

**GOVERNO DO ESTADO DE SÃO PAULO
SECRETARIA DE AGRICULTURA E ABASTECIMENTO
COORDENADORIA DA PESQUISA AGROPECUÁRIA
INSTITUTO AGRONÔMICO**

BOLETIM TÉCNICO, 106

**Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos
do Instituto Agronômico de Campinas**

*O. A. de CAMARGO
A.C. MONIZ
J. A. JORGE
J. M. A. S. VALADARES*

INSTITUTO AGRONÔMICO

**Campinas (SP)
Novembro de 2009**

CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M.A.S. Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, Instituto Agronômico, 2009. 77 p. (Boletim técnico, 106, Edição revista e atualizada)

MÉTODOS DE ANÁLISE QUÍMICA, MINERALÓGICA E FÍSICA DE SOLOS DO INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS

OTÁVIO ANTONIO DE CAMARGO ^{1, 2}, ANTONIO CARLOS MONIZ ^{1, 2}, JOSÉ ANTONIO JORGE ¹ e JOSÉ MARIA AIRES DA SILVA VALADARES ^{1, 2}

SUMÁRIO

RESUMO	5
SUMMARY	5
I. INTRODUÇÃO	6
II. PREPARO E REGISTRO DAS AMOSTRAS DE TERRA	6
III. ANÁLISES QUÍMICAS.....	6
1. Introdução.....	6
2. Determinação do pH em água e em solução de KCl 1 N	7
3. Determinação da acidez trocável.....	7
4. Determinação da acidez potencial	8
5. Determinação de cátions trocáveis	9
5.1 Extração e determinação do cálcio, magnésio, potássio e sódio	9
5.2 Os valores S, T e V.....	11
5.3 Extração e determinação do amônio trocável.....	11
6. Determinação da capacidade de troca de cátions	12
6.1 Capacidade de troca de cátions a pH 7,0	13
6.2 Capacidade de troca de cátions a pH do solo	14
7. Determinação do ponto de carga zero (PCZ) do solo.....	16
7.1 Determinação do PCZ e da carga líquida da superfície.....	16
7.2 Determinação apenas do PCZ.....	17
8. Condutividade elétrica do extrato aquoso	17
9. Determinação do carbono orgânico e da matéria orgânica.....	18
10. Determinação do nitrogênio total (orgânico mais amoniacal).....	19
11. Determinação de certos ânions	21
11.1 Extração e determinação do fosfato.....	21
11.2 Extração e determinação do sulfato.....	22
11.3 Extração e determinação do nitrato	23
11.4 Extração e determinação de cloreto.....	24
12. Determinação de Zn, Cu, Fe e Mn solúveis em DTPA-TEA	25
13. Determinação do ferro (e alumínio) solúvel em ditionito-citrato-bicarbonato e oxalato de amônio.....	27

¹ Pesquisador Científico, Instituto Agronômico. Caixa Postal 28, 13012-970 Campinas, SP.

² Com bolsa de produtividade em pesquisa do CNPq.

13.1	Ferro (alumínio) solúvel em solução DCB.....	27
13.2	Ferro (alumínio e manganês) solúvel em solução ácida de oxalato de amônio.....	29
14.	Extração e determinação de diferentes formas de manganês	30
14.1	Determinação do manganês solúvel em água.....	30
14.2	Determinação do manganês trocável.....	31
14.3	Determinação do manganês facilmente redutível.....	31
15.	Determinação do teor total de alguns elementos no solo	32
15.1	Ataque sulfúrico e determinação dos elementos	32
15.2	Ataque perclórico-fluorídrico e determinação dos elementos	35
IV.	ANÁLISES MINERALÓGICAS	36
1.	Difração de raios X de minerais de argila	36
1.1	Preparação preliminar da amostra	36
1.2	Concentração de óxidos de ferro	39
1.3	Preparação de lâminas	40
2.	Estimativa da concentração de gipsita e caulinita	42
3.	Dissolução seletiva de material amorfo e gipsita	43
V.	ANÁLISES FÍSICAS	45
1.	PREPARO E REGISTRO DAS AMOSTRAS DE TERRA	45
2.	ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	46
2.1	Método da pipeta	47
2.2	Método do densímetro (BOUYOCOS, 1927, modificado)	50
3.	ARGILA DISPERSA EM ÁGUA.....	53
4.	DETERMINAÇÃO DA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA.....	54
5.	DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DE AGREGADOS.....	55
6.	DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO MASSA/VOLUME.....	57
6.1	Determinação da densidade real	57
6.2	Determinação da densidade global.....	57
6.3	Porosidade total	58
6.4	Determinações volumétricas em monolitos com estrutura natural.....	58
7.	DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE CONSISTÊNCIA DO SOLO	62
7.1	Limite de liquidez.....	63
7.2	Limite de plasticidade.....	64
7.3	Índice de plasticidade	64
8.	RESISTÊNCIA À PENETRAÇÃO	64
9.	CURVAS CARACTERÍSTICAS DE UMIDADE	67
9.1	Amostra indeformada	67
9.2	Amostra deformada	67
10.	CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA DO SOLO SATURADO E NÃO SATURADO	68
11.	TAXA DE INFILTRAÇÃO	69
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

RESUMO

Descrevem-se, neste boletim, os métodos de análises química, mineralógica e física de solo, usados no Instituto Agronômico, compreendendo: a) a extração e determinação de vários cátions e ânions, assim como a digestão do material mineral pelo ácido sulfúrico e fluorídrico-perclórico; b) determinações da reação do solo e troca de cátions; c) a técnica de difração de raios X para identificação de argilominerais e óxidos; a estimativa de concentração de gibbsite e caulinita e a dissolução seletiva de material amorfo e gibbsite e d) os métodos de determinação de propriedades hídricas e volumétricas, estabilidade de agregados, superfície específica, limites de consistência e de resistência à penetração.

Termo de indexação: análise de solo.

SUMMARY

METHODS OF CHEMICAL, MINERALOGICAL AND PHYSICAL ANALYSIS OF SOILS USED IN THE INSTITUTO AGRONÔMICO, CAMPINAS, STATE OF SÃO PAULO, BRAZIL

Methods of chemical, mineralogical and physical analysis of soil that has been used in the Instituto Agronômico, State of São Paulo, Brazil, are described. The extraction and determination of various cations and anions are presented, as well as the sulphuric and perchloric-hydrofluoric acid digestion. Determinations of soil reaction and cation exchange characteristics are described. The techniques for clay minerals and oxides X-ray identification, the estimate of kaolinite and gibbsite concentration as well as the selective dissolution of the amorphous materials are presented. Finally, procedures are described for hydraulic and volumetric characteristics, aggregate stability, specific surface, consistence limits and penetration resistance.

Index term: soil analysis.

I. INTRODUÇÃO

O Instituto Agrônômico conduz levantamentos de solos há mais meio século. Sempre houve necessidade de efetuar junto a esses levantamentos um cuidadoso trabalho de laboratório que fornecesse os resultados das propriedades químicas, físicas e mineralógicas que, somados aos de campo, permitissem uma adequada caracterização dos solos. Os métodos usados nessa caracterização, em sua grande maioria, são adaptados daqueles descritos na literatura nacional e internacional. Ao longo dos anos, pequenas alterações foram neles realizadas, visando à melhor adaptação às nossas condições de solo ou de rotina, sem, no entanto, alterar-lhes os princípios. O objetivo deste boletim é descrever métodos de análises químicas, físicas e mineralógicas de solo usadas no Instituto Agrônômico para levantamentos de solo, em geral, ou para a condução de diversas pesquisas.

II. PREPARO E REGISTRO DAS AMOSTRAS DE TERRA

As amostras de terra coletadas no campo, acondicionadas em sacos plásticos ou caixas de papelão, depois de devidamente etiquetadas são enviadas ao laboratório. Em sala isolada, são secas a 40°C em estufa com circulação de ar, ou secas apenas ao ar, e passadas em peneira com malha de 2 mm de abertura. A fração maior, denominada fragmentos grosseiros, é pesada à parte e expressa em porcentagem da amostra original, servindo para posteriores correções. A fração menor que 2 mm - terra fina seca ao ar (TFSA) - é colocada em caixas de papelão com 7 cm de aresta, devidamente etiquetadas e dispostas em bandeja de papelão que acondiciona onze unidades, sendo uma delas controle de laboratório. Assim acondicionadas, as amostras são levadas ao laboratório e registradas. No livro de registro, anotam-se a data de entrada no laboratório, o número de registro (seqüencial, indicando tanto a ordem de entrada como a ordem em que serão executadas as análises), local de amostragem, número e nome do interessado e determinações solicitadas. Para certas análises físicas, como densidade global e confecção de lâminas delgadas, adotam-se outros procedimentos para a retirada da amostra, e serão descritos no item correspondente. Todas as amostras recebidas são normalmente guardadas por um ano.

III. ANÁLISES QUÍMICAS

1. Introdução

A primeira relação de métodos químicos para caracterização de solos foi apresentada por PAIVA NETTO et al. (1946) com a finalidade de reunir os conhecimentos da Seção de Pedologia de mais de uma dezena de anos. O presente boletim reúne os métodos químicos de análise usados rotineiramente na Seção para os levantamentos de solos do Estado de São Paulo, bem como alguns empregados em caracterização de parâmetros edáficos de maneira geral.

2. Determinação do pH em água e em solução de KCl 1 N

O pH é a medida mais simples feita no solo, mas, sem dúvida, de grande importância. Ele reflete um conjunto complexo de reações no sistema solo—solução e é muito útil quando associado a propriedades do solo, como o estado em que se encontram as bases (MEHLICH, 1948) e a solubilidade de micronutrientes em alguns extratores (CAMARGO & VALADARES, 1980). O método original para a relação solo:solução 1:2,5 foi adotado em 1930 pela Comissão de Reação do Solo da Sociedade Internacional de Ciência do Solo. Essa relação ainda é adotada no Instituto Agrônomo.

Objetivo: determinação potenciométrica do pH do solo em água e em solução normal de cloreto de potássio.

Princípio: medida da variação do potencial em um eletrodo de vidro com a variação da atividade hidrogeniônica da solução em que ele está mergulhado, usando um eletrodo de referência.

Aparelhagem: medidor de pH provido de um eletrodo de vidro e um de referência ou um eletrodo combinado e um agitador mecânico.

Reagentes e soluções:

- a) Soluções-tampão para pH 4,0 e pH 7,0;
- b) Água destilada;
- c) Solução de cloreto de potássio 1 N: dissolver 74,56 g de KCl em água destilada e completar o volume a 1 litro.

Procedimento: transferir 10 cm³ de terra para cilindro plástico com tampa (4 x 4 cm). Adicionar, para determinação do pH em água, 25 ml de água destilada e, separadamente, para o pH em KCl 1 N, 25 ml da solução de KCl 1 N. Agitar mecanicamente durante quinze minutos, esperar no mínimo trinta minutos e proceder à leitura. O eletrodo de vidro, ou a parte a ele correspondente num eletrodo combinado, deve tocar o sedimento, enquanto o de referência, ou sua parte no combinado, deve ficar no líquido sobrenadante. O pH deve ser lido sem agitação, depois de atingido o equilíbrio (30 minutos). Antes das mensurações, o medidor de pH deve ser calibrado com as soluções-tampão para pH 4,0 e 7,0. A cada quinze a vinte leituras, o peagâmetro deve ser calibrado novamente com uma das soluções-tampão. Lavar o eletrodo entre uma e outra determinação com água destilada por meio de uma pisseta e enxugar, evitando raspar o papel absorvente no eletrodo de vidro.

Comentários: os eletrodos devem sempre ser mantidos em água destilada (ou mesmo de torneira) e, o de referência, estar com nível adequado de solução saturada de KCl conforme recomendação do fabricante.

3. Determinação da acidez trocável

A acidez trocável compreende aquela causada pela hidrólise do Al em solução e pelo íon hidrogênio trocável. Este último valor é extremamente pequeno a pH normalmente encontrado no solo (COULTER, 1969); sendo assim, o que se determina é o alumínio trocável. CHERNOV (1947) mostrou que uma solução de KCl 1N extrai somente Al³⁺, com exceção de solos orgânicos ou solos com pH muito baixo (<4,0). NYE

et al. (1961) estudaram as trocas entre o par iônico K-Al, indicando que em altas concentrações o KCl é um deslocador efetivo do alumínio trocável.

Objetivo: determinar a acidez trocável por meio de uma solução de sal neutro (usualmente KCl 1N).

Princípio: em concentrações relativamente altas, o potássio desloca principalmente íons alumínio do solo para a solução, os quais se hidrolisam liberando íons hidrogênio que podem ser titulados com uma base.

Aparelhagem: agitador mecânico.

Reagentes e soluções:

- a) Solução de cloreto de potássio 1N: dissolver 74,56 g de KCl em água destilada e completar o volume a 1 litro;
- b) Solução padronizada de NaOH 0,1N;
- c) Solução alcoólica de fenolftaleína a 3 %: dissolver 3 g de fenolftaleína em 100 ml de álcool etílico.

Procedimento: pesar 5 g de TFSA em erlenmeyer de 250 ml, adicionar 100 ml de KCl 1N, agitar mecanicamente por dez minutos e deixar decantar por dezesseis horas. Filtrar, adicionar algumas gotas de fenolftaleína a 3 % e titular com a solução de NaOH 0,1N até uma coloração rosa persistente. Fazer concomitantemente uma prova em branco.

Cálculo:

$$\text{acidez trocável meq/100g} = (V_2 - V_1) \times 2$$

onde:

V₁: mililitros de solução de NaOH 0,1N gastos no ensaio em branco;

V₂: mililitros de solução de NaOH 0,1N gastos na titulação do extrato.

Comentários: o cloreto de potássio usado para essa determinação deve ser de boa qualidade, o que pode ser constatado fazendo uma curva de titulação da solução de KCl 1 N ou verificando se seu pH é inferior a 5,5 (CANTARELLA et al., 1981).

4. Determinação da acidez potencial

A acidez potencial, termo preferido a outros como acidez titulável, hidrolítica etc., é medida pela quantidade de base forte necessária para elevar o pH a determinado valor, comumente 7,0 em nosso meio. A acidez potencial revela a acidez total presente entre o nível inicial (pH do solo) e final (7,0) do pH. JONES (1913) parece ter sido o pioneiro em determinar a acidez potencial através de extração com acetato de cálcio. O método usando acetato de cálcio 1 N pH 7,0 foi introduzido entre nós por VAGELER (1932).

Objetivo: determinação da acidez potencial do solo.

Princípio: extração da acidez com solução tamponada e titulação alcalimétrica do extrato.

Aparelhagem: agitador mecânico.

Reagentes e soluções:

- a) Solução de acetato de cálcio 1 N pH 7,0: dissolver 88,1 g de $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em água destilada e completar o volume a cerca de 950 ml. Filtrar com algodão e ajustar o pH entre 7,0 e 7,1 com ácido acético 2 N ou solução de hidróxido de cálcio 1,0N, completando o volume a 1 litro com água destilada;
- b) Solução alcoólica de fenolftaleína a 3 %: dissolver 3 g de fenolftaleína em 100 ml de álcool etílico;
- c) Solução padronizada de NaOH 0,1N.

Procedimento: pesar 5 g de terra em erlenmeyer de 250 ml, adicionar 100 ml da solução de acetato de cálcio 1 N a pH 7,0, agitar mecanicamente por dez minutos e deixar decantar por dezesseis horas. Filtrar, adicionar algumas gotas de fenolftaleína a 3 % e titular com solução de NaOH 0,1 N, até uma coloração rosa persistente. Efetuar uma prova em branco.

Cálculo:

$$\text{acidez potencial (H + AI) em meq/100g} = (V_2 - V_1) \times 2$$

onde:

V_1 : mililitros de solução de NaOH 0,1N gastos no ensaio em branco; V_2 : mililitros de solução de NaOH 0,1N gastos na titulação do extrato.

$(\text{H} + \text{AI})$ em meq/100g — (AI extraído com KCl) em meq/100g = acidez não trocável, mas que pode ser neutralizada por soluções básicas ou tamponadas, em meq/100g.

Comentários: existem diversos problemas resultantes do uso do acetato de cálcio, a saber: qualidade do reagente, facilidade do crescimento de fungo e dificuldade, principalmente em solos ricos em matéria orgânica, para verificação do ponto de viragem da fenolftaleína. Neste último caso, recomenda-se a utilização potenciométrica.

5. Determinação de cátions trocáveis

5.1 Extração e determinação do cálcio, magnésio, potássio e sódio

Os quatro elementos trocáveis de maior importância no solo são os seguintes: cálcio, magnésio e potássio, por serem macronutrientes, e sódio, por ser parte importante do complexo coloidal de solos salinos e alcalinos. Na Seção de Pedologia, utilizou-se por muito tempo o ácido nítrico 0,05 N (PAIVA NETTO et al., 1946) para a extração dos cátions trocáveis. Entretanto, com o uso constante de calcário nas terras, notou-se que esse extrator dissolvia parte do corretivo, dando resultados muito elevados de cálcio e magnésio em terras reconhecidamente pobres nesses elementos, como as areias quartzosas. Assim, a partir de 1981, optou-se por um extrator largamente adotado (USDA, 1967; SNLCS, 1979), o acetato de amônio 1 N pH 7,0: entre outras vantagens, apresenta a de não deixar resíduos sólidos em fotometria de chama.

Objetivo: extração de cálcio, magnésio, potássio e sódio trocáveis do solo e sua determinação.

Princípio: extração dos elementos trocáveis com solução normal de acetato de amônio pH 7,0 e determinação dos seus teores no extrato.

Aparelhagem: espectrofotômetro de absorção atômica, fotômetro de chama e agitador mecânico.

Reagentes e soluções:

a) Solução de acetato de amônio 1 N pH 7,0: em balão volumétrico de 1 litro, juntar 57 ml de ácido acético glacial e 69 ml de hidróxido de amônio a 20 %, em 800 ml de água. Ajustar o pH e completar o volume;

b) Solução-estoque de lantânio a 10 %: umedecer 117,30 g de La_2O_3 com água. Lentamente, adicionar 250 ml de ácido clorídrico concentrado, completar o volume a exatamente 1 litro com água destilada e deionizada;

c) Solução de lantânio a 0,2 %: pipetar, para balão volumétrico de 1 litro, 20 ml de solução-estoque de lantânio a 10 % e completar o volume com água deionizada. Para a leitura dos extratos, visando à determinação de Ca e Mg, considerando o modo de preparar os padrões, efetuar uma diluição prévia da solução de La_2O_3 0,2 % de lantânio, misturando 400 ml dela com 50 ml de água deionizada, resultando numa solução de La_2O_3 a 0,177 % de lantânio.

d) Soluções-padrão de cálcio e de magnésio:

Solução com 1.000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de cálcio: pesar 2,4966 g de CaCO_3 e transferir para balão volumétrico de 1 litro contendo metade do seu volume com água deionizada. Adicionar 10 ml de ácido clorídrico concentrado (gota a gota), esperar a solubilização do sal e completar o volume com água destilada e deionizada.

Solução com 1.000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de magnésio: pesar 1,000 g de magnésio metálico, transferir para balão volumétrico de 1 litro e adicionar 10 ml de ácido clorídrico 6 N (destilado), completando o volume com água destilada e deionizada.

Solução com 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de magnésio: transferir 100 ml da solução-estoque de magnésio com 1,0004 g/ml para balão volumétrico de 1 litro e completar o volume com água deionizada.

A partir das soluções-estoque de Ca^+ 1.0004g/ml e Mg^{2+} 1004g/ml, preparar as soluções I, II e III:

I: tomar 10 ml da solução de Ca^+ e 12 ml da solução de Mg^{2+} e diluir a 100 ml com água deionizada;

II: tomar 10 ml da solução de Ca^+ e 12 ml da solução de Mg^{2+} e diluir a 200 ml com água deionizada;

III: tomar 50 ml da solução II e diluir a 100 ml com água deionizada.

Essas soluções contêm 100 (I), 50 (II) e 25 (III) $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Ca^+ (ou 5, 2,5, 1,25 $\mu\text{eq}/\text{ml}$ de Ca^+) e 12 (I), 6 (II) e 3 (III) $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Mg^{2+} (ou 1, 0,5 e 0,25 $\mu\text{eq}/\text{ml}$ de Mg^{2+}). Para a elaboração da curva-padrão de cálcio e magnésio, empregando as soluções I, II e III, preparam-se as seguintes soluções:

0: 16 ml da solução de lantânio a 0,2 % + 2 ml da solução de acetato de amônio + 2 ml de água deionizada;

A: 16 ml da solução de lantânio a 0,2 % + 2 ml da solução de acetato de amônio + 2 ml da solução III;

B: 16 ml da solução de lantânio a 0,2 % + 2 ml da solução de acetato de amônio + 2 ml da solução II;

C: 16 ml da solução de lantânio a 0,2 % + 2 ml da solução de acetato de amônio + 2 ml da solução I.

e) Soluções-padrão de potássio e de sódio:

Solução-estoque de potássio 0,0125 N: dissolver 0,4660 g de cloreto de potássio em água deionizada e completar o volume a 500 ml.

Solução-estoque de sódio 0,0125 N: dissolver 0,3652 g de cloreto de sódio em água deionizada e completar o volume a 500 ml.

Para ambos os cátions, tomar as seguintes proporções de solução para a elaboração das curvas-padrão:

Solução 0,0125 N, ml	Volume final, ml	Concentrações	
		K	Na
1	100	5	2,9
1	50	10	5,8
2	50	20	11,5
3	50	30	17,2

Procedimento: pesar 5 g de TFSA em erlenmeyer de 125 ml, adicionar 50 ml da solução de acetato de amônio 1 N pH 7,0 e agitar mecanicamente por dez minutos. Deixar decantar dezesseis horas e com uma pipeta retirar aproximadamente 10 ml do sobrenadante e transferir para frasco de 25 ml. Transferir (com micropipeta) 0,5 ml desse extrato para frasco de 15 ml e adicionar com repipetador 4,5 ml da solução de óxido de lantânio a 0,177 % de lantânio (400 ml da solução de La_2O_3 a 0,2 % + 50 ml de água deionizada). Com auxílio do espectrofotômetro de absorção atômica, efetuar as leituras para determinação de cálcio e magnésio. No extrato que sobrou no frasco de 25 ml, fazer as leituras para determinação de potássio e sódio.

Cálculos: traçar a curva-padrão e determinar o fator para converter as leituras para a unidade desejada (geralmente meq/100g de solo ou ug/g de solo). Um procedimento mais correto é usar análise de regressão.

Comentários: as determinações do cálcio e do magnésio podem também ser feitas por quelatometria, usando-se o EDTA como agente complexante. Para detalhes do método, consultar RAIJ (1966b).

5.2 Os valores S, T e V

Os valores da soma de bases (S), da capacidade de troca de cátions (T) e da porcentagem de saturação em bases (V) são parâmetros muito importantes no levantamento de solo. A soma de bases é obtida pela soma dos valores dos cátions trocáveis Ca, Mg, K e Na. A capacidade de troca de cátions pode ser obtida ou diretamente (V. 111.6.1.) ou pela soma das bases com a acidez potencial. O V % é estimado pela relação entre a soma de bases e a capacidade de troca de cátions a pH 7,0, ou seja : $V = (S/T) \times 100$.

5.3 Extração e determinação do amônio trocável

O amônio também é um cátion de importância e ocupa o complexo coloidal do solo em forma trocável, com exceção de alguns solos com argilas ilíticas, onde pode aparecer em forma dificilmente trocável. Seu teor e relação com o íon nitrato é muito importante para estabelecimento do comportamento do nitrogênio no solo. Esse cátion apresenta uma dinâmica muito grande, e seu teor em determinado tempo depende muito das condições de umidade, temperatura, grau de aeração, pH e atividade microbiana (BARTHOLOMEW & KIRKHAN, 1960). Aqui, segue-se de maneira geral o método descrito por ONKEN & SUNDERMAN (1977), usando o sulfato de sódio 1N como solução extratora.

Objetivo: determinação colorimétrica do amônio trocável, extraído com sal de sódio.

Princípio: extração do amônio trocável, com auxílio de uma solução de um sal de sódio, e determinação do seu teor no extrato.

Aparelhagem: espectrofotômetro visível e agitador mecânico.

Reagentes e soluções:

a) Solução extratora de sulfato de sódio 1N: pesar 71,02 g de Na_2SO_4 e diluir a 1 litro com água deionizada. Colocar uma pitada de HgCl_2 , para evitar desenvolvimento de fungos;

b) Solução de tartarato duplo de sódio e potássio a 10 %: dissolver 10 g do sal $\text{NaK}(\text{CHOH})_2(\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em água e completar o volume a 100 ml;

c) Reagente A (reagente de Nessler modificado): dissolver 22,72 g de iodeto de mercúrio em aproximadamente 30 ml de solução aquosa contendo 18,26 g de iodeto de potássio. Adicionar vagarosamente à solução obtida, agitando-a sempre, 950 ml de solução aquosa contendo 40 g de hidróxido de sódio. Esfriar e diluir a 1 litro.

Procedimento: pesar 20 g de TFSA, transferindo para erlenmeyer de 125 ml. Colocar 100 ml de solução extratora, Na_2SO_4 1N. Agitar por vinte minutos a 40 rpm e filtrar (Whatman n4 42). Após completa filtração, lixiviar quatro vezes com 25 ml da solução extratora. Esse procedimento é também usado para extração de nitrato. Retirar uma alíquota de 10 ml do extrato e transferir para um balão volumétrico (50 ml). Completar até mais ou menos 45 ml com água deionizada, adicionar 1 ml da solução de tartarato duplo de sódio e potássio e homogeneizar. Adicionar 2 ml do reagente A, homogeneizar e completar o volume. Ler após trinta minutos no espectrofotômetro a 435 nm.

Curva-padrão de amônio: de uma solução estoque com 50 pg/ml de NH_4^+ (0,1482g/l de NH_4Cl em água), transferir 2, 4, 8 e 16 ml para balões volumétricos de 100 ml e completar os volumes com a solução extratora (Na_2SO_4 1N). Retirar alíquotas (10 ml) das soluções-padrão e proceder como para as amostras. Após desenvolvimento da cor, ler em espectrofotômetro a 435 nm.

Cálculo: traçar a curva-padrão e determinar o fator para converter as leituras para a unidade desejada (geralmente g/g de N- NH_4).

6. Determinação da capacidade de troca de cátions

A capacidade de troca de cátions (CTC), que evidencia a habilidade do solo de reter e trocar íons positivamente carregados na superfície coloidal, talvez seja uma das mais importantes propriedades físico-químicas do sistema. Sua determinação pode ser feita saturando-se o solo com um cátion índice, que é posteriormente deslocado e determinado, ou somando -se as bases trocáveis (V. 111.5.) com a acidez extraída por uma solução tamponada a pH 7,0 ou acidez potencial (V. 111.4). Existe grande variedade de métodos (PELLOUX et al., 1971) utilizando principalmente o cálcio ou o amônio como cátions saturantes. RAIJ (1966) estudou comparativa e criticamente alguns deles, encontrando boas correlações entre o método que emprega o acetato de amônio 1N pH 7,0 e alguns descritos na literatura nacional e internacional, como a soma de bases mais a acidez extraída, ou por solução de acetato de cálcio (PAIVA NETTO et alii, 1950, e VETTORI, 1948) ou pelo cloreto de bário tamponado pela trietanolamina (MEHLICH, 1948). Na Seção de Pedologia, para a determinação direta da CTC, tem-se optado pelo método que

utiliza uma solução de acetato de cálcio 1 N pH 7,0 como cátion saturante e uma solução de acetato de sódio 1N pH 7,0 como deslocante, com pequenas modificações daquele descrito por RAIJ (1966a). Existe, às vezes, alguma confusão de terminologia na literatura quanto ao pH em que a CTC é determinada. Os métodos apresentados aqui, para evitar confusão, serão chamados de CTC a pH 7,0 e CTC a pH do solo. Tem sido usado também, com frequência bem menor e de certa forma em caráter experimental, o método de determinação da CTC a pH do solo de GILLMAN (1979), mediante solução com concentrações equivalentes às aquelas encontradas no campo.

