

Boletim Técnico n.º 7
EQUIPE DE PEDOLOGIA E FERTILIDADE DO SOLO
EPE — MINISTÉRIO DA AGRICULTURA

MÉTODOS DE ANÁLISE DE SOLO

LEANDRO VETTORI

Julho, 1969

PEDE-SE PERMUTA
SOLICITAMOS CANJE
PLEASE EXCHANGE
NOUS DEMANDONS L'ÉCHANGE
WIR BITTEN UM AUSTAUSCH
CHIEDIAMO CAMBIO

Enderêço: Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo
Rua Jardim Botânico, 1.204
Rio de Janeiro, Estado da Guanabara
Brasil

Boletim Técnico n.º 7

EQUIPE DE PEDOLOGIA E FERTILIDADE DO SOLO

EPE — MINISTÉRIO DA AGRICULTURA

Scanned from original by ISRIC - World Soil Information, as ICSU World Data Centre for Soils. The purpose is to make a safe depository for endangered documents and to make the accrued information available for consultation, following Fair Use Guidelines. Every effort is taken to respect Copyright of the materials within the archives where the identification of the Copyright holder is clear and, where feasible, to contact the originators. For questions please contact soil.isric@wur.nl indicating the item reference number concerned.

MÉTODOS DE ANÁLISE DE SOLO

LEANDRO VETTORI *

Pesquisador em Química

* Bolsista do CNPq.

Julho, 1969

1402

MÉTODOS DE ANÁLISE DE SOLO

LEANDRO VETTORI *

Pesquisador em Química

Nos boletins de análise de perfís de solo, fornecidos pela Equipe de Pedologia e Fertilidade do Solo, para cada horizonte, são alinhados, normalmente, os seguintes dados:

- 1 — Número de laboratório
- 2 — Símbolo do horizonte
- 3 — Profundidade do horizonte em cm
- 4 — Calhaus
- 5 — Cascalho
- 6 — pH em água
- 7 — pH em KCl normal
- 8 — Equivalente de umidade
- 9 — SiO_2 , do ataque sulfúrico
- 10 — Al_2O_3 , do ataque sulfúrico
- 11 — Fe_2O_3 , do ataque sulfúrico
- 12 — TiO_2 , do ataque sulfúrico
- 13 — P_2O_5 , do ataque sulfúrico
- 14 — Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ki)
- 15 — Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (kr)
- 16 — Relação $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$
- 17 — P assimilável
- 18 — Cálcio trocável
- 19 — Magnésio trocável
- 20 — Potássio trocável
- 21 — Sódio trocável
- 22 — Soma das bases trocáveis (Valor S)
- 23 — Alumínio trocável
- 24 — Hidrogênio trocável
- 25 — Capacidade total de troca (Valor T)
- 26 — $100 \cdot \text{S}/\text{T}$ (Valor V%)
- 27 — $100 \cdot \text{Al}/\text{Al} + \text{S}$
- 28 — Carbono Orgânico
- 29 — Nitrogênio Total
- 30 — Relação C/N
- 31 — Areia grossa, com dispersão
- 32 — Areia fina, com dispersão
- 33 — Silte, com dispersão
- 34 — Argila, com dispersão
- 35 — Argila dispersa em água
- 36 — Grau de floculação
- 37 — Relação silte/argila

* Bolsista do CNPq.

Em casos especiais ainda podem ser feitas as seguintes determinações:

- 38 — Condutividade do extrato de saturação — mmhos/cm a 25°C
- 39 — H₂O, % da pasta saturada
- 40 — Sais solúveis do extrato aquoso 1:5
- 41 — Carbonatos, como CaCO₃ equivalente
- 42 — MnO, do ataque sulfúrico

Os dados referentes aos números 2 e 3 são fornecidos pelo pessoal de campo e todos os outros são determinados ou calculados no laboratório.

Com exceção da divisão mecânica, tôdas as análises são feitas na Terra Fina Sêca ao Ar (TFSA) e os resultados obtidos são multiplicados por um fator "f" de modo a referi-los a Terra Fina Sêca em Estufa (TFSE) ou seja a 100/105°C. Para se obter o fator "f" procede-se da seguinte maneira: pesar exatamente, ao miligramo, quantidade de TFSA próxima de 10 gramas, em pesa-filtro tarado, de fôrma baixa; deixar durante a noite em estufa a 100/105°C, resfriar em dessecador e pesar a TFSE.

$$f = \frac{\text{pêso de TFSA}}{\text{pêso de TFSE}}$$

Esse fator, calculado para uniformizar todos os resultados analíticos com relação à umidade das amostras sêcas ao ar, não necessita figurar nos boletins de análise.

DIVISÃO MECÂNICA (CALHAUS E CASCALHO) PREPARO DA TFSA

Em tabuleiro de madeira, medindo aproximadamente 40 x 60 cm, de pêso conhecido com aproximação de 0,02 kg, espalhar pouco mais de 2 kg de amostra de terra previamente homogeneizada e deixar em lugar sêco e ventilado, até completa dessecação ao ar. Tomar 2 kg da terra sêca ao ar, com aproximação de 0,02 quilogramas, desfazer os grumos com auxílio de rôlo de madeira (evitando quebrar as pedras) e peneirar através de peneira com furos circulares de 2 mm de diâmetro, coletando a terra fina sêca ao ar (TFSA) para nela proceder as demais determinações analíticas. Lavar completamente com água a fração retida pela peneira, secar e determinar o pêso das pedras maiores que 20 mm (calhaus) e das compreendidas entre 20 mm e 2 mm (cascalho). Calcular, sem decimais, as porcentagens de calhaus, cascalho e TFSA, sendo esta última por diferença. Guardar o calhaus e o cascalho para posterior exame petrográfico.

Comentário: Na EPFS é comum trabalhar-se com 2 kg de amostra a fim de se guardar parte da TFSA para qualquer estudo ou verificação posterior, servindo também de mostruário de terras brasileiras. É interessante lembrar que um quadrado de couro de sola com 60 a 70 cm de lado, é o material mais apropriado, pela resistência e facilidade de manejo, para passar o rôlo de madeira na amostra de terra sêca ao ar. A lavagem das pedras será muito mais rápida se as mesmas forem agitadas previamente em água amoniacal (500 ml de água + 10 ml de amônia concentrada).

pH EM ÁGUA E EM KCl NORMAL

Em copinho plástico de ± 100 ml colocar ± 10 ml de TFSA e 25 ml de água destilada. Agitar com bastão de vidro e deixar em repouso por tempo nunca inferior a uma hora e nunca superior a três horas. Repetir a mesma operação em outro copinho usando-se uma solução normal de KCl em vez de água destilada. Decorrido o tempo de espera, agitar novamente com o bastão o conteúdo do copinho e determinar imediatamente o pH da amostra por meio de potenciômetro provido de electrodos de vidro e calomelano, fazendo com que ambos mergulhem na suspensão de terra.

Comentário: Foi verificado que, trabalhando em série, não há necessidade de lavar os electrodos entre uma amostra e outra, sendo êste cuidado indispensável, entretanto, antes e depois de medir o pH das soluções padrões.

EQUIVALENTE DE UMIDADE (centrífuga)

Quantidade de água retida pelo solo quando o mesmo, previamente encharcado, é submetido a uma força centrífuga de 1 000 vezes a da gravidade.

