na eficiência dos laboratórios. A determinação de nitrato e nitrito é realizada pela quantificação do N-NH_4^+ obtido da redução de ambas as espécies por um redutor forte (Zn). Visando à minimização e ao tratamento dos resíduos tóxicos gerados, após a etapa de análise da amostra, os compostos orgânicos gerados foram mineralizados em câmara UV e a solução foi neutralizada, tornando-se livre de compostos potencialmente tóxicos ao ambiente.

Material e Métodos

1. Materiais

Para o desenvolvimento do procedimento foi necessária a utilização dos seguintes materiais:

- Papel-filtro qualitativo;
- Bomba peristáltica com 8 canais;
- Tubos de Tygon® para bombeamento das soluções;
- Injetor-comutador de acrílico do tipo 1:3;
- Espectrofotômetro VIS (FEMTO, modelo 432) com célula de fluxo com caminho ótico de 1 cm;
- Unidade de difusão gasosa da ALLTECH, modelo 370, com 25,4 cm de comprimento por 11,4 cm de altura e 18,5 cm de largura;
- Banho termostático (FANEM, modelo 100);
- Tubos de polietileno (0,8 mm d. i.);
- Coluna redutora de zinco: confeccionada a partir de um tubo Tygon® (2 mm d. i.) preenchido com zinco metálico (20 "mesh") e espuma de poliuretano nas extremidades;
- Lâmpada germicida de UV com 6 W de potência.

2. Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes químicos de alto grau analítico, exceto o hipoclorito (produto comercial). Água deionizada foi empregada no preparo das soluções e dos padrões.

- Hidróxido de sódio, 1,5 mol L⁻¹: dissolver 60 g de NaOH em 1000 mL de água (**R**₁);
- Hidróxido de sódio 0,75 mol L⁻¹: dissolver 30 g de NaOH em 1000 mL de água, empregado como fluxo receptor (**Rec**);
- Solução de ácido salicílico + nitroprussiato de sódio, preparada em meio de NaOH 0,35 mol L⁻¹: 5% (m/v) de citrato de sódio (para se evitar precipitações de hidróxidos de metais), 0,50% (m/v) de nitroprussiato de sódio (como agente que catalisa a velocidade de formação do cromóforo) e 0,2 mol L⁻¹ de ácido salicílico (**R**₂);
- Solução comercial de hipoclorito de sódio, contendo 2,0 - 2,5% de cloro ativo (**R**₃);
- Solução de peróxido de hidrogênio a 2%, preparada em meio ácido de 1,5 mol L⁻¹ HCl (**R**₄);
- Sulfato de cobre a 0,1% (m/v): dissolver 0,1 g de CuSO_4 em 100 mL de água, empregada como solução ativadora da coluna redutora;
- Solução analítica estoque de 1000 mg L⁻¹ de N: dissolver 2,857 g de NH_4NO_3 em 1000 mL de água. Solução utilizada na confecção dos padrões utilizados na determinação de nitrogênio em amostras de tecido vegetal;
- Solução analítica estoque de 1000 mg L⁻¹ de N: dissolver 2,857 g de NH_4NO_3 em 1000 mL de solução 1 mol L⁻¹ de KCl. Solução utilizada na confecção dos padrões utilizados na determinação de nitrogênio em extratos de solo.

Observações:

- ☞ Soluções analíticas de trabalho devem ser preparadas a partir de diluições apropriadas da solução estoque.
- ☞ O composto fenólico normalmente utilizado é o fenol, o qual é altamente tóxico e volátil, podendo ser absorvido na forma de o-clorofenol no ar ou pela pele. Em substituição, utiliza-se o salicilato, porque este não é tóxico, apesar de possuir reatividade menor do que o fenol.

3. Procedimento

3.1. Determinação de nitrogênio na forma de amônio ($N-NH_4^+$)

O diagrama de fluxos utilizado está descrito na Fig. 1. A amostra (A), obtida a partir da decomposição com ácido sulfúrico ou da extração do solo com solução de KCl 1 mol L^{-1} de é aspirada para preencher a alça de amostragem (L = 100 cm, 500 μL), que define o volume exato de amostra a ser introduzido no sistema, sendo o excesso descartado (D). A porção selecionada é introduzida no fluxo transportador (T, água a $1,7 \text{ mL min}^{-1}$), recebe a solução de base forte (R_1 , NaOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $4,0 \text{ mL min}^{-1}$), atravessa a bobina B_1 (30 cm) para perfeita homogeneização e conversão do NH_4^+ em $NH_{3(g)}$ pelo aumento do valor do pH.