Objetivo: determinação da capacidade de troca de cátions a pH 7,0 ou a pH do solo.

6.1 Capacidade de troca de cátions a pH 7,0

Princípio: a determinação da capacidade de troca de cátions a pH 7,0 consiste em saturar o complexo adsorvente com um íon bastante eficaz para trocar e bastante fácil de ser deslocado e determinado no laboratório.

Aparelhagem: espectrofotômetro de absorção atômica e agitador mecânico.

Reagentes e soluções:

- a) Solução de acetato de cálcio 1N pH 7,0: dissolver 88,1g do sal $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\cdot\text{H}_2\text{O}$ por litro da solução. Corrigir o pH a 7,0 com ácido acético 2N ou solução de hidróxido de cálcio 1N;
- b) Solução de cloreto de cálcio 1N: dissolver 73,5 g de $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada e completar o volume a 1 litro;
- c) Álcool etílico destilado;
- d) Solução de acetato de sódio 1N pH 7,0: dissolver 82,0 g de acetato de sódio anidro por litro de solução. Corrigir o pH a 7,0 com ácido acético glacial ou solução de hidróxido de sódio 1N;
- e) Solução com 1.000,0 µg/ml de cálcio: pôr 2,4966 g de CaCO_3 em balão volumétrico de 1 litro, completar metade do seu volume com água deionizada e adicionar 10 ml de HCl concentrado (gota a gota). Completar o volume com água deionizada;
- f) Soluções-padrão estoque (identificadas por I, II e III):
 - I. 25 µg/ml Ca^{2+} : transferir 5 ml da solução de 1.000 µg/ml para balão volumétrico de 200 ml e completar o volume com água deionizada.
 - II. 50 µg/ml Ca^{2+} : transferir 5 ml da solução de 1.000 µg/ml para balão volumétrico de 100 ml e completar o volume com água deionizada.
 - III. 100 µg/ml Ca^{2+} : transferir 10 ml da solução de 1.000 µg/ml para balão volumétrico de 100 ml e completar o volume com água deionizada.

Com as soluções I, II e III, preparar as soluções-padrão 0, A, 8, C, D e E, de acordo com a relação seguinte:

Solução	Concentração meq/100g	Volume água deionizada	Volume solução estoque ml	Volume acetato de sódio 1N pH 7,0	Volume La
O	0,00	2	0	2	16
A	6,25	0	2 da I	2	16
B	12,50	0	2 da II	2	16
C	25,00	0	2 da III	2	16
D	37,50	0	3 da III	2	15
E	50,00	0	4 da III	2	14

Procedimento: em tubo de percolação ou seringa de injeção de 20 cm³ colocar dois discos de papel de filtro sobrepostos e uma medida de areia fina inerte (preparada com areia de duna bem lavada com HCl diluído) suficiente para 0,5 cm de altura. Colocar 1 g da amostra misturada com a mesma medida de areia, no tubo, dispondo em seguida mais uma medida de areia (0,5 cm) e dois discos de papel de filtro sobre a areia. Percolar 25 ml de solução de acetato de cálcio 1N pH 7,0. Controlar a vazão, a fim de que esse volume de solução percole em duas horas (pôr no bico do tubo de percolação um tubo de borracha com uma pinça de Hoffmann para regular a vazão). Percolar mais 25 ml da solução de acetato de cálcio 1N pH 7,0. Passar duas vezes 5 ml de solução de cloreto de cálcio 1N. Após drenagem completa, lavar as paredes e o bico do tubo de percolação com água deionizada. Passar duas vezes água deionizada. Percolar quatro vezes 5 ml de álcool destilado. Substituir os frascos de recepção para recolher os próximos percolados. Percolar duas vezes 25 ml de solução de acetato de sódio 1N pH 7,0. Tomar 1 ml do percolado e 9 ml da solução de La₂O₃ 0,177 % de Lantânio preparada como em 111.5.1 e proceder à leitura no espectrofotômetro de absorção atômica.

Observação: para preparação de uma amostra em branco, colocar dois discos de papel de filtro, duas medidas de areia fina inerte e mais dois discos de papel de filtro, como feito para a amostra de solo.

Comentários: o cálcio pode ser determinado também por quelatometria (RAIJ & QUAGGIO, 1983). As soluções que contêm acetato de cálcio, inclusive a percolada para determinação da CTC, não devem ser guardadas por muito tempo porque criam fungo facilmente. Antes da substituição final dos frascos, as paredes e o bico do tubo devem ser bem lavados para não ficar acetato de cálcio residual.

6.2 Capacidade de troca de cátions a pH do solo

O método que vem sendo usado é aquele descrito por GILLMAN (1979).

Objetivo: determinar a capacidade de troca de cátions a pH do solo, sem alterar de maneira significativa a força iônica da solução.

Princípio: o solo é equilibrado com uma solução de bário não tamponada com uma força iônica semelhante àquela da solução do solo no campo. O bário do complexo de troca é então deslocado pelo magnésio adicionado como sulfato, sendo que todas as reações se dão sem alterar a força iônica do meio.

Aparelhagem: condutímetro, espectrofotômetro de absorção atômica, clorômetro, centrífuga e agitador mecânico.

Reagentes e soluções:

- a) Solução de cloreto de bário 0,1M: tomar 20,8246 g de BaCl₂ e completar o volume a 1 litro;
- b) Solução de cloreto de bário 0,002M: tomar 20 ml da solução de BaCl₂ 0,1M e completar o volume a 1 litro;
- c) Solução de sulfato de magnésio 0,1M: pesar 12,0375 g de MgSO₄ e dissolver a 1 litro;
- d) Solução de sulfato de magnésio 0,005M: tomar 50 ml da solução de MgSO₄ 0,1M e completar o volume a 1 litro (solução a ser usada para solos com CTC < 10meq/100g);
- e) Solução de sulfato de magnésio 0,010M: tomar 100 ml da solução de MgSO₄ 0,1M e completar o volume a 1 litro (solução a ser usada para solos com CTC entre 10 e 20 meq/100g).

Procedimento: pesar 2 g de TFSA e colocar em tubo de centrífuga previamente tarado. Adicionar 20 ml de solução de BaCl₂ 0,1M. Agitar por duas horas. Centrifugar e guardar a solução sobrenadante para análise de Ca, Mg, K e Na trocáveis. Equilibrar o solo, ainda úmido, com 20 ml da solução de BaCl₂ 0,002M por três vezes. A cada equilíbrio, agitar por uma hora, centrifugar e descartar o sobrenadante. Após a terceira lavagem, pesar o tubo de centrífuga mais o solo úmido para cálculo da quantidade de solução de cloreto de bário retida. Adicionar 10 ml de solução de MgSO₄ 0,005M (0,010M quando a CTC for maior que 10 meq/100g) e agitar por uma hora. Estabelecer a condutividade elétrica de uma solução de MgSO₄ 0,0015M. Medir a condutividade da suspensão e ajustar com solução de MgSO₄ 0,005M ou água para aquela da solução de MgSO₄ 0,0015M. Agitar suavemente durante a noite e ajustar a condutividade elétrica, se necessário, com solução de MgSO₄ 0,005M ou água. Pesar o tubo de centrífuga para estimar o volume de MgSO₄ 0,005M ou água adicionada e determinar o magnésio e o cloreto.

Cálculo:

V₁: volume de solução de BaCl₂ 0,002M retido;

V₂: volume de solução de MgSO₄ 0,005M (ou 0,01 OM) adicionados (10 ml + correção feita com a solução de MgSO₄ 0,005M; se apenas água for adicionada, V₂ = 10 ml);

V₃: volume final do sobrenadante (10 ml + correção do MgSO₄ 0,005M ou água adicionada + V₁);

C₁: concentração (meq/100g) de Mg no sobrenadante;

C₂: concentração do cloreto no BaCl₂ 0,002M da solução retida;

C₃: concentração do cloreto (meq/ml) no sobrenadante final.

Então, se se adicionou sulfato de magnésio 0,005M:

$$CTC \text{ (meq/100g)} = 50(0,01 V_2 - C_1 V_3).$$

Se se adicionou apenas água para ajustar à condutividade elétrica do MgSO₄ 0,0015M:

$$CTC \text{ (meq/100g)} = 50(0,1 - C_1 V_3).$$

Para a capacidade de troca aniônica (CTA), usar a seguinte fórmula:

$$CTA \text{ (meq/100g)} = 50(C_3 V_3 - C_2 V_1).$$

Comentários: na etapa que compreende o ato de enxugar os tubos de centrífuga depois da terceira lavagem com BaCl₂ 0,002M, tomar o cuidado de não perder solo e ter certeza de que as paredes do tubo estejam bem enxutas. Na medida da condutividade elétrica, é necessário que a célula e as paredes de vidro estejam bem limpas para evitar perda de solução. Em determinados solos, a soma dos cátions trocáveis extraídos com a solução de

cloreto de bário é maior que a dos extraídos com a solução de acetato de amônio 1N pH 7,0, por causa de um aumento de cargas negativas com este extrator, elevando o pH relativamente à solução de BaCl₂, e da adsorção específica do íon acetato.

7. Determinação do ponto de carga zero (PCZ) do solo

O ponto de carga zero (PCZ) é uma determinação de muita importância em solos que apresentam a possibilidade de reverter a carga superficial líquida da superfície, de negativa para positiva, com a diminuição do pH (RAIJ & PEECH, 1972). Nesses solos, o PCZ pode ser determinado e definido como o pH da solução em equilíbrio com o solo no qual a carga elétrica líquida da superfície é nula (RAIJ, 1973). Assim, nesse pH existe uma quantidade igual de cátions e ânions adsorvidos na superfície (UEHARA & GILLMAN, 1981). De maneira geral, óxidos de ferro e alumínio contribuem para aumentar o PCZ de solos e a matéria orgânica, para abaixá-lo. Dois procedimentos, utilizados na Seção, seguem de maneira geral aqueles de UEHARA & GILLMAN (1981) e RAIJ & PEECH (1972). No primeiro deles, determina-se o ponto de carga zero e a carga líquida da superfície e no segundo, chamado de simplificado, determina-se apenas o ponto de carga zero.

Objetivo: determinação do ponto de carga zero do solo (ou ponto de efeito salino nulo).

Princípio: titulação da amostra com H⁺ e OH⁻ a três diferentes concentrações de eletrólitos (o PCZ depende da escolha do eletrólito). A determinado pH, os valores de H⁺ e OH⁻ adsorvidos são os mesmos e, neste ponto, a carga líquida independe da concentração salina, quando então as curvas de titulação se interceptam.

7.1 Determinação do PCZ e da carga líquida da superfície

Aparelhagem: medidor de pH.

Reagentes e soluções:

a) Solução de cloreto de potássio 1N: dissolver 74,560 g de KCl em água deionizada e completar o volume a 1 litro;

b) Solução de ácido clorídrico 0,1N: preparar com solução padronizada;

c) Soluções de eletrólitos de ácidos ou bases a diferentes concentrações: preparar as seguintes soluções:

— em KCl 0,1N: HCl 0,002N; 0,004N e 0,006N;

NaOH 0,002N; 0,004N; 0,008N e 0,016N;

— em KCl 0,01N: HCl 0,002N; 0,004N e 0,006N;

NaOH 0,002N; 0,004N; 0,008N e 0,016N;

— em KCl 0,001N: HCl 0,002N; 0,004N e 0,006N; NaOH 0,002N; 0,004N; 0,008N e 0,016N.

Devem-se ter sempre soluções de KCl com as concentrações acima, mas sem ácido nem base.

Procedimento: antes de iniciar as determinações, preparar a amostra da seguinte maneira: tomar aproximadamente 200 g de terra e percolar com 100 ml de HCl 0,1N por cinco vezes. Lavar com água deionizada até que não saia mais cloreto [usar teste de AgNO₃ 0,01N (5 gotas) ou o extrato apresentar condutividade elétrica menor que 0,01mS/cm]. Secar a terra a 110 °C e passar em peneira de 2 mm. Para a preparação da curva

potenciométrica, colocar 4 g de terra em recipiente para determinação de pH (preparar 24 recipientes) e 20 ml de cada uma das soluções com concentrações de KCl 0,1; 0,01 e 0,001N (n_3 , n_2 e n_1) e as diferentes concentrações de ácido ou base. Deixar equilibrar por quatro dias, agitando ocasionalmente, e então ler o pH.

Cálculo: construir um gráfico colocando na ordenada o pH de equilíbrio e na abscissa, a quantidade de H^+ ou OH^- em meq/100g de terra. Desejando achar a carga líquida da amostra, construir com auxílio desse gráfico, outro, em que se faça coincidir o PCZ com a carga zero (meq/100g) na abscissa. Usar a mesma escala do anterior, colocando de um lado do zero as cargas negativas e de outro, as positivas, plotando contra pH em equilíbrio. Ao pH desejado, na concentração específica (n_1 , n_2 ou n_3), encontra-se na abscissa o valor da carga líquida.

7.2 Determinação apenas do PCZ

Reagentes e soluções:

- Solução de cloreto de cálcio 2,0M (outros eletrólitos podem ser usados como cloreto de sódio e sulfato de sódio): pesar 294,05 g de $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ e dissolver a 1 litro de solução com água deionizada;
- Solução de cloreto de cálcio 0,1M: diluir 50 ml da solução de $CaCl_2$ 2,0M e a 1 litro com água deionizada;
- Solução de hidróxido de sódio 0,1M: preparar com solução padronizada;
- Solução de ácido clorídrico 0,1M: preparar com solução padronizada.

Procedimento: colocar 4 g de terra (preparada como em 7.1) em 13 copos de 100 ml. Em seguida, adicionar em 7 deles solução de HCl 0,1M de 0 a 3 ml (de 0,5 em 0,5 ml); nos outros 6, adicionar solução de NaOH 0,1M de 0,5 a 3 ml (de 0,5 em 0,5 ml) e, em todos, 0,5 ml de solução de $CaCl_2$ 0,1M e água destilada para completar 20 ml de solução. Deixar equilibrar por quatro dias, agitando ocasionalmente duas vezes por dia. No quarto dia, ler o pH. Este será chamado $pH_{0,02}$. Adicionar em cada copo 0,5 ml de solução de cloreto de cálcio 2,0M. Agitar por três horas. Ler o pH. Este será designado $pH_{0,1}$.

Cálculo: para cada copo, calcular: $\Delta pH = (pH_{0,1} - pH_{0,02})$ e plotar ΔpH x $pH_{0,02}$, para encontrar o $\Delta pH = 0$. Este pH será o PCZ, valor independente da concentração salina da solução.

8. Condutividade elétrica do extrato aquoso

O termo sais solúveis, quando aplicado a solo, designa aqueles constituintes que apresentam apreciável solubilidade em água. A salinidade de um solo, tanto natural como ocasionada por sais nele colocados, pode ser medida pela condutividade elétrica do extrato. A condutividade é aproximadamente proporcional à quantidade de sal da solução, dando uma indicação da concentração de constituintes ionizados. O método de preparar o extrato, ou seja, a proporção água:solo depende do propósito da determinação e da precisão necessária. Para estabelecer relações com o crescimento da planta, a proporção deve ser a mais próxima das condições de campo. Assim, o chamado extrato de saturação é obtido através de uma pasta de solo saturado (UNITED STATES, 1954). Para casos em que se queira apenas ter idéia da salinidade do solo, pode-se usar, como aqui, uma proporção água solo de 1:1.

Objetivo: estimativa da salinidade do solo.

Princípio: para determinar a condutividade elétrica, colocar a solução entre dois eletrodos de geometria constante separados por uma distância conhecida. Quando um potencial elétrico é aplicado, a quantidade de corrente varia diretamente com a concentração total de sais dissolvidos.

Aparelhagem: condutímetro.

Reagentes e soluções:

- a) Solução de limpeza do eletrodo: juntar 100 ml de álcool isopropílico, 100 ml de éter etílico, 50 ml de ácido clorídrico concentrado e 50 ml de água deionizada;
- b) Água deionizada.

Procedimento: pesar 100 g de TFSA, adicionar 100 ml de água deionizada, agitar manualmente e bem, por trinta segundos, a cada meia hora, cinco vezes, durante duas horas. Filtrar lentamente (Whatman nº 42) e proceder à leitura no condutímetro.

Comentários: os eletrodos devem estar sempre limpos para que não haja formação de bolha de ar, diminuindo a área de contato. O extrato, quando necessário, pode ser usado para determinação de íons como Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, SOL, HCO₃⁻, Cl⁻ e CO₃²⁻. A secagem do eletrodo, depois de lavado com água de uma amostra para outra, deve ser feita com jato de ar comprimido.

9. Determinação do carbono orgânico e da matéria orgânica

O carbono ocorre no solo na forma tanto orgânica como inorgânica. A grande maioria é encontrada na matéria orgânica e em minerais carbonatados. Em regiões de clima muito úmido, onde os perfis são submetidos a intensa lixiviação, o carbono aparece predominantemente na forma orgânica. A matéria orgânica é determinada por métodos indiretos, usando combustão por via úmida ou por via seca, medindo-se a subsequente evolução do gás carbônico (ALLISON et al., 1965), ou pela extensão da redução de um agente oxidante forte (WALKLEY & BLACK, 1934). O método aqui descrito é uma ligeira modificação desse último. Num estudo em solos do Rio Grande do Sul, FRATTINI & KALCKMANN (1967) encontraram um coeficiente de correlação de 0,936 entre os métodos de combustão seca e úmida.

Objetivo: determinação do teor de matéria orgânica do solo.

Princípio: oxidação da matéria orgânica do solo com solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico, utilizando como catalisador da oxirredução o calor despreendido na diluição do ácido sulfúrico e titulação do excesso de dicromato com sulfato ferroso amoniacal.

Reagentes e soluções:

- a) Solução de dicromato de potássio 1N: dissolver 49,04g do sal K₂Cr₂O₇ seco a 105-110°C, em água destilada, completando o volume a 1 litro;
- b) Ácido sulfúrico concentrado, no mínimo a 96 %;
- c) Ácido ortofosfórico concentrado (85 %);

- d) Solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5N: dissolver 196,07g do sal $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 800 ml de água destilada. Adicionar 20 ml de ácido sulfúrico concentrado e completar o volume a 1 litro em balão volumétrico. Filtrar com algodão. Titular esta solução cada vez que for usá-la;
- e) Difenilamina 1 %: dissolver 1g do indicador em 100 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Procedimento: transferir 1g de TFSA para erlenmeyer de 500 ml. Adicionar, com uma bureta, 10 ml da solução de dicromato de potássio 1N e, imediatamente a seguir, 20 ml de ácido sulfúrico concentrado. Agitar por um minuto com uma leve rotação manual do frasco, procurando evitar que o solo adira às suas paredes. Deixar a suspensão em repouso por trinta minutos e adicionar cerca de 200 ml de água destilada, 10 ml de ácido ortofosfórico concentrado e oito gotas de difenilamina 1 %. Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal 0,5N, até a viragem de azul para verde. A viragem se dá com uma gota. Proceder de modo semelhante com 10 ml de solução de dicromato, para obter o título da solução de sulfato ferroso amoniacal. Daqui, acha-se o fator:

$$f = \frac{\text{meq } K_2Cr_2O_7}{\text{meq sulfato ferroso amoniacal}} = \frac{10 \times 1}{V_1 \times 0,5}$$

onde:

V_1 : volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação.

Para amostras com alto teor de matéria orgânica (usualmente identificadas pela coloração escura), pesar menor quantidade de solo, tendo o cuidado de moê-las.

Cálculo:

$$\%C = \frac{(10 - V_2 \times f \times 0,5) \times 0,4}{p}$$

Onde:

V_2 : volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra;

p: peso da amostra.

$$\% \text{ M.O.} = \% C \times 1,725$$

Comentários: para o cálculo da porcentagem de carbono orgânico como descrito, o número de oxidação do carbono foi tomado como 3, levando em consideração que o material orgânico facilmente oxidável é a matéria orgânica ativa (HESSE, 1971). Se se considerar uma recuperação da matéria orgânica do solo como sendo apenas de 75 %, como proposto por WALKLEY & BLACK (1934), os resultados devem ser multiplicados pelo fator 1,33.

10. Determinação do nitrogênio total (orgânico mais amoniacal)

O nitrogênio no solo encontra-se principalmente na forma orgânica e é parte integrante da sua matéria orgânica. As mudanças produzidas nessa matéria são sempre acompanhadas de mudanças semelhantes no nitro-gênio orgânico. É de grande importância, para o pedólogo, a interpretação do teor de nitrogênio num perfil ou entre solos e suas relações com o teor de carbono (relação C/N) no que diz respeito à evolução e comportamento da matéria orgânica.

Objetivo: determinação do nitrogênio total (orgânico + amoniacal) do solo.

Princípio: o nitrogênio da amostra de solo é convertido em NH_4 pela digestão com ácido sulfúrico concentrado, com auxílio de sais para aumentar a temperatura da digestão e catalisadores para facilitar a oxidação da matéria orgânica. O nitrogênio amoniacal produzido é destilado em presença de soluções alcalinas concentradas, com desprendimento de amônia, que é recebida em ácido bórico, formando-se tetraborato de amônio; este, por hidrólise, libera hidróxido de amônio, que é então titulado.

Aparelhagem: bloco digestor e destilador de Kjeldahl a vapor.

Reagentes e soluções:

- a) Acido sulfúrico concentrado;
- b) Solução de hidróxido de sódio a 40 %: dissolver 400g de NaOH comercial de boa qualidade em água destilada e completar o volume a 1 litro. Deixar a solução decantar em recipiente fechado e, no dia seguinte, filtrar através de lã de vidro;
- c) Mistura sulfato de potássio—catalisadores: misturar intimamente em almofariz 100 g de K_2SO_4 (ou Na_2SO_4), 10 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e 1g de selênio;
- d) Solução de ácido bórico a 2 %: dissolver 20 g de H_3BO_3 em água destilada, completando o volume a 1 litro. Aquecer brandamente para facilitar a dissolução;
- e) Indicador misto: dissolver 0,5 g de bromocresol verde e 0,1 g de vermelho-de-metila em 100 ml de álcool etílico. Ajustar o pH dessa solução com soluções diluídas de NaOH ou HCl, de forma que sua coloração fique entre púrpura e azul;
- f) Solução de ácido clorídrico 0,02N: preparada com solução padronizada.

Procedimento: pesar 1 g de terra moída e colocar em tubo de digestão de 100 ml. Adicionar 300 mg da mistura de K_2SO_4 — catalisadores e 10 ml de ácido sulfúrico concentrado. Manter fervendo até que o extrato fique claro, providenciando a exaustão dos gases que se desprendem. Após a digestão e esfriamento, transferir o material para balão de Kjeldahl de 500 ml, adicionando cerca de 150 ml de água destilada e uma pitada de pedra-pomes. Mergulhar a saída do destilador em 50 ml de ácido bórico 2 % com quatro gotas do indicador misto contido em um copo de 400 ml. Adicionar 50 ml de NaOH 40 % ao balão, derramando a solução pelo gargalo sem agitar. Fechar imediatamente o frasco, agitando-o para misturar as soluções. Proceder à destilação até coletar 100 ml da solução destilada (perfazendo aproximadamente 150 ml). Titular com HCl 0,02N até desaparecimento da coloração azul. Realizar prova em branco completa cada vez que novos reagentes e soluções forem utilizados e descontar os resultados das determinações feitas em solos.

Cálculo:

$$N\% = \frac{V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} \times 0,014 \times 100}{p}$$

Onde:

V_{HCl} : volume (ml) de HCl 0,02N gasto na titulação;

N_{HCl} : normalidade do HCl = 0,02;

p: peso da amostra.

Comentários: quando a amostra contiver aparentemente muita matéria orgânica, reduzi-lhe o peso. Se a quantidade de matéria orgânica for muito pequena (em torno de 0,3 %C), é muito difícil obter um extrato azul para titular. Nesse caso, aumentar o peso da amostra. Se o indicador não tiver uma cor adequada, fica difícil de identificar o ponto de viragem. Guardar sempre um pouco do último indicador preparado para compará-lo com o novo.

11. Determinação de certos ânions

Certos ânions são importantes ou por representarem elementos indispensáveis ao bom desenvolvimento das plantas ou por indicarem fenômenos de solubilidade, decomposição e movimento que ocorrem no solo. Nessas condições, os ânions que, por via de regra, se destacam são os seguintes: PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-} e Cl^- . Sendo os mais comumente solicitados pelos pedólogos, descrevem-se aqui alguns métodos para sua extração e determinação.

11.1 Extração e determinação do fosfato

É comum, em alguns laboratórios que fazem análise química de solo para fins de levantamento, usar ácidos fortes diluídos para a extração do fósforo (SNLCS, 1979). No Instituto Agrônomo a caracterização do teor de fósforo em perfis é realizada pelo método da extração com resina trocadora de íons, como descrito por RAIJ & QUAGGIO (1983). A determinação do fósforo aqui apresentada segue o método de MURPHY & RILEY (1962).

Objetivo: determinar fósforo em extratos ácidos de cloreto de sódio, provenientes da extração de solos pela resina trocadora de íons.

Princípio: determinação colorimétrica do fosfomolibdato formado pela reação entre fosfato e molibdato em ácido sulfúrico e reduzido com ácido ascórbico.

Aparelhagem: fotocolorímetro ou espectrofotômetro com transmissão máxima a 720 ou 885 nm.

Reagentes e soluções:

- Solução estoque de molibdato: dissolver 20 g de molibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 200 ml de água destilada. Aquecer, se necessário, até cerca de 60°C , até obter solução límpida, resfriando em seguida. Dissolver 0,70 g de tartarato de antimônio e potássio na solução de molibdato. Adicionar lentamente 320 ml de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 p.a.), resfriando sob água corrente. Completar o volume a 1 litro. Esta solução pode apresentar-se azulada, mas ficará incolor ao ser diluída;
- Solução diluída de molibdato: preparar no dia de usá-la, diluindo 50 ml da solução-estoque de molibdato a 1 litro, acrescentando 1 g de ácido ascórbico;
- Resina trocadora de ânions tipo base forte: tem sido usada a Amberlite IRA-400;
- Solução de cloreto de sódio 1N em ácido clorídrico 0,1N: preparar com 58,4 g de NaCl p.a. e 8,6 ml de HCl concentrado p.a. por litro de solução.

Procedimento: transferir $2,5\text{ cm}^3$ de TFSA para frasco plástico de 80 ml, provido de tampa. Acrescentar 25 ml de água destilada e uma bolinha de vidro. Fechar o frasco e agitar durante quinze minutos para desagregar o solo. Retirar a bolinha e adicionar $2,5\text{ cm}^3$ de resina. Fechar o frasco e agitar, durante dezesseis horas, em agitador com movimento

circular-horizontal a uma velocidade de 200 rpm, aproveitando o período noturno para agitação. No dia seguinte, transferir, com um jato de água, a suspensão para peneira (ou série de peneiras, se for usado o separador de resinas) com malha de poliéster de abertura de 0,4 mm. Lavar a resina com o mínimo possível de água, até parar de sair argila. Virar a peneira sobre o funil (ou série de funis, no caso de separador de resinas), tendo por baixo um frasco cilíndrico de plástico de 100 ml de capacidade. Transferir a resina da peneira para o frasco com exatamente 50 ml de uma solução 1N em NaCl e 0,1N em HCl. Pode-se usar um dispensador para 25 ml. Deixar o extrato de NaCl 1N em HCl 0,1N e a resina em contato por cerca de trinta minutos, para permitir a saída de gás. Fechar os frascos e agitar por uma hora a 220 rpm. O extrato está pronto para as determinações de fósforo. Diluir 4 ml do extrato de NaCl 1N + HCl 0,1N com 16 ml da solução diluída de molibdato, com auxílio do diluidor. Após quinze minutos, proceder às leituras em comprimento de onda de 720 ou 885 nm.

