

## Análise de Nitrato e Amônio em Solo e Água



**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Centro Nacional de Pesquisa de Milho e Sorgo  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

# **Documentos 114**

## **Análise de Nitrato e Amônio em Solo e Água**

Denise de Freitas Silva  
Camilo de Lelis Teixeira de Andrade  
Maria Lúcia Ferreira Simeone  
Tales Antônio Amaral  
Lília Aparecida de Castro  
Bruno França Moura

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

**Embrapa Milho e Sorgo**

Rod. MG 424 Km 45

Caixa Postal 151

CEP 35701-970 Sete Lagoas, MG

Fone: (31) 3027-1100

Fax: (31) 3027-1188

Home page: [www.cnpms.embrapa.br](http://www.cnpms.embrapa.br)

E-mail: [sac@cnpms.embrapa.br](mailto:sac@cnpms.embrapa.br)

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: Antônio Carlos de Oliveira

Secretário-Executivo: Elena Charlotte Landau

Membros: Flávio Dessaune Tardin, Eliane Aparecida Gomes, Paulo Afonso Viana, João Herbert Moreira Viana, Guilherme Ferreira Viana e Rosângela Lacerda de Castro

Supervisão editorial: Adriana Noce

Revisão de texto: Antonio Claudio da Silva Barros

Normalização bibliográfica: Rosângela Lacerda de Castro

Tratamento de ilustrações: Tânia Mara Assunção Barbosa

Editoração eletrônica: Tânia Mara Assunção Barbosa

Foto(s) da capa: Denise de Freitas Silva

**1ª edição**

1ª impressão (2010): on line

**Todos os direitos reservados**

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

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Embrapa Milho e Sorgo**

---

Análise de nitrato e amônio em solo e água / Denise de Freitas Silva ... [et al.]. -- Sete Lagoas : Embrapa Milho e Sorgo, 2010. 55 p. : il. -- (Documentos / Embrapa Milho e Sorgo, ISSN 1518-4277; 114).

1. Análise de laboratório. 2. Método Kjeldahl. 3. Nitrogênio.  
I. Silva, Denise de Freitas. II. Série.

CDD 542.3 (21. ed.)

# **Autores**

## **Denise de Freitas Silva**

Eng.-Agrícola, Doutora em Engenharia Agrícola (Recursos Hídricos e Ambientais), bolsista CNPq em Solo, Água e Sustentabilidade Ambiental, denisefreitassilva@oi.com.br

## **Camilo de Leis Teixeira de Andrade**

Eng.-Agrícola, PhD em Eng. de Irrigação - Irrigação/Modelagem e Simulação, Pesquisador da Embrapa Milho e Sorgo, camilo@cnpms.embrapa.br

## **Maria Lúcia Ferreira Simeone**

Química, Doutora em Química Orgânica, Analista da Embrapa Milho e Sorgo, malu@cnpms.embrapa.br

## **Tales Antônio Amaral**

Biólogo, Mestre em Fisiologia Vegetal, Doutorando UFPEL, tales\_aamaral@yahoo.com.br

## **Lília Aparecida de Castro**

Graduanda em Eng. Ambiental - UNIFEMM; estagiária em Solo, Água e Sustentabilidade Ambiental, lilia\_acastro@yahoo.com.br

## **Bruno França Moura**

Graduando em Eng. Ambiental - UNIFEMM, bolsista CNPq-PIBIC em Solo, Água e Sustentabilidade Ambiental, brunof\_moura@yahoo.com.br





# Sumário

<b>Introdução</b> .....	7
<b>Metodologia</b> .....	10
Amostragem do solo no campo .....	10
Acondicionamento das amostras .....	14
Acondicionamento das amostras para análises de nitrato e amônio .....	14
Procedimento de registro das amostras .....	16
Procedimentos laboratoriais .....	17
Materiais e equipamentos .....	17
Reagentes e soluções .....	17
Formulário de Registro .....	17
Limpeza da vidraria .....	18
Método kjeldahl .....	18
Processo de extração do nitrogenio do solo .....	18
Destilação .....	21
Titulação .....	27
Destilação do extrato de solo .....	31
<b>Interpretação dos Dados de Nitrato e Amônio</b> .....	37
No perfil do solo .....	37
Dinâmica do nitrato .....	37
Dinâmica do amônio .....	38
Na água percolada .....	44
<b>Considerações Finais</b> .....	50
<b>Anexo</b> .....	51
<b>Referências</b> .....	52



# Análise de Nitrato e Amônio em Solo e Água

---

*Denise de Freitas Silva*

*Camilo de Lelis Teixeira de Andrade*

*Maria Lúcia Ferreira Simeone*

*Tales Antônio Amaral*

*Lília Aparecida de Castro*

*Bruno França Moura*

## Introdução

A mineralização do nitrogênio orgânico do solo pode ser utilizada como um indicador potencial de disponibilidade do nitrogênio (N) às culturas (VETTERLEIN; HÜTTL, 1999). O seu entendimento se torna relevante quando se planeja traçar estratégias de manejo para conservação e melhoria das qualidades produtivas do solo.

Na agricultura praticada atualmente, a quantidade de nitrogênio requerida pelas culturas vem sendo suprida pelo fornecimento de fertilizantes químicos ou orgânicos (MAIA; CANTARUTTI, 2004) e pela fixação biológica. Quando a adubação nitrogenada é utilizada de forma inadequada, pode ocorrer um desequilíbrio de nutrientes essenciais às culturas, gerando aumento no custo de produção e podendo ainda acarretar o aparecimento de doenças nas plantas, além de efeitos ecológicos indesejáveis, tais como a eutrofização de águas superficiais e a contaminação de águas subterrâneas. O excesso de nitrato na água é prejudicial à saúde humana porque pode ocasionar doenças, tais como a metahemoglobina em crianças. A poluição das águas e do solo constitui-se num dos mais sérios problemas ecológicos decorrentes da atividade humana na atualidade (RAMBO et al., 2004).

Grande parte do nitrogênio encontrado no solo está na forma orgânica, presente na matéria orgânica em diferentes moléculas ou como parte de organismos vivos. Entretanto, estes compostos nitrogenados são, em geral, rapidamente transformados em substâncias mais simples por organismos que vivem no solo. As bactérias saprófitas e algumas espécies de fungos são os principais responsáveis pela decomposição de materiais orgânicos.

As frações inorgânicas do nitrogênio são compostas principalmente por amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), mas pequenas concentrações de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) podem ocorrer em algumas situações.

As reações envolvendo o N ligado à matéria orgânica do solo são predominantemente mediadas por microrganismos e, portanto, afetadas por condições ambientais e climáticas. Na natureza, o nitrogênio é visto como se estivesse constantemente se movendo num ciclo que flui da atmosfera para o solo, onde é absorvido por plantas. Posteriormente, essas plantas servem de alimento para animais e seres humanos e o nitrogênio, presente em todos estes tecidos, retorna ao solo e à atmosfera por degradação microbiana da matéria orgânica.

A disponibilidade de N orgânico no solo para as plantas passa pelo processo de mineralização, definido como a transformação biológica do N da forma orgânica para a  $\text{NH}_4^+$  ou  $\text{NO}_3^-$ , que são as principais fontes de nitrogênio assimiladas pelas plantas. A mineralização no N orgânico geralmente resulta em aumento do pH do meio, graças ao consumo de prótons (DECHEN; NACHTIGALL, 2007).

Na sequência do processo de mineralização, ocorre a nitrificação, que é a oxidação do N amoniacal a nitrato, realizada no solo por bactérias quimioautotróficas, que obtêm energia no processo e que podem sintetizar todos os seus constituintes celulares a partir do  $\text{CO}_2$  (SCHIMIDT, 1982). A nitrificação ocorre em duas etapas. Na primeira, o  $\text{NH}_4^+$  é convertido em  $\text{NO}_2^-$ . Na segunda, o  $\text{NO}_2^-$  é oxidado a  $\text{NO}_3^-$  por

bactérias do gênero *Nitrobacter*. A nitrificação praticamente não ocorre em temperaturas abaixo de 4°C e é maximizada entre 25 e 40°C, dependendo da região e do tipo de solo. O nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) é tóxico para as plantas superiores, mas raramente se acumula no solo. O nitrato é a forma sob a qual quase todo o nitrogênio se move do solo para o interior das raízes (SCHIMIDT, 1982). Devido à predominância de cargas negativas no solo, especialmente nas camadas superficiais dos solos tropicais, verifica-se uma baixa interação química entre  $\text{NO}_3^-$  e o solo, fazendo com que este ânion esteja sujeito à lixiviação para as camadas mais profundas, podendo atingir águas superficiais ou o lençol freático.

A maioria dos métodos para determinação de N, seja do teor de N total ou do teor de N mineral, requer a transformação de todas as formas nitrogenadas a amônio. Os íons amônio podem ser quantificados de diversas maneiras, como por titulação (OHLWEILER, 1976) ou espectrofotometria (DORICH; NELSON, 1983), com técnicas que frequentemente requerem etapas de difusão gasosa ou destilação. O método Kjeldahl de digestão, desenvolvido em 1883 (MORRIES, 1983; JONES JR., 1987), tem sido o mais utilizado para a análise de nitrogênio, pois se trata de uma metodologia com procedimentos simples, rápidos e de baixo custo, podendo ser aplicada para análise de rotina.

Esse documento tem como objetivo apresentar adaptações na metodologia, aprimorando a preparação de amostras e procedimentos laboratoriais para determinação de nitrato e amônio em solos e água, utilizando o método Kjeldahl, a fim de facilitar o entendimento e o planejamento pelos usuários, como produtores, estudantes, analistas de laboratório e demais interessados. Procurou-se também apresentar exemplos de aplicação dos resultados de análises na determinação de quantidades presentes no solo e na água, de forma que se possa calcular o balanço de nitrogênio no ambiente agrícola.

