

3. ANÁLISE DE TERRA PROPRIAMENTE DITA

3.1. Aspectos gerais

Uma análise de rotina para avaliar a fertilidade do solo consiste em se determinar a matéria orgânica do solo; o seu grau de acidez (dado pelo pH) e a acidez potencial medida pela quantidade de íons H e Al que o solo pode liberar no meio; em se extrair e quantificar o fósforo disponível e o potássio, o cálcio e o magnésio trocáveis; e em se calcular a soma de bases (SB), a capacidade de troca de cátions (CTC) e o índice de saturação por bases (V%).

A seguir, com base principalmente em QUAGGIO & RAIJ (1979), RAIJ & QUAGGIO (1983), RAIJ et alii (1987), BACAN et alii (1979) e BASSETT et alii (1981), serão apresentados e discutidos os métodos utilizados dentro do SISTEMA IAC DE ANÁLISE DE SOLO.

3.2. Determinação da matéria orgânica

3.2.1. Princípio do método

O método usado na rotina é o da Dakota do Sul modificado por QUAGGIO & RAIJ (1979). Esse método con-

siste na oxidação da matéria orgânica pelo dicromato, sendo a sua quantificação feita por colorimetria e com auxílio de reta padrão. A reta padrão é obtida com solos-padrão analisados através de dois métodos: um tomado como referência (valores de M.O. % plotados na abcissa) e outro que fornece a medida de densidade óptica ao se adotar com esses solos idêntico tratamento dispensado à amostras problema (valores plotados na ordenada).

O método usado como padrão ou referência é o de Walkley & Black, cujo princípio é o seguinte: amostra de terra é tratada com mistura, em excesso, de dicromato de potássio e ácido sulfúrico, que promove a oxidação da matéria orgânica, sendo posteriormente quantificado o oxidante que sobrou no processo através de titulação com solução redutora de sulfato ferroso amoniacal.

3.2.2. Reagentes, soluções e funções

a) solução de dicromato de potássio 1 N. Dissolver 49,04 g de $K_2Cr_2O_7$ p.a., seco a $105^\circ C$ durante 2 horas e devidamente resfriado em dessecador, em água destilada ou desionizada, completar o volume a 1 litro em balão volumétrico e homogeneizar a solução. Por ser um reagente estável, quando preparado conforme o indicado, é um padrão primário. A função do dicromato de potássio é de oxidante.

b) ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, pelo menos 96%, densidade 1,84, p.a. Com a adição do ácido sulfúrico, na relação 2:1, ocorre uma reação exotérmica, com a temperatura do meio atingindo cerca de $106^\circ C$, o que é importante para a reação de oxidação da matéria orgânica pelo bicromato.

c) ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado, pelo menos 85%, p.a. O ácido fosfórico tem a função de precipitar o ferro e clarificar o meio, facilitando a observação do ponto de viragem na titulação.

d) difenilamina a 1%. Dissolver 1,0 g do indicador em 100 ml de H_2SO_4 concentrado p.a. É um indicador de oxi-redução.

Na forma oxidada tem cor violeta e, na reduzida é incolor. Na titulação o Fe^{2+} vai reduzir primeiro os íons Cr^{6+} a Cr^{3+} e por último a difenilamina. O meio ficaria incolor mas como o íon Cr^{3+} tem cor verde, o meio fica com cor verde.

e) solução de sulfato ferroso amoniacal 0,4 N. Dissolver 160 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ p.a. em água destilada ou desionizada contendo 20 ml de H_2SO_4 concentrado p.a. Após o resfriamento completar o volume a 1 litro e agitar. Esse é um reagente instável, devendo ser padronizado com o $K_2Cr_2O_7$ N para obter-se o seu título. Para padronização da solução de sulfato ferroso, transferir, rigorosamente, 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ 1 N para erlenmeyer de 500 ml, adicionando 200 ml de água destilada, 10 ml de H_3PO_4 e 8 gotas de difenilamina a 1%. Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal até a viragem do indicador de azul para verde. A função do sulfato ferroso amoniacal é de redutor.

f) solução de dicromato de sódio 4 N em ácido sulfúrico 10 N. Dissolver 200 g de $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ comercial em cerca de 600 ml de água. Adicionar lentamente, e com resfriamento, 280 ml de ácido sulfúrico comercial concentrado. Após resfriar, completar o volume a 1 litro e homogeneizar. O dicromato de sódio é um oxidante.

3.2.3. Materiais e equipamentos

Os materiais e equipamentos necessários para determinação de matéria orgânica através do método usado como padrão são: cachimbo para 1 ml, erlenmeyer de 250 ml ou de 500 ml ou de 1000 ml, pipeta volumétrica de 10 ml ou de 25 ml ou de 50 ml, proveta graduada de 20 ml ou de 50 ml ou de 100 ml, proveta graduada de 200 ml, funil raído com haste longa e boca com cerca de 10 cm de diâmetro, papel de filtro para filtragem rápida e com 15 cm de diâmetro, suporte para funil, erlenmeyer de 500 ml, balão volumétrico de 500 e de 1000 ml, frasco conta-gotas de 60 ml, bureta com precisão de pelo menos

0,1 ml, suporte para bureta, agitador magnético e péra de borracha (pipetador de borracha).