O fluxo de $NH_{3(g)}$ é transportado por meio de uma câmara de difusão gasosa (C) contendo uma membrana impermeável seletiva a gases através da qual a $NH_{3(g)}$ é difundida e recebida em outro fluxo contendo solução básica (Rec, NaOH $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ a $1,7 \text{ mL min}^{-1}$) existente na parte superior da câmara; o gás $NH_{3(g)}$ difundido recebe o reagente à base de ácido salicílico e nitroprussiato de sódio (R_2 , $0,6 \text{ mL min}^{-1}$) e o hipoclorito (R_3 , $0,4 \text{ mL min}^{-1}$); após passar pela bobina de reação (B_2 , 300 cm, 37°C), a amostra processada atinge a célula de fluxo do espectrofotômetro ($\lambda = 660 \text{ nm}$), apresentando sinal proporcional ao conteúdo total de nitrogênio na amostra, sendo em seguida direcionada ao tratamento (TR) e, finalmente, descartada. Os teores de NH_4^+ nas amostras são obtidos a partir da relação entre valor de absorbância x concentração.

Soluções-padrão de trabalho compreendendo $5,0 - 100,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ N}$ foram preparadas a partir de diluições de uma solução estoque de $\text{N } 1000 \text{ mg L}^{-1}$ (item 2.g), para determinação em amostras de tecido vegetal. Para determinação em extratos de solo, a curva analítica é preparada a partir de diluições da solução estoque de $\text{N } 1000 \text{ mg L}^{-1}$ (item 2.h), compreendendo $0,5 - 40 \text{ mg L}^{-1}$ sobre uma amostra de solo escolhida aleatoriamente em um lote de amostras semelhantes. Esse procedimento é realizado para se minimizar o efeito que a matriz exerce sobre a análise.

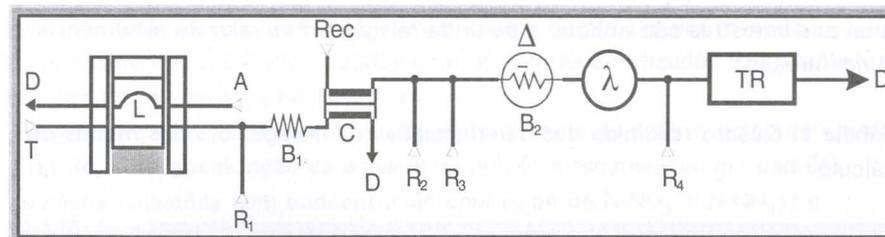
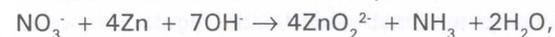


Fig. 1. Diagrama de fluxos para a determinação de nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+$). A, amostra; L, alça de amostragem; T, fluxo transportador; B_1 e B_2 , bobinas de reação; C, célula de difusão gasosa; Rec, fluxo receptor; R_1 , R_2 , R_3 e R_4 , reagentes; λ , detector; Δ , banho termostatizado; TR, tratamento do resíduo; D, descarte. Maiores informações no texto.

3.2. Determinação de nitrogênio na forma de nitrato ($N-NO_3^-$) e nitrito ($N-NO_2^-$)

A determinação de nitrato é realizada pela inserção de uma coluna contendo uma substância redutora, capaz de reduzir a $NH_{3(g)}$ todo o nitrato e o nitrito. Neste trabalho foi empregada uma coluna de zinco metálico. Dessa forma, para a determinação de $N-NO_3^- + N-NH_4^+$ a contribuição do $N-NO_2^-$ deve ser eliminada com a adição de $1,0 \text{ mL}$ de uma solução 1% de ácido sulfanílico em 30% de ácido acético (v/v); assim, obtém-se o valor de $N-NO_3^-$ pela subtração com $N-NH_4^+$ obtido da forma como no item anterior. Já para a determinação de $N-NO_2^-$, obtém-se o N total contido na amostra e subtrai-se do valor determinado $N-NO_3^- + N-NH_4^+$. Na Tabela 1, tem-se um quadro resumido das determinações e dos modos de cálculo.