Em balança Mettler P 1.200 ou similar, pesar 30 g de TFSA e colocar nas caixas metálicas próprias da centrífuga, tendo previamente adaptado nelas, uma fôrma de papel de filtro. Com suaves batidas nivelar a terra. Colocar as caixas numa cuba, nesta derramar água até o seu nível externo ficar ligeiramente abaixo do da terra e assim manter o conjunto durante uma noite. No dia seguinte, tampar as caixas metálicas e colocá-las sôbre uma toalha felpuda umedecida, durante meia hora. Em seguida, colocar as caixas no centrifugador e por meio do reostato do aparelho fazer com que êste atinja 2.440 rpm num intervalo de 3 a 5 minutos, mantendo esta rotação por mais 30 minutos. Por intermédio do reostato reduzir a velocidade dentro de 3 minutos e então desligar. Retirar tôdas as caixas da centrífuga e pesá-las imediata e rapidamente com aproximação de $\frac{1}{2}$ decigrama em balança tipo Mettler P 1.200 ou similar. Dêsse pêso deduzir o pêso da caixa vazia mais o pêso do papel de filtro úmido; obtido, assim, o pêso da "TFSA + água" será fácil calcular o equivalente de umidade uma vez que para se obter o pêso de TFSE empregado basta dividir 30, pêso inicial da TFSA, pelo fator de correção "f".

O papel de filtro empregado para fazer a fôrma em que se colocam as 30 g de TFSA mede 85 x 85 mm e a água retida pelo mesmo após a centrifugação é independente do tipo de solo; assim, o seu pêso úmido é constante e, uma vez determinado nas mesmas condições de trabalho, pode ser usado sempre, desde que se mantenha o mesmo tipo de papel e tamanho.

$$\text{Equivalente de umidade \%} = 100 \times \frac{(\text{TFSA} + \text{água}) - \text{TFSE}}{\text{TFSE}}$$

ATAQUE SULFÚRICO

a) — Reagentes:

Ácido sulfúrico de PE = 1,47 — Juntar 1.000 ml de H_2SO_4 concentrado (PE = 1,84) a 1.130 ml de água destilada. Após resfriamento total, verificar o pêso específico com densímetro, sendo admitido, para fins práticos que o mesmo se situe entre 1,46 e 1,48. Acertar com água ou ácido se estiver fora da faixa.

b) — Processo:

Colocar 2,000 g de TFSA em erlenmeyer de 500 ml ou balão de fundo chato de 250 ml provido de refrigerante de refluxo esmerilhado; juntar 50 ml de H_2SO_4 de pêso específico 1,47 e ferver durante uma hora. Esfriar. Adicionar \pm 50 ml de água destilada e filtrar para balão aferido de 250 ml, lavando com água destilada e tendo o cuidado de transferir a totalidade do material insolúvel para o papel de filtro. Completar o volume do filtrado e homogeneizar. Determinar SiO_2 na parte insolúvel. No filtrado, proceder ao doseamento de Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 e P_2O_5 .

Comentário: o uso de H_2SO_4 PE = 1,47 foi adotado na EPFS a fim de evitar que a sílica proveniente do ataque aos silicatos decomponíveis por aquêle ácido, se tornasse, ainda que parcialmente, insolúvel na solução de Na_2CO_3 a 5%; com ácidos mais concentrados há perigo de insolubilização de SiO_2 . O uso de H_2SO_4 PE = 1,47 para o ataque da terra fina também tem a vantagem de fornecer relações moleculares SiO_2/Al_2O_3 semelhantes às das frações argilosas, evitando assim, na maioria dos casos, a necessidade de se proceder a análise química das argilas. De um modo geral, a relação $SiO_2/Al_2O_3 + Fe_2O_3$ é menor na TFSA do que na argila correspondente porque os óxidos de ferro livres têm pêso específico muito superior a 2,6 e parte deles apesar de seu diâmetro ser inferior a 0,002 mm, cai como se fôsse uma partícula de silte, não pelo tamanho, mas devido ao seu pêso específico; sob êsse aspecto, a relação SiO_2/R_2O_3 na TFSA seria mais correta do que na fração argila, entretanto, ela será ainda mais baixa na TFSA tôda vez que houver compostos de ferro, atacáveis pelo H_2SO_4 e que tenham, realmente, diâmetro superior a 0,002 mm.

SiO_2 , DO ATAQUE SULFÚRICO

a) — Reagentes:

Solução de Na_2CO_3 a 5%
Ácido sulfúrico concentrado
Ácido nítrico concentrado
Cloreto de bário a 5%
Molibdato de amônio 8,9% contendo 62 ml de H_2SO_4 conc.
p/litro
Ácido tartárico a 28%
Ácido ascórbico em pó

b) — Processo gravimétrico:

Transferir o resíduo que ficou no papel de filtro para copo de metal ou de aço inoxidável de 600 ml de capacidade empregando para isso 150 ml de solução de carbonato de sódio a 5%. Um meio bastante prático para realizar facilmente essa operação é colocar os 150 ml de Na_2CO_3 a 5% numa mijêta de plástico e, com jato forte, deslocar todo o material sólido do papel de filtro, previamente aberto sobre um vidro de relógio grande. Levar tudo a fervura branda, com refrigeração sobre o copo de metal, a fim de não concentrar a solução de carbonato. É essencial que o todo ferva durante meia hora para garantir a completa dissolução da sílica resultante do ataque aos silicatos. Finda a meia hora de fervura, adicionar 1 ml de NaOH a 30% e transferir tudo para balão aferido de 200 ml, lavando o copo de metal com a solução de carbonato de sódio a 5%; resfriar, completar o volume, homogeneizar e filtrar. Pipetar 50 ml do filtrado para becher cilíndrico de 250 ml, fôrma baixa, juntar com cuidado 25 ml de H_2SO_4 concentrado e 5 ml de HNO_3 concentrado; aquecer em banho de areia até desprendimento de fumaças brancas. Esfriar, diluir com 100 ml de água, agitar com bastão de vidro e esperar uma hora (pelo menos), filtrar em papel de filtro de poros abertos e lavar com água fria até ausência de reação de sulfato no filtrado, verificada com solução de cloreto de bário a 5%. Secar em estufa a 100°C e calcinar em forno a $900/1.000^\circ \text{C}$ durante uma hora; essa calcinação pode ser feita em cadinho tarado de porcelana ou platina. Esfriar em dessecador e pesar até a quarta casa decimal.

$$\text{SiO}_2 \% = 200 \text{ p.f.}$$

p = peso do precipitado

f = fator de correção para 105°C

c) — Processo Colorimétrico

Do filtrado contendo a sílica dissolvida no carbonato de sódio a 5%, pipetar exatamente 0,10 ml para copo plástico de ± 150 ml, empregando pipeta finamente capilar. Juntar 50/60 ml de água destilada. Juntar 2,5 ml da solução ácida de molibdato de amônio e, após 10 minutos (com tolerância de ± 1 minuto) acrescentar 2,5 ml da solução de ácido tartárico, agitando após a adição de cada reagente. Cinco minutos depois (com tolerância de ± 1 minuto) da adição do ácido tartárico, acrescentar uma pitada (± 30 mg) de ácido ascórbico em pó. Agitar até dissolver todo o redutor. Esperar o desenvolvimento da cor por uma hora. Enquanto isso, transferir o conteúdo do copo plástico para balão aferido de 100 ml, completando com água destilada. Decorrido o tempo de espera, que pode ir até 24 horas, medir a densidade ótica usando filtro vermelho. Concomitantemente, preparar 3 padrões em duplicata, a partir de uma solução de sílica correspondente a 12% de SiO_2 . Para isso, pipetar 0,05 ml, 0,10 ml e 0,20 ml da referida solução e seguir a mesma marcha usada com as amostras. Tirar a média das leituras dos padrões, retificar os valores obtidos e determinar o fator que converta as leituras em

percentagem de SiO_2 . Se a reta obtida com os padrões não passar pela origem, subtrair a diferença em tôdas as leituras antes de multiplicar pelo fator obtido.

Comentário: A solução correspondente a 12% de SiO_2 e que serve de padrão é preparada a partir de filtrados claros das próprias amostras de terra e aferida mensalmente através do processo gravimétrico. A côr azul é estável por 24 horas. É essencial o uso de copo plástico.