Para a determinação de matéria orgânica usando o método de rotina, o colorimétrico, são necessários os seguintes materiais e equipamentos: cachimbo para 1 ml, frasco cilíndrico com tampa de pressão para 100 ml, dispensador para 10 ml ou pipeta volumétrica de 10 ml com péra de borracha, agitador com movimento circular-horizantal para no mínimo 180 rpm ou de vaivém, bandeja de isopor, dispensador para 50 ml ou proveta de 50 ml e espectrofotômetro ou colorímetro com sistema automático de admissão de alíquotas.

3.2.4. Marcha analítica

3.2.4.1. Método de Walkley & Black

Transferir, com cachimbo, 1 ml de terra fina seca ao ar (TFSA) para erlenmeyer de 250 ml, adicionar exatamente 10 ml de solução de $K_2Cr_2O_7$ N (use pipeta volumétrica) e, de uma só vez, em movimento rápido, 20 ml de H_2SO_4 concentrado (use proveta ou dosador automático). Agitar manualmente por 1 minuto e deixar em repouso durante 30 minutos. Adicionar 200 ml de água destilada ou desionizada, agitar para homogeneizar o meio e filtrar usando papel de filtro para filtragem rápida, recebendo o filtrado em erlenmeyer de 500 ml. Adicionar 10 ml de H_3PO_4 concentrado e 3 gotas de solução de difenilamina a 1%. Agitar após a adição de cada reagente para uniformização do meio e titular com solução de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 0,4 N até viragem de violeta ou azul para verde. Titular também uma prova em branco para padronizar a solução de sulfato ferroso amoniacal.

Quando se usa bicromato de potássio para determinar matéria orgânica a quantidade da mesma que se pode avaliar com segurança é aquela que corresponde a um gasto de cerca de 80% do bicromato empregado. Assim, quando se usa 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ 1 N, pode-se quantificar com segurança até 5,5%

de M.O. Quando o gasto de bicromato de potássio for maior do que 80%, a saída é tomar outra amostra de 1 ml de terra e colocar 25 ml de solução de $K_2Cr_2O_7$ 1 N e 50 ml de H_2SO_4 concentrado. Segue-se o procedimento citado, adiciona-se 400 ml de água e filtra-se, recebendo o filtrado em balão volumétrico com capacidade para 500 ml. Completa-se o volume e toma-se 200 ml do extrato para a quantificação da matéria orgânica como visto anteriormente. Caso se gaste mais do que 80% do bicromato de potássio, deve-se tomar outra amostra de 1 ml de TFSA e tratar com 50 ml de solução de $K_2Cr_2O_7$ 1 N e 100 ml de H_2SO_4 concentrado. Segue-se a marcha analítica dada anteriormente, adicionando-se 800 ml de água e filtrando para balão volumétrico de 1 litro. Completa-se o volume e toma-se 200 ml para titulação com sulfato ferroso amoniacal 0,4 N.

3.2.4.2. Método da Dakota do Sul modificado

Transferir 1 ml de TFSA para frasco cilíndrico de 100 ml. Adicionar 10 ml de solução de $Na_2Cr_2O_7$ 4 N em H_2SO_4 10 N (use dispensador ou proveta de 10 ml). Agitar, em agitador com movimento circular-horizantal, a no mínimo 180 rpm, durante 10 minutos. Deixar 60 minutos em repouso. Adicionar 50 ml de água destilada ou desionizada (use dispensador ou proveta). Agitar para homogeneizar o meio. Deixar uma noite em repouso. No outro dia, transferir parte do líquido sobrenadante para tubo ou cubeta do colorímetro com filtro de transmissão máxima de 650 nm e fazer a leitura anotando a absorbância (se o aparelho for digital) ou a transmitância (se o aparelho for analógico). Neste último caso transformar os valores de transmitância em absorbância utilizando tabela. Acertar o zero do aparelho com a prova em branco.

3.2.5. Cálculo

3.2.5.1. Obtenção da reta padrão

① método de Walkley & Black é, como visto, o utilizado para se quantificar a matéria orgânica do solo. O cálculo

do teor de matéria orgânica, no caso, é feito com auxílio da fórmula:

$$\text{M.O. \%} = (n_1 - n_2) \times 0,003 \times 1,33 \times 1,72 \times 100 \quad (1)$$

onde:

$$n_1 = \text{meq de } K_2Cr_2O_7 = N_1 V_1;$$

$$n_2 = \text{meq de } Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 = N_2 V_2;$$

0,003 = peso, em grama, do miliequivalente do carbono;

1,33 = fator de correção, tendo em vista que no procedimento adotado ocorre uma oxidação parcial da matéria orgânica;

1,72 = fator de transformação do carbono orgânico em matéria orgânica;

100 = para transformar o resultado em porcentagem.

Os fatores 1,33 e 1,72 são aceitos internacionalmente. A equação (1) é válida quando se usa 10 ml de $K_2Cr_2O_7$ 1 N. Quando se usa outros volumes, como se trabalha sistematicamente com 200 ml de extrato, o que se faz é multiplicar o resultado, em M.O. %, por 2,5 (quando se completou o volume a 500 ml) ou por 5,0 (quando se completou o volume a 1000 ml). Sempre que $(n_1 - n_2)$ for maior do que 8 será necessário repetir a análise usando volume maior de bicromato, pois esse resultado significa que mais de 80% do total adicionado reagiu. Lógico que em certos casos, após a adição do indicador, o meio pode ficar verde direto. Isso indica que se consumiu 100% do bicromato adicionado.