O diagrama de fluxos utilizado está descrito na Fig. 2. A amostra (A), obtida a partir da decomposição com ácido sulfúrico ou da extração do solo com solução KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ é aspirada para preencher a alça de amostragem (L = 100 cm, 500 μL), com a porção selecionada, sendo introduzida no fluxo transportador (T, água a $1,7 \text{ mL min}^{-1}$); recebe então uma solução básica (R_1 , NaOH $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ a $4,0 \text{ mL min}^{-1}$); atravessa a coluna redutora, onde o nitrato é reduzido de acordo com a reação:



e passa pela bobina B_1 (30 cm) para perfeita homogeneização. Desta etapa em diante, a $NH_{3(g)}$ é determinada como descrito no item anterior. Os teores de N

total nas amostras são obtidos a partir da relação entre valor de absorvância x concentração.

Tabela 1. Quadro resumido das determinações de nitrogênio e dos modos de cálculo.

Método empregado	Forma determinada	Cálculo
Com coluna de redução de Zn	<i>N Total</i>	—
Sem coluna de redução de Zn	<i>N-NH₄⁺</i>	—
Com coluna de redução de Zn e adição de ácido sulfanílico	<i>N-NO₃⁻</i> (<i>N-NH₄⁺ + N-NO₃⁻)</i>	(<i>N-NH₄⁺ + N-NO₃⁻) - N-NH₄⁺</i>
Com coluna de redução de Zn	<i>N-NO₂⁻</i>	<i>N Total</i> - (<i>N-NH₄⁺ + N-NO₃⁻)</i>

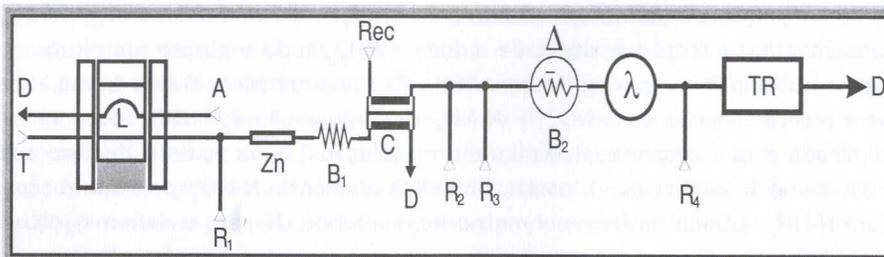


Fig. 2. Diagrama de fluxos para a determinação de N total, $N-NO_3^-$ e $N-NO_2^-$. A, amostra; L, alça de amostragem; T, fluxo transportador; Zn, coluna redutora de zinco metálico; B₁ e B₂, bobinas de reação; C, célula de difusão gasosa; Rec, fluxo receptor; R₁, R₂, R₃ e R₄, reagentes; λ, detector; Δ, banho termostático; TR, tratamento do resíduo; D, descarte. Maiores informações no texto.

3.3. Amostras

Inicialmente foram realizados testes com amostras de tecido vegetal provenientes do Programa Interlaboratorial de Análise de Tecido Vegetal (PCI), o qual conta com a participação de 84 laboratórios (Vitti et al., 2002). Esses testes tiveram o objetivo de verificar o desempenho do sistema de análise em

fluxo na determinação de $N-NH_4^+$ em amostras de plantas por meio da comparação dos resultados obtidos com os valores certificados. Os resultados obtidos estão expostos na Tabela 2.

Após essa etapa, passou-se à validação do sistema de determinação de nitrato e nitrito, com a realização de ensaios de adição e recuperação em padrões químicos (soluções com concentração conhecida de $N-NO_3^-$ e $N-NH_4^+$) e extratos de solo, já que não se dispunha de amostras-padrão de solo. Os resultados obtidos estão expostos na Fig. 3 e na Tabela 3.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos apresentados pelo método proposto na análise de $N-NH_4^+$ demonstram excelente concordância com os resultados certificados pelo PCI (Tabela 2), com variabilidade menor do que 1% entre as repetições. Esse método encontra-se atualmente em processo de substituição ao método tradicional de análise (método Kjeldahl-Winkler) no Laboratório de Nutrição Animal da Embrapa Pecuária Sudeste, com mais de 1000 amostras de plantas e fertilizantes já analisadas.

Quanto à variação do sistema de análise de amônio para a determinação de nitrato e nitrito em amostras de solo, os resultados apresentados nos ensaios de adição e recuperação mostravam inicialmente sempre a tendência de subestimar o valor experimental frente ao teórico nas amostras de extrato de solo. Porém, este fenômeno não ocorria quando da análise dos padrões químicos (soluções com concentração conhecida de $N-NO_3^-$), com resultados de recuperação satisfatórios. Ficou claro então forte efeito da matriz sobre a eficiência da redução na coluna de zinco metálico, efeito esse possivelmente proveniente do excesso de matéria orgânica inerente a esse tipo de amostra. Para contornar esse problema, realizou-se rápida filtração em papel-filtro qualitativo para a avaliação desse parâmetro e os resultados mostraram que há diminuição do erro relativo entre o valor teórico e o valor experimental como demonstrado na Fig. 3.