Al_2O_3 DO ATAQUE SULFÚRICO

a) — Reagentes:

Solução de 0,05 M de EDTA — Dissolver em água 18,610 g do sal dissódico do ácido etileno-diamino-tetra-acético (EDTA) e completar a a um litro; o sal deve ser pró-análise e sêco a 105°C .

Solução 0,05 M de ZnSO_4 — Dissolver em água 14,378 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, (reagente pró-análise) e completar a um litro.

Solução tampão — Contém uma molécula grama de ácido acético e outra de acetato de amônio por litro. Um modo prático de preparar a solução tampão é partir de ácido acético glacial (99%) e hidróxido de amônio concentrado. Preliminarmente, diluir 6 ml do ácido acético com 50 ml de água e titular com a amônia concentrada, usando azul de bromotimol como indicador, até virar para verde azulado ou azul esverdeado. A seguir, num balão aferido de um litro colocar 120 ml de ácido concentrado, diluir um pouco e em seguida juntar tanta amônia concentrada quanto o que foi gasto na titulação anterior, multiplicado por 10; completar o volume.

Indicador — Solução alcoólica de dithizona na proporção de 25 mg para 100 ml de álcool etílico. É conveniente fazer só para o uso do momento em vista de se alterar com facilidade. Segundo alguns autores, a solução alcoólica se conserva por uns poucos dias, se guardada na geladeira.

Ácido clorídrico 1:1 — Diluir um volume de HCl concentrado com igual volume de água destilada.

Hidróxido de sódio a 40% — Dissolver 400 g de NaOH com água destilada e completar a um litro.

b) — Processo:

Pipetar, para balão aferido de 100 ml, 50 ml do filtrado do ataque sulfúrico, juntar uma gôta de fenolftaleína e neutralizar com NaOH a 40% até aparecimento da coloração rósea, acrescentando mais 2 ml após a viragem. Mergulhar o balão aferido em banho maria fervente durante meia hora. Resfriar, completar o volume, filtrar e pipetar 25 ml do filtrado para erlenmeyer de 250/300 ml. Neutralizar, gôta a gôta, com HCl 1:1, redissolvendo totalmente o precipitado de $\text{Al}(\text{OH})_3$ que se formar, evitando excesso superior a duas gôtas de ácido clorídrico. Juntar 10 ml da solução do EDTA 0,05 M (para terras com teor de Al_2O_3 até 20%), passando para 15 ml quando o teor de Al_2O_3 fôr superior. A seguir, adicionar 10 ml da solução tampão e ferver durante um minuto; resfriar, juntar 10 ml de água e 40 ml de álcool etílico. Adicionar 2 ml da solução de dithizona e

titular com a solução de $ZnSO_4$ 0,05 M até que, com uma gota, a coloração vire de verde-violeta para vermelho brilhante.

$$Al_2O_3\% = 2.55 (t_1 - t_2) f$$

t_1 = ml de solução de EDTA 0.05 M

t_2 = ml de solução de $ZnSO_4$ 0.05 M

f = fator de correção para 105° C

Comentário: A determinação do Al_2O_3 pelo EDTA é uma simples adaptação do método de Wanninem e Ringbom. É conveniente lembrar que os solos ricos em cálcio prejudicam a separação do alumínio sob a forma de aluminato sódico uma vez que há possibilidade de precipitar aluminato cálcico juntamente com os hidróxidos de metais pesados. Nesses casos, antes do tratamento com NaOH a 40%, deve-se colocar 100 ml do filtrado do ataque sulfúrico num balão aferido de 200 ml e completar o volume com álcool absoluto, o que faz com que precipite a maior parte do cálcio sob a forma de $CaSO_4$. Filtra-se e medem-se 100 ml do filtrado para becher de 250 ml de fôrma baixa, evaporando-se o álcool em banho-maria; a solução do becher, já isenta de álcool é transferida para o balão aferido de 100 ml e o processo é continuado.

Outra maneira prática de contornar o excesso de cálcio é pipetar 50 ml de extrato sulfúrico para becher de 250 ml e precipitar os hidróxidos com amônia concentrada, evitando excesso superior a duas gotas; após fervura, filtrar e lavar uma ou duas vezes. Aquecer 50 ml de H_2SO_4 diluído (1 vol. H_2SO_4 + 9 vol. água) e com êle, em 5 porções de 10 ml, transferir, dissolvendo-o, todo o precipitado de hidróxidos, para balão aferido de 100 ml. Continuar, então, o processo normal.

Fe_2O_3 , DO ATAQUE SULFÚRICO

a) — Reagentes:

1. HCl 1:1 — diluir igual volume de HCl concentrado com água destilada.

2. Permanganato de potássio, solução concentrada.

3. Cloreto estanoso: pesar 65 g de cloreto estanoso, dissolver em 65 ml de HCl conc. e completar o volume a 500 ml com H_2O destilada; juntar à solução alguns fragmentos de estanho metálico.

4. Cloreto mercúrico, sol. saturada.

5. Solução fosfo-sulfúrica: juntar a 500 ml de água destilada 150 ml de H_2SO_4 conc. ($d = 1,84$) 150 ml de H_3PO_4 conc. Esfriar a solução e completar o volume a 1 litro.

6. Difenilamina a 1%: pesar 1 g e dissolver em 100 ml de H_2SO_4 concentrado.

7. Bicromato de potássio 0,0501 N. Pesar 4,9133 de $K_2Cr_2O_7$ pró-análise e dissolver em água destilada, completando o volume a 2 litros. O bicromato de potássio deve ser previamente sêco em estufa a 130° C por 1 hora.

b) — Processo:

Pipetar 50 ml do extrato sulfúrico para erlenmeyer de 500 ml e juntar o permanganato, gôta a gôta, até coloração roxa permanente; nesse ponto, adicionar 20 ml de ácido clorídrico 1:1 e levar à ebulição. Retirar do fogo, adicionar gôta a gôta solução de cloreto estano-so até descoramento. Em alguns casos o descoramento não é completo. Evitar excesso superior a uma gôta.

Juntar 100 ml de água destilada, de preferência gelada, e logo em seguida 10 ml de solução saturada de cloreto mercúrico. Resfriar o líquido, e depois de 2 minutos, juntar 15 ml de solução fosfo-sulfúrica, 3 gôtas de difenilamina a 1% e titular imediatamente com solução 0,0501 N de bicromato de potássio até coloração violeta.

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \% = n.f$$

n = mililitros de bicromato de potássio 0,0501 N

f = fator de correção para 105° C

TiO₂ DO ATAQUE SULFÚRICO

a) — Reagentes:

1. Solução concentrada de permanganato de potássio
2. Solução a 10% de ácido oxálico
3. Solução de ácido fosfórico a 50%
4. Água oxigenada a 3%
5. Solução padrão contendo 1 g de TiO₂ por litro. Preparar aquecendo 1 g de TiO₂ com 50 ml de H₂SO₄ 1:1 até dissolução. Diluir aproximadamente a 250 ml, com água destilada e ferver. Esfriar e diluir a 1 litro. Pipetar pelo menos duas porções de 100 ml da solução padrão e precipitar a quente com NH₄OH (1 + 1) até ligeiro excesso, usando como indicador, azul de bromotimol. Ferver 5 minutos. Filtrar e lavar com água quente até ausência de sulfato. Incenerar e pesar; se necessário, corrigir o título.

b) — Processo:

Pipetar 25 ml de extrato sulfúrico para becher de 100 ml e juntar 5 ml de H₂SO₄ 1:1. Aquecer a 80/90° C e destruir toda a matéria orgânica existente com solução de KMnO₄ concentrada, gôta a gôta, até permanência de coloração violeta que será então descorada com gôta da solução de ácido oxálico a 10%. Resfriar, transferir a solução para balão de 50 ml, juntar 2 ml de ácido fosfórico a 50% e adicionar 3 ml de água oxigenada a 3%, completar o volume. Comparar a cor obtida, em colorímetro munido de filtro azul, com as cores de soluções contendo em 50 ml, 1, 2 e 4 ml da solução padrão de TiO₂ (1g/litro), tratados nas mesmas condições que a amostra. Se necessário, diluir a solução da amostra de modo que a leitura caia dentro da faixa das leituras dos padrões. Calcular o teor de TiO₂ através da curva obtida com os padrões e multiplicar o resultado pelo fator "f".