Cálculo: traçar uma curva-padrão e determinar o fator para converter as leituras em microgramas de P por centímetro cúbico de amostra.

11.2 Extração e determinação do sulfato

Apesar de não haver, entre nós, um método adequado para avaliar a disponibilidade de enxofre para as plantas, com a finalidade de se ter idéia do enxofre solúvel e, provavelmente, inorgânico, em alguns perfis de solo, vem-se procedendo à extração do elemento com uma solução de acetato de amônio-ácido acético, conforme descrito por WILLIAMS & STEINBERGS (1959). Em solos com características tiomórficas, é usada uma extração ácida mais agressiva (SNLCS, 1979) para caracterizar o enxofre inorgânico, na forma de sulfato, na amostra.

11.2.1 Sulfato extraído por solução ácida de acetato de amônio

Objetivo: extração do sulfato do solo com uma solução de acetato de amônio e ácido acético e sua determinação na solução.

Princípio: deslocamento do íon sulfato dos lugares de adsorção, pelo íon acetato, liberando-o para a solução e determinando sua concentração por turbidimetria.

Aparelhagem: espectrofotômetro.

Reagentes e soluções:

- Solução extratora: dissolver 39,0 g de acetato de amônio a 1 litro com solução de ácido acético 0,25N;
- Carvão ativado (Norit "A"): antes de usar, lavá-lo com a solução extratora. Por exemplo, um volume de 200 ml do carvão (no filtro) poderia ser lavado com 5 X 200 ml da solução. Secar em estufa a 105°C;
- Solução "semente" ácida: solução de ácido clorídrico 6N contendo 20µg/ml de enxofre como sulfato de potássio (pesar 0,1087 g de K₂SO₄ e dissolver a 1 litro com HCl 6N);
- Cloreto de bário (BaCl₂.2H₂O): cristal retido entre as peneiras 20 e 60 mesh;
- Papel de filtro Whatman nº 42: lavar antes da filtração, com 25 ml da solução extratora;
- Curva-padrão de enxofre: preparar uma solução contendo 100pg/ml de enxofre, dissolvendo 0,5434 g de sulfato de potássio a 1 litro com a solução extratora. Tomar em erlenmeyer de 125 ml, 0; 1; 2,5; 5; 10, 12,5; 15 e 20 ml da solução de 1004g/ml de S e

acrescentar 50; 49; 47,5; 45; 40; 37,5; 35 e 30 ml (com bureta) da solução extratora (essas soluções contêm de 0 a 40p.g/ml de S). Colocar 0,25 g de carvão ativado, agitar por três minutos e filtrar. Tomar 10 ml de cada filtrado e seguir as etapas descritas no procedimento a seguir.

Procedimento: transferir 10 g de terra seca passada em peneira de 1 mm para erlenmeyer de 125 ml. Colocar 25 ml da solução extratora e agitar por meia hora. Acrescentar 0,25 g (fazer uma medida e adicionar volume) de carvão ativado e agitar por mais três minutos. Filtrar e pipetar 1D ml do filtrado para balão volumétrico de 50 ml. Adicionar 1 ml da solução "semente" ácida e agitar. Acrescentar 0,5 g do cloreto de bário. Deixar em repouso aproximadamente um minuto. Agitar até dissolver os cristais e, dois - oito minutos após, ler a 420 nm.

Cálculo: calcular a quantidade de enxofre com o auxílio da curva-padrão e exprimir os resultados (mg/g) de S-SO₄ z.

Comentários: não efetuar a determinação do enxofre em grande quantidade de amostras de uma só vez, por que o tempo de espera de dois a oito minutos para fazer a leitura no espectrofotômetro é crucial.

11.2.2 Sulfato total

Objetivo: extração e determinação de enxofre inorgânico total do solo.

Princípio: dissolução do S-SO₄ inorgânico com ácido clorídrico.

Aparelhagem: bloco digestor e espectrofotômetro.

Reagentes e soluções:

Solução de ácido clorídrico 6N: juntar volumes iguais de ácido clorídrico concentrado e água deionizada.

Procedimento: pesar 5 g de terra fina em tubo de digestão. Adicionar 25 ml de HCl 6N e ferver durante meia hora, usando funil na boca dos tubos para evitar evaporação; esfriar, acrescentar 25 ml de água deionizada e filtrar para balão volumétrico de 250 ml. Descolorir a solução, se necessário, com carvão ativado (Norit "A"). Pipetar 10 ml do extrato para balão de fundo chato e proceder como em III.11.2.1.

11.3 Extração e determinação do nitrato

O nitrato é a forma de nitrogênio prontamente assimilável pelas plantas e com maior possibilidade de se acumular no solo. Seu comportamento é extremamente dinâmico dentro do perfil por causa de sua baixa retenção nas partículas do solo, o que lhe permite a lixiviação ou ascensão, dependendo das condições climáticas e da interação com microrganismos que podem absorver ou liberar essa forma de nitrogênio para a solução do solo, evitando, em algumas condições, seu acúmulo e mesmo causando deficiência de nutrientes. O nitrato é muito pouco retido no solo e, à exceção do cloreto, praticamente qualquer ânion compete com ele por lugares de troca da fase sólida do solo. Assim, diversos extratores podem ser empregados. Vem sendo usada uma solução de sulfato de sódio, que serve também para extração do amônio, como já mencionado, permitindo a

determinação simultânea de ambas as formas no mesmo extrato, como recomendado por ONKEN & SUNDERMAN (1977).

Objetivo: extração do nitrato do solo e determinação colorimétrica de sua concentração.

Princípio: o maior poder de retenção do íon sulfato desloca o íon nitrato dos lugares de adsorção.

Aparelhagem: espectrofotômetro e agitador mecânico.

Reagentes e soluções:

- a) Solução de sulfato de sódio 1N :dissolver 71,02 g de Na_2SO_4 em água destilada e completar o volume a 1 litro. Colocar uma pitada de HgCl_2 (esta solução é usada também para extração de amônio);
- b) Solução de ácido cromotrópico 0,1 % (porcentagem em peso): pesar 0,92 g de ácido cromotrópico e diluir a 500 ml com ácido sulfúrico concentrado. Guardar em geladeira;
- c) Solução de ácido cromotrópico 0,01 % (muito cuidado no seu preparo!): transferir 100 ml do ácido cromotrópico 0,1 % para balão volumétrico de 1 litro contendo cerca da metade de seu volume em ácido sulfúrico concentrado. Adicionar 10 ml de ácido clorídrico e agitar SEM TAMPAR!!! Completar o volume a 1 litro com ácido sulfúrico concentrado, agitar cuidadosamente e guardar em geladeira;
- d) Curva-padrão de nitrato: de uma solução contendo 500;A/ml de Noa (0,689 g de NaNO_3 /litro de água), tomar 2, 4, 8 e 16 ml e transferir para balão volumétrico de 100 ml. Completar o volume com solução de Na_2SO_4 1 N (Esses padrões contêm 10, 20, 40 e 804g/ml de NO_3). Tomar 3 ml dos padrões, adicionar 7 ml de ácido cromotrópico 0,01 %, esperar esfriar e ler em espectrofotômetro a 430 nm.

Procedimento: agitar 20 g de amostra com 100 ml da solução de sulfato de sódio 1N durante vinte minutos. Filtrar (Whatman nº 42). Lixiviar quatro vezes com 25 ml da solução extratora. Transferir 3 ml do extrato para erlenmeyer de 50 ml, adicionar 7 ml da solução de ácido cromotrópico 0,01 %, deixar esfriar e ler em espectrofotômetro a 430 nm.

Cálculo: calcular a quantidade de nitrato com auxílio da curva-padrão e exprimir os resultados em $\mu\text{g/g}$ de NO_3 ou N-NO.

Comentários: esse método é bastante preciso; apresenta, entretanto, o inconveniente de usar ácido sulfúrico concentrado em todas as operações, o que exige muito cuidado em sua execução.

11.4 Extração e determinação de cloreto

O cloreto é um elemento essencial às plantas. Sua determinação no solo não se prende, todavia, ao fato de estar ou não em níveis de deficiência, mas a motivos específicos, como acompanhar o movimento da água e revelar a presença de sais em quantidades elevadas (mesmo que seja adubo). Sua extração é muito simples, uma vez que ele é o ânion de menor retenção pelas partículas do solo (BOHN et al., 1979), não competindo com outros por lugares de adsorção. Assim, até sais de outros ânions muito diluídos são capazes de colocá-lo em solução.

Objetivo: extração e determinação do cloreto do solo.

Princípio: o ânion cloreto, por ser pouco retido nas partículas do solo, é deslocado por outro ânion, como fosfato ou acetato, e colocado em solução, onde é determinado.

Aparelhagem: clorômetro de leitura direta Büchler Cottove e agitador mecânico.

Reagentes e soluções:

- a) Solução nítrico-acética (solução de HNO_3 0,1N contendo 10 % de ácido acético): transferir para balão volumétrico 7,2 ml de solução de ácido nítrico 14N (65 %) e 100 ml de ácido acético glacial. Completar o volume a 1 litro com água deionizada;
- b) Reagente de gelatina contendo timol azul (solúvel em água) e timol em cristais na proporção em peso de 60:1:1 respectivamente. Dissolver 0,62 g dessa mistura em 100 ml de água deionizada quente. Guardar em geladeira;
- c) Solução-padrão estoque de 1.000 g/ml de cloreto: dissolver 1,6479g de cloreto de sódio em água deionizada e completar o volume a 1 litro;
- d) Solução diluída de cloreto: transferir, para balão volumétrico de 100 ml, alíquotas de 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 ml de solução-padrão estoque e completar o volume com o extrator adequado. Tais soluções diluídas contêm 5, 10, 20, 50 e 100 μg /ml de cloreto respectivamente;
- e) Determinação do fator: transferir 1 ml de cada solução diluída para as cubetas, colocar 3 ml da solução nítrico-acética e três gotas do reagente de gelatina. Ler no clorômetro: para as soluções de 0 a 50 μg /ml de cloreto, usar a baixa velocidade de titulação (low) (que é relacionada com baixa intensidade de corrente elétrica). A leitura é expressa em segundos e está entre 19 e 89 s para essa faixa; para a solução de 100 μg /ml de cloreto, usar a velocidade média de titulação, na faixa de 24 a 73 s. Fazer prova em branco com água ou com o extrator usado e subtrair das leituras. Dividir a concentração pela leitura do clorômetro e achar o fator f.

Procedimento: a extração pode ser feita com a maioria das soluções extratoras normalmente usadas para outros ânions como os descritos aqui. Em muitos casos específicos, a água é empregada como extrator. Qualquer que seja o extrato, transferir 1 ml dele para o tubo de titulação do clorômetro, adicionar 3 ml da solução nítrico-acética e três gotas do reagente de gelatina. Juntar, quando necessário, uma ou duas gotas de HNO_3 1 5 até que o indicador se apresente com uma cor avermelhada. Ler no clorômetro em segundos.

Cálculo: multiplicar a leitura do clorômetro para cada amostra pelo fator f descrito acima, obtendo-se o resultado em micrograma de cloreto por mililitro de solução: adequá-lo para micrograma de cloreto por grama de solo.

Comentários: manter baixo o pH da solução a ser titulada, para evitar interferência de outros ânions durante a leitura. A corrente inicial do aparelho deve estar entre 0 e 5 μA . Verificar sempre se os eletrodos estão bem limpos, se o reagente de gelatina é recém-preparado e isento de contaminação de cloretos, e se o contato elétrico do eletrodo de prata está bem feito.

12. Determinação de Zn, Cu, Fe e Mn solúveis em DTPA-TEA

As determinações desses quatro elementos são solicitadas pelos pesquisadores com certa regularidade por causa da deficiência (Zn, Cu e Fe) ou toxicidade (Zn, Fe e Mn) que

podem causar em algumas culturas. Embora não haja pesquisa suficiente em nossas condições para afirmar com segurança os limites de deficiência ou toxicidade, tais análises muitas vezes são pedidas para se ter idéia da quantidade dos elementos solúveis em determinados extratores. Dois extratores são muito usados para a extração desses elementos: o de Mehlich (HCl 0,05N + H₂SO₄ 0,025N) e o DTPA-TEA (solução contendo ácido dietileno-triaminopenta cético e trietanolamina) pH 7,3. Nas determinações efetuadas nos laboratórios do Instituto Agrônomo vem sendo usado este último porque este extrator, no mínimo, consegue discriminar bem o comportamento do Fe, Mn e Cu com relação ao pH (e calagem), e razoavelmente o do Zn (CAMARGO et al., 1982). Cabe ressaltar que os resultados obtidos por este método são apenas empiricamente interpretados, tendo em vista a resposta de plantas, sendo bons no que diz respeito à solubilidade dos elementos no extrator e a algumas características como as mencionadas anteriormente.

Objetivo: determinação de formas de zinco, cobre, ferro e manganês extraíveis com solução de DTPA-TEA a pH 7,3.

Princípio: quelação do elemento em determinado pH, colocando-o em solução, e sua determinação por espectrofotometria de absorção atômica.

Aparelhagem: espectrofotômetro de absorção atômica e agitador mecânico.

Reagentes e soluções:

a) Solução de DTPA-TEA a pH 7,3: dissolver 1,96g de DTPA num copo com aproximadamente 200 ml de água deionizada (dissolução parcial). Adicionar 13,3 ml de trietanolamina e, em seguida, 1,47 g de CaCl₂•2H₂O. Transferir para balão volumétrico de 1 litro, completar o volume com água deionizada e agitar. Corrigir, se necessário, o pH para 7,3 com ácido clorídrico concentrado.

b) Soluções-estoque:

Zinco 1.000µg/ml: transferir 1,000 g de zinco metálico para balão volumétrico de 1 litro, adicionar 10 ml de solução de ácido clorídrico destilado 6N e completar o volume com água deionizada, após a dissolução do sal.

Manganês 1.0004 g/ml: transferir 3,0765g de sulfato manganoso (MnSO₄ •H₂ O) para balão volumétrico de 1 litro, adicionar 5 ml de ácido sulfúrico concentrado e completar o volume com água deionizada.

Ferro 1.000pg/ml : transferir 1,000g de ferro metálico para balão volumétrico de 1 litro, acrescentar 50 ml de ácido nítrico concentrado e completar o volume com água deionizada.

Cobre 500µg/ml: transferir 0,500g de cobre metálico para balão volumétrico de 1 litro, adicionar 10 ml de ácido nítrico concentrado e completar o volume com água deionizada.

c) Soluções intermediárias:

Cobre (12,5µg/ml) e zinco (25µg/ml): transferir 5 ml da solução-estoque de cobre (500µg/ ml) e 5 ml da de zinco (1.000 g/ml) para balão volumétrico de 200 ml, adicionar 5ml de solução de ácido clorídrico 6N e completar o volume com solução extratora.

Ferro (50µg/ml) e manganês (50µg/ml): transferir 10 ml da solução-estoque de ferro (1.000µg/ml) e 10 ml da de manganês (1.000µg/ml) para balão volumétrico de 200 ml, acrescentar 5 ml de solução de ácido clorídrico 6N e completar o volume com solução extratora.

d) Curva-padrão: para fazer a curva-padrão para os quatro elementos, colocar em balões volumétricos de 50 ml os volumes das soluções intermediárias abaixo indicados e

completar com a solução extratora de DTPA-TEA a pH 7,3. Ler em espectrofotômetro de absorção atômica.

Volume soluções intermediárias		Concentração dos padrões				
Zn-Cu	Fe-Mn	Zn	Cu	Fe	Mn	
ml		µg/ml				
0,5	0,5	0,50	0,125	0,50	0,50	
2,0	2,0	1,00	0,500	2,00	2,00	
4,0	5,0	2,00	1,000	5,00	5,00	
6,0	10,0	3,00	1,500	10,00	10,0	
8,0	20,0	4,00	2,000	20,00	20,0	

Procedimento: agitar durante duas horas 10 g de TFSA com 20 ml da solução extratora de DTPA-TEA. Filtrar (Whatman nº 42) e ler as concentrações dos elementos no extrato no espectrofotômetro de absorção atômica, nos seguintes comprimentos de onda: Zn - 213,9 nm; Cu - 324,8 nm; Fe - 248,3 nm e Mn - 279,5 nm.

Cálculo: calcular a quantidade dos elementos com o auxílio da curva-padrão e fatores adequados exprimindo os resultados em micrograma do elemento por grama de solo.

Comentários: como as quantidades dos elementos são geralmente muito pequenas (à exceção do ferro), a lavagem adequada do material e o uso de reagentes de boa qualidade são essenciais para evitar o risco de contaminações.

13. Determinação do ferro (e alumínio) solúvel em ditionito-citrato-bicarbonato e oxalato de amônio

Existem duas razões principais para extrair o ferro do solo com determinadas substâncias. A primeira é que, com a remoção da ferridrita, hematita, goetita e lepidocrocita (JACKSON, 1969), consegue-se a concentração de argilominerais, favorecendo a sua orientação preferencial ao serem submetidos à análise por difratometria de raios X, e efetua-se a limpeza dos grãos de areia a serem examinados por microscopia. A segunda razão é que se admite a possibilidade de separar, com auxílio de algumas substâncias, a parte mais reativa de compostos ferrosos do solo (SCHWERTMANN, 1973). O ferro livre é normalmente extraído com solução de ditionito-citrato-bicarbonato (DCB), e este extrator parece não diferenciar entre óxidos hidratados do intemperismo e óxidos cristalinos primários. SCHWERTMANN (1973), usando o oxalato ácido de amônio como extrator do ferro, observou que no escuro ele só extraía óxidos amorfos aos raios X. São descritos aqui ambos os métodos, lembrando que o do ditionito é muito usado para preparação das amostras para análise mineralógica.

Objetivo: determinação do ferro solúvel em solução de DCB ou em solução ácida de oxalato de amônio.

13.1 Ferro (alumínio) solúvel em solução DCB

Princípio: em meio tamponado (bicarbonato pH 7,3), o ferro é reduzido pelo ditionito e complexado pelo citrato, permanecendo em solução.

Aparelhagem: banho-maria, centrífuga, espectrofotômetro e mufla.

Reagentes e soluções:

- a) Água oxigenada 30 % (100 volumes);
- b) Ácido acético glacial;
- c) Solução de citrato de sódio 0,3M: dissolver 88,08 do sal $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada e completar o volume a 1 litro;
- d) Solução de bicarbonato de sódio 1M : dissolver 8,4 g de NaHCO_3 em água deionizada e completar o volume a 100 mililitros;
- e) Solução de cloreto de sódio saturada: dissolver 400g de NaCl em água deionizada e completar o volume a 1 litro;
- f) Solução de cloreto de sódio 0,5N: dissolver 29,0g de NaCl em água deionizada e completar o volume a 1 litro;
- g) Ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$);
- h) Solução-estoque com 1.000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Fe: dissolver 1,000g de ferro metálico em 50 ml de ácido nítrico 7N. Diluir a 1 litro com água deionizada;
- i) Solução intermediária com 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Fe: diluir 50 ml da solução com 1.000 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Fe a 1 litro com água deionizada;
- j) Solução de 1,10-o-fenantrolina 0,25 %: dissolver exatamente 2,5g de 1,10-o-fenantrolina em aproximadamente 800 ml de água deionizada aquecida a $\pm 80^\circ\text{C}$. Resfriar, completar o volume a 1 litro e agitar;
- k) Solução de citrato de sódio 25 %: dissolver 250g de citrato de sódio em água deionizada e completar o volume a 1 litro;
- l) Ácido ascórbico;
- m) Curva-padrão: transferir, para balões volumétricos de 100 ml, 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução intermediária de 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Fe. Acrescentar água até a metade do balão. Adicionar uma pitada de ácido ascórbico (aproximadamente 30 mg), 5 ml de 1,10-o-fenantrolina a 0,25 % e 2 ml da solução de citrato de sódio a 25 %. Completar o volume e agitar. Essas soluções contêm 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Fe. Fazer leitura, após repouso de quinze minutos, em espectrofotômetro a 518 nm.

Procedimento: pesar uma amostra de solo (ou argila) contendo um máximo estimado de 0,500 g de Fe_2O_3 . Colocar, em copo de 100 ml, a amostra, 5 ml de água oxigenada 30 % e três gotas de ácido acético glacial. Deixar em banho-maria a aproximadamente 40°C por vinte e quatro horas. Adicionar 40 ml de citrato de sódio 0,3M e 5 ml de NaHCO_3 1M. Agitar e aquecer até atingir a faixa de $75-80^\circ\text{C}$ em banho-maria. Adicionar 1 g de ditionito de sódio e agitar vigorosamente com bastão de vidro por um minuto. Continuar o aquecimento por uma hora, agitando esporadicamente. Repetir o tratamento com ditionito de sódio, esperando mais trinta minutos (se for um solo com teor muito elevado de óxidos de ferro, como o Latossolo Roxo e a Terra Roxa Estruturada, fazer quatro tratamentos com ditionito espaçados de trinta minutos cada um). Concluídos os tratamentos, transferir a mistura para tubo de centrifuga de 100 ml, adicionar 10 ml da solução de cloreto de sódio saturada, misturar bem e centrifugar. Transferir a solução para balão volumétrico de 250 ml. Lavar o resíduo duas vezes com 50 ml de NaCl 0,5N, centrifugando e coletando o sobrenadante no balão de 250 ml. Completar o volume com água deionizada e agitar. Transferir, para balão volumétrico de 100 ml, 1 ml desse extrato (e mais 1 ml de H_2SO_4 1,5N no caso de quatro tratamentos com ditionito). Acrescentar água até metade do balão. Adicionar uma pitada de ácido ascórbico (30 mg), 5 ml de 1,10-o-fenantrolina a 0,25 % e 2 ml da solução de citrato de sódio a 25 %. Completar o volume e agitar. Fazer leitura, após repouso de quinze minutos, em espectrofotômetro a 518 nm.

Cálculo: calcular a quantidade de Fe com auxílio da curva-padrão e exprimir os resultados em %Fe₂O₃.

$$\%Fe_2O_3 = L \times f \times 2,5 \times 1,42$$

onde:

L: leitura;

f: concentração do padrão/leitura.

Comentários: o resíduo do tubo de centrífuga isento de alguns óxidos de ferro pode ser usado para análise mineralógica (raios X e microscopia). Se se desejar determinar o alumínio no extrato de citrato-ditionito-bicarbonato, é necessário destruir o citrato, pois ele interfere na determinação colorimétrica do alumínio. Assim, tratar 10ml do extrato com 10 ml de ácido nítrico concentrado e 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, deixando evaporar até secura e aparecimento de fumaça branca. Queimar o resíduo em mufla a 450°C durante três horas, retomar com 10 ml de ácido clorídrico 0,5N, digerindo por trinta minutos em banho-maria. Passar para balão volumétrico de 100 ml e completar o volume com água deionizada. A determinação do alumínio é feita como em III.15.1.2.2.

13.2 Ferro (alumínio e manganês) solúvel em solução ácida de oxalato de amônio

Princípio: solubilização do ferro (alumínio e manganês) amorfo em ácido oxálico e seu sal de amônio.

Aparelhagem: espectrofotômetro ou colorímetro, espectro-fotômetro de absorção atômica, e agitador mecânico.

Reagentes e soluções:

a) Reagente de Tamm: dissolver 32,5 g de ácido oxálico (COOH)₂·2H₂O e 62,1 g de oxalato de amônio (NH₄)₂C₂O₄·H₂O em 2,5 litros de água deionizada. Ajustar o pH a 3,0 com ácido clorídrico concentrado;

b) Solução-padrão contendo 1.000,4g/ml de alumínio: dissolver 1,000 g de alumínio metálico em 40 ml de ácido clorídrico 6N e completar o volume a 1 litro com água deionizada;

c) Solução intermediária com 100µg/ml de alumínio: transferir, para balão volumétrico de 1 litro, 100 ml da solução de 1.000µg/ml e completar o volume com água deionizada;

d) Solução padrão contendo 1.000µg/ml de ferro: pesar 1,000g de ferro metálico, transferir para balão volumétrico de 1 litro e adicionar 50ml de ácido nítrico concentrado. Completar o volume com água deionizada;

d) Solução-padrão contendo 1.000µg/ml de manganês: pesar 3,1295 g de sulfato manganoso (MnSO₄·H₂O), transferir para balão volumétrico de 1 litro e adicionar 5 ml de ácido sulfúrico concentrado. Completar o volume com água deionizada;

e) Solução intermediária de ferro (50µg/ml de Fe) e manganês (50µg/ml de Mn) : tomar 10 ml de cada solução-padrão com 1.000µg/ml de Fe e de Mn e transferir para balão volumétrico de 200 ml. Adicionar 5 ml de ácido clorídrico 6N e completar o volume com água deionizada;

f) Curvas-padrão:

Alumínio: tomar 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0 ml da solução intermediária (100µg/ml) de alumínio em balões volumétricos de 100 ml e completar o volume com reagente de Tamm (essas soluções contêm 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 e 10,0µg/ml de Al respectivamente). Ler no espectrofotômetro de absorção atômica a 309,3 nm, com chama de óxido nitroso.

Ferro e manganês: transferir 0,5; 2,0; 5,0; 10,0 e 20,0 ml de cada uma das soluções intermediárias de ferro e manganês para balões volumétricos de 50 ml, completando o volume com reagente de Tamm (essas soluções contêm 0,5; 2,0; 5,0; 10,0 e 20,0pg/ml de ferro e manganês). Ler no espectrofotômetro de absorção atômica, ferro a 248,3 nm e manganês a 279,5 nm.

Procedimento: pesar 0,5 g da amostra pulverizada, colocar em tubo de centrífuga de 100 ml envolto em papel alumínio, de modo a deixar a solução sem nenhuma exposição à luz. Adicionar 50 ml do reagente de Tamm e agitar mecanicamente por quatro horas. Centrifugar a 1.000 rpm durante dez minutos. Transferir o sobrenadante para balão volumétrico de 250 ml e completar o volume com água deionizada. Ler o manganês diretamente. Para o ferro e alumínio, diluir 10 ml do extrato em balão volumétrico de 100 ml com água deionizada e ler em espectrofotômetro de absorção atômica.

Cálculo: da maneira descrita, achar o fator f da curva-padrão (concentração do padrão/leitura), calculando assim:

$$\begin{aligned}\% \text{Fe}_2\text{O}_3 &= L1 \times f1 \times 0,5 \times 1,42; \\ \% \text{Al}_2\text{O}_3 &= L2 \times f2 \times 0,5 \times 1,89; \\ \% \text{MnO}_2 &= L3 \times f3 \times 0,05 \times 1,44\end{aligned}$$

Comentários: conservar o reagente de Tamm ao abrigo da luz (envolver o frasco em papel de alumínio) e em geladeira. É aconselhável também que o frasco seja cor de âmbar. O fator f nem sempre é obtido para toda uma curva, mas para faixas de concentrações e leituras, empregando-o para cada faixa adequada de leitura. Nunca descartar a possibilidade do uso de análise de regressão.