Ainda assim, podia-se observar resultados com recuperações não satisfatórias demonstradas por erros em torno de 10 a 15% abaixo dos valores teóricos esperados. Atribuiu-se isso ao fato de a amostra apresentar ainda certa

quantidade de matéria orgânica (principalmente matéria orgânica dissolvida), que não foi retirada na etapa de filtração e ao fato de a curva analítica (apenas construída em solução de KCl – solução extratora) não estar representando a matriz da amostra. Dessa forma, realizou-se a confecção da curva analítica sobre uma amostra aleatoriamente escolhida dentro de um lote de amostras semelhantes para se minimizar o efeito da matriz sobre os resultados (compatibilização de matriz). Os resultados apresentados na Tabela 3 demonstram a melhora na porcentagem de recuperação com o método de compatibilização de amostra proposto. Quando foi empregada a curva de calibração em solução de KCl, a recuperação foi inferior a 80%, enquanto que com o emprego da compatibilização de matriz foram obtidas recuperações próximas a 94%. Assim, optou-se sempre pela realização da análise baseada numa curva analítica compatibilizada com a amostra.

As Fig. 4 e 5 se referem às curvas de calibração características obtidas com o método proposto para nitrogênio amoniacal e nitrogênio total. De maneira geral, os resultados sugerem a viabilidade da utilização do método aqui proposto, o qual aumenta o rendimento, diminui custos com energia, reagentes e pessoal especializado (homem/hora) e diminui a geração de resíduos laboratoriais, sem afetar a qualidade dos resultados. Na Tabela 4 é apresentada a comparação entre o método proposto e o método por destilação, com relação a algumas características, entre as quais velocidade analítica, geração de resíduos e custos.

A Fig. 6 representa o esquema da unidade de tratamento de resíduos. É composta de uma lâmpada germicida ultravioleta com reator de 4 m enrolado nessa lâmpada, sendo o conjunto adaptado dentro de uma caixa com paredes internas cobertas com folhas de alumínio. O princípio de funcionamento é a oxidação fotoquímica dos compostos orgânicos a um pH ácido, ou seja, o resíduo entra em contato com a solução ácida contendo peróxido de hidrogênio, a qual é direcionada à lâmpada UV, onde acontece a mineralização do resíduo por meio da ação dos radicais hidroxila gerados tanto pelo peróxido quanto pela radiação UV. Na Fig. 7, são apresentados espectros que indicam a eficiência do tratamento realizado no resíduo, a qual pode ser observada a partir da diminuição do valor de absorbância na região do visível e que caracteriza a destruição do composto fenólico (medido em 660 nm).

Tabela 2. Determinação de $N-NH_4^+$ em amostras de plantas e fertilizantes. Comparação entre a média dos resultados obtidos no Programa Interlaboratorial de Análise de Tecido Vegetal (PCI) e dos resultados obtidos com o emprego do método proposto (FA).

Amostra	PCI	FA ^a
$N-NH_4^+$ (%)		
1	17,1	15,6 ± 0,20
2	14,4	15,4 ± 0,17
3	34,1	34,4 ± 0,17
4	9,40	9,50 ± 0,08
5	26,7	26,7 ± 0,20
6	63,4	61,5 ± 0,33

^a Média ± desvio-padrão (n = 3).

Tabela 3. Comparação entre os métodos de calibração empregados na análise de extratos de solo.

Método empregado	Recuperação (%)
Curva construída com KCl	74,7 ± 1,53
Compatibilização de matriz	94,0 ± 2,20

^a Média ± desvio-padrão (n = 20).

Tabela 4. Quadro comparativo entre os métodos de determinação de nitrogênio, por destilação (Kjeldahl-Winkler) e pelo método proposto (FA).

Método	Velocidade analítica (amostras/mês)	Geração de resíduos (mL/amostra)	Custo* (R\$/amostra)
Kjeldahl e Winkler	440	60	3,70
FA	9600	11**	0,10

* Custo da análise inclui pessoal (homem/hora trabalhada) e insumos (consumo de reagentes e de energia).