FÓSFORO DO ATAQUE SULFÚRICO

a) — Reagentes:

1. Solução de molibdato de amônio — Em balão aferido de 1 litro, vidro Pyrex, contendo aproximadamente 500 ml de água, juntar 2 g de subcarbonato de bismuto e, rapidamente, 100 ml de H_2SO_4 concentrado. Com o calor desenvolvido, o sal de bismuto se dissolve. Esfriar. A esta solução adicionar uma outra de 20 g de molibdato de amônio em 200 ml de água, esfriar e completar o volume.

2. Ácido ascórbico em pó

3. Solução padrão de P_2O_5 contendo 5 mg de P_2O_5 por litro. Dissolver 0,0958 g de KH_2PO_4 em água destilada, juntar 3 ml de H_2SO_4 concentrado e completar a 1 litro.

b) — Processo:

Em balões aferidos de 50 ml colocar 5 ml de extrato sulfúrico e 10 ml do reagente contendo bismuto e molibdato. Completar o volume a ± 35 ml e juntar cerca de 30 mg de ácido ascórbico. Agitar até completa dissolução do ácido ascórbico e completar o volume. Homogeneizar. Fazer o mesmo com três padrões contendo 0,5 ml, 1 ml e 2 ml da solução padrão de P_2O_5 . Depois de meia hora e até duas horas depois, comparar as côres em fotocolorímetro munido de filtro vermelho e calcular, através da curva obtida com os padrões, os teores de P_2O_5 contidos no extrato sulfúrico e que são, praticamente, os teores totais. No caso dos padrões, a solução de molibdato deve ser a que se emprega na determinação de fósforo assimilável.

FÓSFORO ASSIMILÁVEL (Norte Carolina)

a) — Reagentes:

1. Solução extratora — 0,025 N em H_2SO_4 e 0,050 N em HCl. Esta solução é facilmente preparada diluindo-se a 10 litros 6,9 ml de H_2SO_4 concentrado e 43 ml de HCl concentrado, ambos produtos prô-análise, isentos de fósforo.

2. Solução de molibdato de amônio — Em balão de 1 litro contendo aproximadamente 500 ml de água, juntar 2 g de subcarbonato de bismuto e 150 ml de H_2SO_4 concentrado; o sal de bismuto se dissolve. Esfriar. A esta solução adicionar uma solução preparada dissolvendo 20 g de molibdato de amônio em aproximadamente 200 ml de água; esfriar e completar o volume.

3. Solução diluída de molibdato — Misturar 300 ml da solução acima com 700 ml de água.

4. Soluções padrões de fosfato — Preparar uma solução contendo 50 ppm de P, dissolvendo 0,2195 g de KH_2PO_4 e levando a 1 litro; antes de completar o volume, adicionar 3 ml de H_2SO_4 conc. Dessa solução de 50 ppm preparar soluções contendo 1 ppm, 2 ppm e 4 ppm de P diluindo respectivamente 10, 20 e 40 ml da solução estoque a 500 ml.

b) — Processo:

Agitar 10 g de TFSA com 100 ml de solução extratora durante 5 minutos. Filtrar em papel de filtro isento de fósforo; em erlenmeyer de 100/125 ml colocar 5 ml do filtrado e 10 ml da solução de molibdato diluída; em seguida juntar uma pitada (\pm 30 mg) de ácido ascórbico em pó e homogeneizar. Depois de meia hora e até duas horas depois, ler a densidade ótica na escala logarítmica do colorímetro, usando filtro vermelho. Comparar com padrões feitos da seguinte maneira: em 3 erlenmeyer de 100 ml colocar 5 ml de cada padrão do fósforo (1 ppm, 2 ppm e 4 ppm); depois, em cada erlenmeyer juntar 10 ml da solução diluída de molibdato, adicionar uma pitada de ácido ascórbico, e deixar passar 30 minutos antes de fazer a leitura no colorímetro usando filtro vermelho. Após 30 minutos a cor se mantém estável por várias horas. Há uma relação linear entre a concentração de P_2O_5 e a densidade ótica (escala logarítmica).

Comentário: Para a determinação do fósforo assimilável foi escolhido o extrator de Carolina do Norte por ter sido o segundo colocado entre uma dezena de outros extratores, de acordo com trabalho realizado na Universidade de Carolina do Norte, USA, e apresentar sobre o primeiro colocado, Bray-1, a vantagem de fornecer sempre filtrados brilhantes, o que facilita sobretudo o trabalho em série, principalmente quando se sabe que esta é uma determinação chave nas análises de fertilidade. Alias, foi muito pequena a diferença entre o Bray-1, o melhor de todos e o Carolina do Norte, segundo colocado. Por “melhor” se entende o que apresentou melhor correlação entre o fósforo extraído e os resultados de campo e de vaso obtidos de experimentos realizados com 70 amostras diferentes de solos em que estavam presentes solos ácidos, neutros, alcalinos, argilosos, arenosos, de textura média e de diferentes tipos de argila. Para obtenção da cor azul optamos pela redução com o ácido ascórbico em presença de sal de bismuto, de acordo com o trabalho original de J. M. Marcel, por causa de quatro fatores importantíssimos: boa sensibilidade, grande estabilidade, grande reproducibilidade e perfeita reação linear entre a concentração e a densidade ótica. Além disso, para soluções cuja densidade ótica seja superior à do padrão mais concentrado, basta diluir com água a solução forte e tornar a medir a densidade ótica, multiplicando-se o resultado pela diluição feita. Não se dispondo de agitador mecânico, a extração pode ser feita com agitação manual.

COMPLEXO SORTIVO

O complexo sortivo é obtido através da determinação individual dos seguintes cátions trocáveis e respectivos extratores: Ca^{++} , Mg^{++} e Al^{+++} , extraídos com cloreto de potássio normal; K^+ e Na^+ , extraídos com ácido clorídrico 0,05 normal; e $H^+ + Al^{+++}$ extraído com acetato de cálcio normal de pH 7. Para se ter o valor de H^+ basta subtrair Al^{+++} de $H^+ + Al^{+++}$. Foi preferido um único extrator para cálcio, magnésio e alumínio a fim de ser mais verdadeira a relação entre Al^{+++} e $S + Al^{+++}$, uma vez que, na maioria dos casos, a soma de bases (S) é, na sua maior parte, composta por Ca^{++} e Mg^{++} . Outra vantagem do uso do cloreto de potássio normal é a

pequena solubilidade dos carbonatos alcalinos-terrosos no mesmo, possibilitando o seu emprêgo em solos com calcário.