## Metodologia

### Amostragem do solo no campo

Antes da coleta de amostras de solo no campo deve-se ter em mente qual a finalidade das análises, para se tomar os devidos cuidados com a coleta, acondicionamento e procedimentos de laboratório. No caso de amostragem do solo para análise de nitrato e amônio, os procedimentos devem ser rigorosos, pois as análises laboratoriais, etapa mais sofisticada do ponto de vista operacional e instrumental, não corrigem as falhas de uma coleta deficiente no campo. Geralmente, estudos do nitrogênio no solo são realizados com finalidades de pesquisa agrônômica e avaliação da qualidade ambiental. Se o intuito for avaliar a dinâmica do nitrogênio no solo e na planta para fins agrônômicos apenas, deve-se amostrar o solo até a profundidade efetiva das raízes da cultura em estudo. No caso da cultura do milho, por exemplo, a profundidade efetiva das raízes vai de 0,60 a 0,70 m; para o sorgo, a profundidade efetiva das raízes pode chegar a 1,60 m de profundidade. O sistema radicular da braquiária pode chegar até 2,00 m de profundidade. Em estudos envolvendo a lixiviação de nitrogênio, objetivando avaliar uma possível contaminação do solo e os riscos de contaminação de águas subterrâneas, as amostragens deverão ser mais profundas.

Amostras de solo destinadas às análises de nitrato e amônio, com interesse de pesquisa, devem ser colocadas em sacolas de plástico limpo, acondicionadas em uma caixa térmica com gelo e encaminhadas o mais rápido possível ao laboratório responsável pela análise. Outra opção, para evitar perdas ou transformação do nitrogênio das amostras, consiste em levar ao campo frascos com solução de KCl, nos quais são colocados um volume conhecido de solo. As amostragens devem ser separadas para cada camada do perfil do solo.

Quando um volume de solo necessita ser analisado, normalmente não existe a possibilidade de que todo ele seja examinado, sendo necessária



a coleta de amostras dele. Essas amostras devem ser as mais representativas possíveis da área a ser caracterizada.

Em plantio convencional, o preparo do solo consiste de uma aração com arado de discos ou aivecas à profundidade aproximada de 0,20 m, seguida de duas gradagens niveladoras. Uma característica do plantio convencional e suas variações é a distribuição uniforme dos elementos inorgânicos e orgânicos na camada trabalhada. Essa distribuição normalmente induz teores de nutrientes inferiores aos encontrados em solos submetidos ao plantio direto, notadamente para nitrogênio, fósforo, potássio e carbono, devido à maior fixação, perdas por erosão e mineralização, respectivamente (SOUZA, 1992).

O primeiro passo na amostragem do solo consiste em dividir a área em que se quer caracterizar em partes menores ou glebas que sejam uniformes. Quanto mais dividida for a área, melhor será a representatividade da amostragem. Se a área experimental for muito grande e isso acarretar uma divisão em muitas glebas, é preferível amostrar algumas glebas homogêneas a tentar diminuir a quantidade de amostras ajuntando áreas que são desuniformes. Normalmente, estas glebas são separadas conforme suas características físicas ou de uso: área arenosa, área argilosa, alto da encosta, meio ou baixada, cor da terra, cultura ou vegetação existente ou anterior; e, até mesmo, devido aos tratamentos que já recebeu, como calagem e adubação (COELHO et al., 2006).

Na identificação da área a ser amostrada, devem ser delimitadas, em separado, as áreas que eventualmente tenham sido submetidas a tratamentos diferenciados em relação à calagem, adubação ou sistemas de rotação e/ou sucessão de culturas. Também é recomendável que, por ocasião da delimitação das glebas homogêneas, a área a ser amostrada esteja ocupada por alguma cultura que permita avaliar as diferenças em relação ao desenvolvimento das plantas.

A coleta do solo, em plantio convencional, pode ser feita com enxada, pá reta ou algum tipo de trado (caneco, holandês, rosca). Em cada ponto da coleta de uma amostra simples, o solo deve ser ligeiramente limpo na superfície, afastando-se apenas os detritos não decompostos, como palha, pedaços de pau ou outros materiais (COELHO et al., 2006).

Usando-se a ferramenta mais apropriada, em cada ponto da coleta, é retirada uma amostra simples, que deve ser coletada de forma igual, na mesma profundidade e na mesma quantidade, pois irá fazer parte de uma amostra composta de cada gleba. Para cada profundidade deve-se dispor de um recipiente limpo e identificado, no qual são colocadas as amostras simples. A profundidade de amostragem deve ser a mesma que a profundidade efetiva das raízes da cultura, com intervalos que variam com o interesse do estudo.

Se o interesse do estudo for acompanhar o movimento dos nutrientes no perfil do solo, ao longo do desenvolvimento da cultura, e a cultura for anual, plantada em linha, deve-se preparar uma amostra composta a partir de amostras simples realizadas na linha e, separadamente, na entrelinha. A área a ser coletada deverá ser percorrida em zig-zag, retirando-se amostras em 5 a 6 pontos diferentes em cada tratamento ou gleba homogênea, que deverão ser colocadas em baldes limpos, sendo um recipiente para cada profundidade. Identificar perfeitamente cada balde com as respectivas profundidades de amostragem para evitar erros posteriores de interpretação dos resultados. Todas as amostras individuais de uma mesma gleba uniforme deverão ser colocadas no balde, destorroadas e muito bem misturadas, retirando-se, posteriormente, uma amostra composta em torno de 300 a 500 gramas, colocadas em sacos plásticos limpos e identificadas com nome do local, tratamento, data, profundidade da coleta e outras informações necessária para facilitar a identificação das amostras (TEDESCO, 2004).

No caso de amostras retiradas para análise de nitrogênio total, nitrato e amônio, estas devem ser retiradas a uma maior profundidade, para que se possa acompanhar a movimentação desses nutrientes no perfil do solo. Desta forma, devem-se proceder as amostragens do solo, com trado e separadamente na linha e na entrelinha, da mesma forma que no plantio convencional, descrito anteriormente (RIBEIRO et al., 1999).

Recomenda-se fazer a amostragem quando o solo ainda mantém a umidade suficiente para conferir-lhe friabilidade, o que facilitará a coleta das amostras simples e a homogeneização do volume de solo para obtenção da amostra composta.

As amostras compostas devem ser colocadas em sacolas de plástico, previamente identificadas com etiqueta (Figura 1) que contenha o nome da propriedade ou local do experimento, proprietário ou interessado, nome da área, gleba, tratamento, se for o caso, profundidade, data e, se possível, o número do registro da amostra no laboratório.

Foto: Denise de Freitas Silva



Figura 1. Modelo etiqueta para identificação da amostra.

## **Acondicionamento das amostras**

### **Acondicionamento das amostras para análises de nitrato e amônio**

Há duas possibilidades de acondicionamento e armazenamento das amostras de solo até o momento da realização das análises de nitrato e amônio pelo método Kjeldahl. A forma mais simples consiste em colocar as amostras de solo em sacolas plásticas e mantê-las em caixa térmica com gelo até o momento da realização das análises; outra forma consiste em levar os frascos de vidro ou PVC, contendo solução extratora de KCl  $2 \text{ mol L}^{-1}$ , ao campo e acondicionar neles uma certa quantidade conhecida de solo.

### **Frasco de vidro ou PVC levado ao campo**

Para o acondicionamento em frasco de vidro ou PVC, as amostras de solo, ao serem coletadas no campo, devem ser divididas em duas partes. A primeira parte consiste em, imediatamente após a homogeneização das amostras compostas, retirar-se aproximadamente 50 g de solo e adicioná-la em frascos de vidro ou PVC contendo 150 mL de solução de cloreto de potássio (KCl) a  $2 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 2). A solução de KCl servirá como solução extratora do nitrato e amônio das amostras de solo e funcionará também como estabilizante do processo de mineralização do nitrogênio no solo, diminuindo as perdas por volatilização ou nitrificação. Esse procedimento requer uma habilidade maior do operador de campo, pois não se pode perder solução extratora de KCl que está dentro de cada frasco e requer também cuidado na hora de colocar a amostra de solo nos frascos, de acordo com as profundidades correspondentes, para que se evite trocas, gerando erros nos resultados finais. A segunda parte das amostras de solo (aproximadamente 100 g) deve ser colocada em latas de alumínio com tampa, previamente identificadas, e conduzidas imediatamente ao laboratório para determinação da umidade do solo, conforme metodologia descrita por Silva (2009). A determinação da umidade no solo é importante, pois será considerada no cálculo final para determinação da concentração de nitrato e amônio no solo. As amostras de solo poderão ficar na solução extratora de KCl somente de

um dia para outro, aguardando para serem processadas no laboratório, para que não ocorram reações químicas interferentes nos resultados finais.

Os frascos de vidro ou PVC devem possuir tampas que vedem muito bem, pois não pode haver perdas de solução extratora de KCl ao serem transportados ou manuseados. Para facilitar o transporte, é recomendado que os frascos sejam colocados em bandejas contendo células individuais para cada frasco, que ficam presos, evitando, assim, o tombamento e o atrito entre eles. O frasco a ser utilizado deve ter um volume maior que 150 mL para conseguir armazenar o volume de solução extratora de KCl, mais 50 g de solo. Estes devem estar devidamente identificados com o nome da propriedade ou local do experimento, proprietário ou interessado, nome da área, gleba, tratamento, profundidade, data e, se possível, o número do registro da amostra.

Após a adição de 150 mL de solução extratora de KCl no frasco e proceder à pesagem em balança de precisão, anotar os pesos em um formulário de registro. Ao retornar ao laboratório com o solo nos frascos, pesá-los novamente e, de preferência, na mesma balança, evitando, assim, erros de pesagem.

Foto: Denise de Freitas Silva



**Figura 2.** Frasco de PVC que pode ser utilizado para levar a solução extratora de KCl ao campo.

## Sacolas plásticas

Caso não seja possível transportar os frascos com a solução extratora de KCl para o campo, as amostras devem ser colocadas em sacos plásticos identificados com etiquetas (Figura 1), acondicionados em caixa térmica com gelo e levados no mesmo dia ao laboratório de análises para serem processadas.

No caso do acondicionamento do solo em sacolas de plástico, as amostras, ao serem coletadas em campo, devem ser divididas em duas partes, tal como foi explicado no item anterior. Uma amostra é utilizada para determinação da umidade do solo e a outra para a determinação de nitrato e amônio.

Caso as amostras de solo não sejam processadas no mesmo dia em que foram coletadas, estas devem ser armazenadas em freezer por um período máximo de uma semana. A partir deste tempo, mesmo as amostras estando congeladas, podem ocorrer perdas de nitrogênio do solo, e os resultados não são mais confiáveis. No caso de amostras armazenadas em freezer, a umidade do solo, empregada no cálculo final das concentrações, deve ser determinada após o descongelamento delas.