** Resíduo tratado. Maiores informações no texto e nas Figs. 6 e 7.

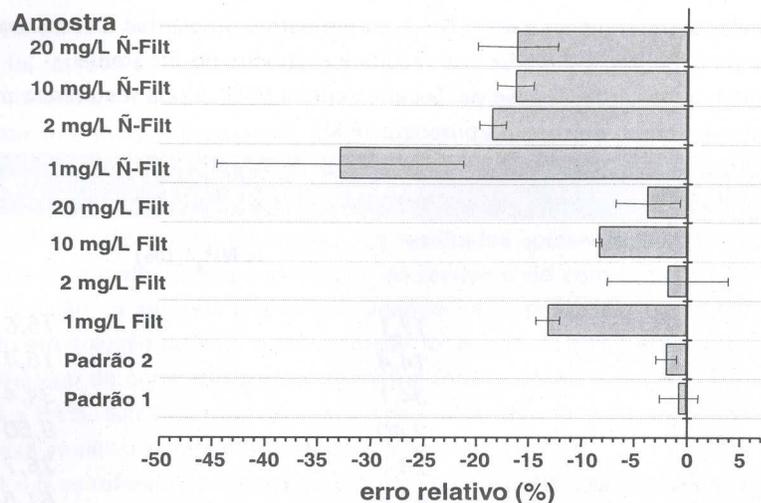


Fig. 3. Demonstração do erro relativo entre o valor teórico do padrão e o valor experimental obtido pelo método proposto. *Padrão 1 e 2*: padrões químicos (solução de NH_4NO_3); amostra com $1\text{mg/L} - 20\text{mg/L Filt}$: extratos filtrados de adições sucessivas de N a uma amostra de solo nessas respectivas concentrações; amostra com $1\text{mg/L} - 20\text{mg/L Ñ-Filt}$: extratos não-filtrados de adições sucessivas de N a uma amostra de solo nessas respectivas concentrações.

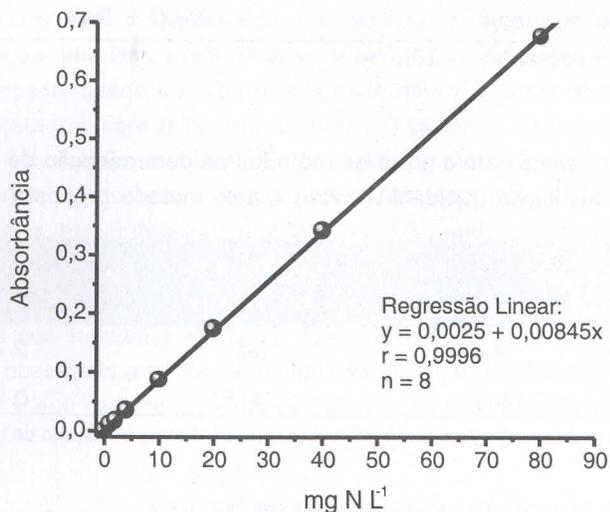


Fig. 4. Curva analítica característica obtida para nitrogênio total.

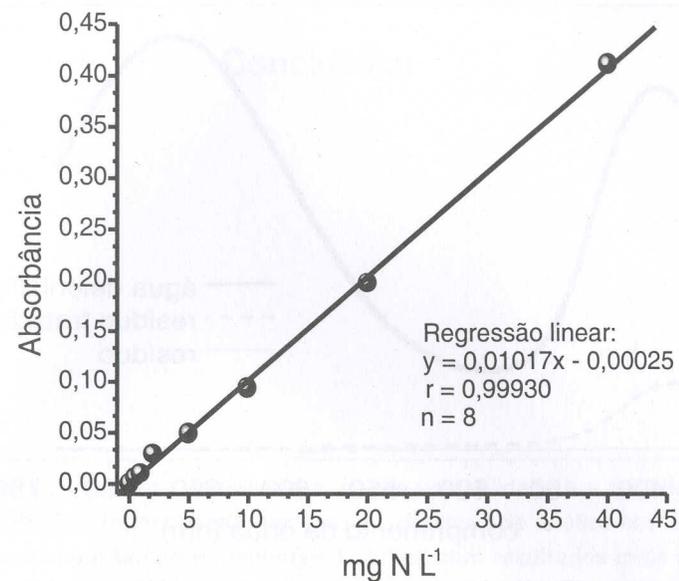


Fig. 5. Curva analítica característica obtida para nitrogênio amoniacal.