14. Extração e determinação de diferentes formas de manganês

O manganês merece atenção não só pelo seu papel como nutriente de plantas, mas, também, pela sua complexidade química no solo. Aqui, tanto o manganês II como o IV estão em equilíbrio com o manganês II da solução e com íons manganês trocáveis. A forma Mn-II da solução do solo é solúvel em água, enquanto ela mais os íons manganês trocáveis são extraídos com uma solução de acetato de amônio normal pH 7,0. Uma solução um pouco mais agressiva formada por esta última mais hidroquinona retira parte do Mn-III e Mn-IV da fase sólida (CHENG, 1973). Dependendo das condições redox e do pH do meio, diferentes equilíbrios entre essas formas podem se atingidos (CAMARGO & VALADARES, 1980).

Objetivo: determinação de diferentes formas de manganês.

Princípio: dissolução de formas de manganês do solo, com auxílio de diferentes extratores, a saber: água, solução de acetato de amônia 1N pH 7,0 e solução de acetato de amônio 1N pH 7,0 mais hidroquinona (facilmente redutível).

Aparelhagem: espectrofotômetro de absorção atômica e agitador mecânico.

14.1 Determinação do manganês solúvel em água

Reagentes e soluções:

- a) Água deionizada;
- b) Solução-padrão estoque com 1.000µg/ml de Mn: pesar 3,0765 g de sulfato manganoso ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), transferir para balão volumétrico de 1 litro e adicionar 5 ml de ácido sulfúrico concentrado. Completar o volume com água deionizada;
- c) Solução intermediária com 50 µg/ml de Mn: transferir 10 ml da solução-padrão estoque para balão volumétrico de 200 ml, adicionar 5 ml de ácido clorídrico 6N e completar o volume com água deionizada;
- d) Curva-padrão: transferir alíquotas de 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 ml da solução intermediária para balão volumétrico de 50 ml, completando o volume com água deionizada (essas soluções contêm 0,5; 1,0; 2,0 e 5,0 µg/ml de Mn respectivamente). Fazer também um padrão contendo 0,2 µg/ml de Mn, retirando uma alíquota de 5 ml do padrão de 2,0 µg/ml, colocando em balão volumétrico de 50 ml e completando o volume com água deionizada.

Procedimento: colocar 5 g de amostra em erlenmeyer de 125 ml. Adicionar 50 ml de água deionizada e agitar por dez minutos. Filtrar e ler em espectrofotômetro de absorção atômica a 279,5 nm.

Cálculo: traçar a curva-padrão e usar fator adequado para cálculo de Mn em micrograma por grama de solo.

14.2 Determinação do manganês trocável

Reagentes e soluções:

- a) Solução de acetato de amônio 1N pH 7,0: dissolver 77,08 g de acetato de amônio por litro de solução. Corrigir o pH se necessário com hidróxido de amônio ou ácido acético glacial;
- b) Curva-padrão: seguir o descrito em III-14.1, completando o volume dos balões com acetato de amônio 1N pH 7,0, incluindo um ponto de 10µg/ml de Mn.

Procedimento: colocar 5g de amostra em erlenmeyer de 125 ml. Adicionar 50 ml de solução de acetato de amônio 1N pH 7,0 e agitar por dez minutos. Filtrar e ler no espectrofotômetro de absorção atômica a 279,5 nm.

Cálculo: como em III-14.1. Existem pesquisadores que consideram o Mn-trocável, o valor obtido pela extração com o acetato de amônio 1N pH 7,0 deduzido do valor obtido pela extração com água e designado como Mn lábil.

14.3 Determinação do manganês facilmente redutível

Reagentes e soluções:

- a) Solução de acetato de amônio 1N pH 7,0 (ver III-14.2.a) mais 0,2 % de hidroquinona (p/v). Preparar a solução de acetato de amônio 1N, ajustar o pH a 7,0, se necessário, e acrescentar 2 g de hidroquinona por litro de solução;
- b) Curva-padrão: preparar como em III-14.1, colocando um ponto de 10µg/ml de Mn, completando o volume dos balões de 50 ml com a solução de acetato de amônio 1 N pH 7,0+ hidroquinona.

Procedimento: colocar 5 g de amostra em erlenmeyer de 125 ml. Adicionar 50 ml da solução de acetato de amônio 1N pH 7,0 + 0,2 % de hidroquinona e agitar durante dez minutos. Filtrar e ler no espectrofotômetro de absorção atômica a 279,5 nm.

Cálculo: como em III-14.1. O manganês facilmente redutível é obtido subtraindo-se dos resultados da extração com solução de acetato de amônio 1N pH 7,0 + 0,2 % de hidroquinona, os do manganês trocável.

15. Determinação do teor total de alguns elementos no solo

É importante conhecer a quantidade total de certos elementos em solos e argilas. Apesar de essas quantidades nem sempre estarem relacionadas com a disponibilidade dos elementos para as plantas, muitas vezes podem indicar um potencial, além de pedologicamente informarem sobre as relações entre os elementos, sua quantidade e distribuição no perfil. No Instituto Agrônômico vêm sendo feitas determinações dos teores de silício, ferro, alumínio e titânio, extraídos pelo ataque sulfúrico, e de alguns micronutrientes, como ferro, manganês, cobre e zinco, pelo ataque perclórico-fluorídrico. Mais detalhes para determinação de elementos maiores em solos, argilas e rochas podem ser encontrados em RAIJ & VALADARES (1974).

Objetivo: determinação do teor total de elementos em solos ou argilas.

Princípio: ataque ácido do material sólido colocando os elementos em solução.

15.1 Ataque sulfúrico e determinação dos elementos

Os procedimentos aqui descritos baseiam-se principalmente naqueles de VETTORI (1969), com as modificações propostas por RAIJ & VALADARES (1974), assim como outras introduzidas após esse trabalho.

15.1.1 Ataque sulfúrico

Aparelhagem: bloco digestor para tubos de 75 ml com 2,5 cm de diâmetro e espectrofotômetro.

Reagentes e soluções:

- a) Solução de ácido sulfúrico 18N: juntar cuidadosamente volumes iguais de ácido sulfúrico concentrado e água deionizada (resfriando sempre);
- b) Solução de hidróxido de sódio 30 %: dissolver 300 g de NaOH em água deionizada e completar o volume a 1 litro;
- c) Solução de ácido clorídrico 6N: juntar cuidadosamente partes iguais, em volume, de ácido clorídrico concentrado e água deionizada.

Procedimento: pesar 0,5 g de solo argiloso ou 1,0 g de solo arenoso ou barrento, previamente passado em peneira de 0,5 mm de malha, e transferir para tubo digestor de 75 ml (2,5 cm de diâmetro). Adicionar 20 ml de solução de ácido sulfúrico 18N, colocar um funil sobre a boca do tubo, para evitar evaporação rápida, e levar ao bloco digestor. Deixar ferver durante uma hora, resfriar, lavar o funil e as paredes do tubo com água deionizada, perfazendo um volume de aproximadamente 20 ml. Filtrar, recebendo todo o filtrado em balão volumétrico de 250 ml, e transferir todo o material sólido para o papel de filtro (Whatman nº 40). Lavar o resíduo quatro vezes com 50 ml de água cada vez.

Completar o volume dos balões volumétricos com água deionizada e homogeneizar. Este é o extrato A. Transferir o resíduo do papel de filtro na sua **totalidade** para copos altos de aço inoxidável, com aproximadamente 100ml de água deionizada. Adicionar 2 ml de solução de NaOH a 30 % e ferver por dois minutos. Passar essa solução para balão volumétrico de 500 ml contendo cerca de metade de seu volume com água deionizada e 10 ml de solução de HCl 6N. Completar o volume e agitar. Este é o extrato B.

15.1.2 Determinação dos elementos

15.1.2.1 Silício

Reagentes e soluções:

- Solução sulfomolibdica: dissolver 75 g de molibdato de amônio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) em 750 ml de água deionizada. Adicionar 100 ml de solução de H_2SO_4 18N e completar o volume a 1 litro;
- Solução de ácido tartárico 20 %: dissolver 200 g de ácido tartárico em água deionizada e completar o volume a 1 litro;
- Acido ascórbico;
- Solução-estoque de 1004g/ml de SiO_2 : fundir 0,1000 g de quartzo puro, passado em peneira de malha nº 100, com hidróxido de sódio de boa qualidade, em cadinho de níquel da maneira descrita a seguir. No cadinho, acrescentar ao quartzo 5 ml de solução de NaOH 30 % e evaporar a seco em chapa quente ou banho-maria. Colocar o cadinho tampado em mufla e aquecer por trinta minutos a 45000 (ou fundir em bico de gás). Retirar da mufla e, após resfriamento, adicionar água deionizada, deixando em repouso até o dia seguinte. Transferir a solução, sem tocar no vidro, com um funil de plástico de haste longa, para balão volumétrico de 1 litro, contendo cerca de metade do seu volume com água deionizada e 20 ml de solução de HCl 6N. Usar um jato fino de água e um bastonete de vidro com ponta de borracha ("policial") para soltar o material do fundo do cadinho. Completar o volume e agitar. Guardar a solução em frasco plástico;
- Curva-padrão: transferir alíquotas de 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução-padrão estoque de 100µg/ml de SiO_2 para balões volumétricos de 100 ml (essas soluções contêm 1, 2, 3, 4 e 54g/ml de SiO_2). Colocar os reagentes como descrito no item a seguir.

Procedimento: pipetar 1 ml do extrato B para balão volumétrico; de 100 ml (daqui para diante é válido para curva-padrão) contendo precisamente 2 ml da solução sulfomolibdica e 50 ml de água deionizada. Decorridos dez minutos, acrescentar 2 ml da solução de ácido tartárico a 20 % e agitar. Após cinco minutos, adicionar uma pitada de ácido ascórbico, completar volume com água deionizada e agitar. Fazer leitura, após uma hora, em espectrofotômetro a 655,5 nm.

15.1.2.2 Alumínio

Reagentes e soluções:

- Solução de ácido tioglicólico 1 %: transferir, para um balão volumétrico de 100 ml, 1 ml de ácido tioglicólico e completar o volume com água deionizada. Preparar esta solução momentos antes de utilizá-la;
- Solução-tampão pH 4,2 contendo 0,04 % de Aluminon: transferir para balão volumétrico de 1 litro cerca de 120 ml de ácido acético glacial, perfazendo com água deionizada um volume de cerca de 500 ml. Dissolver exatamente 24,0 g de NaOH em cerca de 200 ml de água deionizada e 0,4 g do sal de amônio do ácido aurintricarboxílico (Aluminon) em outros 200 ml de água. Misturar as três soluções no balão de 1 litro e

verificar se o pH está a 4,2. Corrigir se necessário. Completar o volume e agitar. Preparar a solução 48 horas antes de utilizá-la, guardando-a na geladeira;

c) Solução-padrão estoque com 1.000g/ml de Al_2O_3 : dissolver com aquecimento 0,529 g de alumínio metálico em fita, em 15 ml de solução de HCl 6N. Diluir a 1 litro com água deionizada;

d) Solução intermediária com 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Al_2O_3 : a partir da solução-estoque, preparar uma mais diluída contendo 5 mg de Al_2O_3 por litro de solução, tomando 5 ml da estoque e diluindo a 1 litro com água deionizada;

e) Curva-padrão: transferir para balão volumétrico de 50 ml alíquotas de 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução intermediária de 5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ e completar o volume (essas soluções contêm 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Al_2O_3). Colocar os reagentes conforme descrito a seguir. Fazer prova em branco sempre em duplicata e acertar o zero do aparelho com ela. Efetuar uma curva todas as vezes que fizer as determinações.

Procedimento: pipetar 5 ml do extrato A para balão volumétrico de 100 ml. Completar o volume e agitar. Transferir uma alíquota de 1 ml para balão volumétrico de 50 ml (como para curva-padrão) contendo cerca de 25 ml de água deionizada e adicionar 2 ml de ácido tioglicólico a 1 %. Juntar exatamente 10 ml de solução tampão pH 4,2 contendo 0,04 % de Aluminon. Completar o volume com água deionizada e agitar. Ler após duas horas em espectrofotômetro a 534 nm.

15.1.2.3 Ferro

Reagentes e soluções:

a) Solução de 1,10-o-fenantrolina 0,25 %: dissolver exatamente 2,5 g de 1,10-o-fenantrolina em aproximadamente 800 ml de água deionizada previamente fervida a 80°C. Resfriar, completar o volume e homogeneizar;

b) Solução de citrato de sódio 25 %: dissolver 250 g de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 1 litro de solução;

c) Ácido ascórbico;

d) Solução-estoque com 1.000 g/ml de Fe: dissolver 1.000g de ferro metálico em 50 ml de solução de HNO_3 7N. Diluir a 1 litro;

e) Solução intermediária com 504g/ml de Fe: diluir 50 ml da solução estoque a 1 litro com água deionizada;

f) Curva-padrão: transferir, para balões volumétricos de 100 ml, alíquotas de 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução intermediária (essas soluções contêm 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 2,5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ de Fe_2O_3) e prosseguir como descrito no próximo item.

Procedimento: pipetar 1 ml do extrato A para balão volumétrico de 100 ml e acrescentar água deionizada até à metade (seguir idêntico para curva-padrão). Adicionar, em seqüência, uma pitada de ácido ascórbico (-V30 mg), 5 ml de 1,10-o-fenantrolina a 0,25 % e 2 ml de citrato de sódio 25 %. Completar o volume e agitar. Após repouso de 15 minutos, fazer leitura em espectrofotômetro a 518 nm.

15.1.2.4 Titânio

Reagentes e soluções:

a) Solução de permanganato de potássio 10 %: dissolver 100 g de KMnO_4 em água deionizada e completar o volume a 1 litro;

- b) Solução de ácido oxálico a 10 %: dissolver em água deionizada 100 g de $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e completar o volume a 1 litro;
- c) Solução de ácido fosfórico 25,5N: juntar partes iguais de ácido fosfórico concentrado ($d = 1,71$) e água deionizada;
- d) Solução de água oxigenada 30 %: Peridrol (H_2O_2 100 volumes);
- e) Solução-estoque de $500\mu\text{g/ml}$ de TiO_2 : dissolver em balão de Kjeldahl, com aquecimento, 0,500 g de TiO_2 em 500 ml de ácido sulfúrico concentrado. Diluir CUIDADOSAMENTE (sempre resfriando) com 250 ml de água deionizada e ferver. Esfriar, passar para balão volumétrico de 1 litro e completar o volume;
- f) Curva-padrão: transferir para balões volumétricos de 100 ml alíquotas de 1, 2, 3, 4 e 5 ml da solução-padrão estoque, acrescentar água deionizada até a metade do balão e prosseguir como descrito no próximo item (essas soluções contêm 5, 10, 15, 20 e 25 g/ml de TiO_2).

Procedimento: transferir 50 ml do extrato A para balão volumétrico de 100 ml e acrescentar (como para curva-padrão) 5 ml de H_2SO_4 18N. Aquecer a $80-90^\circ\text{C}$ e adicionar, gota a gota, a solução de KMnO_4 10 % até permanência da cor violeta. Descorá-la, gotejando solução de ácido oxálico a 10 %. Acrescentar 1 ml da solução de H_3PO_4 25,5N e 1 ml de H_2O_2 30 % (100 volumes). Ler em espectrofotômetro a 381 nm.

Cálculo: seguindo as marchas descritas, calcular assim os teores dos óxidos:

$$\begin{aligned} \% \text{SiO}_2 &= L \times f \times 5 \\ \% \text{Al}_2\text{O}_3 &= L \times f \times 2,5 \\ \% \text{Fe}_2\text{O}_3 &= L \times f \times 2,5 \times 1,42 \\ \% \text{TiO}_2 &= L \times f \times 0,05 \end{aligned}$$

onde:

L: leitura, em absorbância, no aparelho;
f: fator obtido da curva de calibração.

Comentários: para o cálculo dos índices de intemperismo K_i e K_r , empregar as seguintes relações:

$$\begin{aligned} K_i &= (\% \text{SiO}_2 / 60) (\% \text{Al}_2\text{O}_3 / 102) \\ &+ (\% \text{SiO}_2 / 60) \\ &+ (\% \text{Al}_2\text{O}_3 / 102) + (\% \text{Fe}_2\text{O}_3 / 160) \end{aligned}$$

15.2 Ataque perclórico-fluorídrico e determinação dos elementos

O método para a extração do zinco, cobre, ferro e manganês totais é baseado naquele descrito por HANNA (1967) com algumas modificações.

Aparelhagem: banho de areia e espectrofotômetro de absorção atômica.

Reagentes e soluções:

- a) Ácido perclórico concentrado;
- b) Ácido fluorídrico p.a.;
- c) Solução de ácido clorídrico 3N: diluir 250 ml de HCl concentrado a 1 litro com água deionizada.

Procedimento: colocar 0,5 g de terra finamente pulverizada em cadinho de teflon. Umedecer com três gotas de água deionizada, adicionar 1 ml de ácido perclórico e deixar em contato durante a noite a frio para permitir o início do ataque da matéria orgânica. Adicionar 5 ml de HF e aquecer em banho de areia, cobrindo 3/4 da boca do cadinho com tampa de teflon (com formato de vidro de relógio). Quando aparecerem os fumos brancos do ácido perclórico, retirar a tampa e levar o extrato ácido até próximo da secura, se estiver límpido. Caso contrário, repetir o tratamento. Em seguida esfriar, adicionar 5 ml de HCl 3N e esquentar até dissolução do resíduo. Se o resíduo não se dissolver, efetuar novamente o ataque perclórico-fluorídrico e as operações subseqüentes. Transferir o extrato ácido para balão volumétrico de 50 ml. O Zn, o Cu e o Mn são determinados por espectrofotometria de absorção atômica, e o ferro, por colorimetria, como descrito para o ataque sulfúrico. As curvas-padrão para os três primeiros elementos são semelhantes às descritas no item III-12 e para o ferro, no item III-15.1.2.3. Tomar **TODO O CUIDADO** nesta operação, que pode provocar explosões graves. Não fazer a digestão em capela de madeira ou com algum material orgânico potencialmente perigoso.

IV. ANÁLISES MINERALÓGICAS

Rotineiramente, a maioria dos métodos de análise mineralógica são adaptações e pequenas modificações daqueles descritos por JACKSON (1969).

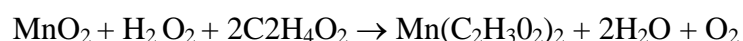
1. Difração de raios X de minerais de argila

Tanto as propriedades químicas como as físicas do solo são amplamente controladas pelos seus minerais, de maneira especial por aqueles constituintes da fração argila. A identificação, a caracterização e o entendimento das propriedades dos diferentes minerais do solo ajudam na avaliação da sua gênese e nas suas propriedades relacionadas com a classificação e práticas agrônômicas. A fração argila do solo é comumente composta de uma mistura de um ou mais minerais aluminossilicatados secundários e minerais primários herdados diretamente do material de origem. A identificação e a estimativa quantitativa das proporções das várias espécies minerais, num sistema policomposto como o solo, exigem a aplicação de diversas análises complementares qualitativas e quantitativas. Um dos métodos mais comumente utilizados é a análise de difração de raios X. Após a descoberta por HENDRICKS & FRY (1930) e KALLEY et al. (1931), de que as argilas do solo continham material cristalino mineral que produzia padrões de difração de raios X, a investigação da ocorrência de minerais de argila por métodos de difração de raios X tornou-se um instrumento valioso no estudo dos solos. O melhoramento contínuo da instrumentação de raios X, das técnicas de preparo de amostras e definição de critérios para identificação e caracterização das fases cristalinas, recentemente, propiciaram grande avanço nesse campo, fornecendo um material muito rico em informações de propriedades e gênese do solo (GRIM, 1962; DIXON & WEED, 1977; GREENLAND & HAYES, 1978).

1.1 Preparação preliminar da amostra

1.1.1 Remoção da matéria orgânica, óxidos de manganês e carbonato de cálcio

Para a remoção efetiva de óxidos de ferro, de que trata o próximo item, é necessária a dispersão do material do solo, sendo indispensável a eliminação da matéria orgânica cimentante através da sua oxidação. Uma solução ligeiramente ácida é necessária para a efetiva oxidação da matéria orgânica com água oxigenada. Para esse fim, pode ser usada solução de acetato de sódio pH 5,0 ou algumas gotas de ácido acético glacial, em solos que não contenham carbonatos. O carbonato de cálcio encontrado em solos de regiões áridas deve ser solubilizado e os íons cálcio, removidos com a solução tampão pH 5,0, antes da oxidação da matéria orgânica. Excesso de íons cálcio na solução retarda a oxidação da matéria orgânica, devido à formação de um gel, de húmus, muito resistente. Quando se coloca água oxigenada para oxidação da matéria orgânica, parte desse reagente é consumido na dissolução de óxidos de manganês, com a seguinte reação de oxirredução:



Para compensar esse fato, deve-se utilizar maior quantidade de água oxigenada em solos derivados de rochas básicas, os quais contêm alto teor de MnO_2 .

Objetivo: remover os agentes cimentantes orgânicos, promovendo a dispersão de materiais do solo, o que favorece maior contato de reagentes, usados na remoção dos óxidos de ferro, com partículas do solo.

Princípio: a solução tampão de acetato de sódio a pH 5,0 remove carbonatos e satura as argilas com íon sódio, facilitando-lhes a dispersão. A acidez do meio favorece a oxidação da matéria orgânica pela água oxigenada, que também dissolve o MnO_2 .

Aparelhagem: centrífuga e chapa aquecedora.

Reagentes e soluções:

- a) Solução tampão de acetato de sódio 1N pH 5,0: dissolver 136,08 g de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e 27 ml de ácido acético glacial por litro de solução;
- b) Água oxigenada 30 % (100 volumes).

Procedimento: tomar solo suficiente para que se tenha, no final, pelo menos, 5 g de material menor que 2 μm . Colocar a amostra em copo alto de 500 ml, adicionar cerca de 60 ml da solução-tampão de acetato de sódio e aquecer em banho-maria a cerca de 50°C. Acrescentar de 5 a 10 ml de H_2O_2 na suspensão, observando possível reação exotérmica em solos com muita matéria orgânica ou óxidos de manganês, o que, às vezes, pode provocar transbordamento. Se necessário, acrescentar novas doses de H_2O_2 nas amostras com muita matéria orgânica e/ou óxidos de manganês. Esse tratamento pode ser demorado, levando até uma semana. A razão da demora é que toda a água oxigenada posta deve ser consumida antes da remoção do ferro; do contrário o enxofre pode precipitar-se quando da adição de ditonito de sódio. Remover o sobrenadante com auxílio de centrífuga, se restar água oxigenada na solução. Se houver interesse em quantificar o óxido de manganês (ver III-14.1), usar o sobrenadante para este fim.

Comentários: por ocasião da oxidação da matéria orgânica, muitas vezes, da reação inicial da água oxigenada com o óxido de manganês pode desprender *grande* quantidade de calor e provocar o transbordamento da suspensão do solo. Controlar a temperatura colocando o

copo em água fria e jogando jatos de água ou acetona diretamente sobre a suspensão borbulhante, para evitar perda de material.

1.1.2 Remoção do ferro livre

Como mencionado no item III-13.1, a remoção dos óxidos de ferro (hematita α - Fe_2O_3 , goetita α - FeOOH e lepidocrocita γ - FeOOH) é importante no estudo mineralógico dos constituintes silicatados do solo. A quantificação dos óxidos de ferro (ver III-13.1) pode dar uma idéia do material de origem do solo. A remoção do ferro livre facilita a dispersão dos materiais do solo e, conseqüentemente, das suas diversas frações. A remoção dos óxidos de ferro, além de possibilitar a concentração dos silicatos, favorece a orientação preferencial dos colóides do solo, o que é útil na intensificação do feixe difratado dos espaçamentos basais, que caracterizam os diferentes tipos de argilominerais. Assim, a identificação de minerais que ocorrem em concentração muito pequena é favorecida. A remoção dos óxidos auxilia também as análises térmica diferencial, gravimétrica e espectroscópica no infravermelho. A identificação mineralógica da areia com microscopia óptica é também facilitada com a remoção dos óxidos de recobrimento. A remoção do ferro para análise mineralógica é idêntica à descrita no item III-13.1 para determinação do ferro livre. Descrevem-se aqui, novamente, alguns procedimentos para facilitar ao leitor que irá apenas remover os óxidos para limpeza do material, sem a preocupação de quantificá-los.

Objetivo: remoção dos óxidos de ferro livre para melhorar a preparação de amostras de argilominerais para determinação por difração de raios X.

Aparelhagem: centrífuga.

Reagentes e soluções: ver III-13.1.

Procedimento: a quantidade de amostra isenta de matéria orgânica a ser tomada depende do seu teor de óxidos de ferro, sendo comum seu fracionamento. Segundo JACKSON (1969), o máximo de 0,5 g de óxidos de ferro pode ser dissolvido em 40 ml de solução de citrato-bicarbonato. Na prática, remove-se 0,25 g por vez. Trabalhando com solos derivados de rochas básicas, usar subamostras de 1,0g no máximo, o que acelera a remoção dos óxidos e evita repetir o procedimento inúmeras vezes. Tomar quantidades adequadas de solo em copo de boca larga, adicionar 50 ml da solução de citrato-bicarbonato e levar ao banho-maria ou chapa quente a 75°C (nunca deixar passar dessa temperatura). Quando a solução atingir cerca de 50°C , adicionar uma colher de café de ditionito de sódio (cerca de 1,0 g) e agitar periodicamente, tomando o cuidado de desprender a amostra que tenha aderido ao fundo do copo e desfazendo os agregados mais estáveis com ajuda de um bastão de vidro. Passados quinze-trinta minutos, adicionar outra colher de ditionito de sódio nas amostras que não tenham ficado suficientemente claras. Nesse caso, deixar no banho-maria por cerca de uma-duas horas, juntar as subamostras, se houver, e colocá-las num copo maior (de 1 litro), enchendo-o com solução de NaCl 0,5 N até aproximadamente 5 cm abaixo da borda. Se não flocular, adicionar NaCl sólido suficiente para causar floculação. Remover o sobrenadante por centrifugação, caso se queira determinar os teores de óxidos de ferro e manganês (ver III-13.1 e III.14.1), ou com sifão, após a floculação da suspensão, caso se deseje apenas realizara análise mineralógica. Lavagens sucessivas com solução de NaCl 0,5N devem ser feitas até que todo o ferro retido mecanicamente entre as partículas

seja removido. Fazer novo tratamento para remoção de ferro livre, se a amostra ainda contiver algum resíduo de ferro, identificável pela sua coloração avermelhada.

1.2 Concentração de óxidos de ferro

Óxidos de ferro em mistura com demais componentes do solo são dificilmente identificáveis com difração de raios X, mesmo em material derivado de rochas básicas, cujos teores de óxidos de ferro chegam a 10-40 %. Ao contrário dos argilominerais, técnicas que promovem a orientação preferenciais não intensificam os máximos difratados, não auxiliando, portanto, na sua identificação. A dificuldade de identificação dos óxidos de ferro resulta da sua baixa cristalinidade associada à baixa concentração nos solos e sedimentos. HASHIMOTO & JACKSON (1960) usaram solução de NaOH 0,5N a 100°C, durante 2,5 min para remover a gibsita e material amorfo. Um tratamento com solução de NaOH 1,25N a 75°C por um período de digestão de até quatorze dias, usado por MACKENZIE & ROBERTSON (1961), embora um pouco mais agressivo, é insuficiente para remover completamente a caulinita (MENDELOVICI et al., 1979). O procedimento usado por NORRISH & TAYLOR (1961) utiliza solução bem mais concentrada, NaOH 5N a 100°C por uma hora, e solubiliza efetivamente argilominerais e gibsita, concentrando os óxidos de ferro. O procedimento seguido aqui para concentração dos óxidos de ferro é basicamente aquele de NORRISH & TAYLOR (1961) ligeiramente modificado por KXMPF & SCHWERTMANN (1982).