## Procedimento de registro das amostras

As amostras vindas do campo devem ser devidamente registradas na secretaria do laboratório, devendo na folha de registro constar:

- Nome do interessado;
- Título do experimento;
- N° do subprojeto;
- N° de amostras;
- Objetivo das análises;
- Anexar a planilha de coleta de amostras em campo e transcrever para a ficha de solicitação do laboratório.

## Procedimentos laboratoriais

### Materiais e equipamentos

- Capela para exaustão de gases;
- Destilador de nitrogênio;
- Titulador automático;
- Agitador magnético;
- Erlenmeyer de 125 mL;
- Balança analítica - precisão ( $\pm 0,0001$ g);
- Frascos dosadores de reagente;
- Espátula;
- Papel de filtro;
- Funil de vidro;
- Bastão de vidro;
- Balão volumétrico;
- Cápsula de porcelana;
- Dessecador etc..

### Reagentes e soluções

- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $d = 1,84$ ), p.a., concentrado;
- Ácido clorídrico (HCl) 0,01 mol L<sup>-1</sup>;
- Solução alcoólica de verde de bromocresol a 0,1% (m/v);
- Solução alcoólica de vermelho de metila a 0,1% (m/v);
- Solução alcoólica de vermelho de metila a 0,04% (m/v);
- Solução de ácido bórico a 2% (m/v);
- Carbonato de sódio;
- Óxido de magnésio;
- Liga de Devarda.

### Formulário de registro

De acordo com as boas práticas de laboratório, é recomendada a preparação de um formulário de registro contendo as informações do interessado, experimento, gleba, local de coleta das amostras, identificação das amostras para facilitar o registro das amostras pelo laboratório responsável pelas análises. E para a realização das análises no laboratório, os dados deverão ser registrados em formulário ou



caderno de laboratório, contendo as informações necessárias para a realização do cálculo de nitrato e amônio em solo, conforme o modelo anexo 1.

### **Limpeza da vidraria**

Antes de ser utilizada, a vidraria empregada na destilação e titulação, deve ser colocada de molho por uma hora em solução ácida (ácido clorídrico 10%). Esse procedimento serve para retirar resíduos da análise anterior. Os materiais de vidro podem, então, ser enxaguados com água corrente e esfregados com uma escova contendo detergentes comerciais. Enxaguar muito bem até certificar-se que o detergente foi completamente removido. Para tal, enxaguar pelo menos seis vezes com água corrente e, por último, enxaguar com água deionizada. Lembre-se sempre que é muito importante remover toda e qualquer solução na limpeza para que não sobrem resíduos na vidraria que possam interferir na qualidade dos resultados finais.

### **Método kjeldahl**

O método Kjeldahl para análise de nitrato amônio é composto de três etapas. A primeira consiste na extração do nitrato e do amônio, conforme será descrito a seguir. A segunda etapa refere-se ao processo de destilação, que é feito por arraste de vapor, utilizando-se para isso um destilador Kjeldahl (Figura 5). A última etapa do processo corresponde à titulação do coletado na etapa anterior, a qual pode ser realizada manualmente ou com um titulador automático. Este coletado é titulado utilizando uma solução padrão até a viragem ou a mudança de cor da solução.

### **Processo de extração do nitrogênio do solo**

#### **Preparo da solução extratora**

Pesar 745,6 g de KCl PA, específico para análise de solos, em um béquer com capacidade para 1 L. Adicionar ao béquer, contendo o KCl, água deionizada para dissolver o soluto e transferir a solução resultante para um balão volumétrico com capacidade para 5 litros. Completar o volume com água deionizada e aferir a solução para um volume final de 5 litros. Armazenar em um vidro com tampa e em ambiente natural.

### **Para amostras acondicionadas em sacos plásticos**

Ao chegarem do campo, as sacolas plásticas, contendo as amostras, deverão ser organizadas em ordem crescente, de acordo com o número de registro. Esse procedimento faz com que se diminuam as possibilidades de erros envolvendo troca ou perdas de amostras.

Preparar uma solução de cloreto de potássio (KCl)  $2 \text{ mol L}^{-1}$ , levando-se em consideração que serão utilizados 150 mL dessa solução para cada amostra de solo. Em seguida, coloca-se em um erlenmeyer 150 mL da solução de cloreto de potássio (KCl)  $2 \text{ mol L}^{-1}$ , preparado anteriormente. Pesa-se o erlenmeyer com a solução de KCl em balança de precisão e anota-se o valor em um formulário de registro; adiciona-se ao erlenmeyer aproximadamente 50 g de solo e pesa-se novamente, registrando-se o novo peso. Por diferença, tem-se o peso exato do solo, com a umidade natural, adicionado à solução extratora de KCl.

Para a realização do branco de análise, é necessário armazenar aproximadamente 100 mL da solução extratora de KCl em um frasco de vidro com tampa, em geladeira, para ser utilizado durante o processo de destilação das amostras.

### **Para amostras acondicionadas em frascos de vidro ou PVC**

As amostras de solo coletadas em frascos de vidro ou PVC, contendo solução extratora de KCl, deverão ser acondicionadas em agitador horizontal, para a realização da extração.

#### **Extração**

A partir dessa etapa, adota-se o mesmo procedimento para as amostras acondicionadas em frascos de vidro ou PVC ou oriundas do processo de armazenamento em sacolas plásticas.

O processo de extração do nitrato e do amônio das amostras de solo consiste em colocar os erlenmeyers ou os frascos de vidro ou PVC, contendo a solução extratora de KCl + solo, em um agitador horizontal (Figura 3), a 200 rpm, durante uma hora.



Figura 3. Agitador horizontal.

Enquanto a solução é agitada, prepara-se o sistema de filtragem (Figura 4). Em um suporte, introduzem-se os funis de vidro, diâmetro 15 cm, e colocam-se os papéis de filtro qualitativo dobrados de forma pagueada para receber a solução após a extração. Recebe-se o filtrado em um béquer com capacidade para 30 mL, tomando-se o cuidado de descartar os primeiros 20 mL do extrato, para eliminar eventuais partículas em solução. O restante do filtrado deve ser coletado em frascos de vidro ou PVC com tampa, previamente limpos e identificados, com capacidade para 150 mL. Assim, as amostras estarão prontas para destilação. Se as amostras não forem destiladas no mesmo dia da extração, estas deverão ser armazenadas em geladeira e processadas em no máximo 24 horas. Antes de colocá-las na geladeira, adicionar às amostras e no branco de análise três gotas de clorofórmio, cuja finalidade é conservá-las, evitando o crescimento microbiológico de fungos e bactérias. Amostras que forem destiladas no mesmo dia da extração não necessitam adição de clorofórmio. Caso a destilação só possa ser realizada após 24 horas, as amostras, devidamente conservadas com adição de uma gota de clorofórmio,

deverão ser armazenadas em freezer por um prazo máximo de uma semana.

Foto: Denise de Freitas Silva



Figura 4. Sistema de filtragem do extrato de solo.

## Destilação

Preparo dos reagentes para análise de nitrato e amônio utilizando o método kjeldahl

### ***Solução estoque de ácido bórico a 2%***

Pesar 20 g de ácido bórico P.A. e colocar em um béquer de 2 L; adicionar no béquer 1,6 L de água destilada e aquecer a solução em uma placa aquecedora, agitando-a com um bastão de vidro até a dissolução total do ácido bórico; deixar a solução esfriar, transferi-la para um balão volumétrico e completar com água deionizada até o volume até 2 L.

A concentração do ácido bórico, empregada na análise de nitrato e amônio, pelo método Kjeldhal, deve ser de 1%. Portanto, deve-se diluir a solução estoque, preparada anteriormente, para uma concentração de 1%. Transferir 100 mL da solução estoque a 2% para um balão volumétrico de 2 L e completar com água deionizada.

### ***Indicador***

Pesar 0,07g de vermelho de metila e 0,1 g de verde de bromocresol; diluir os dois indicadores com álcool etílico e transferir a solução para um balão de 200 mL. Completar o volume do balão com o álcool etílico. Pipetar 40 mL do indicador e acrescentar aos 2 L de ácido bórico a 1%, preparado anteriormente. Guardar esta solução em geladeira e, quando for utilizar, retirar o volume necessário para um dia de trabalho, lembrando-se sempre de utilizar esta solução na temperatura ambiente do local das análises.

### ***Óxido de magnésio calcinado (MgO)***

Colocar aproximadamente 200 g de MgO em uma cápsula de porcelana e levar à mufla a 600 °C por 6 h. Após esse período, transferir a cápsula de porcelana, contendo o óxido de magnésio, para um dessecador para esfriar. Retirar somente o suficiente para análises do dia; transferir o restante para um frasco previamente limpo, identificado e hermeticamente fechado; tampar e guardar em um dessecador para garantir que o reagente permaneça seco e protegido de contaminações.

### ***Liga de Devarda***

Reagente utilizado na análise de nitrato. É importante comprar uma marca confiável para evitar que o produto venha com impurezas que possam interferir ou até mesmo mascarar os resultados finais. Realizar uma análise prévia no produto e somente utilizar se o teor de nitrogênio total for no máximo de 0,02%.

**Ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ )**

O ácido sulfúrico, na concentração de  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ , é utilizado na titulação da segunda etapa da análise de nitrato e amônio.

**Preparo:** Adicionar 29,0 mL de ácido sulfúrico concentrado (98%) em aproximadamente 500 mL de água contida em um béquer com capacidade para 1 L. Realizar essa operação lentamente, em capela de exaustão, pois a reação é exotérmica. Em seguida, transferir essa solução, com o auxílio de um bastão de vidro, para um balão volumétrico com capacidade para 1 L. Completar o volume com água deionizada. Ao final, obtém-se uma solução de ácido sulfúrico de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Para utilizá-lo na titulação deve-se diluir essa solução de ácido sulfúrico para  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Padronização do Ácido sulfúrico:** Secar aproximadamente 0,1g de carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ), padrão primário, por 2h, em estufa a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ , até peso constante. Esse processo é realizado para retirar a umidade do carbonato de sódio e eliminar eventual presença de bicarbonato de sódio ( $NaHCO_3$ ) no carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ).