Os valores obtidos através do uso do método de Walkley & Black correspondem aos valores de x ou da abscissa quando um gráfico é construído em um sistema cartesiano xy. São necessários pelo menos 12 solos com teores diferentes de matéria orgânica e cobrindo uma ampla faixa, por exemplo, de próximo de zero a valores maiores do que 5%.

Com o método colorimétrico, aplicado às mesmas amostras em que se determinou a matéria orgânica através do método de Walkley & Black, se determina a absorvância, que corresponde aos valores de y ou da ordenada no gráfico.

Determinou-se o teor de matéria orgânica em solos, em triplicata, pelo método de Walkley & Black, e as respectivas absorvâncias ou densidades óticas pelo método colorimétrico. Na Tabela 1 são apresentados os teores e as absorvâncias em questão com as respectivas médias.

De posse das médias apresentadas na Tabela 1, pode-se calcular a equação da reta ou construir graficamente a reta em papel milimetrado. Tendo-se construído a reta graficamente (Figura 2), calcula-se um fator de conversão de valores de absorvância em M.O. %. Para tanto faz-se $f = \text{M.O. \%}/A$. Com o fator ou a equação da reta, preparar tabela de conversão de dados. Na Tabela 2 são apresentados os dados obtidos com o fator, já adaptados, para que a transmitância dê os valores de M.O. %.

3.2.5.2. Transformação de absorvância em M.O. %

Obtida a reta padrão ou o fator ou a tabela, passa-se a determinar a absorvância de amostras problema (qualquer solo desejado) e, multiplicando-se essa absorvância pelo fator (f) encontrado anteriormente ou se aplicando a mesma na tabela se tem o teor de matéria orgânica procurado.

3.3. Determinação da acidez do solo

3.3.1. Princípio do método

a) determinação do pH. Ao se medir o pH do solo o que se avalia é a atividade dos íons hidrogênio na solução do solo e por isso não tem sentido se medir o pH em amostra de terra seca. Quando se emprega a água como solução de equilíbrio, as medidas ficam sujeitas a variações devidas a flutuações na concentração de sais do meio, decorrentes da mineralização da matéria orgânica. Essa mineralização pode ocorrer na amostra

TABELA 01 - Teores de matéria orgânica de solos obtidos pelo método de Walkley & Black e respectivas absorbâncias, conforme Dakota do Sul modificado por QUAGGIO & RAIJ (1979).

Amostra	Absorbância				M.O. %			
	Repetições				Repetições			
	média				média			
PB	0	0	0	0	0	0	0	0
1	0,004	0,004	0,002	0,003	0,4	0,4	0,4	0,400
2	0,013	0,011	0,013	0,012	0,7	0,7	0,7	0,700
3	0,022	0,022	0,020	0,021	1,3	1,1	1,1	1,167
4	0,032	0,027	0,032	0,030	1,5	1,5	1,6	1,533
5	0,046	0,046	0,046	0,046	1,9	2,1	2,1	1,967
6	0,046	0,051	0,046	0,048	2,4	2,6	2,6	2,500
7	0,056	0,060	0,056	0,057	2,8	2,8	2,8	2,833
8	0,068	0,066	0,071	0,068	3,2	3,2	3,2	3,200
9	0,076	0,076	0,076	0,076	3,6	3,4	3,6	3,533
10	0,086	0,086	0,086	0,086	3,8	3,9	3,9	3,867
11	0,097	0,097	0,097	0,097	4,4	4,5	4,5	4,467
12	0,161	0,155	0,161	0,159	5,5	5,5	5,5	5,500

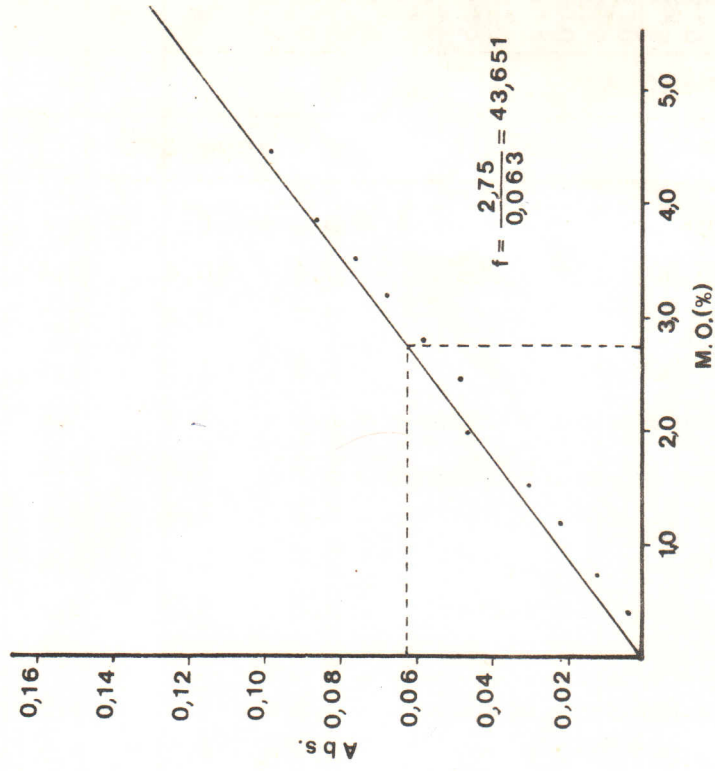


Figura 02 - Reta padrão para matéria orgânica obtida com emprego do método da Dakota do Sul modificado por QUAGGIO & RAIJ (1979).