ALUMÍNIO TROCÁVEL (Al^{+++})

MAGNÉSIO TROCÁVEL (Mg^{++})

CÁLCIO TROCÁVEL (Ca^{++})

a) — Reagentes:

1. Solução normal de KCl
2. Azul de bromotimol (pH 6,0 - 7,6): Pesar 100 mg do indicador, colocar em um gral e juntar 1,6 ml de NaOH 0,1 N. Triturar bem até que o todo fique verde e completar a 100 ml com água destilada.
3. Solução 0,05 N de NaOH
4. Água de Bromo
5. Solução 0,0125 M do sal dissódico do EDTA: Pesar 4,653 g do sal p.a., transferir para balão de 1 litro e completar o volume. Dessecar antes o sal a 100° C; preparado com cuidado a partir de reagente p.a. poderá ser considerado um padrão primário.
6. Solução tampão pH 10: Dissolver 67,5 g de NH_4Cl em 200 ml de água, juntar 600 ml de amônia concentrada, 0,616 g de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ e 0,930 g de EDTA, sal dissódico. Completar o volume a 1 litro. Verificar a "neutralidade" da solução em relação ao magnésio e ao EDTA. Para isso, juntar, em 50 ml de água destilada, 3 ml da solução tampão e colocar 4 gôtas de eriochrome. A côr avermelhada deverá virar para o azul puro com apenas uma gôta de EDTA 0,0125 M.
7. Coquetel: Misturar 300 ml da solução tampão descrita acima com 300 ml de trietanolamina e 50 ml de cianeto de potássio a 10%.
8. Eriochrome black T (indicador): Dissolver 100 mg do indicador em 25 ml de álcool metílico que contenha 16 g de bórax por litro. Não fazer quantidade superior a 25 ml pois a solução se deteriora com facilidade ao fim de poucos dias. É conveniente fazer estoque de álcool metílico + bórax.
9. Murexida (indicador): Misturar intimamente, em um gral de porcelana, 500 mg de murexida com 100 g de K_2SO_4 sêco em pó. Guardar em frasco escuro.
10. Solução a 10% de KOH

b) — Processo para determinar alumínio trocável: Colocar 7,5 g de TFSA em erlenmeyer de 250 ml e juntar 150 ml de solução normal de KCl. Fechar com rôlha de borracha e agitar enêrgicamente com movimento circular, evitando molhar a rôlha. Repetir as agitações várias vêzes durante o dia. Depois da última agitação, desfazer o montículo de terra que se forma no centro do erlenmeyer e deixar em repouso durante a noite. No dia seguinte, medir 100 ml do líquido sobrenadante para becher de 250 ml e titular com NaOH 0,05 N, em presença de 3 gôtas de azul de bromotimol, até coloração verde azulada presistente.

$$\text{mE Al}^{+++}/100 \text{ g TFSE} = n \times f$$

n = mililitros de NaOH 0,05 N gastos na titulação
f = fator de correção para 105° C

c) — Processo para determinar cálcio e magnésio trocáveis: A solução onde foi determinado o alumínio trocável juntar 1 gôta de água de bromo para destruir o azul de bromotimol e dividi-la em duas partes iguais. Numa metade determinar cálcio+magnésio e na outra metade determinar cálcio sòmente. O magnésio será obtido por diferença. Cada metade terá o volume de 50 ml, acrescido da metade do volume de NaOH 0,05 N correspondente à titulação do alumínio.

Cálcio+magnésio: Em erlenmeyer de 200/250 ml adicionar, a uma das metades, 6,5 ml do coquetel de tampão, trietanolamina e cianeto e titular imediatamente com EDTA, 0,0125 M em presença de 4 gôtas de eriochrome. No final a côr vira de vermelho arroxeadado para azul puro ou azul esverdeado.

Cálcio: Colocar a outra metade em erlenmeyer de 200/250 ml e adicionar 2 ml de trietanolamina a 50%, 2 ml de KOH a 10%, uma pitada de murexida (\pm 50 mg) e titular com EDTA 0,0125 M até que a côr vire do rosa para o roxo.

$$\text{mE Ca}^{++}/100 \text{ g TFSE} = n_{\text{Ca}} \times f$$

$$\text{mE Mg}^{++}/100 \text{ g TFSE} = (n_{\text{Ca+Mg}} - n_{\text{Ca}}) \times f$$

$$n_{\text{Ca} + \text{Mg}} = \text{ml de EDTA gastos na titulação de Ca} + \text{Mg}$$

$$n_{\text{Ca}} = \text{ml de EDTA gastos na titulação de Ca}$$

f = fator de correção para 105° C

ACIDEZ TROCÁVEL ($\text{H}^{+} + \text{Al}^{+++}$)

a) — Reagentes:

1. Solução normal de acetato de cálcio pH 7.0/7.1
2. Solução alcoólica de fenolftaleína a 3%
3. Solução 0,1 N de NaOH

b) — Processo:

Colocar 10g de TFSA em erlenmeyer Pyrex de 200 ml e juntar 150 ml da solução normal de acetato de cálcio. Fechar o erlenmeyer com rôlha de borracha e agitar enèrgicamente com movimentos circulares evitando molhar a rôlha. Repetir as agitações várias vezes e desfazer, após a última agitação, por meio de pequenas sacudidelas em sentido lateral a acumulação de terra no centro do erlenmeyer. Tomar, em outro erlenmeyer arrolhado, 150 ml da solução de acetato para servir como testemunha. Deixar decantar durante a noite e, no dia seguinte, medir 100 ml do líquido sobrenadante, evitando arrastar as partículas sólidas depositadas no fundo

do erlenmeyer; passar para becher de 250 ml, juntar 5 gotas de fenolftaleína a 3% e titular com hidróxido de sódio 0,1 N até aparecimento de coloração rosa persistente. Titular do mesmo modo 100 ml de solução testemunha. A diferença entre as duas titulações deve ser corrigida pela adição de 10% porque o método fornece em média, valores correspondentes a apenas 90% do valor real.

$$\text{mE H}^+ + \text{Al}^{+++} / 100 \text{ g terra} = 1,65 (n - t) \cdot f$$

n = mililitros de NaOH gastos com a amostra
t = mililitros de NaOH gastos com a testemunha
f = fator de correção para 105° C

SÓDIO E POTÁSSIO TROCÁVEIS

Em erlenmeyer de 200 ml, agitar 10 g de TFSA com 100 ml de HCl 0,05 N. Deixar em repouso durante a noite e, no dia seguinte, filtrar. Levar o filtrado ao fotômetro de chama, o qual já terá sido previamente aferido com as soluções padrões, usando-se o filtro correspondente ao elemento a ser determinado.

Fazer as soluções padrões nas seguintes condições:

1. Preparar uma solução concentrada, contendo por litro:

1 mE de potássio, 1 mE de sódio e 10 mE de cálcio (0,0585 g de NaCl, 0,0746 g de KCl e 2,19 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ completados a 1 litro com HCl 0,05 N).

2. Preparar, a partir da solução acima, diluindo-a com HCl 0,05 N, solução contendo 0,1 - 0,2 - 0,3 e 0,4 mE de sódio ou potássio. Para isso basta tomar, para cada 500 ml, 50, 100, 150 e 200 ml da solução concentrada. Com essas quatro soluções padrões, construir a curva do sódio e do potássio tendo o cuidado de que a leitura correspondente à solução que contém 0,2 mE de K e Na caia **sempre exatamente** no meio da escala do galvanômetro. Com essa providência torna-se fácil reproduzir as curvas e acertar o fotômetro de chama em qualquer ocasião, pois as curvas de cada elemento serão sempre semelhantes entre si, desde que a leitura do padrão com 0,2 mE caia sempre no mesmo ponto, isto é, no meio da escala.

Construídas as curvas, uma para sódio e outra para potássio, interpolar a leitura, obtida pela atomização da amostra, no gráfico do elemento respectivo e calcular os resultados em mE/100 g TFSE.

Quando as leituras das amostras caírem fora da escala, diluir as amostras até que suas leituras caiam dentro da escala e levar em conta a diluição ao calcular a concentração de Na ou K.

CARBONO ORGÂNICO

a) — Reagentes:

1. Solução 0,4 N de bicromato de potássio em meio ácido.

Dissolver exatamente 19.610 g de bicromato de potássio cristalizado, seco em estufa a 130° C durante uma hora, em 250 ml de água destilada, contida em um balão aferido de 1 litro. Juntar uma mistura, já fria, de 500 ml de ácido sulfúrico concentrado e 250 ml de água destilada; depois de dissolvido o bicromato e completo resfriamento, completar o volume a 1 000 ml com água destilada.