Pesar 3 amostras de 0,5 g de carbonato de sódio seco e transferir para 3 erlenmeyers de 125 mL. Acrescentar 50 mL de água destilada em cada erlenmeyer e titular com a solução de ácido que se queira padronizar. Anotar o volume gasto em cada repetição e, posteriormente, fazer a média dos volumes gastos na titulação.

- Cálculo da molaridade da solução de carbonato de sódio (MM  $105,988 \text{ g mol}^{-1}$ ):

$$M = \frac{500}{105,988 \times V_{\text{gasto}}} \quad \text{eq. 1}$$

Com isso, calcula-se o fator e correção (f).

$$f = \frac{0,5}{M} \left( \frac{\text{valor real}}{\text{valor suposto}} \right) \quad \text{eq. 2}$$

### Exemplo 1: Padronização do Ácido Sulfúrico

**Procedimento:** Em um erlenmeyer de 125 mL, adicionar 0,5g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e 50 mL de água deionizada. Titular essa solução com ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , previamente preparada. Anotar o volume de ácido utilizado em cada titulação. Realizar 3 repetições para esse procedimento.

Resultado:

R1 = 8,9 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

R2 = 8,8 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

R3 = 8,7 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Média = **8,8 mL** gasto de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Utilizando-se a Equação 1, obtém-se:

$$M = \frac{500}{105,988 \times 8,8}$$

$$M = 0,53$$

Assim, para obter o valor do fator de correção do ácido sulfúrico utiliza-se a Equação 2.

$$f = \frac{0,5}{0,53} = 0,9434$$

Este fator de correção é utilizado para corrigir a molaridade final da solução de ácido sulfúrico  $0,005 \text{ mol L}^{-1}$  utilizada na etapa de titulação da análise de nitrato e amônio pelo método Kjeldahl, conforme será exemplificado a seguir.



### Limpeza do destilador kjeldahl

Antes de iniciar o procedimento de destilação dos extratos de solo, o destilador Kjeldahl (Figura 5) deve ser limpo. Primeiramente, deve-se proceder a limpeza com ácido clorídrico a 10%. Este é utilizado para retirar restos de substâncias de análises anteriores realizadas no aparelho, principalmente a liga de Devarda, que adere às paredes do aparelho e não é percebida a olho nu. Em seguida, realizar a limpeza com álcool etílico para retirar o resíduo do ácido clorídrico a 10% utilizado na primeira etapa da limpeza do equipamento e é um interferente nas análises de nitrato e amônio. O aparelho não deve ser lavado somente com álcool etílico, pois este não retira todas as impurezas deixadas pelas análises anteriores, contaminando assim, as próximas análises e alterando os resultados finais. Por último, lavar o equipamento com água deionizada.

Foto: Denise de Freitas Silva



Figura 5. Destilador Kjeldahl.

### **Preparo da solução padrão e branco de análise do processo de destilação**

Utiliza-se na solução padrão sulfato de amônio (99% de pureza) e nitrato de potássio (99% de pureza) nas seguintes proporções: 0,010 g de sulfato de amônio mais 0,010 g de nitrato de potássio; diluir os dois reagentes, em um mesmo recipiente, com 100 mL de água deionizada. Após a limpeza do aparelho, faz-se a destilação com a solução padrão para verificar a recuperação do nitrogênio. Inicia-se realizando uma análise em uma amostra teste (branco de análise). Coloca-se 10 mL de água destilada em um tubo de ensaio com capacidade para 100 mL. Para a análise de amônio acrescenta-se à água deionizada uma medida de 0,2 g de óxido de magnésio; encaixa-se o tubo de ensaio no aparelho de destilação Kjeldahl e inicia-se a destilação, de acordo com a especificação e orientação do manual do fabricante. Em um erlenmeyer adicione 10 mL do indicador de ácido bórico a 1% e coloque este frasco para coletar o destilado. A destilação deve ser mantida até que o volume coletado seja 80 mL, volume este que garante que todo o nitrogênio da amostra tenha sido arrastado. Embora a literatura indique um volume de coleta 75 mL do destilado, a experiência laboratorial indicou que, na recuperação do nitrogênio com a amostra padrão, o volume de 80 mL é o que melhor recupera todo o nitrogênio da mostra analisada, ficando os valores dentro da faixa ideal de recuperação (90-110%).

Depois de coletar o destilado para análise do amônio, coloca-se no mesmo tubo de ensaio uma porção de 0,2 g de liga de Devarda e repete-se o procedimento para análise de nitrato.

Depois de feito o teste com uma amostra de controle (branco de análise), inicia-se o teste com a amostra padrão, colocando-se em um tubo de ensaio 10 mL da solução padrão preparada anteriormente e adicionando-se uma medida de óxido de magnésio. Encaixa-se o tubo de ensaio no aparelho e inicia-se a destilação. Repetem-se os mesmos procedimentos do teste (branco de análise) para a análise de amônio e nitrato.

A destilação com óxido de magnésio libera o nitrogênio amoniacal, que é coletado no ácido bórico para posterior titulação com ácido sulfúrico. Na segunda etapa, a adição de liga de Devarda, reduz o nitrato a amônio, que é arrastado pelo vapor, sendo este posteriormente condensado e coletado em outro erlenmeyer contendo ácido bórico.

### Titulação

Após a destilação, titulam-se as amostras de destilado para determinação de nitrato e amônio. A titulação é realizada em titulador automático utilizando-se uma solução de ácido sulfúrico ( $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ ). A titulação é realizada até o pH 4,70, quando ocorre o ponto de viragem do indicador vermelho de metila/verde de bromocresol.

É importante observar que a solução de ácido sulfúrico preparada anteriormente tem sua concentração expressa em molaridade (M). Entretanto, na Equação 3, empregada para calcular as quantidades de nitrato e amônio recuperadas do solo, a quantidade de ácido gasta é expressa com concentração em normalidade. Para transformar um valor com concentração em molaridade em um valor com concentração em normalidade, deve-se multiplicar a molaridade por 2.

O próximo passo consiste em calcular a quantidade de nitrogênio recuperado na forma de amônio ou nitrato, expressa em  $\text{mg mL}^{-1}$ , empregando-se a Equação 3:

$$N - \text{NH}_4^+ \text{ ou } \text{NO}_3^- = (\text{Vac} - \text{Vbr}) \times 14,007 \times \text{Nac} \times \text{fc} \quad \text{eq. 3}$$

onde:

$\text{N-NH}_4^+$  = quantidade de amônio ( $\text{mg mL}^{-1}$ );

$\text{N-NO}_3^-$  = quantidade de nitrato ( $\text{mg mL}^{-1}$ )

Vac = volume de ácido sulfúrico gasto na titulação da amostra (mL);

Vbr = volume do ácido sulfúrico gasto na titulação do branco de análise (mL);

Nac = normalidade do ácido sulfúrico utilizado (Molaridade  $\times$  2) e

fc = fator de correção da concentração do ácido sulfúrico.

## Cálculo da recuperação de nitrogênio da amostra

### ✓ Amônio

Numa amostra contendo sulfato de amônio, calcula-se a concentração de nitrogênio da seguinte forma:

Sulfato de amônio  $(\text{NH}_4^+)_2\text{SO}_4^-$  (MM 132,14 g mol<sup>-1</sup>)

132,14 g  $\text{NH}_2\text{SO}_4$  \_\_\_\_\_ 2 x 14,00 mg (2 nitrogênios)

0,010 g \_\_\_\_\_ X

$X = 2,12 \text{ mg} \div 10 \text{ mL}$  (volume da alíquota utilizada)

**$X = 0,212 \text{ mg mL}^{-1}$**  (100% de nitrogênio)

### ✓ Nitrato

Da mesma forma, numa amostra contendo nitrato, a concentração de nitrogênio é determinada como segue:

Nitrato de potássio  $(\text{KNO}_3)$  (MM 101,10 g mol<sup>-1</sup>)

101,10 g  $\text{KNO}_3$  \_\_\_\_\_ 14,00 mg (1 nitrogênio)

0,010 g \_\_\_\_\_ X

$X = 1,38 \text{ mg} \div 10 \text{ mL}$  (volume da alíquota utilizada)

**$X = 0,138 \text{ mg mL}^{-1}$**  (100% de nitrogênio)

Utiliza-se a Equação 3 para cálculo do nitrogênio recuperado pelo aparelho. Para saber o percentual de recuperação, basta fazer uma regra de três simples:

✓ **Amônio**

$$0,212 \text{ mg} \text{ ——— } 100\%$$

$$\text{N (eq 3)} \text{ ——— } X$$

✓ **Nitrato**

$$0,138 \text{ mg} \text{ ——— } 100\%$$

$$\text{N (eq 3)} \text{ ——— } X$$

A partir desses procedimentos pode-se avaliar o funcionamento do aparelho. Caso a recuperação do amônio ( $\text{N} - \text{NH}_4^+$ ) e nitrato ( $\text{N} - \text{NO}_3^-$ ) da solução padrão seja inferior a 90% ou superior a 110%, a análise deve ser repetida até que a recuperação do nitrogênio esteja nessa faixa.

**Exemplo 2:** Recuperação do nitrogênio utilizando amostra padrão.

✓ Dados para o Amônio

$$V_{ac} = 1,63 \text{ mL};$$

$$V_{br} = 0,05 \text{ mL};$$

$$N_{ac} = 0,005 \times 2;$$

$$f_c = 0,9434$$

$$\text{N} - \text{NH}_4^+ = (1,63 - 0,05) \times 14,007 \times (0,005 \times 2) \times 0,9434$$

$$\text{N-NH}_4^+ = 0,208 \text{ mg mL}^{-1}$$

**Recuperação (N - NH<sub>4</sub><sup>+</sup>):**

$$0,212 \text{ mg (N - NH}_4^+) \text{ ——— } 100\%$$

$$0,208 \text{ mg (N - NH}_4^+) \text{ ——— } X$$

**Recuperação (N - NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) = 98,43%**

✓ Dados para o Nitrato

$$V_{ac} = 1,05 \text{ mL};$$

$$V_{br} = 0,05 \text{ mL};$$

$$N_{ac} = 0,005 \times 2;$$

$$f_c = 0,9434$$

$$N - \text{NO}_3^- = (1,05 - 0,05) \times 14,007 \times (0,005 \times 2) \times 0,9434$$

$$\mathbf{N - NO}_3^- = \mathbf{0,132 \text{ mg mL}^{-1}}$$

**Recuperação (N - NO<sub>3</sub><sup>-</sup>):**

$$0,138 \text{ mg (N - NO}_3^-) \text{ ——— } 100\%$$

$$0,132 \text{ mg (N - NO}_3^-) \text{ ——— } X$$

**N - NO<sub>3</sub><sup>-</sup> = 95,71%**

Portanto, pelos cálculos do exemplo acima, a recuperação do nitrogênio, tanto na forma de nitrato, quanto na forma de amônio,

está na faixa considerada adequada. As análises das amostras podem prosseguir.