colhida quando esta é mantida por período maior do que o recomendado dentro de um saquinho de plástico e com alto teor de umidade e alta temperatura. Contudo, o aumento na concentração salina pode ocorrer no próprio campo, quando a umidade é suficiente para se ter mineralização da matéria orgânica, mas não é suficiente para promover a lixiviação de íons. Para se evitar esse efeito salino é empregada uma solução de CaCl_2 0,01 M no lugar da água, a qual permitirá uma padronização na concentração salina da solução onde se irá medir a atividade do íon hidrogênio.

b) determinação do pHsMP. A acidez potencial tem como método de referência para sua avaliação aquele que emprega solução de acetato de cálcio 1 N pH 7,0 para extrair todos os íons H e Al que o solo pode liberar a pH 7,0, com posterior quantificação através de titulação do extrato com solução diluída de hidróxido de sódio na presença de fenolftaleína. Apesar desse método ser padrão, no Brasil, para essa determinação, ele apresenta alguns inconvenientes. Raji et alii (1979), citados por RAIJ et alii (1987), observaram estreita correlação entre os valores de pHsMP de suspensões de solo e os teores de H + Al determinados pelo método do acetato de cálcio e, Quaggio (1983), também citado por RAIJ et alii (1987), obteve equação que relaciona pHsMP e H + Al dos solos, preparando tabela que permite a conversão de valores de pHsMP em (H + Al) expresso em meq/100 ml de TFSA. Então, o princípio deste método é, em resumo, o de se medir a acidez potencial do solo através da depressão causada no pH da solução SMP por amostra de solo aproveitando-se da correlação entre valores de pHsMP de amostras de terra e respectivas concentrações de H + Al obtidas com o emprego do acetato de cálcio.

3.3.2. Reagentes, soluções e funções

a) soluções-tampão para pH 4,0 e 7,0. Como exemplo dessas soluções tem-se os titrisol-tampão da Merck, de referências, respectivamente, n° 9884 e 9887. Essas soluções

TABELA 02 - Transformação de valores de transmitância (T) em porcentagem de matéria orgânica, com auxílio do fator.

T	M.O.	T	M.O.
%	%	%	%
99,5	0,1	87,0	2,6
99,0	0,2	86,5	2,7
98,5	0,3	86,0	2,9
98,0	0,4	85,5	3,0
97,5	0,5	85,0	3,1
97,0	0,6	84,5	3,2
96,5	0,7	84,0	3,3
96,0	0,8	83,5	3,4
95,5	0,9	83,0	3,5
95,0	1,0	82,5	3,6
94,5	1,1	82,0	3,8
94,0	1,2	81,5	3,9
93,5	1,3	81,0	4,0
93,0	1,4	80,5	4,1
92,5	1,5	80,0	4,2
92,0	1,6	79,5	4,3
91,5	1,7	79,0	4,5
91,0	1,8	78,5	4,6
90,5	1,9	78,0	4,7
90,0	2,0	77,5	4,8
89,5	2,1	77,0	5,0
89,0	2,2	76,5	5,1
88,5	2,3	76,0	5,2
88,0	2,4	75,5	5,3
87,5	2,5	75,0	5,5

apresentam exatidão de aproximadamente 0,02 pH e são necessárias para calibrar o peagômetro antes das determinações do $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$ e do pH_{SMP} .

b) solução de cloreto de cálcio 0,01 M. Dissolver 1,47 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água destilada ou desionizada, diluindo a 1 litro em balão volumétrico e agitando. O pH desta solução deve estar entre 5 e 6,5. Se não estiver, ajustar com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a 0,1% ou HCl 0,1 N. Essa solução é usada na determinação da acidez ativa do solo e tem a função de, basicamente, eliminar o efeito salino na determinação do pH, padronizando as medidas.

c) solução tampão SMP. Para balão volumétrico de 1 litro, transferir, nesta ordem: 106,2 g de cloreto de cálcio p.a. ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), 6 g de cromato de potássio p.a. (K_2CrO_4), 4 g de acetato de cálcio p.a. [$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot \text{H}_2\text{O}$] e 5 ml de trietanolamina. Adicionar água destilada ou desionizada até obter um volume de aproximadamente 700 ml. Separadamente em béquer, dissolver 3,6 g de p-nitrofenol ou 4-nitrofenol em cerca de 200 ml de água destilada ou desionizada quente (80 a 90°C), filtrando, se houver impurezas. Transferir esta solução para o balão volumétrico, completar o volume e agitar/ No dia seguinte, ajustar o pH a 7,5 com solução de NaOH 20% ou de HCl (1 + 1). Manter a solução em frasco de plástico, em refrigerador. Verificar ocasionalmente o pH dessa solução, corrigindo-o se necessário. Para se medir o pH da solução é preciso que ela seja retirada com antecedência do refrigerador de forma a entrar em equilíbrio com a temperatura ambiente. Essa solução é usada na determinação da acidez potencial do solo, tem a função de entrar em equilíbrio com a suspensão de solo, extrair do íons H e Al e permitindo medir a acidez potencial potencialmente desde que, previamente, se tenha feito calibração dessas medidas com as de H + Al determinadas através de solução de acetato de cálcio 1 N pH 7,0.