2. Solução de sulfato ferroso-amoniaco, aproximadamente 0,1 N. Dissolver 40 g de sal de Mohr — (sulfato ferroso-amoniaco) em água previamente acidulada com 10 ml de ácido sulfúrico concentrado, e completar o volume a 1 000 ml.

3. Difenilamina a 1%: Dissolver 1 g de difenilamina em 100 ml de ácido sulfúrico concentrado.

4. Sulfato de prata em pó (catalizador)

5. Ácido orto-fosfórico concentrado (85%).

b) — Processo:

Pôr em erlenmeyer de 250/300 ml 0,500 g de terra fina seca ao ar. Juntar exatamente 10 ml de bicromato de potássio 0,4 N (deixar a pipeta escorrer por tempo determinado, por exemplo, 1 minuto) e uma pitada (0,02 g) de sulfato de prata em pó. Aquecer até fervura branda e mantê-la durante 5 minutos com um tubo de ensaio cheio de água como condensador. Resfriar, juntar 80 ml de água destilada, 2,5 ml de ácido orto-fosfórico concentrado e 3 gotas da solução de difenilamina como indicador. Titular com a solução aproximadamente 0,1 N de sulfato ferroso-amoniaco, até a cor azul passar a verde. Nestas condições, o processo é aplicável a solos que contêm até 2% de carbono. Para maiores teores de carbono (o que se verifica quando a amostra no início da fervura, tomar coloração verde, sem traços de amarelo) tomar 20, 30, 40 ou 50 ml de bicromato de potássio 0,4 N, e após os 5 minutos de fervura, diluir tudo a 100, 150, 200 ml, respectivamente, tomando daí, 50 ml para titular com o sal ferroso, após diluir com mais 50 ml de água destilada, isto significa, que a titulação com o sal ferroso, é sempre feita numa alíquota correspondente a 10 ml de bicromato de potássio 0,4 N.

Tratando-se de uma amostra de solo com teor de carbono excessivamente elevado (quando mesmo os 50 ml de bicromato não são suficientes para oxidar todo o carbono da amostra) aconselha-se tomar uma amostra menor. Devido à instabilidade da solução de sulfato ferroso, o seu título é determinado toda vez que ela for usada, fazendo-se um ensaio em branco com 10 ml de bicromato de potássio 0,4 N, omitindo-se a fervura. Com o resultado da titulação do branco calcular um fator pelo qual multiplica-se o resultado da titulação (com o sal ferroso) de cada uma das amostras, obtendo-se assim o volume de solução de sal ferroso, exatamente 0,1 N que seriam gastos na titulação. É este volume (n) que se emprega no cálculo do teor de carbono.

Cálculo do teor de carbono:

$$\% C = 0,006 v (40-n) f$$

v — volume de bicromato de potássio 0,4 N empregado

n — mililitros de sal ferroso exatamente 0,1 N gastos na titulação.

f — fator de correção para 105°C

Comentários:

1. O método descrito para determinação do carbono orgânico das terras é essencialmente, o método de Tiurin, apresentado no III Congresso Internacional da Ciência do Solo.

2. O sulfato de prata tem a dupla finalidade de prevenir a interferência dos cloretos e de servir como catalizador positivo na oxidação da matéria orgânica.

3. O ácido orto-fosfórico elimina a interferência do ferro facilitando a visibilidade da viragem do indicador.

4. O condensador para a fervura nada mais é que um tubo de ensaio de 25×250 mm cheio de água e com um alargamento no centro a fim de ficar prêsso na bôca do erlenmeyer de 250/300 ml.

NITROGÊNIO ORGÂNICO E AMONIAICAL

a) — Reagentes:

1. Solução xaroposa de cloreto férrico.
2. Solução ácida de sulfatos de sódio e cobre. Completar a 2 litros os seguintes reagentes: 180 g de Na_2SO_4 anidro, 18 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 600 ml de H_2SO_4 concentrado.
3. Hidróxido de sódio a 30%.
4. Ácido bórico — solução aquosa a 4%.
5. Ácido sulfúrico ou clorídrico 0,01 N.
6. Indicador misto: dissolver 0,1 g de verde bromo-cresol e 0,02 g de vermelho de metila em 100 ml de álcool etílico a 95%.

b) — Processo:

Pesar 700 mg de TFSA e transferir para o balão de Kjeldahl de 100 ml, tarado com aproximação de 0,05g. Juntar 15 ml da mistura ácida de sulfatos e ferver fortemente durante uma hora, tendo o cuidado de não deixar que o fogo atinja o balão acima da superfície do líquido. Deixar esfriar e juntar aproximadamente 25 ml de água, homogeneizar e neutralizar a maior parte do ácido sulfúrico que sobrou com a soda cáustica a 30%. Para isso, juntar 2 gotas de solução xaroposa de FeCl_3 e ir adicionando soda cáustica até que o conteúdo do balão apresente cor castanho clara, característica do início da formação de compostos básicos de ferro. Deixar esfriar, colocar o balão na balança e juntar água até se obter o pêso do balão mais 60,35 g (pêso do líquido mais o resíduo sólido). Homogeneizar, colocar na balança a câmara de difusão e transferir para a mesma, por meio de uma pipeta 12,00 g da solução do ataque parcialmente neutralizado, correspondente a 140 mg de TFSA. Colocar no recipiente de plástico 2,5 ml da solução de ácido bórico a 4% mais 4 gotas de indicador misto; colocar com cuidado o recipiente plástico na câmara de difusão sôbre um tripé metálico ou de porcelana. Juntar ao líquido do ataque 2 ml de NaOH a 30% e **fechar imediatamente** a câmara. Homogeneizar com cuidado e deixar por uma noite. No dia seguinte retirar o recipiente com o ácido bórico e a amônia retida, transferindo a mistura para um becher de 100 ml e lavando o plástico com 8-10 ml de água destilada; titular com HCl ou H_2SO_4 0,01 N até coloração rósea, sem traços de roxo. Fazer prova em branco e subtrair do que foi gasto para a terra.

$$N \% = \text{ml de ácido } 0,01 \text{ N} \times 0,1 \times f$$
$$f = \text{fator de correção para } 105^\circ \text{ C}$$

Comentário: A câmara de difusão nada mais é do que um pesa-filtro de fôrma baixa, medindo 80×35 mm, com tampa esmerilhada; o recipiente onde se coloca o ácido bórico é uma rôlha de polietileno medindo 30 mm de diâmetro. Ao se fechar o pesa-filtro deve-se ter o cuidado de colocar vaselina na junta esmerilhada a fim de evitar qualquer perda de amoníaco. Em análise, para fins de levantamento, êste resultado pode ser tomado como N total, uma vez que o teor de N nítrico é, quase sempre, desprezível.

ANÁLISE GRANULOMÉTRICA (com dispersão)

Através da análise granulométrica, com dispersão, determina-se as seguintes frações, compostas de partículas com diâmetro entre limites pré-fixados:

areia grossa, com diâmetro entre 2 e 0,2 mm
areia fina, com diâmetro entre 0,2 e 0,05 mm
silte, com diâmetro entre 0,05 e 0,002 mm
argila, com diâmetro menor que 0,002 mm

a) — Reagente:

Solução de hidróxido de sódio a 6%:

b) — Processo:

Colocar 50 g de terra fina sêca ao ar em bujãozinho Walita ou copo de coqueteleira munido de varetas verticais, adicionar 230 ml de água e 10 ml de uma solução de NaOH a 6%. Agitar violentamente durante 15 minutos na coqueteleira Walita de alta velocidade, ou similar e transferir tudo para cilindro aferido de 1 litro ou de Koettgen através de tamiz de 270 mesh, (abertura de 0,052 mm). É conveniente usar tamiz de 20 cm de diâmetro para facilitar a transferência. Com jato d'água, lavar o que ficar retido no tamiz completando-se o volume de 1 litro no cilindro. Agitar o conteúdo do cilindro por 1 minuto e marcar o início da decantação. Fazer prova em branco com 10 ml da mesma soda completando a 1 litro.