### Destilação do extrato de solo

Após a análise da amostra da solução padrão, deve-se limpar novamente o aparelho conforme explicado no item Limpeza do Destilador Kjeldahl. Iniciam-se os procedimentos analisando-se uma amostra da solução teste (branco de análise). Pipetam-se, em um tubo de ensaio, 10 mL da solução de KCl a  $2 \text{ mol.L}^{-1}$ , procedente do mesmo lote utilizado para extração. Para a análise de amônio, acrescenta-se à solução de KCl uma medida 0,2 g de óxido de magnésio, encaixa-se o tubo de ensaio no aparelho Kjeldahl e inicia-se a destilação. Em um erlenmeyer, adiciona-se 10 mL de ácido bórico a 1% como indicador, e coloca-se ele para coletar o destilado. A destilação deve ser mantida até que o volume coletado seja 80 mL, conforme otimização do teste de recuperação da solução padrão. A solução recolhida no béquer, contendo ácido bórico com o indicador, que no início apresentava coloração rósea, adquire a cor verde-acinzentada (Figura 6) à medida que vai se formando o borato de amônio ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{BO}_3$ ), conforme a reação:

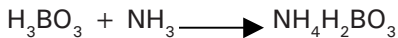


Foto: Denise de Freitas Silva



**Figura 6.** Processo de destilação e formação do borato de amônio.



Após coletar o destilado para titulação do amônio, coloca-se no mesmo tubo de ensaio uma porção de 0,2 g liga de Devarda e repete-se o procedimento para se obter um destilado que será empregado na determinação do nitrato. Realizadas as duas destilações, para amônio e para nitrato, titulam-se as amostras com ácido sulfúrico 0,005 mol L<sup>-1</sup>, anotando, em separado, os volumes gastos com cada uma das amostras. A viragem no processo de titulação é de verde-acinzentado para rosa-claro (Figura 7), conforme a reação:

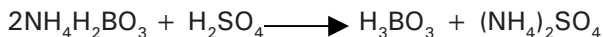


Foto: Denise de Freitas Silva



**Figura 7.** Viragem na titulação para a determinação da dosagem de nitrogênio na amostra.

A partir dos dados obtidos na titulação, procedem-se os cálculos para se obter a concentração de nitrato e de amônio no solo. Para derivar a equação da concentração de nitrato ou amônio no extrato, basta dividir a Equação 3 pelo volume da alíquota usada na destilação ( $V_{al}$ ), conforme Equação 4.

$$N - \text{NH}_4^+ \text{ ou } \text{NO}_3^- = \frac{(\text{Vac} - \text{Vbr}) \times 14,007 \times \text{Nac} \times \text{fc}}{V_{al}} \quad \text{eq. 4}$$

Contudo, o objetivo principal da análise é conhecer o teor de N no solo. A concentração no solo é calculada com base na massa de solo seco, de acordo com a Equação 5:

$$\text{NH}_4^+ \text{ ou } \text{NO}_3^- = \left[ \frac{(\text{Vac} - \text{Vbr}) \times 14,007 \times \text{Nac} \times \text{fc}}{V_{al}} \right] \times \left[ \frac{(V_t + V_{aa})}{P_s \times 10^{-3}} \right] \text{eq. 5}$$

em que:

$N\text{-NH}_4^+$  = concentração de amônio no solo ( $\text{mg kg}^{-1}$ );

$N\text{-NO}_3^-$  = quantidade de nitrato no solo ( $\text{mg kg}^{-1}$ );

Vac = volume de ácido sulfúrico gasto na titulação da amostra (mL);

Vbr = volume do ácido sulfúrico gasto na titulação do branco de análise (mL);

Nac = normalidade do ácido sulfúrico utilizado (Molaridade  $\times 2$ );

fc = fator de correção da concentração do ácido sulfúrico;

Val = volume da alíquota usada na destilação (mL);

Vt = volume total de extrato utilizado no processo de extração (mL);

Vaa = volume de água pré-existente na amostra de solo (mL);

Ps = massa de solo seco (g).

O volume de água pré-existente na amostra de solo (Vaa) é determinado conforme Equação 6:

$$V_{aa} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{d_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{eq. 6}$$

em que:

Vaa = volume de água na amostra (mL);

$P_{\text{H}_2\text{O}}$  = massa da água (g);

$d_{\text{H}_2\text{O}}$  = densidade da água, considerada  $1 \text{ g mL}^{-1}$ .

A massa de água na amostra de solo é determinada empregando-se a Equação 7:

$$P_{H_2O} = \frac{\text{Umidade (\%)} \times P_{\text{úmido solo}}}{100 + \text{Umidade (\%)}} \quad \text{eq. 7}$$

onde:

$P_{H_2O}$  = massa de água na amostra de solo (g);

Umidade (%) = umidade do solo em porcentagem com base em peso

$P_{\text{úmido do solo}}$  = massa do solo úmido (g);

A massa de solo seco ( $P_s$ ) é obtida pela expressão:

$$P_s = P_{\text{umidade solo}} - P_{H_2O \text{ (g)}} \quad \text{eq. 8}$$

onde:

$P_s$  = massa da amostra seca (g);

$P_u$  = massa da amostra úmida (g);

$P_{H_2O}$  = massa de água na amostra de solo (g).

**Exemplo 3:** Cálculo da concentração de nitrato e amônio em uma amostra de solo:

Volumes obtidos na titulação dos extratos utilizando o método Kjeldahl

(amônio)  $\longrightarrow$   $V_{ac} = 0,200 \text{ mL}; \quad V_{br} = 0,000 \text{ mL}$

(nitrato)  $\longrightarrow$   $V_{ac} = 0,325 \text{ mL}; \quad V_{br} = 0,000 \text{ mL}$

$N_{ac} = 0,005 \times 2 \text{ (N)}$

$f = 0,9434$

$V_t = 150 \text{ mL}$

$V_{al} = 10 \text{ mL}$

$U \text{ (\%)} = 29,72 \text{ \% em peso}$

Frasco + KCl = 276,62 g

Frasco + KCl + solo = 340,12 g

$P_{\text{solo úmido}} = 63,50 \text{ g}$

Utilizando-se a Equação 7 para obter o peso de água da amostra,

$$P_{H_2O} = \frac{29,72 \times 63,50}{100 + 29,72}$$

$$P_{H_2O} = 14,55 \text{ g}$$

Com o peso da água na amostra e o peso do solo úmido, com a Equação 8, encontra-se o peso do solo seco.

$$P_{\text{solo seco}} = 63,5 - 14,55$$

$$P_{\text{solo seco}} = 48,95 \text{ g}$$

Em seguida, utiliza-se Equação 6 para calcular o volume de água da amostra:

$$V_{aa} = \frac{14,55}{1}$$

$$V_{aa} = 14,55 \text{ mL}$$

Baseado na equação 5, tem-se:

$$N - NH_4^+ = \left[ \frac{(0,200 - 0,000) \times 14,007 \times 0,005 \times 2 \times 0,9434}{10} \right] \times \left[ \frac{(150 + 14,55)}{48,95 \times 10^{-3}} \right]$$

$$N - NH_4^+ = 8,88 \text{ mg kg}^{-1}$$

$$N - NO_3^- = \left[ \frac{(0,325 - 0,000) \times 14,007 \times 0,005 \times 2 \times 0,9434}{10} \right] \times \left[ \frac{(150 + 14,55)}{48,95 \times 10^{-3}} \right]$$

$$N - NO_3^- = 14,44 \text{ mg kg}^{-1}$$

**Exemplo 4:** Resultados da análise estatística de Nitrato e Amônio utilizando a metodologia proposta.

**Tabela 1.** Análise Estatística do Nitrato.

Data	Prof. cm	Nitrato					
		Desv Padrão*	Erro Padrão	mínimo	máximo	média	CV%
05/11/2008	0-15	0,24	0,12	7,36	7,90	7,71	3,14
05/11/2008	15-30	0,72	0,42	6,87	8,29	7,66	9,43
05/11/2008	30-45	0,52	0,30	4,28	5,28	4,86	10,70
05/11/2008	45-60	0,56	0,32	4,00	5,11	4,56	12,18
20/11/2008	0-15	0,33	0,19	5,37	6,02	5,70	5,70
20/11/2008	15-30	0,69	0,40	6,14	7,47	6,92	10,01
20/11/2008	30-45	0,53	0,27	8,78	9,83	9,36	5,72
20/11/2008	45-60	0,27	0,14	7,97	8,62	8,34	3,25

$$s = \frac{\sqrt{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}{n - 1} \quad (\text{Desvio Padrão})$$

$$\text{erro padrão} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (n = \text{número de observações})$$

$$\text{CV (\%)} = \frac{\text{erro padrão}}{\text{média}} \times 100 \quad (\text{Coeficiente de Variação})$$

**Tabela 2.** Análise Estatística do Amônio.

Data	Prof. cm	Amônio					
		Desv Padrão*	Erro Padrão	mínimo	máximo	média	CV%
05/11/2008	0-15	0,33	0,19	7,30	7,96	7,64	2,48
05/11/2008	15-30	0,64	0,37	4,88	7,15	5,70	6,53
05/11/2008	30-45	0,62	0,31	4,32	5,46	4,74	6,59
05/11/2008	45-60	0,91	0,53	5,35	7,18	6,28	8,40
20/11/2008	0-15	1,12	0,56	5,55	8,06	6,46	8,63
20/11/2008	15-30	0,52	0,26	3,51	4,65	3,88	6,66
20/11/2008	30-45	0,33	0,16	3,20	3,93	3,65	4,48
20/11/2008	45-60	0,67	0,38	3,31	4,64	3,95	9,73

Verifica-se nas Tabelas 1 e 2 um baixo grau de dispersão dos resultados, baixo erro padrão e coeficiente de variação, CV, tanto para o nitrato, quanto para o amônio, demonstrando que a metodologia é precisa e que a qualidade das análises apresenta padrões confiáveis.