3.3.3. Materiais e equipamentos

Os materiais e equipamentos necessários são os seguintes: cachimbo para 10 ml, frasco de plástico de 80 ml com formato tronco cônico e com tampa, dispensador para 25 ml ou proveta de 25 ml, mesa agitadora com movimento circular-horizantal para até 220 rpm, peagômetro com eletrodos combinados ou conjugados, piceta, papel toalha de textura fina ou higiênico de boa qualidade; dispensador para 5 ml ou pipeta volumétrica de 5 ml. Alternativamente ao frasco de plástico de 80 ml pode-se usar copinho descartável de café. Nesse caso é preciso que a capacidade do copinho seja de no mínimo 50 ml e no lugar da mesa agitadora tem-se que usar agitador com hélices individuais.

3.3.4. Marcha analítica

A determinação da acidez ativa (pH) e da acidez potencial com uso de solução SMP (pH_{SMP}) é feita em uma mesma amostra, com uma determinação se seguindo a outra.

3.3.4.1. Determinação do pH em CaCl_2 0,01M

Transferir 10 ml de TFSA para frasco ou copo de plástico de 80 ml (ou copinho descartável de café). Adicionar 25 ml de solução de CaCl_2 0,01 M com dispensador ou proveta e aguardar 15 minutos para que ocorra molhamento completo da amostra. Agitar 5 minutos em mesa agitadora (ou em agitador com hélices individuais, no caso do uso de copinhos descartáveis). Deixar em repouso por 30 minutos (para que ocorra equilíbrio e decantação) e ler o pH em peagômetro tomando as seguintes providências ou cuidados:

- retirar as soluções tampão de pH 7,0 e 4,0 com antecedência de 1 hora do refrigerador para que sua temperatura entre em equilíbrio com a ambiente;
- ajustar o valor de pH 7,0 do peagômetro com o botão de ajuste do aparelho e o valor pH 4,0 com o de compensação da relação milivolts/pH;

- c) ao colocar o eletrodo combinado na amostra ele deve estar com o bulbo (que corresponde ao eletrodo de vidro) apoiado sobre o sedimento, e com a placa porosa (que corresponde ao eletrodo de referência) submerso no sobrenadante;
- d) guardar o frasco com o respectivo conteúdo para a determinação seguinte;
- e) entre cada leitura de pH lavar o eletrodo com água destilada (use piceta) e enxugá-lo com papel toalha de textura fina;
- f) conferir, de quando em quando, a calibragem do aparelho.

3.3.4.2. Determinação do pH_{SMP}

Retomar o copo, com o seu conteúdo, onde se determinou o pH em CaCl₂. Adicionar 5 ml de solução tampão SMP, com pipeta volumétrica. Agitar 15 minutos em mesa agitadora a 220 rpm ou em agitador de hélices individuais, conforme for o caso. Deixar 1 hora em repouso. Ler o pH em peagômetro, após calibrá-lo com as soluções tampão de pH 7,0 e 4,0. Entre cada determinação de pH_{SMP} é preciso que se lave cuidadosamente o eletrodo, com bastante água, e que se enxugue com papel toalha. Essa lavagem é muito importante dado o fato da solução SMP ser altamente tamponada e poder provocar uma espécie de memória de leitura. De vez em quando, conferir a calibragem do aparelho.

3.3.5. Cálculo

No tocante a acidez atual, o valor de pH encontrado é o resultado procurado. É expresso em pH em CaCl₂ e é cerca de 0,6 unidade de pH menor do que o valor que se encontraria caso, ao invés de solução de CaCl₂ 0,01 M, se tivesse usado água destilada ou desionizada como solvente.

Quanto ao pH_{SMP} ele é um valor que precisa ser aplicado em equação ou tabela especialmente preparada para

transformar valores de pH_{SMP} em (H + Al) expresso em meq/100 ml de TFSA. Para o Estado de São Paulo, Quaggio (1983), citado por RAIJ et alii (1987), obteve a seguinte equação de regressão entre acidez potencial (H + Al) e pH_{SMP}:

$$\ln Y = 7,76 - 1,053X$$

onde:

$$Y = (H + Al) \text{ em meq/100 ml de TFSA;}$$

$$X = \text{pH}_{\text{SMP}}.$$

O valor de r encontrado foi igual a -0,98**. Com a equação obtida, Quaggio (1983), citado por RAIJ et alii (1987), preparou a Tabela 3 que pode ser usada para transformar valores de pH_{SMP} em (H + Al) expresso em meq/100 ml de TFSA, para solos do Estado de São Paulo.