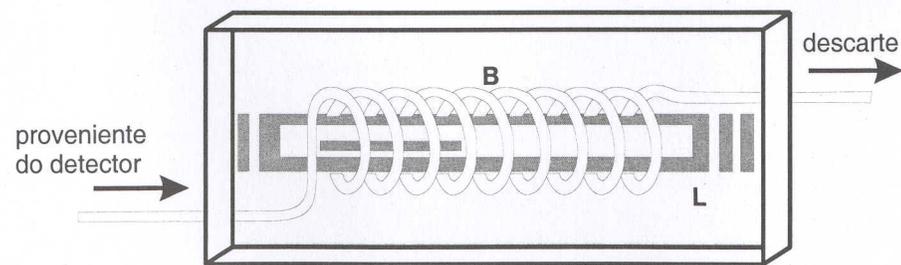


Fig. 6. Unidade de tratamento de resíduos. L, lâmpada germicida UV; B, bobina reacional com 4 m de comprimento. As setas indicam o sentido do fluxo.

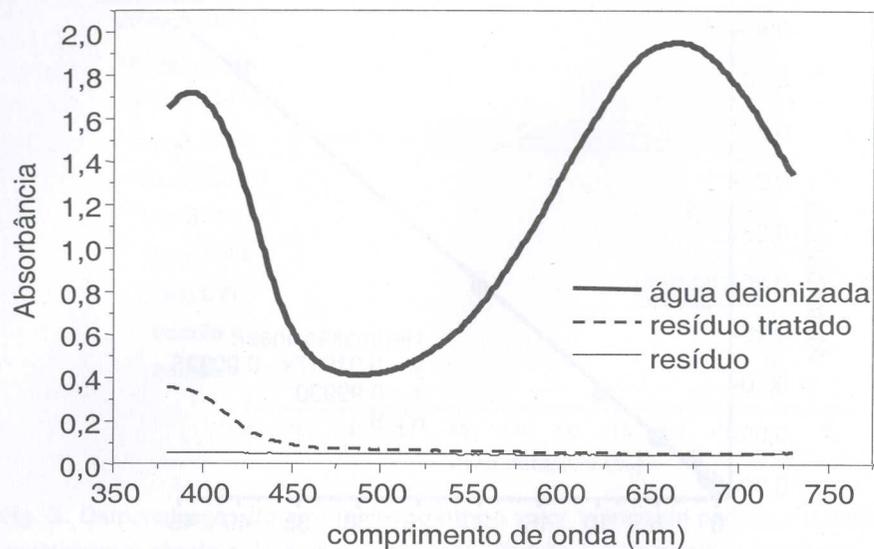


Fig. 7. Espectros na região do visível, que demonstram o resíduo existente antes e após o tratamento.

Conclusões

O método proposto demonstra a grande versatilidade e a facilidade de automação proporcionada pelo uso de sistemas de análise em fluxo. Grande economia em tempo e reagentes é obtida, com resultados mais acurados. A partir dos resultados obtidos, é possível a indicação do método em laboratórios que se dedicam às determinações das formas inorgânicas de nitrogênio, apresentando-se simples e econômico, além de haver possibilidade de tratar os resíduos gerados e fornecer resultados de maneira mais rápida.

Agradecimentos

Os autores agradecem o auxílio financeiro da FAPESP e a bolsa concedida a S.G. Lemos (proc. 01/13600-9).

Referências Bibliográficas

- Kempers, A. J.; Kok, C. J. Re-examination of the determination of ammonium as the indophenol blue complex using salicylate. **Analytica Chimica Acta**, v.221, p.147-155, 1989.
- Nogueira, A. R. A.; Souza, G. B.; Batista, L. A. R. Determinação espectrofotométrica de nitrogênio em digeridos de plantas em sistema de análise por injeção em fluxo. **Química Nova**, v.19, n.1, p.33-36, 1996.
- Page, A. L.; Miller, R. H.; Keeney, D. R. **Methods of Soil Analysis. Part 2 – Chemical and Microbiological Properties**. 2 ed. Madison: Academic Press, 1982. 1159p.
- Reis, B. F. Análise química por injeção em fluxo: vinte anos de desenvolvimento. **Química Nova**, v.19, n.1, p.51-58, 1996.
- Vitti, G.C.; Gomes, M.T.B., Camargo, M.A.F., Pereira, H.S., Programa Interlaboratorial de Análise de Tecido Vegetal, Ano 15 (biênio 2000-2001), **Boletim de Informações da SBCS**, v.27, n.2, p.25-27, 2002.

Embrapa

Pecuária Sudeste

Apoio:



Ministério da Agricultura,
Pecuária e Abastecimento