## **Interpretação dos Dados de Nitrato e Amônio**

### **No perfil do solo**

A título de exemplo, serão analisados dados de concentração de nitrato e amônio de camadas do perfil do solo, ao longo do ciclo de uma cultura de milho, que recebeu adubações à base de fertilizantes minerais, associados com dejetos líquidos de suínos. Dados de um solo sob Cerrado Nativo foram também incluídos para efeito comparativo. Normalmente são analisados dados em datas consideradas estratégicas do ponto de vista agrônomo e ambiental, como antes do plantio, antes e após a adubação de cobertura e ao final do ciclo. Portanto, a interpretação deste tipo de resultado deve ser realizada levando-se em consideração todas as atividades de manejo e as condições climáticas, especialmente chuva, que ocorreram na lavoura no período analisado. As concentrações observadas, em diferentes datas após a semeadura do milho, foram plotadas e são mostradas nas Figuras 8 e 9.

### **Dinâmica do nitrato**

Observa-se que aos 17 dias antes do plantio (-17 DAS) as concentrações de nitrato no perfil do solo estavam muito elevadas, sobretudo na superfície do solo, em decorrência da aplicação de dejetos líquidos de suínos, realizada alguns dias antes (Figura 8). Aos 11 DAS, as concentrações de nitrato reduziram significativamente, certamente devido ao processo de lixiviação e volatilização deste elemento, ocorridos nos primeiros dias após o plantio da cultura. Aos 19 DAS, devido à realização da adubação de cobertura realizada cedo nesta lavoura, as concentrações de nitrato se elevaram novamente em todo o perfil, confirmando a lixiviação deste íon para as camadas abaixo da zona das raízes. Após esta data, as concentrações de nitrato no perfil

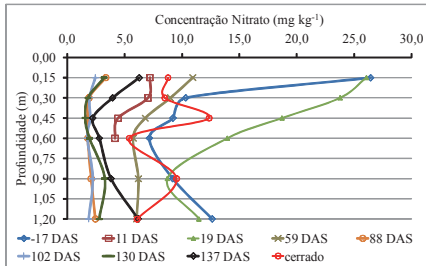
foram sendo reduzidas devido à extração pela cultura e concomitante lixiviação do íon, estabilizando com concentrações em torno de  $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ , ao final do ciclo. Nota-se que nesta época, as concentrações deste elemento são bem inferiores aos valores observados no Cerrado Nativo, que se encontra em uma situação de equilíbrio com relação ao balanço de nitrogênio no solo.

### **Dinâmica do amônio**

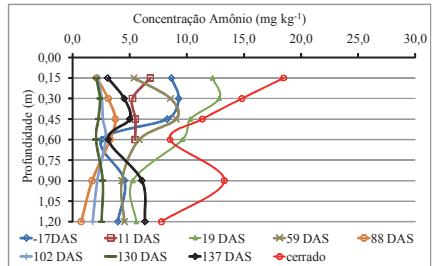
A dinâmica de amônio no solo seguiu um padrão similar ao do nitrato, com valores iniciais menores, todavia (Figura 9). Antes do plantio da cultura, mas após a aplicação do dejetos de suínos, a concentração de amônio no solo estava em torno de 8 a  $9 \text{ mg kg}^{-1}$ , na camada de 0 a 0,45 m. As concentrações iniciais de amônio no solo são inferiores às de nitrato (Figura 8), uma vez que a forma nítrica é mais abundante no dejetos líquido de suínos. Após a adubação de cobertura, as concentrações de amônio também subiram até os 0,90 m do perfil do solo. Ao final do ciclo, as concentrações deste cátion no perfil do solo se estabilizaram em torno de  $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ . Analisando-se a variação temporal das concentrações do amônio nas camadas mais profundas, observa-se que este elemento também movimentou consideravelmente no solo, a despeito da sua carga positiva. Como nestas camadas a atividade microbiana e radicular é limitada e, geralmente, neste tipo de solo o pH e a CTC são menores, comparados com os das camadas superficiais, estas movimentações certamente devem-se ao processo de lixiviação.

Uma ressalva deve ser feita com relação à interpretação de dados de concentração de íons no perfil do solo. O fato de as concentrações de quaisquer íons serem aproximadamente constantes com o tempo em certa profundidade, não significa que não está ocorrendo lixiviação do íon. Num sistema dinâmico, as entradas e saídas em um elemento volumétrico do solo podem ser iguais e, assim, não alterar as concentrações do elemento dentro do volume de controle. Todavia, está ocorrendo uma saída, que se constitui a entrada do próximo volume, localizado logo abaixo, e assim por diante. As saídas do volume de solo localizado no final da zona das raízes é, então, lixiviação

para uma zona fora das raízes e não aproveitáveis pela cultura, mas de grande interesse ambiental.



**Figura 8.** Distribuição da concentração de nitrato no perfil do solo. (DAS- Dias Após a semeadura).



**Figura 9.** Distribuição da quantidade de amônio no perfil do solo. (DAS- Dias Após a semeadura).

Outro ponto de alerta é com relação à umidade do solo. O regime de chuvas e de irrigação e a dinâmica de extração de água pelas plantas alteram a umidade do solo e, certamente, alteram a concentração dos íons na fase líquida do solo, tornando-os mais ou menos passíveis de serem transportados por fluxo de massa junto com a água. Portanto, deve-se, sempre que possível, analisar os dados de nitrogênio junto com dados de umidade do solo e de precipitação.

Se o interesse do estudo da dinâmica de nitrogênio no solo for mais agrônômico, normalmente é desejável transformar dados de concentração nas camadas em quantidade, expressa em kg ha<sup>-1</sup>, sendo também uma forma de padronizar as unidades, para se ter uma idéia do balanço deste nutriente no sistema solo-planta. Essa transformação será mostrada a seguir.

Como as concentrações são expressas em miligrama do íon por quilograma de solo seco, o primeiro passo é determinar o volume e depois a massa de solo seco de uma camada de solo de espessura “Ec” e área superficial de 10.000 m<sup>2</sup>, correspondente a 1 ha (Figura 10). Posteriormente, converte-se a concentração de mg kg<sup>-1</sup> para kg kg<sup>-1</sup>. Em seguida, multiplica-se a concentração do íon em kg kg<sup>-1</sup>, pela massa de



solo seco, em kg, existente em 1 ha, para se obter a quantidade em kg do elemento por hectare. A operação pode ser facilitada pela utilização da Equação 9.

$$\text{NO}_3^- \text{ ou } \text{NH}_4^+ = C_N \times P_s \quad \text{eq. 9}$$

onde:

$C_N$  = concentração de nitrato ou amônio ( $\text{kg kg}^{-1}$ );

$P_s$  = massa de solo seco da camada do perfil do solo (kg).

Para converter a concentração em  $\text{mg kg}^{-1}$  para  $\text{kg kg}^{-1}$ , basta multiplicar o valor por  $10^{-6}$ .

A massa de solo seco,  $P_s$ , é determinada pela relação:

$$P_s = V_s \times D_s \quad \text{eq. 10}$$

onde:

$V_s$  = volume de solo da camada do perfil do solo em 1 ha de área ( $\text{m}^3 \text{ha}^{-1}$ );

$D_s$  = densidade do solo ( $\text{kg m}^{-3}$ ).

Para converter a densidade do solo expressa em  $\text{g cm}^{-3}$  para  $\text{kg m}^{-3}$ , basta multiplicar o valor da densidade por  $10^3$ .

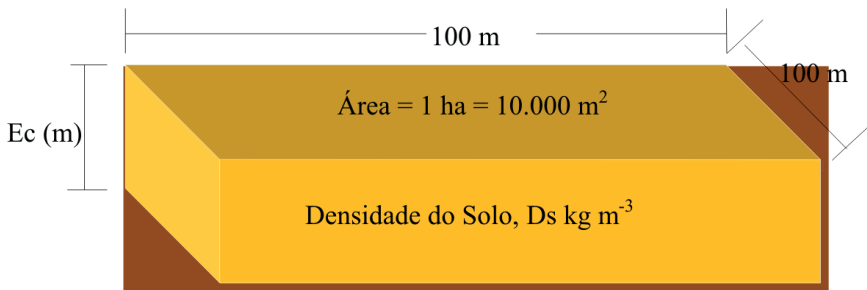


Figura 10. Área representativa de 1 ha.

O volume de solo é calculado com a Equação 11.

$$V_s = E_c \times 10.000 \text{ (m}^2 \text{ ha}^{-1}\text{)} \quad \text{eq. 11}$$

onde:

$E_c$  = espessura da camada do perfil do solo (m);

Com as Equações 9 a 11 pode-se, então, converter os dados em concentração dos íons nas camadas para valores com base em massa por hectare. Normalmente, somam-se os valores das várias camadas do perfil, na zona das raízes, para se obter um valor único para o perfil do solo. Pode-se também somar os valores de nitrato com amônio para se obter valores de nitrogênio mineral no perfil.

A seguir é apresentado um exemplo de cálculo e, posteriormente, na Tabela 3, são apresentados os valores calculados para um perfil do solo.

**Exemplo 5** – Conversão das concentrações de nitrato e amônio em massa do elemento por hectare.

Os dados para o cálculo do nitrato, amônio e nitrogênio mineral acumulado no perfil do solo são apresentados na Tabela 3.

**Tabela 3.** Exemplos de dados necessários para o cálculo do nitrato, amônio e nitrogênio mineral acumulado no perfil de um solo manejado com dejetos líquidos de suínos.