Após 90 minutos do início da decantação, introduzir a torneira superior do cilindro de Koettgen, situada a 5 cm da superfície líquida e esgotar por ela tôda a suspensão aí existente para recipiente de 300 ou 400 ml de capacidade. O volume dessa suspensão varia entre 190 e 210 ml. Se a determinação fôr feita em cilindro aferido de 1 litro em vez de cilindro de Koettgen, sifonar para becher de 300/400 ml de capacidade os 200 ml da parte superior. Verificar a temperatura da prova em branco e da suspensão argilosa com termômetro graduado em décimos. Igualar a temperatura de ambos à temperatura ambiente corrigindo diferença superior a 3 décimos de grau centígrado. Derramar 200 ml da prova em branco em proveta Kimble (ou similar) de 250 ml e mergulhar o hidrômetro de Bouyoucos graduado em gramas de colóides por litro. Pingar, junto a haste do hidrômetro, 1 gôta de fenolftaleína alcoólica a 3%, deixar que o hidrômetro volte a ficar parado e ler na haste com aproximação de $1/4$ de divisão. A fenolftaleína, colorindo de vermelho intenso

o líquido que circunda a haste do hidrômetro, facilita enormemente a leitura.

Anotada a leitura da prova em branco, retirar o hidrômetro, esvaziar o cilindro de 250 ml e, em seguida, derramar nêle a suspensão argilosa, previamente homogeneizada. Inserir o hidrômetro, pingar a gota de fenolftaleína, esperar que o mesmo se imobilise e fazer a leitura na haste com aproximação de 1/4 de divisão. A leitura real da suspensão argilosa é o intervalo entre a leitura do branco e a leitura da amostra.

Essa leitura real, multiplicada por dois, representa o teor de argila em 100 g de terra fina sêca ao ar. Esse teor, vêzes "f" dá a argila em 100 g de TFSE. Foi salientada a proveta Kimble de 250 ml porque o seu diâmetro interno e consequentemente a sua altura total, permitem o uso do hidrômetro de Bouyoucos com um volume de líquido em tórno de 200 ml.

As provetas Kimble de 250 ml têm um diâmetro interno de 34/35 mm. As areias retidas na peneira, depois de lavadas, são sêcas a 105° C. O pêso das areias multiplicado por 2 e por (f) nos dá o teor de areias (fina e grossa) por cento, referente à amostra sêca a 105° C. O silte é calculado percentualmente pela diferença de 100 menos percentagem de argila mais percentagem de areias. A fração areia é desmembrada em fina e grossa utilizando-se uma peneira de malha com abertura de 0,2 mm; a parte que fica retida é a areia grossa e, consequentemente, o que passa através da peneira é a areia fina.

ARGILA DISPERSA EM ÁGUA

Colocar 50 g de TFSA num bujãozinho Walita ou copo metálico com hastes verticais com 250 ml de água e agitar 5 minutos numa coqueteleira Walita, ou similar. Passar tôda a amostra para cilindro aferido ou de Koettgen e completar até o traço superior, isto é, 1 000 ml. Homogeneizar o conteúdo do cilindro e deixar sedimentar durante 90 minutos. Dêsse ponto em diante, determinar a argila dispersa em água pelo mesmo processo usado na determinação de argila com dispersão.

$$\text{Grau de flocculação} = \frac{100 \times (\text{Argila total} - \text{Argila dispersa em água})}{\text{Argila total}}$$

MnO, DO ATAQUE SULFÚRICO

Pipetar, para erlenmeyer de 250 ml, 50 ml do filtrado do ataque sulfúrico, juntar mais 3 ml de H₂SO₄ conc., 1 ml de ácido fosfórico a 85% e 200/300 mg de periodato de potássio. Ferver por 5 minutos, esfriar e transferir para balão aferido de 100 ml. Completar o volume. Agitar e comparar a côr com soluções padrões de permanganato, preparadas a partir de 0,1 - 0,2 - 0,5 e 1 ml de KMnO₄ 0,1 N diluídos a 100 ml contendo a mesma quantidade de ácido sulfúrico, ácido fosfórico e periodato. Calcular o teor de MnO através da curva obtida com os padrões..

EXTRATO AQUOSO 1:5

Em amostras com indicação de sais solúveis faz-se análise dos mesmos através de solução aquosa na proporção de uma parte de terra para cinco partes de água. Além das informações oriundas do campo, também é conveniente proceder-se ao estudo do extrato aquoso toda vez que o teor de Na^+ permutável fôr superior a 1 mE/100 g.

Processo:

Pesar 30 g de TFSA em um erlenmeyer de 250 ml, colocar 150 ml de água destilada e agitar esporadicamente. No dia seguinte, filtrar. No filtrado determinar Ca, Mg, Na e K solúveis em água. Se o filtrado estiver turvo, pingar no mesmo, uma gota de HNO_3 conc., que floculará a argila e tornar a filtrar. Tomar 2 alíquotas de 25 ml, juntar mais 25 ml de água, e, pelos mesmos processos usados na determinação das bases trocáveis, determinar Ca e Ca^+Mg . Levar o resto do filtrado ao fotômetro de chama e determinar K e Na. Os valores obtidos na análise do extrato aquoso deverão ser subtraídos dos valores de Ca, Mg, K e Na trocáveis, pois que êstes incluem automaticamente a parte solúvel nágua. Expressar os resultados em mE/100 g TFSE.

PASTA SATURADA (H_2O %)

O método empregado na EPFS para obter a pasta saturada com água é a combinação do processo de Longenecker e Lyerly (Soil Science 97 : 268/275) com o processo tradicional do U.S. Salinity Laboratory (U.S. Dep. Agr. Handbook 60). Obtida a camada de areia úmida, de acôrdo com o processo de L+L nela colocamos 50 g de terra contidas num cartucho de papel de filtro resistente, obtido a partir de fôlha circular de 12,5 cm de diâmetro moldada num anel de cano plástico rígido (Marca Tigre), de três polegadas externas, e 30 mm de altura. O anel serve para manter o cartucho no lugar. Deixa-se o anel e o cartucho com terra sôbre a areia durante uma noite e, no dia seguinte, pesa-se o cartucho + terra úmida a fim de saber quanta água foi absorvida pelas 50 g de terra. Para isso desconta-se do pêso total o pêso do papel de filtro úmido, que é constante, independente da terra. A seguir abre-se o papel de filtro sôbre um vidro de relógio grande e, por meio de uma espátula, transfere-se a totalidade da terra úmida para copo plástico de aproximadamente 200 ml de capacidade. Nesse ponto homogeneiza-se a pasta com a espátula e verifica-se se a mesma apresenta as características de fluidez e espelhamento preconizadas pelo Handbook n.º 60. Geralmente as amostras se apresentam com menos água do que devem; se êsse fôr o caso, ir adicionando água de uma bureta, 2 ml de cada vez e verificar, após cada adição seguida de homogeneização com a espátula, se foi atingido o ponto ideal. Quando êste fôr atingido, ler na bureta quantos ml de água foram adicionados a mais e somá-los à água anteriormente absorvida. Essa soma multiplicada por dois (2), representa a percentagem de água na pasta saturada.