Princípio: a concentração de óxidos de ferro realiza-se pela remoção seletiva de argilominerais e gibsita da fração argila, favorecendo, portanto, o seu estudo. Dessa forma, possibilita: a) a identificação mineralógica com difração de raios X e análise térmica diferencial e b) a determinação do alumínio que substitui o ferro na estrutura cristalina (substituição isomórfica) dos óxidos.

Aparelhagem: chapa aquecedora e centrífuga.

Reagentes e soluções:

- Solução de hidróxido de sódio 5N: dissolver 200 g de NaOH em 1 litro com água deionizada;
- Solução de ácido clorídrico 0,5M: tomar 41,7 ml de HCl ($d = 1,18$) e dissolver em 1 litro com água deionizada;
- Solução de carbonato de amônio 1N: dissolver 57,05 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 1 litro com água deionizada.

Procedimento: colocar 1 g da fração argila num copo de níquel ou teflon de 500 ml com 100 ml de solução de NaOH 5N e ferver durante uma hora. Depois de esfriar, transferir a suspensão para tubos de centrífuga, centrifugar por dez minutos a 1.400 rpm e descartar o sobrenadante claro. Em seguida, lavar uma vez com solução de NaOH 5N, centrifugar e descartar o sobrenadante. Lavar com solução de HCl 0,5M para dissolver a sodalita. Lavar duas vezes com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 1N (produz melhor floculação do que com álcool ou acetona) para remover o NaCl formado e, finalmente, lavar duas vezes com água destilada para remover excesso de NH_4^+ e CO_3^- . Transferir o sedimento para copo de vidro e secar em estufa a 105-110°C para volatilizar o excesso de carbonato de amônio.

Comentários: a perda de água do copo durante a digestão com a solução de NaOH 5N é minimizada mantendo-se um fluxo de água através de um balão condensador ajustado à

boca do copo de níquel ou teflon. Se ocorrer problema de dispersão após a digestão da argila, colocar a suspensão em tubos de diálise ou, com a mesma finalidade, em papel celofane comum dobrado como se fosse um saco, para remoção do hidróxido altamente concentrado, dentro de um frasco de água. Substituir a água do frasco tantas vezes quantas forem necessárias para remover o excesso de bases e seguir a marcha descrita anteriormente.

1.3 Preparação de lâminas

1.3.1 Argilominerais

Os argilominerais são caracterizados pela dimensão do espaçamento basal (d), determinado com aparelho de difração de raios X, através da equação de Bragg:

$$N\lambda = 2d\sin\theta$$

onde:

n: número inteiro de ondas;

λ : comprimento de onda de um feixe de raios X monocromático;

d: espaçamento interplanar;

θ : ângulo de incidência da radiação primária.

Os espaçamentos interplanares diagnósticos dos argilominerais são derivados do plano basal (001). Outras reflexões como a (060), são também usadas, mas não tão freqüentemente. Para melhorar a intensidade dessas reflexões, dois métodos de montagem de lâmina são usados: o de orientação preferencial das partículas de argila ou o de orientação ao acaso (sem orientação preferencial). É de interesse orientar preferencialmente as partículas dos argilominerais para intensificar a "reflexão" do plano basal e, dessa forma, identificar espécies minerais, mesmo quando ocorram em pequenas quantidades. A maioria dos argilominerais tem partículas com formato de placas, o que favorece a orientação preferencial, paralela ao suporte da amostra. Amostras sem orientação preferencial podem ser usadas em casos específicos, como na diferenciação de minerais dioctedrais e trioctedrais, através da medida da reflexão (060) e na determinação da cristalinidade da caulinita. Além da orientação ou não das amostras, outro cuidado a seguir é substituir os cátions que ocupam as posições de troca por cátions conhecidos. É recomendável, com o propósito de padronizar, preparar uma amostra saturada com potássio e outra com magnésio, porquanto alguns argilominerais do tipo 2:1 são incapazes de variar o espaçamento basal de acordo com a espécie de cátion que ocupa as posições trocáveis na camada interlamelar. As vermiculitas, por exemplo, secas ao ar, apresentam espaçamento basal de 10,4 e 15,1Å quando saturadas com potássio e magnésio respectivamente (WALKER, 1961).

Objetivos:

- a) Preparação de amostra preferencialmente orientada para intensificar as "reflexões" dos espaçamentos basais dos argilominerais saturados com potássio e magnésio para favorecer, respectivamente, a contração e a expansão dos argilominerais do tipo 2:1;
- b) Esporadicamente, preparação de amostras sem orientação preferencial.

Princípio: na preparação da amostra preferencialmente orientada, a "reflexão" basal é intensificada pelo fato de grande número de planos basais (001), paralelos ao suporte da amostra, estarem em posição de difratar os raios X. Quando a amostra é preparada com

orientação ao acaso, é possível obter, em condições de igualdade, reflexões de todos os planos cristalinos, situação ideal para determinar o espaçamento do plano (060).

Aparelhagem: aparelho de raios X com difratômetro e tubo de cobre ou cobalto, centrífuga, agitador de tubos de centrífuga e mufla.

Reagentes e soluções:

- a) Solução de cloreto de potássio 1N: dissolver 74,5 g do sal a 1 litro de água destilada;
- b) Solução de cloreto de magnésio 1N: dissolver 203,33 g de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ a 1 litro de água destilada;
- c) Solução de nitrato de prata 0,01N para teste de cloreto: tomar 1,70 g de $AgNO_3$ por litro de solução;
- d) Álcool etílico (destilado, se impuro);
- e) Acetona;
- f) Etilenoglicol 30 % (V M em álcool etílico)

Procedimento:

- a) Saturação com potássio ou magnésio: tomar duas subamostras de argila com baixo teor de ferro ou previamente desferrificadas, como descrito em IV-1.1.2, e realizar três a quatro lavagens com solução de KCl M e $MgCl_2$ 1N para obter, respectivamente, argilas saturadas com K e Mg. Depois de saturadas, remover todo o excesso de sais com lavagem com água destilada, uma ou duas (dependendo da quantidade de material utilizado) e as restantes com álcool etílico até o teste de cloreto, com solução de $AgNO_3$ 0,0 % (quatro a cinco gotas), revelar-se negativo. Substituir a lavagem com álcool pela acetona, caso ainda haja sal dissolvido e o álcool deixar de manter a argila floculada. Centrifugar após cada lavagem, descartar o sobrenadante e dispersar mecanicamente a argila com o agitador para assegurar seu pleno contato com a solução ou solvente;
- b) Preparação da amostra orientada: pode ser feita a partir de uma suspensão de argila ou de uma pasta. No primeiro caso, fazer uma suspensão concentrada da argila saturada com o cátion desejado e colocar cuidadosamente a suspensão até cobrir a lâmina de vidro (para microscopia) e permitir que o material seque naturalmente, protegido de poeira. Se se optar pela pasta, colocar a argila sobre a lâmina sem excesso de umidade e promover a orientação, alisando-a até formar um filme contínuo de argila sobre a lâmina. Caso a amostra da argila não tenha passado por pré-tratamentos (nesse caso a amostra deve ser passada por peneira de 325 mesh), seus agregados devem ser destruídos com a espátula até formar uma pasta, antes de iniciara orientação preferencial. Alguns minerais se orientam melhor a partir da suspensão; outros, da pasta. A vantagem desta última é a rapidez na preparação da amostra orientada. Com a mesma lâmina de argila saturada com potássio, é possível obter três difratogramas diferentes, a saber: amostra seca ao ar, aquecida a 350 e a 550°C (por duas horas cada uma). A mesma lâmina com argila saturada com magnésio e seca ao ar, depois de feito o difratograma, será saturada com gotas da solução alcoólica de etilenoglicol a 30 % (ou com o vapor de uma solução pura de etilenoglicol dentro de um dessecador, onde leva algumas horas para a saturação).

Comentários: como guia para a seqüência de análises necessárias para diferenciação das espécies de argilominerais mais freqüentemente encontradas na fração do solo, os seguintes critérios podem ser empregados:

- amostra saturada com magnésio e seca ao ar: a obtenção de um espaçamento interplanar perto de 14Å indica a presença tanto de montmorilonita como de vermiculita e clorita, ou uma possível mistura de todas as espécies. Um pico acompanhante de 7Å pode tanto

significar presença de caulinita como representar um pico de segunda ordem de 14 Å. Se a amostra tiver haloisita-4H₂O, poderá apresentar um pico de 10 Å, que pode ser confundido com o espaçamento basal de mica;

- amostra saturada com magnésio e etilenoglicol: uma diminuição e mesmo desaparecimento do pico de 14 Å e o aparecimento de um novo de 18 Å indicam a presença de montmorilonita. Persistência do pico de 14 Å após a solvatação com etilenoglicol revela a presença de vermiculita ou clorita;

- amostra saturada com potássio e seca ao ar: intensificação ou aparecimento de novo espaçamento de 10 Å indica a presença de vermiculita;

- amostra saturada com potássio e aquecida a 350°C: intensificação do espaçamento de 10 Å indica a presença de vermiculita que não sofreu colapso com a saturação do potássio e a secagem ao ar. Um aumento na intensidade do espaçamento de 7 Å indica a presença de haloisita-4H₂O que foi desidratada e colapsou a essa temperatura. A interpretação de que ocorreu uma intensificação do espaçamento basal tem que ser feita cuidadosamente, já que das amostras saturadas com K e aquecidas resulta melhor orientação e conseqüente intensificação dos seus espaçamentos basais;

- amostra saturada com potássio e aquecida a 550°C: a persistência do espaçamento de 14 Å, indica presença de clorita. Tanto a montmorilonita como a vermiculita colapsam para 10-11 Å a essa temperatura. O desaparecimento ou diminuição de intensidade do espaçamento de 7 Å, indica a presença de caulinita na amostra inicial e que foi destruída a essa temperatura. A persistência do espaçamento de 7 Å após aquecimento pode ser atribuída à clorita, segunda ordem do espaçamento de 14 Å.

1.3.2 Óxidos de ferro

Para preparar a amostra a ser examinada por difração de raios X, compactar o óxido de ferro concentrado em IV-1.2, no retângulo vazado do suporte.

Comentários: Para os estudos mineralógicos com difração de raios X de óxidos de ferro, usar radiação de cobalto ou ferro.

2. Estimativa da concentração de gibbsite e caulinita

Gibbsite e minerais do grupo da caulinita são componentes principais da fração argila de solos de regiões tropicais e subtropicais. A baixa cristalinidade desses minerais do solo é refletida nos difratogramas de raios X, através da alteração de intensidade dos espaçamentos basais ou característicos e/ou alargamento e fusão de "reflexões", com diminuição de intensidade, o que dificulta sua quantificação. Pela análise térmica diferencial (ATD), observa-se que a intensidade do pico endotérmico, característico de cada um desses minerais, não é afetada significativamente pela condição de cristalinidade do material, permitindo, assim, a sua quantificação (MACKENZIE, 1957). Goetita, minerais do grupo da esmectita e matéria orgânica podem afetar a quantificação de gibbsite e caulinita, devido à superposição de picos endotérmicos nos dois primeiros ou redução do tamanho do pico contrabalançado por pico exotérmico na matéria orgânica. É indispensável, portanto, que a amostra esteja isenta de matéria orgânica e desferrificada, além de saturada com magnésio (ver IV-1.3.1).

Objetivo: quantificar por ATD, a gibbsite e minerais do grupo da caulinita do solo.

Princípio: a área do pico endotérmico da gibsita (320°C) e de minerais do grupo da caulinita é proporcional à sua concentração na amostra.

Aparelhagem: equipamento para análise térmica diferencial. Reagentes e soluções:

- a) Gibsita pura bem cristalizada passada em peneira de 325 mesh;
- b) Caulinita padrão saturada em Mg;
- c) Al₂O₃ calcinado a 900°C e passado em peneira de 325 mesh.

Procedimento: usando Al₂O₃, previamente calcinado, diluir a amostra isenta de matéria orgânica, desferrificada e saturada com Mg, o suficiente para conseguir um pico endotérmico dentro dos valores da curva de calibração. Para obtê-la, usar concentrações de 5, 10, 15 e 20 % na mistura com Al₂O₃, para a gibsita, e 8, 16, 24 e 32 % para a caulinita.

Cálculo:

$$\text{Porcentagem de gibstia ou caulinita} = \frac{a}{b} \times 100$$

onde:

- a: porcentagem da gibsita (ou caulinita) obtida com auxílio da curva de calibração;
- b: porcentagem da amostra utilizada em mistura com Al₂O₃ calcinado.

Comentário: em caso de emprego de equipamento semelhante ao Du Pont, usar amostras-padrão puras em quantidades crescentes.

3. Dissolução seletiva de material amorfo e gibsita

O material amorfo parece ser um constituinte secundário na grande maioria de solos provenientes de regiões tropicais e subtropicais. É um constituinte principal dos andossolos, ainda não encontrados no Brasil. Quando determinado, há certo grau de incerteza quanto à validade dos dados obtidos, já que não existe um método plenamente confiável. O interesse no estudo do material amorfo deve-se à sua grande superfície específica, alta reatividade com fósforo e capacidade de troca de cátions. A identificação mineralógica rotineira com difração de raios X destina-se ao estudo dos materiais cristalinos, não se aplicando ao amorfo. Por esse motivo, sua identificação depende de métodos químicos, que devem teoricamente extrair seletivamente os materiais amorfos, sem solubilizar outros constituintes mineralógicos intimamente misturados. Os métodos descritos na literatura ou não são suficientemente enérgicos para solubilizar o material amorfo ou o são em demasia, solubilizando paralelamente componentes cristalinos (WADA, 1977; ANDRADE et al., 1976). Argilominerais finamente divididos, como os do grupo da esmectita, por exemplo, são suscetíveis de parcial solubilização. Além disso, outra dificuldade decorre do comportamento variado de um mesmo argilomineral, dependendo de sua procedência ou da falta de delimitação clara entre o material amorfo e o cristalino, existindo uma gradação contínua entre ambos os limites. A caulinita proveniente de alterações de rochas básicas e do arenito Bauru de São Paulo parece não ser atacada significativamente por dissolução seletiva com solução de NaOH 0,5N (MONIZ & CARVALHO, 1973; ANDRADE et al., 1976), enquanto a caulinita proveniente de rochas básicas da região de Campo Grande (MS) é bastante atacada. É recomendável o emprego de solução de KOH 0,5N na dissolução seletiva de material amorfo e gibsita, em vez do tratamento mais enérgico com solução de NaOH 0,5N. Contudo, é preciso ficar atento

para as variações de solubilidade que possam ocorrer entre as fases cristalinas presentes, não se excluindo a possibilidade de empregar solução de NaOH 0,5N ou outro método (WADA, 1977) se necessário. O procedimento seguido aqui é o de HASHIMOTO & JACKSON (1960) e BRINER & JACKSON (1970).

Objetivo: remover o material amorfo e gibsita por dissolução seletiva com solução de KOH 0,5N da fração argila de solos desferrificados.

Princípio: o hidróxido de potássio em solução 0,5N teoricamente é incapaz de solubilizar material cristalino, com exceção da gibsita, atacando preferencialmente o material amorfo.

Aparelhagem: chapa aquecedora e centrífuga.

Reagentes e soluções:

- a) Solução de hidróxido de potássio 0,5N: dissolver 28,05g de KOH em água deionizada e completar o volume a 1 litro.
- b) Solução de ácido clorídrico 6N: diluir 500 ml de HCl (d = 1,18) a 1 litro com água deionizada.
- c) Solução de ácido clorídrico 1,2N: diluir 100 ml de HCl (d = 1,18) a 1 litro com água deionizada.

Procedimento: colocar 0,1 g de argila desferrificada saturada com potássio e livre de sais, em um copo de 500 ml de aço inox ou níquel com 200 ml de solução de KOH 0,5N no ponto de fervura durante 2,5 minutos. Ao fim desse período, esfriar rapidamente a suspensão colocando o copo em água fria. Remover o líquido sobrenadante por centrifugação, recolhendo-o em copo de níquel ou aço inox de 500 ml; adicionar-lhe 20 ml de solução de HCl 6N e aquecer rapidamente a 70°C, para manter Si e Al em solução e evitar a polimerização. O Si e o Al são determinados colorimetricamente (ver III-15.1.2). O ferro livre liberado pela dissolução seletiva fica precipitado após a centrifugação, sendo removido pelo método do citrato bicarbonato ditionito de sódio (ver IV-1.1.2), empregando apenas 20 ml de solução de citrato-bicarbonato e 1,0 g de ditionito de sódio. Ao extrato, recolhido em balão de 100 ml, adicionar 1 ml de HCl 1,2N, segundo o procedimento descrito no item III-13.1.

Cálculo: dividir por 0,85 a soma dos óxidos dissolvidos (SiO_2 , Al_2O_3 e Fe_2O_3), descontado o teor de Al_2O_3 oriundo da gibsita (determinado por análise térmica diferencial), para incorporar 15 % de água de constituição.

Comentário: o HCl em solução 6N adicionado ao extrato tem por finalidade neutralizar a base e baixar o pH para manter o Si e o Al em solução e evitar a polimerização. O volume de 20 ml aplicado reduz o pH do extrato para 1,5-2,0, que, no final, é elevado para 4,0-4,2 com a solução-tampão contendo 0,04 % de Aluminon.

V. ANÁLISES FÍSICAS

1. PREPARO E REGISTRO DAS AMOSTRAS DE TERRA

O preparo de amostras para a análise granulométrica realizada no Laboratório de Física do Solo do Instituto Agrônômico pode ser aplicada a solos, sedimentos e substratos, bem como a outros materiais inconsolidados passíveis de serem separados em frações por meio de peneiramento ou sedimentação.

As amostras de terra, acondicionadas em sacos plásticos ou caixas de papelão, são secas ao ar e passadas em peneira com malha de 2 mm de abertura. A fração maior, denominada fragmentos grosseiros, quando necessário, é pesada à parte e expressa em porcentagem da amostra original, servindo para posteriores correções. A fração menor que 2 mm - terra fina seca ao ar (TFSA) é colocada em caixas de papelão com 7 cm de aresta, ou sacos plásticos apropriados.

Assim acondicionadas, as amostras são cadastradas. No livro de registro anotam-se a data de entrada no laboratório, o número de registro (seqüencial, indicando tanto a ordem de entrada como a ordem em que serão executadas as análises), local de amostragem, número e nome do interessado e determinações solicitadas.

Pré-tratamentos, quando necessários

Se, durante qualquer etapa do procedimento de preparo de amostra para análise granulométrica ou durante os procedimentos da análise propriamente dita, forem observadas situações que indiquem presença de grandes quantidades de matéria orgânica, de calcário ou de sais solúveis, a análise deverá ser repetida com os pré-tratamentos específicos. São exemplos de situações em que isso pode ocorrer: presença de material orgânico visualmente não decomposto, volume dos 10 g de amostra muito acima do usual, decantação rápida da amostra após o tratamento de dispersão ou presença de espuma na superfície da suspensão. A decisão da necessidade ou não do pré-tratamento considera também as informações do local de coleta (EMBRAPA, 1987).

De maneira geral, há necessidade de pré-tratamento quando:

- For constatada a presença de material orgânico não completamente decomposto.
- A origem, cor e textura da amostra indicarem alto conteúdo de material orgânico.
- Clima e local de origem da amostra forem conhecidos por apresentarem alto conteúdo de material orgânico ou de sais solúveis ou de calcário.
- Se tratar de solos húmicos.
- Presença de estrutura maciça, material muito consolidado, indicando presença de sódio.
- Características que indiquem sais solúveis e bases trocáveis em grande quantidade, como os solos calcários e solos salinos.

Solos calcários:

- Colocar 50 g de solo em cápsula de porcelana e adicionar solução de ácido clorídrico a 10 %, agitando a amostra com bastão de vidro.
- Suspende a adição do ácido quando já não se observar a efervescência, cobrir com vidro de relógio e deixar em repouso uma noite.
- Adicionar mais um pouco do ácido e verificar a ausência de efervescência.
- Transferir a amostra para funil de vidro contendo papel de filtro.

- Lavar a amostra com água até que uma pequena porção do filtrado não apresente reação de cloretos pelo nitrato de prata.
- Colocar o papel de filtro com a amostra numa bandeja para secar ao ar.
- Homogeneizar a amostra e, em seguida, pesar a quantidade necessária para a análise granulométrica.

Solos calcários e com sais solúveis: proceder da mesma forma indicada para solos calcários.

Solos salinos: no caso de a quantidade e a natureza dos sais prejudicarem a ação do dispersante, efetuar o tratamento prévio da amostra conforme indicado a seguir

- Colocar 50 g de solo em funil de vidro contendo papel de filtro e adicionar álcool etílico a 60 %, só colocando nova quantidade depois de esgotada a anterior.
- Continuar a lavagem até que uma pequena porção do filtrado não apresente reação de cloretos pelo nitrato de prata.
- Colocar o papel de filtro com a amostra e deixar secar ao ar.
- Homogeneizar a amostra e depois pesar a quantidade necessária para a análise granulométrica.

Solos ricos em matéria orgânica:

- Colocar 50 g de solo em cápsula de porcelana, adicionar um pouco de água e porções sucessivas de água oxigenada a 30 % (100 volumes) (5 a 10 ml).
- Agitar com bastão de vidro e verificar a reação efervescente.
- Suspender a adição de água oxigenada, cobrir a cápsula com vidro de relógio e deixar em repouso durante uma noite.
- Repetir a operação até o total desaparecimento de reação.
- Colocar a cápsula para secar em estufa a 50 °C – 60 °C e depois adicionar uma última quantidade de água oxigenada (5 ml).
- Passar a amostra para funil de vidro contendo papel de filtro e lavar várias vezes com água destilada (3 a 5 vezes).
- Secar a amostra ao ar, homogeneizar e pesar a quantidade necessária para a análise granulométrica.

2. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Parâmetros físicos e químicos, importantes para o crescimento de plantas, são controlados pela textura, que determina a extensão da superfície específica. A textura expressa a distribuição percentual das partículas primárias e é determinada através da análise granulométrica.

O sucesso dessa análise depende, sobretudo, de dois fatores: (a) a preparação da amostra para assegurar perfeita dispersão de todos os seus agregados em partículas primárias, sem quebrá-las, e (b) um fracionamento adequado da amostra e seus separados (BAVER et alii, 1972). Os agentes dispersantes usados são muito importantes e apresentam peculiaridades para cada caso (DAY, 1965). Entre nós, MEDINA & GROHMANN (1962) encontraram bons resultados com hidróxido de sódio e regulares com hexametáfosfato de sódio. Entretanto, LEPSCH & GROHMANN (comunicação pessoal) concluíram que o hidróxido de sódio sem pré-tratamento ácido não é adequado para dispersar solos com altos teores de bases trocáveis. Opta-se atualmente pela mistura de hidróxido de hexametáfosfato de sódio, que vem levando sempre a resultados mais

consistentes. Quanto à desagregação, usa-se a preconizada por GROHMANN & RAIJ (1973), consistindo em agitação lenta por tempo prolongado.

Objetivo: determinação da distribuição percentual das partículas primárias do solo.

Princípio: desagregação mecânica da amostra, dispersão e avaliação da proporção relativa das partículas primárias por sedimentação em meio aquoso.

Aparelhagem: agitador rotatório de Wagner e balança analítica.

Reagentes e soluções:

- a) Solução dispersante: dissolver 20 g de hidróxido de sódio em 5 litros de água destilada e adicionar 50 g de hexametáfosfato de sódio, agitando com agitador magnético até completa dissolução do reagente;
- b) Solução de pirofosfato de sódio 0,1 M: pesar 44,6 g de $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ e dissolver a 1 litro com água destilada.

Procedimento: transferir para garrafa de Stohmann 10 g da amostra mais 50 ml de solução dispersante (método da pipeta) ou 20 g de solo mais 100 ml da solução dispersante (método do densímetro). Utilizar agitador rotatório de Wagner a 30 rpm, durante dezesseis horas. Transferir a suspensão para uma proveta de 500 ml (5 cm de diâmetro), passar por uma peneira com malha de 0,2 mm quando se referir ao triângulo do IAC (Figura 1) ou 0,053mm quando se referir ao triângulo do USDA (Figura 2) e completar o volume com água destilada. Lavar o material retido na peneira de 0,2 mm ou de 0,053mm com um jato forte de água, secar a 105-110°C e pesar. O material retido na peneira de 0,2 mm é areia grossa (AG) e o retido na de 0,053 mm, areia total. Na suspensão de solo determinar a argila e o silte e, por diferença, a areia fina (AF). A determinação da argila e do silte pode ser feita pelo método da pipeta ou do densímetro.

2.1 Método da pipeta

Procedimento: após completar o volume da proveta a 500 ml, agitar a suspensão por trinta segundos com um bastão contendo na extremidade inferior um êmbolo de borracha com diâmetro um pouco menor que o do cilindro, com movimento da boca para o fundo e vice-versa. Anotar o tempo (t).

Transcorrido o tempo necessário para a sedimentação da argila+silte e argila, seguindo a lei de Stokes, introduzir uma pipeta de 10 ml a uma profundidade de 10 cm para amostragem de argila+silte e de 5 cm para amostragem de argila, com sucção contínua para evitar turbilhonamento (Quadro 1). Transferir as alíquotas para cápsulas de porcelana previamente taradas (com aproximação de 0,0001g) e secar a 105-110°C por no mínimo oito horas. Repetir o procedimento com a prova em branco, contendo a solução dispersante e água destilada.

Retirar as cápsulas da estufa, deixar esfriar em dessecador contendo cloreto de cálcio anidro e pesar rapidamente em balança com precisão de décimo milésimo de grama, para obter o peso da argila + dispersante (A+D) e da argila + silte + dispersante (A+S+D).

Cálculos: os resultados são expressos em porcentagem da terra fina seca ao ar. Das alíquotas pesadas, subtrair o peso do dispersante que, no caso descrito, corresponde a cerca de 0,014g.

Argila (%) na TFSA = [peso da argila + dispersante (A+D) - peso do dispersante (D)] x 500

Silte (%) na TFSA = [peso da argila + silte + dispersante (A+S+D) - peso da argila (A) - peso do dispersante (D)] x 500

Areia grossa (%) na TFSA = peso da areia grossa (AG) x 10

Areia fina (%) na TFSA = 100 - (% argila + % silte + % areia grossa)

Observação: quando se utiliza a peneira 0,053 mm, o silte é obtido por diferença.