Prof. (m)	Ec (m)	Ds (kg m <sup>-3</sup> )	(kg kg <sup>-1</sup> )			(kg ha <sup>-1</sup> )			
			Conc. Nit.	Conc. Am.	Nitrato	Amônio Nit.	Amo. Acum.	N Min. Acum.	
0,0-0,15	0,15	1100	8,20 E-6	26,96 E-5	13,53	44,48	13,53	44,48	58,01
0,15-0,30	0,15	1150	3,61 E-6	6,95 E-6	6,23	11,99	19,76	56,47	76,26
0,30-0,45	0,15	1130	3,48 E-6	4,98 E-6	5,90	8,44	25,66	64,91	90,57
0,45-0,60	0,15	990	8,26 E-6	14,81 E-5	12,27	21,99	37,93	86,90	124,83
0,60-0,90	0,30	950	6,38 E-6	7,18 E-6	18,18	20,46	56,11	107,36	163,47
0,90-1,20	0,30	1000	11,50 E-5	8,13 E-6	34,50	24,39	90,61	131,75	222,36

Ec = espessura da camada do perfil do solo;

Ds = densidade do solo;

N Min. Acum. = Nitrato acumulado + Amônio acumulado

Com a Equação 11, determina-se o volume de solo para uma camada do perfil de 15 cm de espessura.

$$V_s = 0,15 \text{ (m)} \times 10.000 \text{ (m}^2 \text{ ha}^{-1}\text{)}$$

$$V_s = 1.500 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1}$$

Com a Equação 10, determina-se a massa de solo seco na camada do perfil, cuja densidade é  $1,1 \text{ g cm}^{-3}$ .

$$P_s = V_s \times D_s$$

$$P_s = 1.500 \text{ (m}^3 \text{ ha}^{-1}\text{)} \times 1,1 \times 10^3 \text{ (kg m}^{-3}\text{)}$$

$$P_s = 1,65 \times 10^6 \text{ kg ha}^{-1}$$

Em seguida, transforma-se a concentração de nitrato e amônio de  $\text{mg kg}^{-1}$  para  $\text{kg kg}^{-1}$  da seguinte maneira:

$$\text{Nitrato} = 8,20 \text{ mg kg}^{-1} = 8,20 \times 10^{-6} \text{ kg kg}^{-1}$$

$$\text{Amônio} = 26,96 \text{ mg kg}^{-1} = 2,70 \times 10^{-5} \text{ kg kg}^{-1}$$

Por último, calcula-se, com a Equação 9, a quantidade de nitrato e amônio em  $\text{kg ha}^{-1}$ .

$$\text{N-NO}_3^- = P_s \times C_N$$

$$\text{N-NO}_3^- = 1,65 \times 10^6 \text{ (kg ha}^{-1}\text{)} \times 8,2 \times 10^{-6} \text{ (kg kg}^{-1}\text{)}$$

$$\text{N-NO}_3^- = 13,53 \text{ kg ha}^{-1}$$

$$\text{N-NH}_4^+ = P_s \times C_N$$

$$\text{N-NH}_4^+ = 1,65 \times 10^6 \text{ (kg ha}^{-1}\text{)} \times 2,7 \times 10^{-5} \text{ (kg kg}^{-1}\text{)}$$

$$\text{N-NH}_4^+ = 44,48 \text{ kg ha}^{-1}$$

## Na água percolada

Tem sido cada vez maior a pressão para aumentar a produtividade das culturas, porém com menor impacto ao meio ambiente, exigindo dos agricultores mais cuidados na utilização de agroquímicos e no manejo do solo, cultura e irrigação.

O nitrogênio pode estar presente na água sob várias formas: molecular, amônia, nitrito, nitrato. É um elemento indispensável ao crescimento de algas, mas, em excesso, pode ocasionar um exagerado desenvolvimento desses organismos, fenômeno chamado de eutrofização. O nitrato dissolvido na água, em concentrações acima de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , pode causar a metemoglobinemia em bebês. A amônia é tóxica aos peixes. As principais causas de aumento do nitrogênio na água são: esgotos domésticos e industriais, fertilizantes e excrementos de animais.

## Coleta da água

Há critérios específicos para a coleta de água superficial e subterrânea, para fins de análise de qualidade com objetivos ambientais. A descrição dos métodos não é objeto deste documento.

No caso da dinâmica de nitrogênio na área agrícola, a lixiviação é um componente importante, que tem sido negligenciado por ser de difícil quantificação. Ao contrário de eventos como a enxurrada e a erosão, os quais o agricultor vê e sobre os quais pode tomar providências, a lixiviação de íons, não é visualizada e pode causar danos irreversíveis nos corpos d'água superficiais e subterrâneos.

Em situações de pesquisa científica, há vários aparatos para se coletar a solução do solo, permitindo a quantificação do volume percolado e a amostragem da água para análise da qualidade. A Embrapa Milho e Sorgo dispõe de um bateria de nove lisímetros de drenagem, e é um desses aparatos que permite a realização do balanço de água e agroquímicos no solo.

Como o volume de água percolada em lisímetros de drenagem é, na maior parte do tempo, pequeno, normalmente coletam-se de 50 a 100 mL por vez ou por dia. O recipiente de coleta do percolado deve ser limpo e protegido para evitar contaminação com deposições de poeira, animais e insetos. Nos lisímetros da Embrapa Milho e Sorgo, utilizam-se bombonas de plástico limpas com capacidade de 210 L. Após a medição do volume de água percolada, coleta-se uma amostra que deve ser colocada em frasco de vidro âmbar ou PVC, com tampa, previamente identificados com data e número do lisímetro. Os frascos devem ser acondicionados em caixa térmica com gelo e levadas, no mesmo dia, ao laboratório de análises para serem processadas. Se as amostras não forem processadas e analisadas no mesmo dia em que forem coletadas, deve-se adicionar uma gota de clorofórmio a elas e armazená-las em freezer por um período máximo de uma semana para evitar perdas ou transformação no nitrogênio presente nelas.

O processo de análise de nitrato e amônio na água é o mesmo utilizado para o solo, (método Kjeldahl). Os cálculos devem ser realizados de acordo com a Equação 4.

**Exemplo 6:** Cálculo da concentração de nitrato e amônio em uma amostra de água.

Volumes obtidos na titulação dos extratos utilizando o método Kjeldahl

$$\text{(amônio)} \longrightarrow V_{ac} = 0,112 \text{ mL}; \quad V_{br} = 0,000 \text{ mL}$$

$$\text{(nitrato)} \longrightarrow V_{ac} = 0,188 \text{ mL}; \quad V_{br} = 0,000 \text{ mL}$$

$$N_{ac} = 0,005 \times 2 \text{ (N)}$$

$$f = 0,9735$$

$$V_{al} = 20 \text{ mL}$$

**Amônio**

$$N - \text{NH}_4^+ = \frac{(0,112 - 0,000) \times 14,007 \times 0,005 \times 2 \times 0,9735}{20}$$

$$N - \text{NH}_4^+ = 0,00076 \text{ mg mL}^{-1} \times 1000 \text{ mL L}^{-1}$$

$$N - \text{NH}_4^+ = 0,76 \text{ mg L}^{-1}$$

**Nitrato**

$$N - \text{NO}_3^- = \frac{(0,188 - 0,000) \times 14,007 \times 0,005 \times 2 \times 0,9735}{20}$$

$$N - \text{NO}_3^- = 0,00128 \text{ mg mL}^{-1} \times 1000 \text{ mL L}^{-1}$$

$$N - \text{NO}_3^- = 1,28 \text{ mg L}^{-1}$$

A resolução CONAMA 357/05 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005) indica que rios de classe 2 devem apresentar um máximo de 10 mg L<sup>-1</sup> de nitrato. Para águas doces de classes 1 e 2, quando o nitrogênio for fator limitante para a eutrofização, nas condições estabelecidas pelo órgão ambiental competente.

Dados de concentração de nitrato observados em água percolada de uma bateria de lisímetros cultivados com milho em Sete Lagoas, MG, foram plotados em função do número de dias após a semeadura (DAS) da cultura, submetida a três lâminas de irrigação suplementar às chuvas, L4 (452 mm), L6 (561 mm), L7 (716 mm) com aplicação de 20 kg ha<sup>-1</sup> de nitrogênio no plantio (0 DAS) e 112 kg ha<sup>-1</sup> de nitrogênio na cobertura (20 DAS) (Figura 11). Observa-se que uma lâmina de chuva mais irrigação de 761 mm, aplicada no ciclo da cultura causou picos de lixiviação de nitrato com concentração acima do limite tolerável, embora a quantidade total lixiviada no ciclo estivesse dentro da faixa esperada para a cultura.

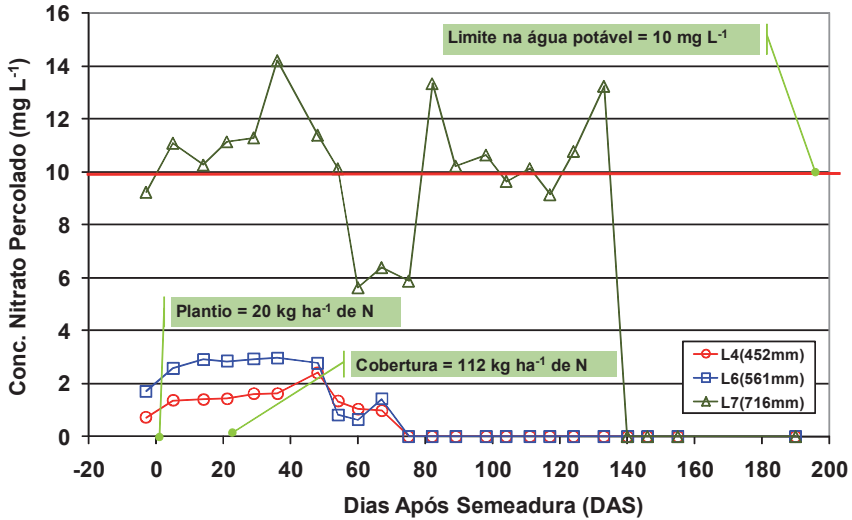


Figura 11. Concentração de Nitrato na água percolada ao longo do ciclo da cultura do milho. Sete Lagoas, MG, 2002.

Tal como ocorre com dados de concentração de nitrato e amônio no solo, quase sempre, é desejável converter valores de concentração dos íons na água percolada em quantidades expressas em massa por área ou kg ha<sup>-1</sup>, permitindo, assim, que este componente possa ser considerado no balanço de nitrogênio no sistema solo-planta.

A conversão é feita empregando a Equação 12:

$$N_p = \frac{N \times V_p}{A} \quad \text{eq. 12}$$

onde:

$N_p$  = quantidade de nitrato ou amônio percolado (kg ha<sup>-1</sup>);

$N$  = concentração de nitrato ou amônio na água percolada (mg L<sup>-1</sup>);

$V_p$  = volume do percolado (mL)

$A$  = área de superfície de solo de coleta; área do lisímetro no caso (m<sup>2</sup>).