CONDUTIVIDADE

Fazer um extrato aquoso 1:1. Para êsse fim, pesar 30 g de TFSA em erlenmeyer de 100 ml e juntar 30 ml de água destilada. Agitar esporadicamente e filtrar no dia seguinte. No filtrado, mesmo turvo, determinar a condutividade. Para isso são muito convenientes aparelhos de leitura direta em mmhos, com correção de temperatura e, entre êstes se destaca o SOLU-BRIDGE, modelo RD26, da Industrial Instruments, da América do Norte, que tem a grande vantagem de trabalhar com menos de 2 ml de extrato. Com o valor dos mmhos obtidos no extrato 1:1 calcula-se, por simples regra de três, o valor da condutividade, em mmhos, do extrato da pasta saturada, levando-se em conta o teor de água da mesma.

$$\text{mmhos do extrato sat.} = \frac{(\text{mmhos do ext. 1:1}) \times 100}{(\text{H}_2\text{O \% da pasta saturada})}$$

Foi adotado o extrato 1:1 pela dificuldade da obtenção de filtrado quando se trabalha com a pasta saturada. Em certos solos há a possibilidade de que, por êsse artifício, os valores da condutividade do extrato de saturação sejam ligeiramente superiores aos valores reais.

CaCO₃ EQUIVALENTE

Tôda vez que uma amostra de terra apresentar pH 7 ou mais, deve-se verificar a presença de carbonatos. Para isso é muito conveniente o processo gazométrico. Qualquer aparelho que meça o volume de CO₂ desprendido pela adição de ácido serve a essa determinação. Um conjunto conveniente e de manejo muito simples acha-se publicado à página 19 do Boletim 42 do Instituto de Química Agrícola, da autoria de Otto Gottlieb. O frasco de reação tem a capacidade de 250 ml e na bureta usa-se HCl 1:1. A bureta para medir o CO₂ é de 50 ml. A primeira tentativa é feita com 5 g de TFSA que é colocada no frasco de reação com 2 a 3 ml de água. Em seguida introduz-se a barra magnética e coloca-se o frasco de reação no conjunto. Adicionam-se 5 ml de HCl 1:1 e põe-se em funcionamento o agitador magnético, que deve trabalhar ininterruptamente. Quando cessar o desprendimento gasoso, medir o volume do CO₂ liberado e comparar com o volume de CO₂ desprendido por 250 mg de CaCO₃, obtido nas mesmas condições em que foi feito o ensaio na amostra de terra. Se a amostra tiver mais do que 5% de CaCO₃ equivalente será necessário repetir com menor quantidade de terra.

A P Ê N D I C E

APROXIMAÇÃO DOS VALORES NUMÉRICOS DAS DETERMINAÇÕES REGISTRADAS NOS QUADROS DE ANÁLISES PARA FINS DE LEVANTAMENTO

1. NÚMERO INTEIRO

- a) Calhaus
- b) Cascalho
- c) Equivalente de umidade
- d) P assimilável
- e) 100 S/T (Valor V%)
- f) 100 Al/Al + S
- g) Relação C/N
- h) Frações mecânicas: Areia grossa, Areia fina, Silte e Argila
- i) Grau de flocculação
- j) Carbonatos, como CaCO_3 equivalente

2. UMA DECIMAL

- a) pH em água e em KCl
- b) SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3 do ataque sulfúrico
- c) Cálcio, Magnésio, Alumínio e Hidrogênio trocáveis
- d) Soma das bases trocáveis (Valor S) e Capacidade total de troca (Valor T)
- e) Condutividade no extrato aquoso 1:5

3. DUAS DECIMAIS

- a) TiO_2 , P_2O_5 e MnO do ataque sulfúrico
- b) Relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ki), $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (kr) e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$
- c) Potássio e Sódio trocáveis
- d) Carbono orgânico
- e) Nitrogênio total
- f) Relação Silte/Argila

ANÁLISES PARA FINS DE FERTILIDADE
MÉTODOS ANALÍTICOS A SEREM EXECUTADOS DENTRO DO
PRORAMA NACIONAL DE FERTILIDADE DO SOLO

Ca+Mg e Al

SOLUÇÃO EXTRATORA: sol. \pm N de KCl

Colocar 100 ml de solução extratora e 10 ml de terra fina sêca ao ar em erlenmeyer de 125 ml; agitar durante 5 minutos em agitador horizontal circular. Não é necessário tampar.

Deixar em repouso durante a noite, tendo o cuidado de desfazer o montículo de terra que se forma no centro do erlenmeyer.

No dia seguinte, sem filtrar, pipetar 2 alíquotas de 25 ml. Uma das alíquotas é para determinação do Al: colocar 3 gotas de azul de bromotimol a 0,1% e titular com NaOH 0,025 N (normalidade exata), protegida contra CO₂. O número de ml corresponde a mE/100 ml de terra de Al trocável.

Para determinação do Ca+Mg: na outra alíquota colocar 4 ml de um coquetel de "buffer", cianeto e trietanolamina. Titular com EDTA (sal dissódico) 0,025 N (normalidade exata) usando eriochrome como indicador. **Importante:** o indicador (3 gotas) deve ser colocado imediatamente antes de começar a titulação; se, ao se aproximar o final da titulação, o indicador esmaecer a côr, adicionar mais 2 gotas do mesmo. O número de ml corresponde a mE/100 ml de terra de Ca+Mg.

Coquetel:	}	cianeto de K a 10%	5 gotas
		trietanolamina	1 ml
		solução tampão	3 ml

Sol. tampão: 67,5 g de NH₄Cl em 200 ml de água; juntar 600 ml de amônia concentrada, 0,616 g de MgSO₄.7H₂O e 0,930 g de EDTA (sal dissódico); completar a 1 litro. Controlar a "neutralidade" em relação ao Mg e ao EDTA.

Indicador: Eriochrome Black T — dissolver 100 mg em 25 ml de álcool metílico contendo 16 g de bórax por litro.

Fazer estoque de álcool + bórax. Conforme o uso, preparar de 10 a 50 ml de indicador de cada vez.

Indicador: Azul de bromotimol — 100 mg; colocar num gral e juntar 1,6 ml de NaOH 0,1 N. Triturar bem, até o todo ficar verde, e ir juntando água e passando para o balão de 100 ml, até completar o volume.

FÓSFORO E POTÁSSIO

SOLUÇÃO EXTRATORA: 0,050 N em HCl
0,025 N em H₂SO₄

Desde que os ácidos concentrados sejam bons, principalmente em relação à densidade, basta tomar os volumes necessários, de acordo com as tabelas existentes.

Colocar 100 ml de solução extratora e 10 ml de terra fina sêca ao ar em erlenmeyer de 125 ml; agitar durante 5 minutos em agitador horizontal circular. Não é necessário tampar.

Deixar em repouso durante a noite, tendo o cuidado de desfazer o montículo de terra que se forma no centro do erlenmeyer.

No dia seguinte, sem filtrar, pipetar 25 ml do líquido sobrenadante. Dos 25 ml pipetados tomar 5 ml para dosar P, e os restantes 20 ml irão para o fotômetro de chama para determinação do K.

Método para P:

Aos 5 ml pipetados anteriormente, juntar 10 ml de sol. ácida de molibdato já diluída e uma pitada de ácido ascórbico. Ler a côr dentro de $\frac{1}{2}$ a 3 horas, a contar da colocação do ácido ascórbico. Filtro vermelho no colorímetro.

Sol. de molibdato: em balão aferido de 1 litro colocar 2 g de subcarbonato de bismuto e 250 ml de água; juntar rapidamente 150 ml de H_2SO_4 concentrado (reagente bom, isento de P); depois de frio juntar solução de 20 g de molibdato de amônio em \pm 200 ml de água; depois completar a 1 litro.

Sol. de molibdato diluída: $\left\{ \begin{array}{l} 300 \text{ ml da sol. acima} \\ 700 \text{ ml de água} \end{array} \right.$

pH em água

A 10 ml de terra fina sêca ao ar juntar 25 ml de água destilada e agitar com bastão. Depois de 30 a 60 minutos agitar novamente e determinar imediatamente o pH em potenciômetro com elétrodo de vidro.