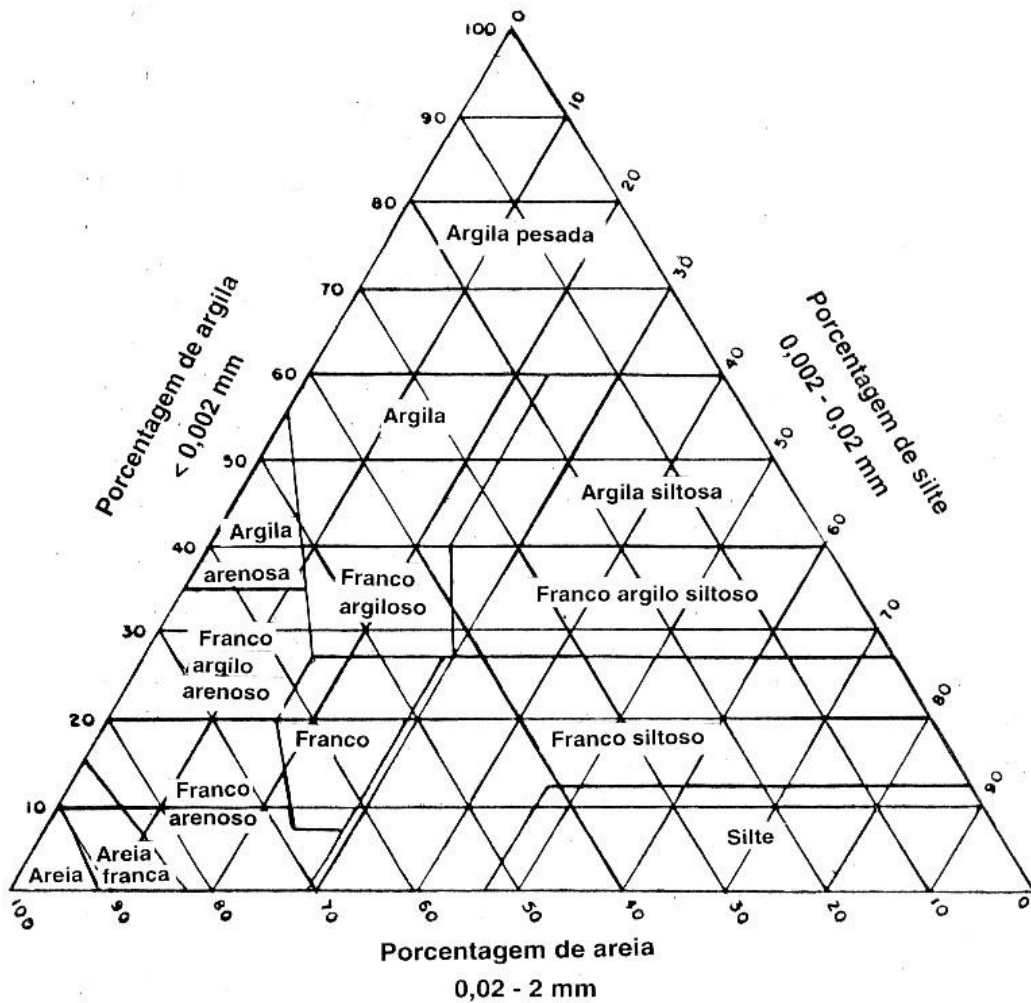
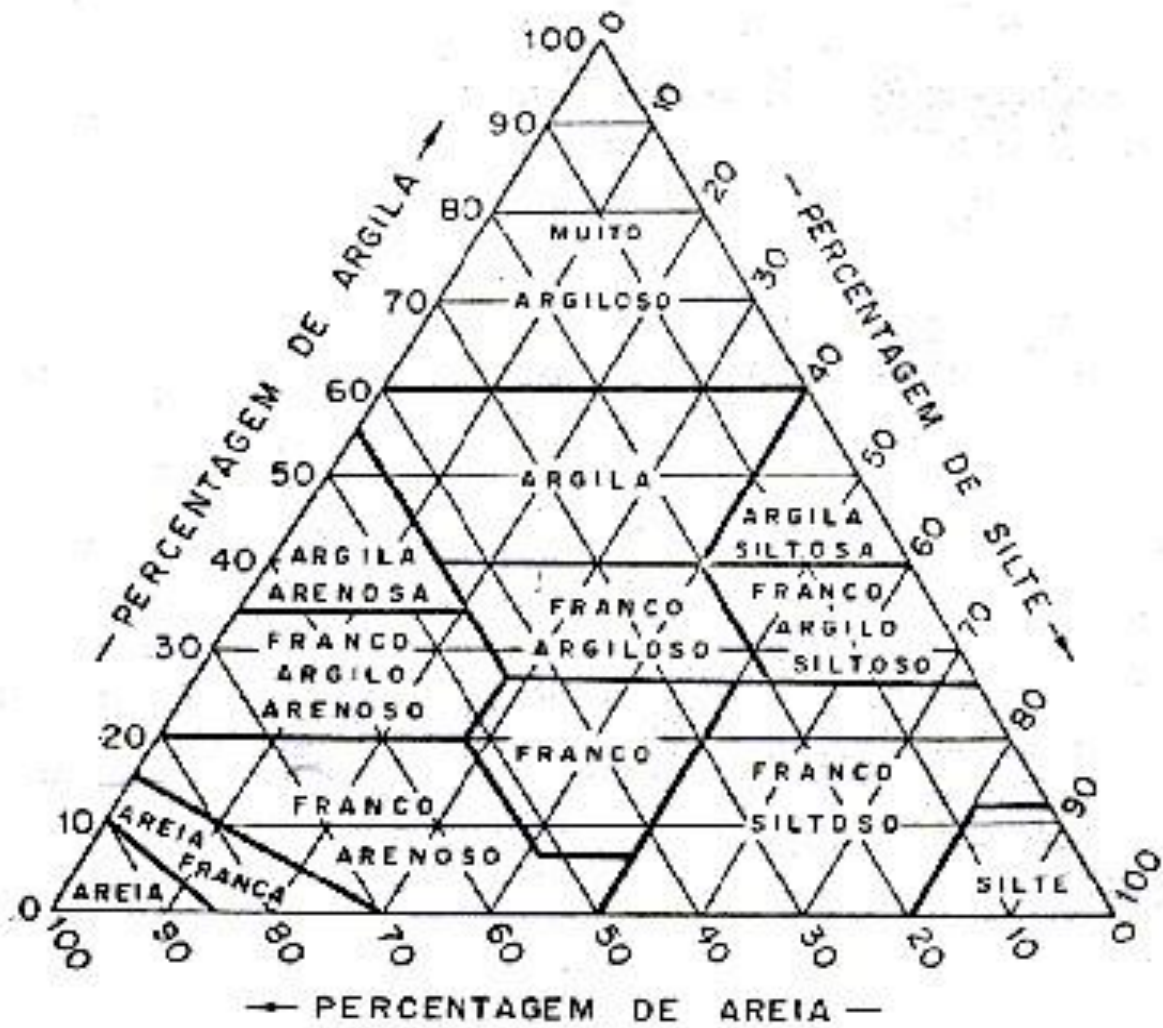


Figura 1. Triângulo para determinação de classes texturais: IAC



CASCALHON	AREIA -1					SILTE	ARGILA
	MUITO GROSSA	GROSSA	MÉDIA	FINA	MUITO FINA		
	2	1	0,5	0,25	0,1	0,05	0,002 mm

Figura 2. Triângulo para determinação de classes texturais: USDA

Quadro 1. Tempo necessário, a diferentes temperaturas; para sedimentação de partículas de solo com peso específico de 2,65. Para a argila ($d < 0,002\text{mm}$), considerou-se uma profundidade de 5 cm e para a argila+siltite ($< 0,02\text{mm}$) de 10 cm (¹).

Temp. °C	Argila (5 cm)		Argila+Siltite (10 cm)	
	horas	minutos	minutos	segundos
10	5	13	6	14
11	5	05	6	03
12	4	55	5	54
13	4	48	5	44
14	4	40	5	35
15	4	33	5	27
16	4	25	5	19
17	4	18	5	10
18	4	13	5	03
19	4	05	4	55
20	4	00	4	48
21	3	55	4	41
22	3	50	4	34
23	3	43	4	28
24	3	38	4	22
25	3	33	4	15
26	3	28	4	10
27	3	23	4	04
28	3	20	3	59
29	3	15	3	54

onde (¹) Equação de Stokes: $v = \frac{2}{9} \times g \times r^2 \frac{(D_p - D_{sol})}{\eta}$

$g = 980,7 \text{ cm/s}^2$; r = raio da partícula; D_p = peso específico da partícula (no caso = $2,65\text{g/cm}^3$); D_{sol} = peso específico da solução e η = viscosidade da água à temperatura considerada.

2.2 Método do densímetro (BOUYOUCOS, 1927, modificado)

Procedimento: como no método da pipeta, transferir a suspensão do solo, após agitação, para a proveta calibrada, passando por peneira com malha de 0,2 mm (ou 0,053 mm se usar o triângulo do USDA), completar o volume a 500 ml com água destilada. O peso do material retido na peneira 0,2 mm é o da areia grossa (AG), e o do retido na peneira de 0,053 mm, o da areia total. Agitar a suspensão no cilindro por trinta segundos, como descrito em 2.1 e anotar o tempo. Após seis minutos de repouso, introduzir o densímetro na suspensão e proceder a sua leitura (A+S), equivalente a argila+siltite. Agitar novamente e, após seis horas de repouso, proceder à leitura do densímetro, equivalente à argila (A). Posteriormente, proceder à leitura da prova em branco: com os dispersantes usados, situa-se ao redor de três. A leitura do densímetro é convertida em porcentagem de argila com auxílio dos quadros 2 e 3.

Cálculos:

- 3;
- Argila (%) na TFSA = valor convertido da leitura (A) ± correção da temperatura -*
- Silte (%) na TFSA = valor convertido da leitura (A+S) ± correção da temperatura*
- 3 - *porcentagem de argila (A);*
- Areia grossa (%) na TFSA = peso da areia grossa (AG) × 5*
- Areia fina (%) na TFSA = 100 - (argila % + silte % + areia grossa %).*

Comentários:

- a) O método do densímetro é rápido, mas deve ser usado apenas para análises de rotina, onde não se exige muita precisão.
- b) Para o êxito da análise granulométrica, usar o método da pipeta, considerando os seguintes pontos: constância na sucção das pipetagens, boa calibração das pipetas e correção devida ao peso do dispersante.
- c) De acordo com as porcentagens de areia, silte e argila, os solos são agrupados em classes texturais, obtidas pelos triângulos representados nas figuras 1 e 2 para a classificação adotada pelo Instituto Agrônomo (MEDINA & GROHMANN, 1975) e pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (EUA, 1975) respectivamente. A Sociedade Brasileira de Ciência do Solo vem recomendando este último triângulo. Pode-se também utilizar o triângulo de classe simplificadas (Figura 3).

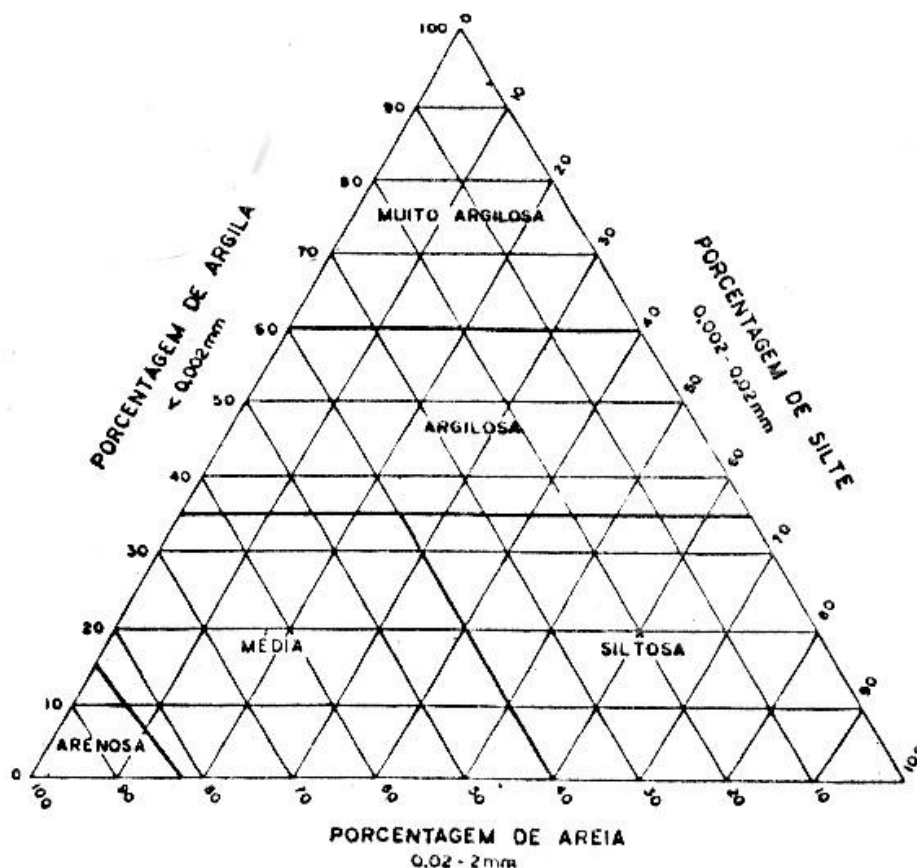


Figura 3. Triângulo das classes texturais simplificadas: USDA

Quadro 2. Correção da leitura do densímetro de acordo com a temperatura da suspensão.

Temperatura (°C)	Correção
8,0	2,5
11,0	2,5
12,5	2,5
14,0	2,0
15,0	2,0
16,0	2,0
18,0	1,5
19,0	1,0
20,0	1,0
21,0	0,5
22,0	0,0
23,0	0,0
24,0	0,0
25,0	0,5
26,0	1,0
26,5	1,5
27,0	2,0
28,0	2,0
29,0	2,5
30,0	2,5
31,0	3,0
31,5	3,0
32,0	3,0
34,0	3,5
36,0	4,0
38,0	5,0
39,0	5,5
40,0	6,0
41,0	6,5

SOMA

SUBTRAI

Quadro 3. Conversão da leitura do densímetro em argila ou argila+silte.

Leitura	%	Leitura	%	Leitura	%
0,0	-	13,5	33,75	27,0	67,50
0,5	1,25	14,0	35,00	27,5	68,75
1,0	2,50	14,5	36,25	28,0	70,00
1,5	3,75	15,0	37,50	28,5	71,25
2,0	5,00	15,5	38,75	29,0	72,50
2,5	6,25	16,0	40,00	29,5	73,75
3,0	7,50	16,5	41,25	30,0	75,00
3,5	8,75	17,0	42,50	30,5	75,25
4,0	10,00	17,5	43,75	31,0	77,50
4,5	11,25	18,0	45,00	31,5	78,75
5,0	12,50	18,5	46,25	32,0	80,00
5,5	13,75	19,0	47,50	32,5	81,25
6,0	15,00	19,5	48,75	33,0	82,50
6,5	16,25	20,0	50,00	33,5	83,75
7,0	17,50	20,5	51,25	34,0	85,00
7,5	18,75	21,0	52,50	34,5	86,25
8,0	20,00	21,5	53,75	35,0	87,50
8,5	21,25	22,0	55,00	35,5	88,75
9,0	22,50	22,5	56,25	36,0	90,00
9,5	23,75	23,0	57,50	36,5	91,25
10,0	25,00	23,5	58,75	37,0	92,50
10,5	25,25	24,0	60,00	37,5	93,75
11,0	27,50	24,5	61,25	38,0	95,00
11,5	28,75	25,0	62,50	38,5	96,25
12,0	30,00	25,5	63,75	39,0	97,50
12,5	31,25	26,0	65,00	39,5	98,75
13,0	32,50	26,5	66,25	40,0	100,00

3. ARGILA DISPERSA EM ÁGUA

O grau de floculação é uma característica importante e indica quanto da fração argila se encontra floculada naturalmente. A argila dispersa em água permite avaliar o grau de floculação. Ela está normalmente presente nas camadas superiores dos latossolos e normalmente ausente na parte inferior do horizonte B. Entretanto, em amostras com valor baixo de Kr, baixos teores de matéria orgânica e pH em H₂O menor que pH em KCl, ela pode novamente estar presente no horizonte B (BENNEMA & VETTORI, 1960).

Objetivo: determinar a fração do solo com diâmetro inferior a 0,002mm, obtido com a dispersão em água destilada, na ausência de eletrólitos adicionados.

Princípio: dependendo do estado das cargas das partículas do solo, se negativas ou positivas (dispersas) ou se perto do ponto de carga zero (floculadas), elas podem estar naturalmente dispersas ou não, num meio aquoso, em ausência de eletrólitos.

Aparelhagem: agitador rotativo de Wagner.

Procedimento: pesar 10 g de TFSA e transferir para garrafa de Stohmann com 100 ml de água destilada. Agitar durante dezesseis horas em agitador rotativo a 30 rpm. Transferir a suspensão para proveta de 500 ml e completar o volume com água destilada. Determinar o tempo de sedimentação e pipetar 10 ml a uma profundidade de 5 cm. Seguir o procedimento de 2.1

Comentários: a porcentagem de argila dispersa em água possibilita estimar o grau de floculação e dispersão de cada amostra, conforme as expressões seguintes:

Grau de floculação = 100 (argila total - argila dispersa em água) / (argila total)

Grau de dispersão = 100 - grau de floculação.

4. DETERMINAÇÃO DA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

A superfície específica, propriedade fundamental do solo, é definida como a área exposta pela unidade de peso do material. Segundo JACKSON & SHERMAN (1953), a maior contribuição do intemperismo físico ao intemperismo químico reside no fato de que, pelo aumento de superfície, aumentam enormemente as possibilidades de reação do material. GROHMANN (1970) encontrou correlações significativas entre a superfície específica e outras características de solos do Estado de São Paulo, como a capacidade de troca de cátions, retenção de água pelo solo e seu teor de argila. EMMETT et al. (1938), utilizando o método de adsorção de gases, desenvolvido por BRUNAUER et al. (1938), determinaram pela primeira vez a superfície específica de solos e seus colóides. O método aqui descrito segue aproximadamente o de HEILMAN et al. (1965), com as modificações propostas por CIHACEK & BREMNER (1979) sobre eliminação dos pré-tratamentos de destruição da matéria orgânica e saturação em cálcio.

Objetivo: determinar a área exposta pela unidade de peso de solo ou argila.

Princípio: adsorção de uma monocamada de molécula orgânica polar, com relação peso molecular/área ocupada conhecida.

Aparelhagem: bomba de vácuo e dessecadores para vácuo.

Reagentes e soluções:

a) Éter monoetílico do etilenoglicol (EMEG)

Procedimento: tomar 0,500 g de amostra que passou por peneira de 0,125 mm de malha e colocar em porta-amostra de 4 cm de diâmetro e 0,5 cm de altura, feito com folha de alumínio, e submetê-la à secagem até peso constante em dessecador contendo pentóxido de fósforo e no qual se fez vácuo. Adicionar aproximadamente 1 ml de éter monoetílico do etilenoglicol à amostra e deixar equilibrar por uma hora. Transferir o porta-amostra para o dessecador para vácuo, com 25 cm de diâmetro interno, contendo cloreto de cálcio anidro. Estabelecer vácuo menor que 0,2 mm de Hg, ligando a bomba por 45 minutos. Fechar o dessecador e manter o vácuo durante cinco horas. Após esse período, permitir a entrada de ar isento de umidade no dessecador. Pesar a amostra e anotar o peso. Repetir esse procedimento até atingir um peso constante (quando a diferença entre duas pesagens consecutivas não for superior a 0,2 mg). Toda amostra deve ser feita com pelo menos duas repetições.

Cálculo: a superfície total (St) da amostra de solo em metros quadrados por grama é calculada da seguinte maneira:

$$St = \frac{g \text{ EMEG} / g \text{ desolo}}{0,000286} = (mg \text{ EMEG} / g \text{ desolo}) \times 3,495$$

5. DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE DE AGREGADOS

A estabilidade de agregados caracteriza a resistência que eles oferecem à ruptura causada por agentes externos, ou seja, ação mecânica ou ação hídrica. A dimensão dos agregados estáveis em água determina a suscetibilidade do solo ao transporte das partículas ocasionado pela erosão hídrica e condiciona as dimensões do meio poroso, afetando o movimento e distribuição do ar e da água. A desagregação em água, separando os agregados iniciais em outros menores agrupados em função do diâmetro, é um dos métodos usados para avaliar a estabilidade deles. O método apresentado aqui é uma modificação dos de YODER (1936) e GROHMANN (1960).

Objetivo: determinação da variação percentual em classes de tamanho de agregados, estimando sua estabilidade em água.

Princípio: o umedecimento da amostra causa-lhe uma expansibilidade diferencial interna, provocando ruptura nos locais de força de união menos intensa entre as partículas.

Aparelhagem: equipamento para análise de agregados conforme GROHMANN (1960) (Figura 4).

Procedimento: coletar amostra no campo a tal ponto que não esteja muito seca. Cuidar para que não sofra compactação durante a manipulação. Passar por peneiras de 7 mm e 2 mm, retendo o que ficar entre as duas. Pesar 20 g dessa fração de agregado em um copo de 250 ml. Adicionar água suficiente para umedecê-la bem. Esperar cinco minutos e despejar cerca de 200 ml de água com certa violência. Colocar para agitação em água no topo de um jogo de peneiras com malha de 4,0, 2,0, 1,0, 0,5, 0,25 e 0,105 mm (a fração que passa na última peneira é avaliada por diferença). Agitar durante quinze minutos a 40 rpm. Separadas as frações, levá-las à estufa a 105°C. Depois de secas, pesar cada uma e anotar-lhe o peso (*p*).

Cálculo: existem diversas formas para expressar um índice de estabilidade (KIEHL, 1979), mas tem sido usado neste laboratório o diâmetro aritmético médio:

$$\text{Malha da peneira (4,2 etc.)} \times \text{peso de agregado (pi)} = xi$$
$$\text{Índice de instabilidade} = \sum xi / 20 = (x_4 + x_2 + x_1 + x_{0,5} + x_{0,125}) / 20$$

Comentários:

- Uma inferência aproximada da influência de cátions ou matéria orgânica na agregação pode ser feita a seguir, conforme recomendação de HENIN et al. (1976).
- No caso de cátion: colocar na amostra seca contida no copo, 20 ml de álcool. Deixar cinco minutos em contato e despejar com certa violência 200 ml de água. Deixar em repouso por trinta minutos, agitar o copo manualmente em vaivém por vinte vezes e seguir o método descrito para a estabilidade em água.

c) Para avaliar a influência da matéria orgânica na estabilidade, colocar 20 ml de benzeno gota a gota na amostra contida no béquer e deixar em contato por cinco minutos. Despejar 200 ml de água com certa violência, deixar em repouso por trinta minutos, agitar manualmente o copo com movimentos de vaivém por vinte vezes e seguir o método descrito para a estabilidade em água.

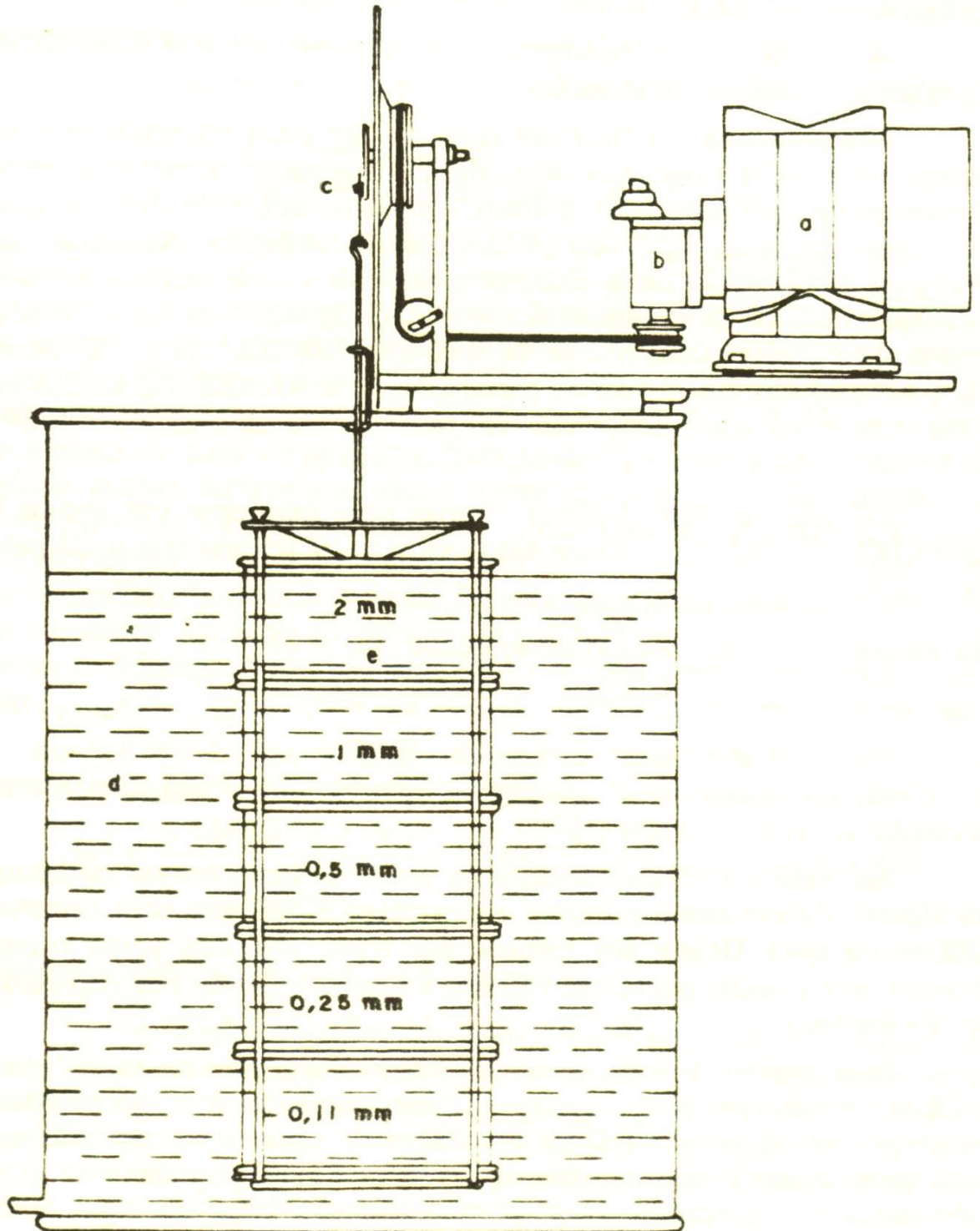


Figura 4. Esquema do aparelho para análise de agregados do solo pelo método do peneiramento dentro da água; a: motor; b: redutor de velocidade; c: excêntrico; d: recipiente de água; e: conjunto de peneiras.

6. DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO MASSA/VOLUME

A densidade do solo é definida como a massa da unidade de volume. São considerados dois tipos principais de densidade: a real ou das partículas e a aparente ou global, ou, ainda, densidade do solo. A densidade real ou das partículas não é afetada pelo arranjo dos sólidos do solo, nem pela textura e porosidade. Depende apenas da natureza mineralógica e do conteúdo de matéria orgânica. Na densidade aparente ou global, é levado em conta o volume total do solo, inclusive a porosidade. Ambas as densidades são determinações importantes, pois, com esses valores, estimam-se as variações de porosidade total. A global possibilita a transformação de dados gravimétricos para volumétricos e vice-versa. Dois métodos são usados para determinação da densidade das partículas: o do picnômetro e o do balão volumétrico com álcool, que vem sendo usado com maior frequência na rotina deste laboratório. A densidade global vem sendo determinada pelo anel volumétrico e pelo método da parafina ou do torrão: o primeiro é mais usado neste laboratório.

Objetivo: em ambos os casos, tem-se como objetivo determinar as relações massa-volume do solo.

6.1 Determinação da densidade real

Princípio: determinação da massa da unidade de volume das partículas primárias do solo.

Reagentes e soluções: álcool etílico 96°GL.

Procedimento: pesar 20 g de terra fina seca em estufa a 105-110°C. Transferir para balão volumétrico aferido de 50 ml. Colocar 25 ml de álcool etílico, agitar delicadamente e deixar em repouso até o dia seguinte. Com auxílio de bureta, completar o volume do balão com álcool etílico, vagarosamente, a fim de eliminar bolhas.

Cálculo:

$$\text{Densidade real (g/cm}^3\text{)} = \frac{\text{peso da amostra seca}}{(50 - \text{volume de álcool gasto})}$$

6.2 Determinação da densidade global

Princípio: determinação do peso da unidade de volume do solo, incluindo seu espaço poroso.

Aparelhagem: anel volumétrico com borda cortante de 50 ml de volume (podem ser usados outros volumes) e “castelo”.