**Exemplo 7** - Cálculo da quantidade de nitrato e amônio lixiviado✓ **Nitrato**

$$N = 1,28 \text{ mg L}^{-1} = 1,28 \times 10^{-6} \text{ kg L}^{-1};$$

$$V_p = 9,190 \text{ L};$$

$$A = 7,2 \text{ m}^2 = 7,2 \times 10^{-4} \text{ ha}$$

$$\text{Nitrato} = \frac{1,28 \times 10^{-6} \times 9,190}{7,2 \times 10^{-4}}$$

$$\text{Nitrato} = 0,02 \text{ kg ha}^{-1}$$

✓ **Amônio**

$$N = 0,76 \text{ mg L}^{-1} = 0,76 \times 10^{-6} \text{ kg L}^{-1};$$

$$V_p = 9,190 \text{ L};$$

$$A = 7,2 \text{ m}^2 = 7,2 \times 10^{-4} \text{ ha}$$

$$\text{Amônio} = \frac{0,76 \times 10^{-6} \times 9,190}{7,2 \times 10^{-4}}$$

$$\text{Amônio} = 0,01 \text{ kg ha}^{-1}$$

Na Tabela 4 são apresentados dados de concentração de nitrato e amônio na água percolada, bem como as quantidades lixiviadas por hectare, para uma parte do ciclo da cultura do milho, cultivada sobre lisímetros de drenagem.

**Tabela 4.** Exemplo de dados de concentração de nitrato e amônio em água percolada de lisímetros e de quantidades desses elementos lixiviados.

DAS	Concentração		Volume Percolado (L)	Área (m <sup>2</sup> )	Nitrato Amônio N Mineral		
	Nitrato (mg L <sup>-1</sup> )	Amônio (mg L <sup>-1</sup> )			(kg ha <sup>-1</sup> )		
-3	1,28	0,76	9,190	7,2	0,02	0,01	0,03
5	1,69	1,26	113,250	7,2	0,27	0,20	0,47
14	2,42	1,66	297,583	7,2	1,00	0,69	1,69
21	2,23	0,44	92,365	7,2	0,29	0,06	0,35
29	2,04	0,91	53,424	7,2	0,15	0,07	0,22

N Mineral = Nitrato + Amônio

DAS = Dias Após Semeadura

Observam-se na Figura 12 picos de lixiviação de nitrogênio, com valores instantâneos baixos, todavia. Isto não quer dizer que este processo deva ser desprezado. Os valores lixiviados, a cada pico, acumulam-se ao longo do ciclo e podem se constituir fração considerável das perdas de nitrogênio na lavoura de milho, além de gradativamente ir acumulando-se nas camadas subsuperficiais do solo e, eventualmente, atingirem o lençol freático. Nota-se também que o excesso de irrigação contribui fortemente para aumentar a lixiviação do nitrogênio no solo.

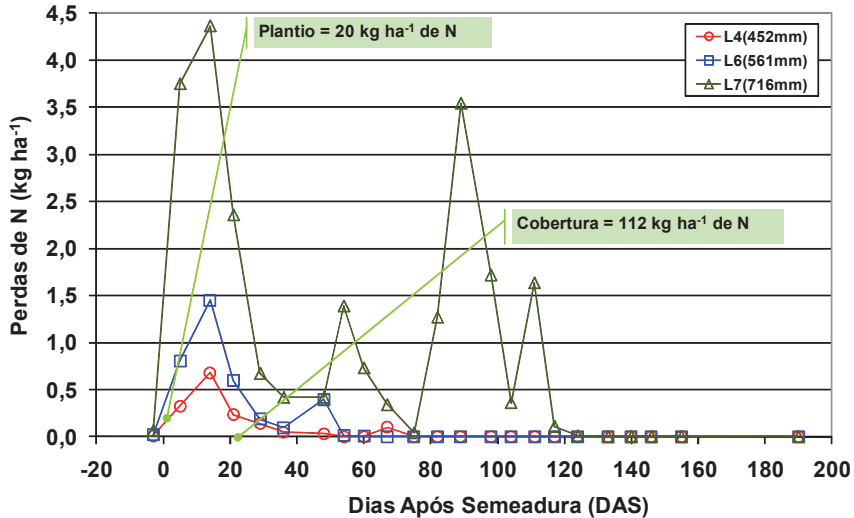


Figura 12. Exemplo de perdas instantâneas de Nitrogênio Mineral por lixiviação ao longo do ciclo da cultura do milho. Sete Lagoas, MG, 2002.

## Considerações Finais

A metodologia de análise de nitrato e amônio em amostras de água e solo não é, em si, uma novidade. Trata-se de um procedimento antigo, que vem sendo utilizado com relativo sucesso em todo o mundo. Embora simples e fácil de ser aplicado, o método pode levar a erros grosseiros, se cuidados não forem tomados, desde a coleta das amostras até a realização das análises em laboratório.

A novidade apresentada neste documento refere-se ao nível de detalhes em que a metodologia foi descrita, sobretudo quanto aos cuidados na amostragem do solo e da água, o acondicionamento e armazenamento temporário das amostras, o controle de qualidade das análises, especialmente quanto a dicas de limpeza de vidrarias e equipamentos e à aplicação e interpretação dos resultados.

Dado o caráter extremamente dinâmico do nitrogênio no solo, a interpretação dos resultados de concentrações no perfil do solo deve ser realizada com parcimônia, sob pena de se cometerem erros graves, tanto pela minimização do problema de contaminação do solo e da água por nitrato, quanto por impor um exagero no processo de lixiviação. Os dados de concentração de nitrato e amônio no solo devem ser analisados em associação com outras informações, tais como umidade do solo, regime de chuvas e ciclo e manejo da cultura presente.

## Anexo

Caderno de Laboratório

Data da Análise:

Nome Responsável pela Análise:

Nº Registro	Tara + KCl	Tara + KCl + solo	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mL)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mL)	Umidade (%)	Volume Pipetado	Molaridade Ácido Sulfúrico
4321	245,868	301,913	0,524	0,315	28,5	10 mL	0,005 M
4322	259,757	311,556	0,359	0,389	29,4	10 mL	0,005 M
4323	254,584	319,711	0,420	0,236	27,6	10 mL	0,005 M
4324	263,327	316,824	0,254	0,195	24,3	10 mL	0,005 M
4325	261,727	317,521	0,371	0,176	25,6	10 mL	0,005 M
4326	282,078	333,853	0,390	0,458	28,8	10 mL	0,005 M
4327	285,480	339,862	0,745	0,361	26,4	10 mL	0,005 M
4328	283,718	340,457	0,664	0,378	29,6	10 mL	0,005 M
4329	276,534	328,760	0,366	0,288	25,4	10 mL	0,005 M
4330	272,561	329,385	0,518	0,107	26,6	10 mL	0,005 M
4331	274,865	327,102	0,205	0,139	26,3	10 mL	0,005 M
4332	283,027	337,727	0,230	0,332	25,6	10 mL	0,005 M
4333	282,04	336,245	0,267	0,391	24,5	10 mL	0,005 M

## Referências

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Portaria nº 518 de 25 de mar. 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 26 mar. 2004. Seção 1, p. 266.

COELHO, A. M.; FRANCA, G. E. de; PITTA, G. V. E.; ALVES, V. M. C. Amostragem de solo: a base para aplicação de corretivos e fertilizantes. In: CRUZ, J. C.; VERSIANI, R. P.; FERREIRA, M. T. R. (Ed.). **Cultivo do milho**. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2006. (Embrapa Milho e Sorgo. Sistema de produção, 1).

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 357 de 17 mar. 2005. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. Seção 1, p. 58-63. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 28 out. 2010.

DECHEN, A. R.; NACHTIGALL, G. R. Elementos requeridos à nutrição de plantas. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ-V, V. H.; BARROS, N. F. de; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Ed.). **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 91-132.

DORICH, R. A.; NELSON, D. W. Direct colorimetric measurement of ammonium in potassium chloride extracts of soils. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 47, p. 833-836, 1983.

JONES JR., J. B. Kjeldahl nitrogen determination-What's in a name. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 10, p. 1675-1682, 1987.

MAIA, C. E.; CANTARUTTI, R. B. Acumulação de nitrogênio e carbono no solo pela adubação orgânica e mineral contínua na cultura do milho. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, Campina Grande, v. 8, n. 1, p. 39-44, 2004.

MATOS, A. T. de; LEMOS, A. F.; BARROS, F. M. Mobilidade de nitrato em solos de rampas de tratamento de água residuária por escoamento superficial. **Engenharia na Agricultura**, Viçosa, MG, v. 12, n. 1, p. 57-65, jan./mar. 2004.

MORRIES, P. A century of Kjeldahl (1883-1983). **Journal of the Association of Public Analysts**, v. 21, p. 53-58, 1983.

OHLWEILER, O. A. Titulometria de neutralização. In: OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1976. v. 2, cap. 18, p. 452-494.

RAMBO, L.; SILVA, P. R. F. da; ARGENTA, G.; BAYER, C. Testes de nitrato no solo como indicadores complementares. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 34, n. 4, p. 1279-1287, 2004.

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

SCHIMIDT, E. Nitrification in soil. In: STEVENSON, F. J.; BREMNER, J. M.; HAUCK, R. D.; KEENEY, D. R. (Ed.). **Nitrogen in agricultural soils**. Madison: American Society of Agronomy, 1982. 940 p. (Agronomy Series, 22).

SILVA, F. C. da. (Ed.). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica; Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2009.

SOUZA, L. S. **Variabilidade especial do solo em sistemas de manejo.** 1992. 162 p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

TEDESCO, M. J.; GIANELLO, C.; ANGHINONI, I.; BISSANI, C. A.; CAMARGO, F. A. O.; WIETHÖLTER, S. (Ed.). **Manual de adubação e de calagem para os estados do Rio Grande do Sul e de Santa Catarina.** Porto Alegre: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo: Comissão de Química e Fertilidade do Solo, 2004. 400 p.

VETTERLEIN, D.; HÜTTL, R. F. Can applied organic matter fulfill similar functions as soil organic matter? Risk-benefit analysis for organic matter application as a potential strategy for rehabilitation of disturbed ecosystems. **Plant and Soil**, Dordrecht, v. 213, p. 1-10, 1999.

**Embrapa**  

---

*Milho e Sorgo*

**Ministério da  
Agricultura, Pecuária  
e Abastecimento**