3.4. Determinação de cálcio, magnésio, potássio e fósforo

3.4.1. Princípio do método

O método se baseia na transferência de cálcio, magnésio, potássio e fósforo de amostras de terra para resinas trocadoras de íons, em meio aquoso. O solo libera íons para a solução aquosa e as resinas, previamente saturadas com Na⁺ ou HCO₃⁻, trocam esses íons por Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺ ou H₂PO₄⁻. O cálcio, o magnésio e o potássio liberados são aqueles que se encontram na forma trocável no solo e, o fósforo é o P lábil. Por sua vez, as resinas funcionam de forma muito parecida com as raízes das plantas, isto é, por depleção da solução. Posteriormente, essas resinas são separadas da terra e colocadas em equilíbrio com solução extratora de NH₄Cl 0,8 N + HCl 0,2 N. Após equilíbrio ocorre uma partição de íons, com parte proporcional de Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ e K⁺ sendo deslocados por NH₄⁺ e, da mesma forma, de H₂PO₄⁻ sendo pelo Cl⁻. A quantificação do fósforo é feita através do método do azul de molibdênio, empregando-se colorímetro ou espectrofotômetro; o cálcio e o

TABELA 03 - Conversão de pH_{SMP} em (H + Al) em meq/100 ml, para solos do Estado de São Paulo.

pH _{SMP}	H+Al	pH _{SMP}	H+Al	pH _{SMP}	H+Al
3,50	58,8	5,00	12,1	6,50	2,5
3,55	55,8	5,05	11,5	6,55	2,4
3,60	52,8	5,10	10,9	6,60	2,2
3,65	50,2	5,15	10,4	6,65	2,1
3,70	47,7	5,20	9,8	6,70	2,0
3,75	45,2	5,25	9,3	6,75	1,9
3,80	42,9	5,30	8,8	6,80	1,8
3,85	40,7	5,35	8,4	6,85	1,7
3,90	38,6	5,40	8,0	6,90	1,6
3,95	36,6	5,45	7,5	6,95	1,6
4,00	34,7	5,50	7,2	7,00	1,5
4,05	33,0	5,55	6,8	7,05	1,4
4,10	31,3	5,60	6,4	7,10	1,3
4,15	29,7	5,65	6,1	7,15	1,3
4,20	28,1	5,70	5,8	7,20	1,2
4,25	26,7	5,75	5,5	7,25	1,1
4,30	25,3	5,80	5,2	7,30	1,1
4,35	24,0	5,85	5,0	7,35	1,0
4,40	22,8	5,90	4,7	7,40	1,0
4,45	21,6	5,95	4,5	7,45	0,9
4,50	20,5	6,00	4,2	7,50	0,9
4,55	19,5	6,05	4,0	7,55	0,8
4,60	18,5	6,10	3,8	7,60	0,8
4,65	17,5	6,15	3,6	7,65	0,7
4,70	16,6	6,20	3,4	7,70	0,7
4,75	15,8	6,25	3,3	7,75	0,7
4,80	15,0	6,30	3,1	7,80	0,6
4,85	14,2	6,35	2,9	7,85	0,6
4,90	13,5	6,40	2,8	7,90	0,6
4,95	12,8	6,45	2,6	7,95	0,5

magnésio pelo espectrofotômetro de absorção atômica ou pelo método complexométrico do EDTA e, neste caso, o que se faz são duas titulações, uma para determinar Ca + Mg e outra para quantificar Ca; e o potássio através de fotômetro de chama ou de espectrofotômetro de absorção atômica. Em qualquer caso, devido a partição de íons, é necessário o auxílio de reta padrão específica para o elemento e obtida com padrões colocados em equilíbrio com mistura de resinas. Uma vez obtida a reta padrão pode-se usá-la diretamente ou preparar tabela de conversão ou, ainda, calcular um fator de conversão.

3.4.2. Reagentes, soluções e funções

3.4.2.1. De uso geral

a) água destilada desionizada. Empregá-la em todas as operações envolvendo preparo de soluções, recuperação da resina e lavagem final de vidraria.

b) resina trocadora de ânions, tipo base forte. Usar a Amberlite IRA-400 ou outra similar. Normalmente, devido ao pré-condicionamento a que é submetida, a resina utilizada é a comercial (ver detalhes em i). A resina trocadora de ânions tem a função de extrair ânions, no caso, o fósforo.

c) resina trocadora de cátions, tipo ácido forte. Usar a Amberlite IR-120 ou outra similar e, pelo mesmo motivo já citado, pode-se usar a comercial. A resina trocadora de cátions tem a função de extrair cátions, no caso, o cálcio, o magnésio e o potássio. Comentário: A mistura de resinas aniônica e catiônica favorece a extração do ânion fosfato e, ao mesmo tempo, extrai os cátions potássio, cálcio, magnésio, etc.

d) solução de ácido clorídrico 1 N. Diluir 83 ml de HCl p.a., d = 1,19, a 1 litro com água desionizada. O ácido concentrado é medido com proveta. Essa solução é empregada para lavagem e preparo da resina para uso.

e) solução de hidróxido de sódio 1 N. Pesar, rapidamente, 40 g de NaOH p.a., dissolver em água desionizada e completar volume a 1 litro. Essa solução é empregada para lavagem, inclusive remoção de fungos, e preparo da resina para uso.

f) solução de cloreto de amônio 1 N. Dissolver 53,5 g de NH_4Cl em água desionizada e completar o volume a 1 litro. Utiliza-se essa solução para lavagem e preparo da resina para uso.