Procedimento: introduzir o anel no horizonte ou camada que se deseja, com cuidado, para não compactar o solo na extremidade do batedor. Retirar o anel, aparando o excesso de solo dos dois lados com uma faca. Colocar em caixa de alumínio, fechá-la bem com fita crepe e, no laboratório, secar em estufa a 105-110°C por 24 horas e pesar (avaliar a umidade, se quiser).

Cálculo: com o volume do anel ($V = \pi r^2 h$), determinar a densidade global (g/cm^3):

$$d_g(\text{g/cm}^3) = \frac{\text{peso seco da amostra}}{\text{volume}(50\text{cm}^3, \text{no caso})}$$

6.3 Porosidade total

A porosidade total (Pt), percentual da amostra de solo, pode ser avaliada a partir dos dados de densidade real e global, mediante a relação seguinte:

$$Pt(\%) = 1 - \frac{\text{densidade global}}{\text{densidade real}} \times 100$$

6.4 Determinações volumétricas em monolitos com estrutura natural

Os monolitos de solo, que podem facilmente ser conseguidos com coletor de Uhland, são muito úteis na obtenção de muitos parâmetros em física do solo e na avaliação das relações solo-água-plantas. Como a estrutura afeta os fenômenos que ocorrem nos poros do solo, é importante estudar uma amostra representativa, com estrutura natural, conservando a quantidade, a distribuição por tamanho e a geometria dos poros que estão ligados aos fenômenos de retenção e movimentação de água, circulação do ar e penetração das raízes. Alguns dos parâmetros que podem ser obtidos numa mesma amostra indeformada são: umidade atual (teor de água no campo), umidade de saturação, umidade a vários potenciais, densidade global, porosidade total, porosidade de aeração (porosidade livre de água ou macroporosidade), porosidade capilar (microporosidade) e poros bloqueados. A marcha analítica descrita aqui é baseada naquela de MARCOS (1980).

Objetivo: caracterização das relações volumétricas existentes entre as fases líquida, sólida e gasosa do solo com estrutura natural.

Princípio: saturação de um cilindro de solo com água e posterior secagem com aplicação de tensão determinando as relações volumétricas.

Procedimento: retirar uma amostra de solo utilizando amostrador de Uhland, na profundidade desejada (Figura 5). Prender uma gaze (é preferível uma tela de náilon de malha bem fina) com anel elástico na parte inferior do cilindro e determinar o peso total do conjunto, com umidade natural (P_1). Umedecer a amostra, colocando o cilindro numa bandeja contendo 1 cm de altura de água. Adicionar água à bandeja até atingir 1 cm abaixo da superfície do cilindro. Aguardar cerca de doze horas (uma noite) para a completa saturação da amostra e pesar o monolito (P_2). Preparar a mesa de tensão (Figura 6), elevado a mangueira M acima do nível da mesa e adicionar água, gradativamente, para saturar o mata-borrão (papel de filtro de 250 g/m^2) colocado sobre a tela; fixar a mangueira M erguida sobre a mesa por duas horas; passar um cilindro com superfície bem lisa do centro para as bordas do mata-borrão para eliminar o ar e o excesso de água; fixar a mangueira M no kitasato e baixá-lo para uma posição 60 cm (ou outra desejada) abaixo da mesa; adicionar mais água ao mata-borrão, elevando e abaixando o kitasato para completar a eliminação do ar existente no sistema. Para testar a eficiência da mesa, colocar 100 ml de água sobre o mata-borrão e recolher a água drenada, que deve ter igual volume. Transferir os monolitos saturados para o mata-borrão, cobrindo-os com uma tampa (madeira, plástico) para diminuir a evaporação e aderi-los melhor sobre o mata-borrão. Decorridas doze horas, pesá-los, retornando-os à mesa de tensão; repetir a pesagem seis

horas após e, se necessário, mais vezes, até obtenção de peso constante (P_3). Secar a amostra na estufa a 105-110°C até peso constante (P_4). Removê-los do cilindro, determinar o peso do cilindro vazio (P_5) e seu volume (V_c). Obter o peso da gaze + anel elástico secos (P_6) e saturados (P_7).

Cálculos:

a) Umidade natural (U %):

$$U(\%) = \frac{(P_1 - P_5) - (P_4 - P_5)}{P_4 - P_5} \times 100$$

b) Volume do cilindro (V_c):

$$V_c = \pi r^2 h$$

onde:

r : raio

h : altura.

c) Densidade global (d_g):

$$d_g (g/cm^3) = \frac{P_4 - P_5}{V_c}$$

d) Umidade de saturação (U_s):

$$U_s(\%) (em\ peso) = \frac{(P_2 - P_4) - (P_7 - P_6)}{V_c}$$

e) Porosidade total determinada (P_d):

$$P_d(\%) = U_s(\%)$$

f) Porosidade total calculada (P_c):

$$P_c = 1 - \frac{d_g}{d_p}$$

$$P_c(\%) = \left(1 - \frac{d_g}{d_p}\right) \times 100$$

onde:

d_g : densidade global;

d_p : densidade de partícula ou real

g) Macroporosidade – porosidade de aeração (P_a):

$$P_a(\%) = \frac{(P_2 - P_3) - (P_7 - P_6)}{V_c} \times 100$$

h) Microporosidade – porosidade capilar (P_m):

$$P_m (\%) = \frac{(P_3 - P_4) - (P_7 - P_6)}{V_c} \times 100$$

i) Poros bloqueados (P_b):

$$P_b (\%) = P_c (\%) - P_d (\%)$$

Comentários: o solo no cilindro deve sofrer um aplainamento nas superfícies expostas e, o mata-borrão, ser alisado com um rolo apropriado para permitir a expulsão de gases.

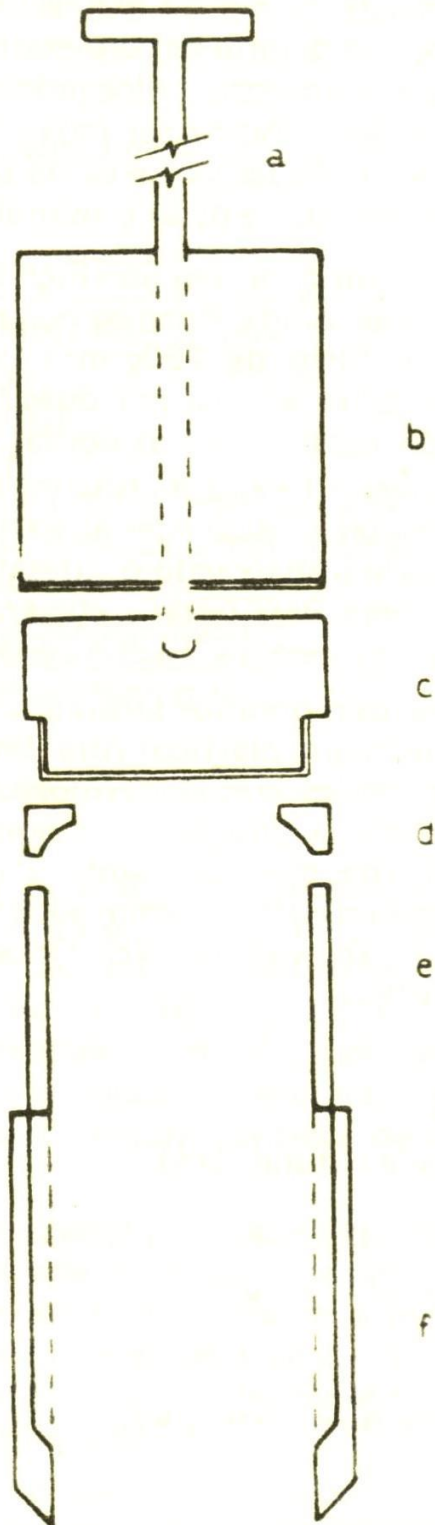


Figura 5. Esquema de um amostrador de Uhland: *a*: haste; *b*: martelete; *c*: base; *d*: anel; *e*: cilindro de duralumínio; *f*: cilindro de aço temperado.

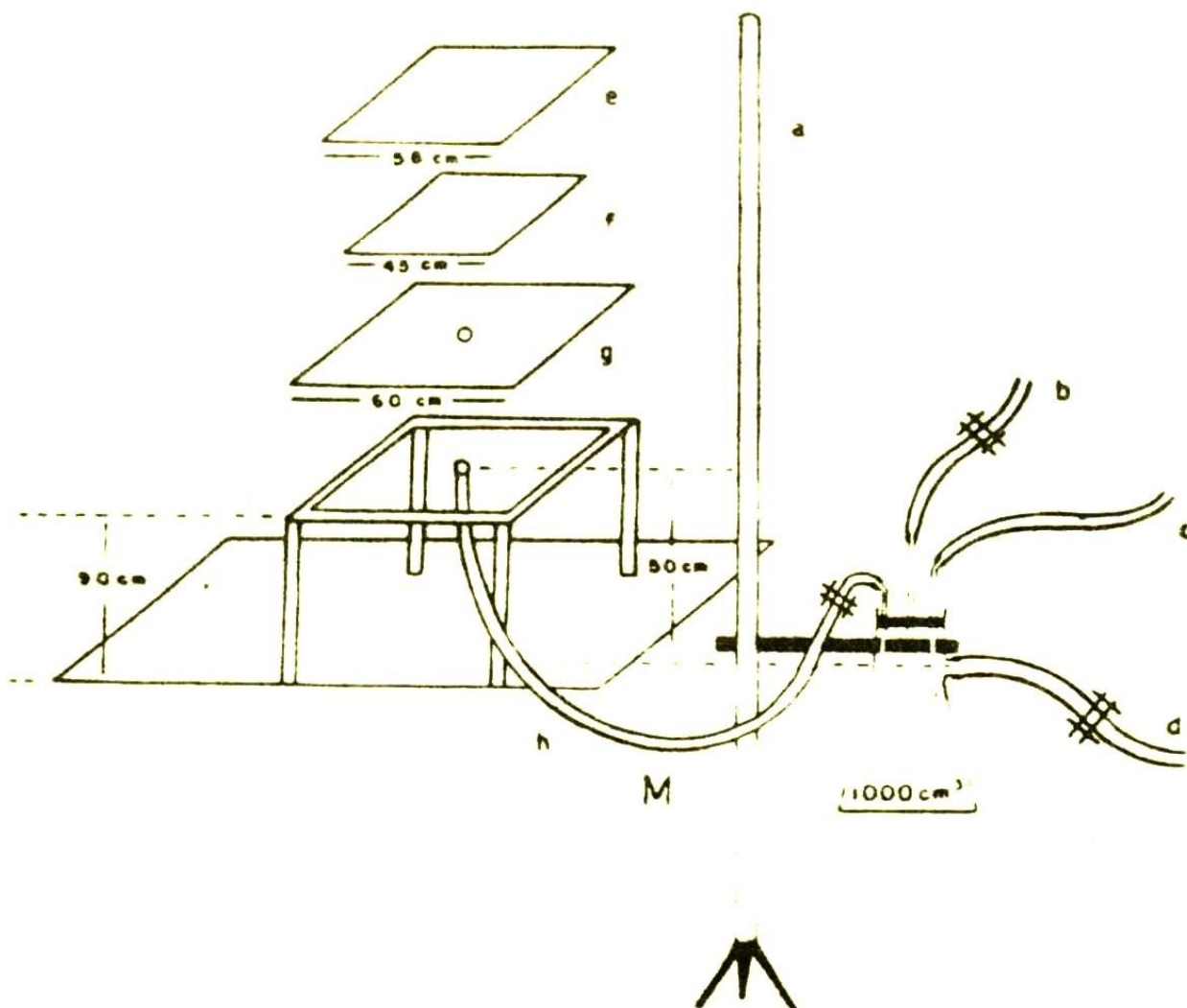


Figura 6. Esquema de uma mesa de tensão: *a*: suporte; *b*: tubo de respiro; *c*: torneira; *d*: esgoto; *e*: mata-borrão; *f*: tela metálica; *g*: vidro; *h*: mangueira *M*.

7. DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE CONSISTÊNCIA DO SOLO

Consistência vem a ser a manifestação das forças de adesão e coesão na massa do solo a vários teores de água. Os limites de consistência expressam a firmeza de uma mistura de água e solo conforme afetada pela quantidade de água. A consistência pode ser determinada em três estados de umidade: molhado, úmido e seco. Atterberg definiu dois limites e um índice de consistência (BAVER et al., 1972). O limite de plasticidade corresponde à porcentagem de umidade que limita o estado úmido do molhado. O limite de liquidez significa o teor de água em que as forças coesivas são tão pequenas que o solo pode fluir sob a aplicação de uma força. O índice de plasticidade – diferença entre o teor de água no limite de liquidez e no de plasticidade – é uma medida indireta da força mecânica necessária para moldar o solo. É neste sentido que estes três índices são descritos aqui, sendo a metodologia empregada uma adaptação daquela descrita por SOWERS (1965).

Objetivo: determinação dos limites de plasticidade e liquidez e do índice de plasticidade.

Princípio: variação na viscosidade da água a diferentes tensões e, conseqüentemente, a diferentes distâncias das partículas sólidas, favorecendo a prevalência de forças de adesão (entre água e sólido) ou coesão (sólido-sólido) no sistema.

Aparelhagem: aparelho de Casagrande.

Preparo preliminar da amostra: pesar cerca de 200 g de amostra seca ao ar. Passá-la por peneira de 0,42 mm de malha, removendo todo o material grosseiro. Pulverizá-la com água, até formar uma massa coesa e deixá-la ao ar livre por doze horas.

7.1 Limite de liquidez

Procedimento: limpar bem a concha do aparelho de Casagrande e verificar se ela está regulada para uma queda de 1 cm. Misturar 100 g da amostra com água destilada para dar consistência à terra. Colocar um volume de solo na concha e acertar o nível da superfície com a frente da concha, de maneira a formar uma camada de 1 cm acima do fundo, no contato solo-concha. Fazer um corte com o bisel do aparelho. Girar a manivela a duas voltas por segundo. Anotar o número de pancadas necessárias para unir o solo no fundo da cuba em uma distância de 1cm. Remexer o solo dentro da concha e fazer novo corte. Se o número de pancadas diferir apenas em uma ou duas daquele previamente determinado e estiver entre 12 e 38, a determinação é válida. Remover cerca de 10 g do solo que ficou unido pelas pancadas e pesar com aproximação de 0,01 g. Secar em estufa a 105-110°C e determinar novamente o peso, calculando em seguida a porcentagem de água da amostra. Adicionar água ou manipular um pouco mais a pasta e colocar novamente um volume de amostra na concha, repetindo todos os passos até obtenção de nova porcentagem de umidade. Deve-se ter pelo menos três determinações da umidade, de tal maneira que se distribuam acima e abaixo de 25 pancadas, número exigido para o limite de liquidez.

Cálculo: plotar a porcentagem de umidade na ordenada contra o logaritmo do número de pancadas na abscissa e traçar uma reta passando pelos pontos. O limite de liquidez será a porcentagem de água que corresponde a 25 pancadas. Pode-se também calcular o limite de liquidez, mediante a equação utilizada pela American Society for Testing Materials, citada por SOWERS (1965):

$$\text{Limite de liquidez} = W_n (N/25)^{0,12}$$

sendo W_n a porcentagem de umidade correspondente a N pancadas e N, o número de pancadas da determinação.

No quadro 4, acha-se o cálculo do fator de correção para 25 pancadas, em função da equação citada.

Quadro 4. Valores de $(N/25)^{0,12}$ correspondentes ao número de pancadas para determinação do limite de liquidez.

N	$(N/25)^{0,12}$
18	0,961
19	0,967
20	0,974
21	0,979
22	0,985
23	0,990
24	0,995
25	1,000
26	1,005
27	1,009
28	1,014
29	1,020
30	1,022
31	1,026
32	1,030

7.2 Limite de plasticidade

Procedimento: retirar cerca de 50 g de amostra utilizada para a determinação do limite de liquidez. Formar uma bola, amassando-a com a mão contra uma placa de vidro. Tomar uma subamostra de 10 a 15 g, formar um bastonete cilíndrico de 3 mm de diâmetro e 100 mm de comprimento, curvando-o até as pontas se tocarem, sem fragmentação, e determinar sua umidade a 105-110°C. Manipular a amostra restante para que perca água. Fazer outro bastonete que, quando curvado como o anterior, apenas se trinque, e determinar a umidade. Finalmente, trabalhar o resto da amostra de tal modo que se consiga fazer um bastonete que se rompa quando trabalhado como os anteriores. Determinar sua umidade.

Cálculo: o limite de plasticidade é a umidade representada pela média aritmética das três umidades determinadas.

7.3 Índice de plasticidade

Cálculo: é determinado pela diferença entre a umidade no limite de liquidez e no limite de plasticidade.

8. RESISTÊNCIA À PENETRAÇÃO

A resistência do solo à penetração de uma sonda é um índice integrado da compactação do solo, umidade, textura e tipo de mineral de argila (BAVER et al., 1972). Os aparelhos forçados contra o solo para medir sua resistência à penetração vertical são chamados penetrômetros; DAVIDSON (1965) descreve vários deles. Oferecem uma maneira rápida e fácil de medir resistência à penetração a várias profundidades e são muito empregados para relacionar fatores de resistência do solo à elongação radicular (WHITELEY et al., 1981). CAMARGO (1983), entretanto, lista uma série de itens de

alerta para evitar problemas com seu uso, sendo importante notar a umidade que pode mascarar diferenças de resistência. Basicamente, existem dois tipos de penetrômetros; o estático e o de impacto. No estático, mede-se a penetração pelo esforço utilizado para introduzi-lo ao solo e, no de impacto ou dinâmico, a penetração através do número de impactos causados pela queda de um peso num curso constante. Descreve-se em seguida o procedimento para usar o penetrômetro de impacto modificado por STOLF et al. (s.d.) para uso no meio canavieiro e que vem sendo adotado no Laboratório de Física do Solo.

Objetivo: determinação da resistência oferecida pelo solo à penetração vertical de um corpo de prova.

Princípio: a força aplicada necessária para introduzir o cone do penetrômetro no solo é um índice integrado da compactação do solo, umidade, textura e tipo de mineral.

Aparelhagem: o penetrômetro de impacto é feito de aço inoxidável; compõe-se de uma haste de 9,5 mm de diâmetro, graduada numa extensão de 45 cm a partir da base do cone. A haste continua sem graduação, permitindo um curso de queda livre, do peso de 4 kg, de 40 cm. Na ponta inferior da haste, há um cone com ângulo sólido de 30° e 12,8 mm de diâmetro da base. Um esquema do penetrômetro indicado por STOLF et al. (s.d.) pode ser visto na figura 7.

Procedimento: para determinar a resistência à penetração no solo, segurar o penetrômetro pela luva (a), colocando-o na posição vertical, com o cone tocando o solo. Levantar o peso (d) até o limite superior da haste (b), soltando-o para causar um impacto ao chocar-se com a chapa (c), o que motivará certa penetração da haste (e) no solo. Repetir a operação até a haste adentrar 45 cm no solo ou até à profundidade desejada.

Cálculo: contar o número de impactos necessários para que a haste penetre 10 cm no solo e fazer uma representação gráfica, colocando na ordenada a profundidade (cm) e na abscissa, o número de impactos por decímetro. Em solos contendo uma camada superficial solta, pode ocorrer certa penetração da haste apenas com o apoio do aparelho. Assim, se a penetração for de 3 cm e com o primeiro impacto atingir 8 cm, fazer a seguinte consideração:

Profundidade (cm)	Impactos	Impactos/dm
0 – 3	0	0,0
3 – 8	1	2,0

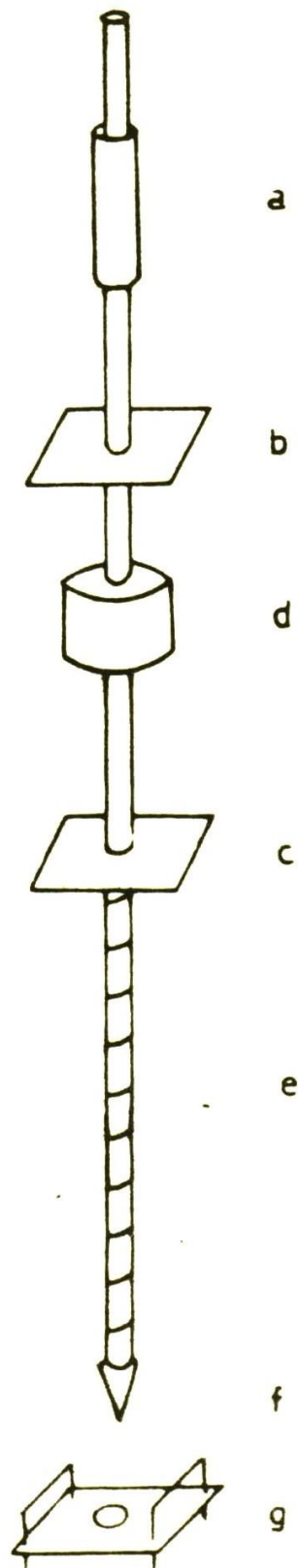


Figura 7. Esquema de penetrômetro de impacto : a: luva para o operador manter o aparelho na vertical, sem interferir na força resultante durante a penetração da haste; b: e c: limites superior e inferior; d: peso que provoca impacto; e: haste graduada em cm; f: ponta cônica; g: chapa que se assenta na superfície, dando o nível de referência.

9. CURVAS CARACTERÍSTICAS DE UMIDADE

Ao gráfico onde o potencial matricial é plotado contra a umidade do solo, dá-se o nome de curva característica de umidade. Essa relação depende muito se os pontos são atingidos por secagem ou umedecimento da amostra. A essa diferença dá-se o nome de histerese. Tais curvas são de muita importância, na medida em que dão idéia do comportamento da água no solo e da distribuição de seus poros, assim como, grosseiramente, da sua faixa de disponibilidade para as plantas. Elas são necessárias também em estudos envolvendo o uso de tensiômetros (TAYLOR & ASHCROFT, 1972), para estabelecer a umidade do solo no local. Para a construção da curva, o potencial matricial é medido através de sucção ou de tensão de uma coluna de água (HAINES, 1930) ou de pressão (RICHARDS, 1949), estabelecendo uma sucessão de equilíbrios com uma placa ou uma membrana porosa, e as umidades correspondentes são medidas pelo método gravimétrico por secagem em estufa a 105-110°C. Com os valores para os dois parâmetros, é estabelecida a curva característica de cada amostra.

Objetivo: determinação de curva característica de umidade, ou seja, da relação entre o potencial matricial e a umidade da amostra.

Princípio: considerar que a água de uma amostra de solo entra em equilíbrio com a de uma placa (ou membrana) porosa submetida a uma determinada pressão, levando em conta que a parte inferior da placa esteja em equilíbrio com a pressão atmosférica.

Aparelhagem: câmara de pressão.

9.1 Amostra indeformada

Procedimento: retirar amostras indeformadas com anel volumétrico como descrito em 5.2 e prender na parte inferior uma tela de náilon com um anel de borracha. Colocar a amostra sobre a placa de 1 bar ou 0,1 MPa, na câmara de pressão, e saturá-la por 24 horas. Aplicar as pressões desejadas (de 0,1 a próximo de 1 bar) até o equilíbrio: este pode ser verificado colocando uma pipeta graduada na saída de água e observando quando não muda mais o volume. Para cada pressão escolhida, tirar o anel e pesar para estabelecer quanto perdeu de água. Voltar novamente a amostra para a placa, aplicando sucessivamente outras pressões e medindo simultaneamente a quantidade de água perdida. Quando atingir 1 bar (ou 0,1 MPa) de pressão, levá-la à estufa a 105-110°C para determinar a água que resta.

9.2 Amostra deformada

Pode-se fazer a curva até 1 bar também com amostras deformadas. A parte da curva que vai de 1 até 15 bar, para os solos das amostras indeformadas, pode ser feita com amostras deformadas, uma vez que, nesse intervalo, a retenção não depende muito da geometria da amostra.

Procedimento: colocar em anéis de borracha ou PVC, amostras de terra passadas em peneira de 2 mm. Conhecendo a densidade global da amostra original, é possível reconstruir essa densidade, pesando uma amostra suficiente para tomar todo o volume do anel. Saturar as amostras e, a cada pressão de equilíbrio, retirar um ou mais anéis para medida de umidade. Até próximo a 1 bar usar a placa de 1 bar. Após 1 bar, usar a placa

de 15 bar (usada também para determinar essa parte da curva característica com o mesmo solo da amostra indeformada).

Cálculo: após determinar a umidade volumétrica (medida normalmente como massa de água por volume de solo, considerando a densidade da água igual a um, e somando os incrementos àquela seca a 105-110°C) e conhecendo as pressões em que cada uma foi medida, traçar a curva característica de umidade. A umidade é expressa em cm^3/cm^3 e a pressão em bar (10^6 dina/cm²).

10. CONDUTIVIDADE HIDRÁULICA DO SOLO SATURADO E NÃO SATURADO

O fluxo de água líquida num meio poroso ocorre em resposta a um gradiente no potencial hidráulico e pode ser descrito pela equação de DARCY (1856), a qual, para um meio isotrópico, se escreve:

$$\vec{q}_L = -K(\theta) \vec{\nabla}_H$$

onde:

\vec{q}_L : densidade do fluxo de água ($L^3 \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}$)

$\vec{\nabla}_H$: gradiente de potencial hidráulico ($L \cdot L^{-1}$)

$K(\theta)$: função condutividade, definida aqui como condutividade hidráulica do solo ($L \cdot T^{-1}$)

Quando o teor de água alcançar o valor de saturação do solo, $\theta = \theta_s$, a condutividade hidráulica atinge o valor de $K(\theta) = K_s$, chamado de condutividade hidráulica do solo saturado. À medida que o teor de água diminui, os macroporos drenam primeiro, forçando os poros menores a conduzir o fluxo. Em vista da diminuição da área disponível ao fluxo e do diâmetro dos poros, o caminho da água torna-se muito tortuoso. Por isso e pelo aumento da viscosidade da água na proximidade das superfícies sólidas, a condutividade diminui com a diminuição da umidade. Essa condutividade passa a ser chamada condutividade hidráulica do solo não saturado.

Esses parâmetros são muito importantes na medida em que estão relacionados com o fornecimento de água às raízes das plantas e com o movimento de íons na massa do solo. Os valores de condutividade hidráulica em solos saturados e não saturados podem ser conhecidos por métodos de laboratório (KLUTE, 1965) e de campo (BOERSMA, 1965).

Métodos de estimativa da condutividade hidráulica do solo no campo em função do teor de água normalmente são trabalhosos, requerendo, alguns, o conhecimento tanto do teor como do potencial da água no solo (NIELSEN et al., 1964; SIMONS et al., 1979; ROSE et al., 1965, BAVEL et al., 1968). LIBARDI et al. (1980) propuseram o monitoramento de perfis da umidade do solo em função do tempo, após uma infiltração em "steady-state", que constitui uma maneira simples para determinar a condutividade hidráulica em função do teor de água no solo.

Objetivo: determinação da condutividade hidráulica de solo saturado e não saturado no campo (ou em função da umidade).

Princípio: para um solo de perfil que pode ser heterogêneo, mas com lençol freático ausente ou bem profundo, após saturação e prevenção de evaporação, a umidade ao longo do perfil até a profundidade de irrigação deve diminuir com o tempo; a equação de

RICHARDS (1949), por meio de um artifício, permite determinar de maneira bem simples a condutividade hidráulica do solo em função da umidade.

Procedimento: instalar uma armação cilíndrica de folha metálica com 4,0 m de diâmetro e 0,40 m de altura. Enterrá-la cerca de 10 cm, achegando-se uma pequena porção de terra nas faces interna e externa da parede e compactando-a nas bordas, a fim de evitar o vazamento de água durante a saturação do perfil. Inundar a área interna da armação, com auxílio de caminhão-tanque ou outro meio adequado, até obtenção do equilíbrio dinâmico (taxa de infiltração ou altura de água por tempo, constante), mantendo o nível de água a cerca de 5 cm abaixo da borda superior da armação, durante toda a determinação. Retirar a armação e cobrir toda a parcela com um plástico preto, para evitar a evaporação ou infiltração de água de chuva através da superfície. Colher amostras de solo em determinadas profundidades e tempos, valendo como sugestão o seguinte: profundidades de 15, 30, 45, 60, 75 e 90 cm nos tempos $t = 0$ (para determinação de θ_0 e $\bar{\theta}_0$), 30, 60, 90, 180, 240, 300, 360 e 450 horas após a cobertura da superfície. Proceder à determinação da umidade das amostras de solo para cada profundidade (com, no mínimo, quatro repetições) para cada tempo escolhido. θ_0 será a umidade para $t = 0$ (umidade de saturação sob as condições do experimento).

Cálculo: para achar a função condutividade hidráulica, $K(\theta)$, usar a equação:

$$\theta_0 - \theta = \frac{1}{\gamma} \ln t + \frac{1}{\gamma} \ln \frac{\bar{\gamma} K_0}{z}$$

válida para tempos relativamente longos, onde θ_0 e θ são umidades em $t = 0$ e $t = t$, respectivamente, a dada profundidade z , e K_0 a condutividade hidráulica saturada nesta profundidade. Com os valores de θ obtidos em diferentes tempos, achar uma equação de regressão onde $(1/\gamma)$ é o coeficiente angular e $[1/\gamma \cdot \ln(\bar{\gamma} K_0 / z)]$, o coeficiente linear da equação de onde sai o valor de K_0 . Conhecendo γ e K_0 é possível obter os valores de condutividade hidráulica para o solo não saturado a diversas umidades com auxílio da equação:

$$K(\theta) = K_0 \exp \gamma (\theta - \theta_0)$$

O valor de $\bar{\gamma}$ é obtido a partir de uma regressão linear de $\bar{\theta} - \bar{\theta}_0$ versus $\ln t$ para t relativamente longo, na qual o coeficiente angular é igual a $1/\bar{\gamma}$. Estas umidades $\bar{\theta}$ e $\bar{\theta}_0$ representam a umidade média do perfil até a profundidade z .

11. TAXA DE INFILTRAÇÃO

A infiltração, ou a entrada da água no solo através de sua superfície, é um dos mais importantes fenômenos no que diz respeito ao solo, governando o ciclo hidrológico e em irrigação, pois determina quanto tempo se deve irrigar para a água atingir determinada profundidade. A infiltração por unidade de tempo define a taxa de infiltração. Esta taxa de entrada de água é rápida no início, mas diminui conforme o suprimento de água continua, até atingir um valor relativamente constante. Esse fenômeno pode ser descrito através de

diversas equações (KOSTIAKOV, 1932; PHILIP, 1957) que relacionam a taxa de infiltração com o tempo. Os métodos para medida da taxa de infiltração podem ser classificados de acordo com a maneira que a água é adicionada ao solo, que a área é delimitada, ou com que a medida é feita. Uma opção é o método do anel duplo concêntrico modificado do descrito por BERTRAND (1965). Nesse método, dois anéis concêntricos de diâmetros bem diferentes são enterrados 5 cm no solo, providenciando a alimentação com água no interior de ambos de forma a manter uma lâmina constante; a água no cilindro externo controla o movimento lateral da água do cilindro central, onde são feitas as medições.

Objetivo: determinação da taxa de infiltração da água no solo.

Princípio: quando a água é colocada na superfície do solo um gradiente de potencial hidráulico muito grande entre o solo molhado da superfície e o solo seco abaixo dela é formado. Nessas condições, a água move-se rapidamente para dentro do solo. Com a continuidade do processo de infiltração, a umidade da zona molhada é relativamente constante com a profundidade, aproximando-se da saturação. A água então é transmitida através do solo, com baixa tensão de umidade, que varia pouco com a profundidade, e o potencial hidráulico é praticamente a componente gravitacional, com um valor que se aproxima da unidade, diminuindo a taxa de infiltração (BODMAN & COLMAN, 1944). Os valores iniciais da taxa de infiltração dependem da umidade, enquanto os finais são independentes.

Aparelhagem: infiltrômetro de anéis concêntricos como esquematizado na figura 8.

Procedimento: escolher a área onde vai ser feita a determinação, limpando-a e nivelando-a com a enxada. Assentar o anel externo de ferro, que deve ter 47 cm de diâmetro e 15 cm de altura, por percussão de um martelo ou marreta em cima de um caibro de madeira colocado sobre o anel. Introduzi-lo 5 cm no solo. Com o centro coincidindo com o do anel externo, assentar o anel interno, que tem 24,5 cm de diâmetro por 27 cm de altura, introduzindo-o também 5 cm no solo. Fixar uma bóia no anel interno e ligá-la ao depósito de água, que garantirá uma carga hidráulica constante e de aproximadamente 11 cm de altura. Conectar a mangueira que liga o depósito à bóia com a torneira fechada, abastecendo-o de água até o nível superior da escala medidora. Encher o espaço entre os anéis com água até 5 cm da borda do anel externo e manter este nível até o final da determinação. Encher o cilindro central com uma lâmina de água de 11 cm de altura e abrir rapidamente a torneira do depósito, anotando o tempo do início da infiltração e a leitura inicial da escala medidora. Anotar sucessivamente os tempos e as alturas de água infiltrada fornecida no aparelho.

Cálculo: como o diâmetro do anel pequeno é o mesmo do depósito de água, a leitura da escala é direta, fornecendo os milímetros de água infiltrada por unidade de tempo considerado:

$$\text{Infiltração (mm/min)} = \frac{L_2 - L_1(\text{mm})}{\text{tempo}(\text{minutos})}$$

onde:

L_2 : leitura atual da escala;

L_1 : leitura anterior da escala.

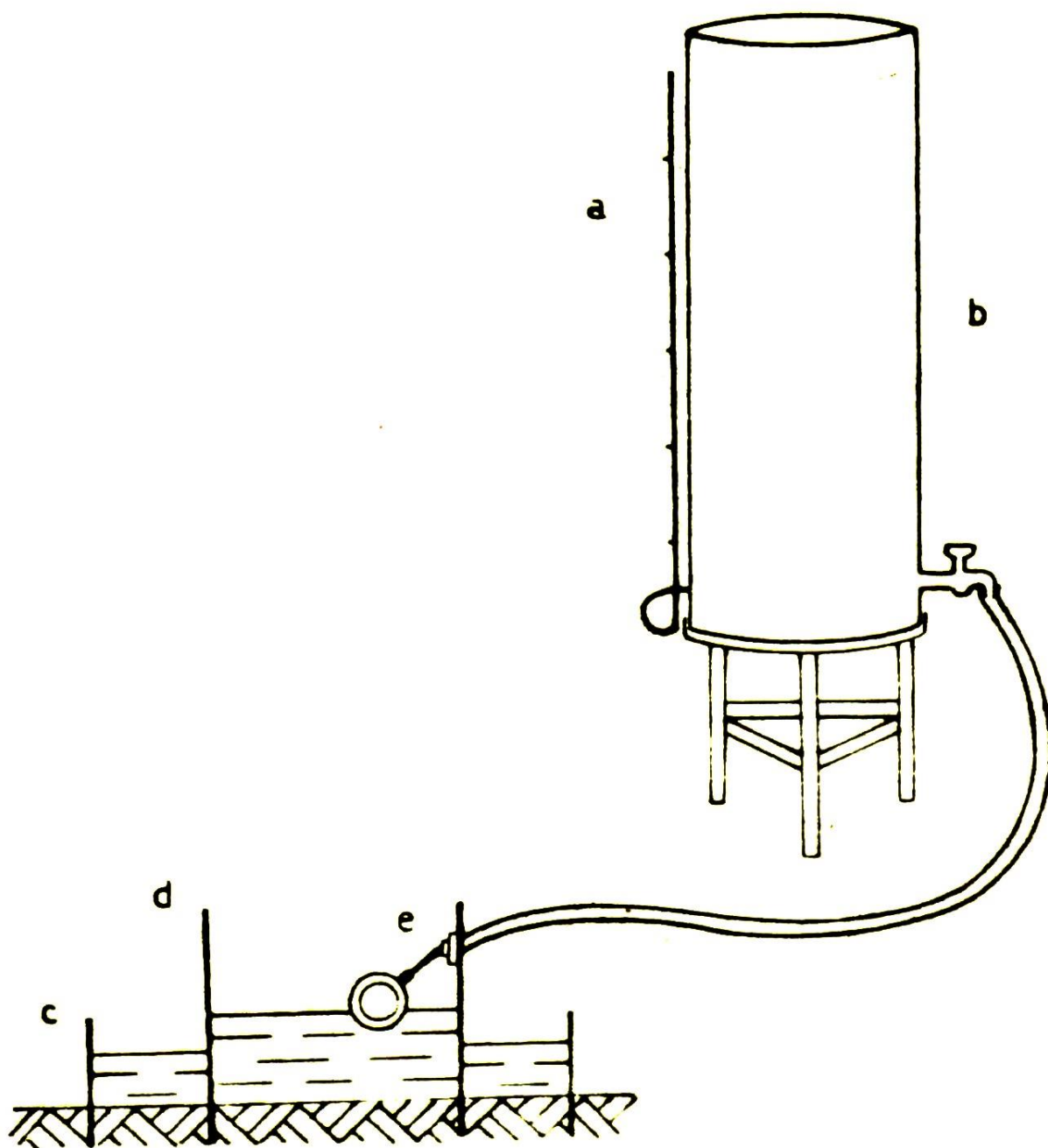


Figura 8. Esquema de um infiltrômetro: a: escala; b: reservatório; c: cilindro metálico externo; d: cilindro metálico interno; e: bóia.

Comentários:

- a) Para reabastecer o depósito, fechar a torneira. É necessário que essa determinação seja feita no mínimo em triplicata, não devendo os resultados diferir de mais de 30 % do valor médio das repetições.
- b) A taxa de infiltração é determinada até atingir equilíbrio dinâmico, observado pelos valores muito próximos da taxa após algum tempo.
- c) Não medir infiltração muito perto de árvores, em lugares visivelmente compactados, como em carreadores, e em olheiros de formiga ou canais de outros animais.
- d) Se se deseja saber até onde foi a frente de molhamento, amostrar com trado e fazer a determinação da umidade do solo em diferentes profundidades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLISON, L.E.; BOLLEN, W.B. & MOODI E, C.D. Total carbon. In: BLACK, C.A. et al., ed. Methods of soil analysis. Madison, American Society of Agronomy, 1965. Part 2, p. 1346-1366.
- ANDRADE, S.S.; MONIZ, A.C.; SANTOS, H.G. & ALMEIDA, H.C. Sequência da evolução de solos bem drenados originados de rochas eruptivas básicas da região fisiográfica de Campo Grande, MT. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 15., Campinas, 1975. Anais. Campinas, Soc. Brasileira de Ciência do Solo, 1976. p. 517-523.
- BARTHOLOMEW, W.V. & KIRKHAN, D. Mathematical description and interpretations of culture induced soil nitrogen changes. In: INTERNATIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 7., Madison, 1960. Anais. Madison, International Soil Science Society, 1960. v. 2, p. 471-477.
- BAVEL, C.H.M. van; STIRK, G.B. & BRUST, K.J. Hydraulic properties of a clay loam soil and the field measurement of water uptake by roots: I. Interpretation of water and pressure profiles. Soil Science Society of America Proceeding, 32: 310-317, 1968.
- BAVER, L.D.; GARDNER, W.H. & GARDNER, W.R. Soil physics. New York, John Wiley & Sons, 1972. 498 p.
- BERTRAND, A.R. Rate of water intake in the field. In: BLACK, C.A., ed. Methods of soil analysis. Madison, American Society of Agronomy, 1965. Part 1, p. 197-209.
- BENNEMA, J. & VETORI, L. The influence of the carbon/clay and silica/sesquioxides ratios on the pH of Latosols. In: INTERNACIONAL CONGRESS OF SOIL SCIENCE, 7., Madison, 1960. Anais. Madison, International Soil Science Society, 1960. v. 4, p. 244-250.
- BERTRAND, A.R.: Rate of water intake in the field. In: BLACK, C.A., ed. Methods of soil analysis. Madison, American Society of Agronomy, 1965. Part 1, p. 197-209.
- BODMAN, G.B. & COLMAN, E.A. Moisture into soils. Soil Science Society of America Proceedings, 8: 116-122, 1944.
- BOERSMA, L. Field measurement of hydraulic conductivity above a water table. In: BLACK, A.C., ed. Methods of soil analysis. Madison, American Society of Agronomy, 1965. Part 1, p. 234-252.
- BOHN, H.L.; McNEAL, B.L.; O'CONNOR, G.A. Soil Chemistry. New York, John Wiley & Sons, 1979. 329 p.
- BOUYOUCOS, G.J. The hydrometer method improved for the mechanical analysis of soil. Soil Science, 23: 343-353, 1927.
- BRINER, C.P. & JACKSON, M.C. Mineralogical analysis of clays in soils developed from basalts in Australia. Israel Journal Chemistry, 8: 481-500, 1970.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H. & TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of American Chemical Society, 60: 309-319, 1938.
- CAMARGO, O.A. Compactação do solo e desenvolvimento de plantas. Campinas, Fundação Cargill, 1983. 44 p.

- CAMARGO, O.A. & VALADARES, J.M.A.S. Comportamento do manganês em Oxisol influenciado pela aplicação de carbonato de cálcio e sacarose. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, 4: 71-75, 1980.
- CAMARGO, O.A.; VALADARES, J.M.A.S. & DECHEN, A.R. Efeitos do pH e da incubação na extração do manganês, zinco, cobre e ferro do solo. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, 6: 83-88, 1982.
- CANTARELLA, H.; DECHEN, A.R. & RAIJ, B. van. Influência da origem do cloreto de potássio utilizado em extrações de amostras de solos, nos resultados de alumínio trocável. *Bragantia*, Campinas, 40:189-192, 1981.
- CHENG, B.T. Dynamics of soil manganese. *Agroclima*, 18: 84-93, 1973.
- CHERNOV, V.A. The nature of soil acidity. Madison, Soil Science Society of America, 1947. 169 p.
- CIHACEK, L.J. & BREMNER, J.M. A simplified ethylene glycol monoethyl ether procedure for assessment of soil surface area. *Soil Science Society of America Journal*, 43: 821-822, 1979.
- COULTER, B.S. The chemistry of hydrogen and aluminum in soils, clay minerals and resins. *Soil & Fertilizers*, 32: 215-223, 1969.
- DAVIDSON, D.T. Penetrometer measurements. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy, 1965. Part 1, p. 472-484.
- DAY P.R. Particle fractionation and particle-size analysis. In: BLACK, C., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy and American Society for Testing and Materials, 1965. Part 1, p. 545-567.
- DIXON, J.B. & WEED, S.B., eds. *Minerals in soil environments*. Madison, Soil Science of America, 1977. 948 p.
- EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa em Solos - CNPS. *Manual de métodos de análise de solos*. Rio de Janeiro, 1987. 211 p. (EMBRAPA – CNPS. Documentos, 1)
- EMMET, P. H.; BRUNAUER, S. & LOVE, K.S. The measurement of surface areas of soils and soil colloids by the use of low temperature van der Waals adsorption isotherms. *Soil Science*, 45: 57-65, 1938.
- EUA. Department of Agriculture. Soil Conservation Service. *Soil Taxonomy. A basic system of soil classification for making and interpreting soil surveys*. Washington, D.C., Government Printing Office, 1975. 754 p. (Agricultural Handbook, 18)
- FRATTINI, C.T.A. & KALCKMANN, R.E. Correlação entre alguns métodos de determinação do carbono. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, Brasília, 2: 259-261, 1967.
- GILLMAN, G.P. A proposed method or the measurement of exchange properties of high-weathered soils. *Australian Journal of Soil Research*, 17: 129-141, 1979.
- GREENLAND, D.J. & HAYES, M.H.B., eds. *The chemistry of soil constituents*. Chichester, John Wiley & Sons, 1978. 469 p.
- GRIM, R.E. *Applied clay mineralogy*. New York, McGraw-Hill Books, 1962. 422 p.
- GROHMANN & RAIJ, B. van. Influência dos métodos de agitação na dispersão da argila do solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 14., Santa Maria, 1973. Anais. p. 123-132.

- GROHMANN, F. & RAIJ, B. van. Influência dos métodos de agitação na dispersão da argila do solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 14., Santa Maria, 1973. Anais. p. 123—132.
- GROHMANN, F. Análise de agregado de solos. *Bragantia*, Campinas, 19: 199-213, 1960
- GROHMANN. A superfície específica e sua correlação com propriedades físicas e físico-químicas do solo. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", USP. 1970. 52 p. Tese (Doutoramento – mimeograda)
- HENIN, S.; GRAS, R. & MONNIER, G. Os solos agrícolas. São Paulo, Editora Universidade de São Paulo, 1976. 327 p.
- HAINES, W.B. Studies of the physical properties of soil: V. The hysteresis effect in capillary properties and the models of moisture associated therewith. *Journal of Agronomy Science*, 20: 97-116, 1930.
- HANNA, W.J. Methods for chemical analysis of soils. In: BEAR, F.E., ed. *Chemistry of the soil*. New York, Reinhold, 1967. p. 474-502.
- HASHIMOTO, I. & JACKSON, M.L. Rapid dissolution of allophane and Kaolinite-halloysite after dehydration. In: CONFERENCE ON CLAYS AND CLAY MINERALS, 7.th. New York, Pergamon Press, 1960. p. 102-113.
- HEILMAN, M.D.; CARTER, D.L. & GONZALES, C.L. The ethylene glycol monoethyl ether technique for determining soil surface area. *Soil Science*, 100: 409-413, 1965.
- HENDRICKS, S.B. & FRY, W.H. The results of X-ray and microscopical examinations of soil colloids. *Soil Science*, 29: 457-480, 1930.
- HENIN, S.; GRAS, R. & MONNIER; G. Os solos agrícolas. São Paulo, Editora Universidade de São Paulo, 1976. 327 p.
- HESSE, P.R. A textbook of soil chemical analysis. New York, Chemical Publishing Co., Inc., 1971. 520 p.
- JACKSON, M.L. & SHERMAN, G.D. Chemical weathering of minerals in soil. *Advances in Agronomy*, 5: 221-318, 1953.
- JACKSON, M.L. Soil chemical analysis — Advanced course. Madison, University of Wisconsin, 1969. 895 p.
- JONES, C.H. Method of determining the lime requirement of soils. *American Fertilizers*, Philadelphia, 39: 28-29, 1913.
- JORGE, J.A. Eficácia de métodos de oxidação de matéria orgânica do solo para análise granulométrica. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, 4: 118-121, 1980.
- KAMPF, N. & SCHWERTMANN, U. The 5 M NaOH concentration treatment for iron oxides in soils. *Clays and clay Minerals*, 30: 401-408, 1982.
- KELLEY, W.P.; DORE, W.H. & BROWN, S.M. The nature of the base exchange material of bentonite, soils and zeolites as revealed by chemical investigations and X-ray analysis. *Soil Science*, 31: 25-55, 1931.
- KIEHL, E.J. Manual de edafologia. São Paulo, Editora Agronômica "Elos", 1979. 262 p.
- KLUTE, A. Laboratory measurement of hydraulic conductivity of saturated soil. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy, 1965. Part1, p. 210-221.

- KOSTIAKOV, A.N. On the dynamics of the coefficient of water-percolation in soils and on the necessity for studying it from a dynamic point of view for purposes of amelioration. In: INTERNATIONAL SOIL SCIENCE CONGRESS, 6., Paris; 1931. Anais. Paris, International Soil Science Society, 1932. p. 17-21.
- LIBARDI, P.L.; REICHARDT, K.; NIELSEN, D.R. & BIGGAR, J.W. Simple field methods for estimating soil hydraulic conductivity. Soil Science Society of America Journal, 44: 3-7, 1980.
- MACKENZIE, R.C. & ROBERTSON, R.H.S. The quantitative determination of halloysite, goethite and gibbsite. Acta Universitatis Carolinae - Geologica, 1: 139-149, 1961. (Supplementum)
- MACKENZIE, R.C. The differential thermal investigation of clay. London, Mineralogical Society, 1957. 456 p.
- MARCOS, Z.Z. Física de solo. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", USP, 1980. 41 p.
- MEDINA, H.P. & GROHMANN, F. Contribuição ao estudo da análise granulométrica do solo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 6., Salvador, 1957. Anais. Rio de Janeiro, Sociedade Brasileira de Ciência do solo, 1962. p. 29-38.
- MEHLICH, A. Determination of cation and anion exchange properties of soils. Soil Science, 66: 429-445, 1948.
- MENDELOVICI, E.; YARIV, Sh. & VILLALBA, R. Aluminum bearing goethite in Venezuelan laterites. Clays and Clay Minerals, 27: 268-372, 1979.
- MONIZ, A.C. & CARVALHO, A. Sequência de evolução de solos derivados do arenito Bauru e de rochas da região noroeste do Estado de São Paulo. Bragantia, Campinas, 32: 309-335, 1973.
- MURPHY, J. & RILEY, J.P. A modified single solution method for determination of phosphate in natural waters. Analytica Chimica Acta, 27: 31-36, 1962.
- NIELSEN, D.R.; DAVIDSON, J.M.; BIGGAR, J.W. & MILLER, R.J. Water movement through Panoche clay loam. Hilgardia, 35: 491-506, 1964.
- NORRISH, K. & TAYLOR, R.M. The isomorphous replacement of iron by aluminum in soil goethite. Journal Soil Science, 12: 294-307, 1961.
- NYE, P.; CRAIG, D.; COLEMAN, N.T. & RAGLAND, J.L. For exchange equilibria involving aluminum. Soil Science Society of America Proceedings, 25: 14-17, 1961.
- ONKEN, A.B. & SUNDERMAN, H.D. Colorimetric determination of exchangeable ammonium, urea, nitrate and nitrite in a single soil extract. Agronomy Journal, 69: 49-53, 1977.
- PAIVA NETO, J.E. de; CATANI, R.A.; QUEIROZ, M.S. & KÜPPER, A. Contribuição ao estudo dos métodos analíticos e de extração para caracterização química dos solos do Estado de São Paulo. Revista de Agricultura, Piracicaba, 21: 417-458, 1946.
- PAIVA NETO, J.E. de; CATANI, R.A.; QUEIROZ, M.S. & KÜPPER, A. Contribuição ao estudo dos métodos analíticos e da extração para caracterização dos solos do Estado de São Paulo. In: REUNIAO BRASILEIRA DE CIENCIA DO SOLO, 1., Rio de Janeiro, 1950. Anais p. 79-108.

- PELLOUX, P.; DABIN, B.; FILLMANN, G. & GOMEZ, P. Méthods de détermination des cations échangeables e de la capacité d'échange dans les sols. Paris, Office de la Recherche Scientifique et Technique Outre-Mer, 1971. 117 p.
- PHILIP, J. R. The theory of infiltration: 4. Sorptivity and algebra in infiltration equations. *Soil Science*, 84: 257-264, 1957.
- PHILIP, J.R. The theory of infiltration: 4. Sorptivity and algebra in infiltration equations. *Soil Science*, 84: 257-264, 1957.
- RAIJ, B. van & PEECH, M. Eletrochemical properties of some Brazilian soils. *Soil Science Society of America Proceedings*, 36: 587-593, 1972.
- RAIJ, B. van & QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agrônômico, 1983. 31 p. (Boletim Técnico, 81)
- RAIJ, B. van & VALADARES, J.M.A.S. Análise dos elementos maiores de rochas, argilas e solos. Campinas, Instituto Agrônômico, 1974. 32 p. (Boletim Técnico, 16)
- RAIJ, B. van. Capacidade de troca de cátions em solos. Estudo comparativo de alguns métodos. *Bragantia*, Campinas, 25: 327-336, 1966a.
- RAIJ, B. van. Determinação de cálcio e magnésio pelo EDTA em extratos ácidos de solo. *Bragantia*, Campinas, 25: 317-326, 1966b.
- RAIJ, B. van. Determinação do ponto de carga zero em solos. *Bragantia*, Campinas, 32: 337-347, 1973.
- RICHARDS, L.A. Method of measuring soil moisture tension. *Soil Science*, 68: 95-105, 1949.
- ROSE, C.W.; STERN, W.R. & DRUMOND, J.E. Determination of hydraulic conductivity as function of depth and water content for soil *in situ*. *Australian Journal of Soil Research*, 3: 1-9, 1965.
- SCHWERTMANN, U. Use of oxalate for Fe extraction from soils. *Canadian Journal of Soil Science*, 53: 244-246, 1973.
- SERVIÇO NACIONAL DE LEVANTAMENTO E CONSERVAÇÃO DO SOLO. Manual de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, EMBRAPA - SNLCS, 1979. (Mimeografado)
- SIMMONS, C.S.; NIELSEN, D.R. & BIGGAR, J.W. Scaling of field-measured soil water properties. *Hilgardia*, 47: 310-317, 1979.
- SOWERS, G.F. Consistence. In: BLACK, C.A., ed. *Methods of soil analysis*. Madison, American Society of Agronomy, 1965. Part 1, p. 391-399
- STOLF, R.; FERNANDES, J. & FURLANI NETO, V. Penetrômetro de impacto – Modelo IAA/PLANALSUCAR. Recomendação para seu uso. Araras, PLANALSUCAR, s.d. 20p. (Mimeografado)
- TAYLOR, S.A. & ASHCROFT, G.L. *Physical Edaphology*. San Francisco, W.H. Freeman, 1972. 533 p.
- UEHARA, G. & GILLMAN, G.P. The mineralogy, chemistry and physics of tropical soils with variable charge clays. Boulder, Westview Press, 1981. 169p.

- UNITED STATES. Department of Agriculture. Soil survey laboratory methods and procedures for collecting soil samples. Washington, Soil Conservation Service, 1967. 50 p. (Soil Survey Investigation Report, 1)
- UNITED STATES. Salinity Laboratory Staff. Diagnosis and improvement of saline and alkali soils. Riverside, United States Department of Agriculture, 1954. 160 p. (Handbook, 60)
- VAGELER, P. Die Kationen-und wasserhaus halt der mineralboden. Berlin, Julius Springer, 1932. 336 p.
- VETTORI, L. Determinação da necessidade de cal dos solos. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura. Instituto de Química Agrícola, 1948. 19 p. (Bol., 7)
- VETTORI, L. Métodos de análise do solo. Rio de Janeiro, M.A., Div. Pedologia e Fertilidade do Solo, 1969. 24 p. (B. técnico, 7)
- WADA, K. Allophane and imogolite. In: DIXON, J.B.; WEED, S.B.; KITTRICK, J.A.; MILFORD, M.H. & WHITE, J.L., eds. Minerals in soil environments. Madison, Soil Science Society of America, 1977. p. 603--638.
- WALKER, G.E. Vermiculite minerals. In: BROW, G., ed. The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. London, Mineralogical Society, 1961. p. 297-324.
- WALKLEY, A. & BLACK, J.A. An examination of the Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. Soil Science, 37: 29-38, 1934.
- WHITELEY, G.M.; UTOMO, W.H. & DEXTER, A.R. A comparison of penetrometer pressures and the pressures exerted by roots. Plant and Soil, 61: 351-364, 1981.
- YODER, R.E. A direct method of aggregate analysis of soil and a study of the physical nature of erosion losses. Journal of the American Society Agronomy, 28: 337-351, 1936.