g) solução de bicarbonato de sódio 1 N. Dissolver 84 g de NaHCO_3 p.a. em água desionizada e completar o volume a 1 litro. Medir o pH da solução e acertá-lo para 8,5 com auxílio de solução de NaOH 20% ou de HCl (1 + 1). Essa solução tem que ser preparada no dia de uso e o recipiente em que estiver não poderá ficar aberto, de forma a se evitar perdas de CO_2 e conseqüente elevação do pH. Essa solução serve para preparo da resina, deixando as cargas negativas saturadas com Na^+ e as positivas, com HCO_3^- .

h) Solução de cloreto de amônio 0,8 N em ácido clorídrico 0,2 N. Dissolver 42,8 g de NH_4Cl p.a. em água desionizada, acrescentar 16,6 ml de HCl p.a. e completar o volume a 1 litro. A função desta solução é de extrator de íons da resina.

i) pré-condicionamento da resina. Esse pré-condicionamento serve para remoção de pedaços de resinas não consolidados em esferas e para dar condições adequadas de expansão e saturar possíveis pontos internos das esferas com elementos, de forma a evitar que posteriormente esses pontos sejam responsáveis por erros devido a retenção irreversível de íons. Para isso, passar as resinas em peneira com abertura de malha de 0,5 mm, descartando o que passou pela peneira. Em seguida tomar volumes iguais das resinas Amberlite IRA-400 e Amberlite IR-120 (que haviam ficado na peneira de 0,5 mm de abertura de malha) e misturar em copo béquer apropriado. A cada 100 ml de mistura de resina serão adicionados 10 ml de HCl 1 N, 5 g de KH_2PO_4 , 4 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e 5 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Cada sal deve ser previamente dissolvido em um mínimo de água

possível. Depois que se tiver a resina com os sais dissolvidos, adicionar mais água, até que se forme uma lâmina de cerca de 1 cm sobre as resinas. Adicionar o HCl 1 N correspondente. Misturar com movimentos de vaivém, com espátula, e deixar o material em contato por 2 a 3 semanas, agitando ocasionalmente. Após as 2 a 3 semanas de contato dos sais com a resina, o passo seguinte é a sua lavagem. Essa lavagem é feita inicialmente no próprio béquer. Para tanto, com muito cuidado para não perder resinas, descarta-se o máximo possível do líquido. Em seguida, adiciona-se água até se ter uma lâmina de 2 a 3 cm sobre a resina. Mistura-se com auxílio de espátula. Deixa-se a resina decantar e descarta-se o líquido novamente. Repetir essa operação 5 vezes. Com isso se pretendeu remover grande parte dos sais que haviam sido colocados em contato com a resina e também fragmentos de resina que não decantam com facilidade.

Com auxílio de água se transfere a mistura de resina para um tubo percolador ou para o Painel de Recuperação de Resinas. O que interessa, em qualquer caso, é que a resina fique em um fluxo saturado de solução (água desionizada ou qualquer das soluções usadas na lavagem ou preparo da resina). Esse fluxo se consegue facilmente no tubo percolador acoplado à sua extremidade inferior um tubo de látex (tendo no outro extremo um pedaço de tubo de vidro dobrado em L) sendo que este último deve ser fixado à altura do nível de líquido que deverá ficar acima da coluna de resina (cerca de 1 cm acima da resina). Quando se usa o Painel de Recuperação de Resina isso já está pronto.

Uma vez que a mistura de resinas esteja no tubo percolador ou no Painel de Recuperação, inicia-se a lavagem através da percolação lenta de várias soluções, na proporção de 5 volumes de cada solução para cada volume de resina. A ordem a ser seguida na adição das soluções é a seguinte: água, HCl 1 N, água, NaOH 1 N, água, HCl 1 N (sempre 5 volumes de cada uma). Depois serão passados 10 volumes de NH_4Cl 1 N e 1 volume de água. A passagem de cada 5 volumes de solução é feita gastando-

-se cerca de 2 horas. Com isso a resina está pronta para o tratamento de preparo para uso. Esse tratamento de preparo é feito antes do uso, isto é, deve começar na véspera e terminar no próprio dia em que será utilizada, e por isso a resina, se não for usada em seguida, deve ser guardada em copo identificado como **RESINA RECUPERADA**. Um lembrete importante é que uma vez feito o pré-condicionamento da resina ela não pode mais secar, ela tem que ficar submersa em líquido. Caso contrário ela perderá a propriedade de expansão e, conseqüentemente, deixará de funcionar.

j) recuperação da resina. Uma característica interessante do uso de resina é que ela, após usada em uma extração, deve ser recuperada e reutilizada em outras análises. Aliás, até certo ponto, quanto mais tempo ela estiver em uso, melhor o seu funcionamento.

Após o uso, a resina empregada em cada extração é recebida em um béquer e, o mais breve possível, é lavada com 5 porções de água. Para tanto deve ser descartado o máximo de líquido do béquer, adicionando-se em seguida volume de água destilada ou desionizada suficiente para se ter uma lâmina de água de cerca de 1 cm sobre a resina. Mistura-se a resina com espátula e aguarda-se tempo suficiente para que ela decante. Descarta-se o líquido novamente e, aqui, alguns detritos orgânicos e pedaços de resina que não mais decantam com facilidade saíram junto. Repetir essa operação 5 vezes. Para se eliminar a areia que fica no processo de separação, deve-se transferir a resina de um béquer para outro, com auxílio de jatos d'água e agitação com espátula sem esperar a decantação. A resina assim lavada pode ser guardada por até 5 dias para ser juntada a outra e depois recuperada de uma só vez.

Para a recuperação propriamente dita da resina, deve-se inicialmente medir o volume de resina (use proveta), em seguida transferir essa resina para o tubo percolador ou Painel de Recuperação de Resinas, passar 5 volumes de água desionizada,

5 volumes de solução de HCl 1 N, 5 volumes de água desionizada (uma vez por mês ou quando ficar mais de 10 dias sem usar a resina, passar também 5 volumes de solução de NaOH, 5 volumes de água, 5 volumes de solução de HCl e 5 volumes de água desionizada), 10 volumes de solução de NH_4Cl 1 N e 1 volume de água desionizada. Se não for usar em seguida, guardar em frasco identificado como **RESINA RECUPERADA**. Não esqueça: a resina não pode secar.

l) preparo da resina para uso. A quantidade de resina a ser preparada deve ser suficiente para o uso do dia. Para tanto, deixa-se o béquer com resina recuperada com água suficiente (o mínimo possível) para permitir que através de movimentos de vaivém com espátula se misture as resinas. Esse cuidado ao se misturar as resinas é para se evitar segregação, o que pode ocorrer pelo fato de que elas apresentam densidades diferentes (a resina Amberlite IRA-400 quando úmida tem densidade aparente de 0,70 g/ml e a Amberlite IR-120, 0,84 g/ml).

Para cada volume de resina preparar 5 volumes de NaHCO_3 1 N a pH 8,5. Colocar a resina em um béquer e junto com ela cerca de 1/3 da solução de bicarbonato. Deixar resina e bicarbonato em contato por pelo menos 1 hora, agitando ocasionalmente, até não saírem mais bolhas de CO_2 . Transferir a resina para tubo percolador ou Painel de Recuperação e passar o resto da solução de NaHCO_3 1 N. Essa passagem deve ser feita lentamente, de forma a se gastar algumas horas (mais lentamente do que as outras soluções citadas). Em seguida passar, lentamente, 20 volumes de água desionizada. A passagem do bicarbonato deve ser completada a tarde de forma a permitir que a água seja passada durante a noite toda e na manhã do dia seguinte, ficando a resina pronta em tempo hábil para seu uso.

m) solução padrão estoque de fósforo, cálcio, magnésio e potássio. Peser 2,5022 g de carbonato de cálcio (CaCO_3) p.a., 0,1216 g de magnésio metálico (Mg) p.a., 0,1757 g de fosfato

monopotássico (KH_2PO_4) p.a. e 0,1275 g de cloreto de potássio (KCl), partindo de reagentes secos em estufa a $105-110^\circ\text{C}$ durante 2 horas e esfriados em dessecador. Dissolver esses produtos em um béquer, usando o mínimo possível de solução de HCl 1 N (entre 60 e 65 ml de ácido), transferir cuidadosamente o conteúdo do béquer para balão volumétrico de 1 litro. Lavar o béquer com várias porções de solução de NH_4Cl 0,8 N em HCl 0,2 N, completar o volume com esta última solução e agitar. Esta solução contém, por litro, 50 meq de Ca, 10 meq de Mg, 3 meq de K e 40 mg de P.

n) soluções padrões diluídas de fósforo, cálcio, magnésio e potássio. Transferir 0,1, 2, 3, 4 e 5 ml de solução padrão estoque para balões volumétricos, capacidade para 50 ml, identificados respectivamente por A, B, C, D, E e F. Completar os volumes com a solução de NH_4Cl 0,8 N em HCl 0,2 N e agitar.

3.4.2.2. Para quantificação do cálcio e do magnésio através do EDTA

X a) solução coquetel tampão a pH 10,0. Dissolver em água 68 g de cloreto de amônio p.a., acrescentar 570 ml de solução de hidróxido de amônio concentrado p.a., 0,61 g de sulfato de magnésio heptahidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) p.a., 0,93 g de sal dissódico de EDTA, 5 g de cianeto de potássio (KCN) p.a. dissolvido em água e 100 ml de trietanolamina p.a. Completar o volume a 1 litro. Agitar. Verificar se a relação Mg:EDTA está correta, titulando 10 ml da solução tampão, diluída em cerca de 100 ml de água e com 6 gotas de preto de eriocromo T, com a solução de EDTA 0,01 N. O número de mililitros gasto multiplicado por 0,184 dará o número de gramas de EDTA-2Na a ser acrescido à solução tampão, a fim de equilibrar a relação Mg:EDTA. A função desta solução está relacionada com a de cada um dos seus constituintes, a saber: o tampão pH 10 é empregado para elevar o pH do meio para valor entre 8 e 10, intervalo no qual o indicador ério T, quando livre de íons metálicos, apresenta cor azul; a presença de Mg e EDTA se deve a necessidade de se ter um mínimo de íons Mg para se garantir

um bom desempenho do indicador ério T; o eriocromo negro T complexa outros íons, formando com Cu, Ni, Co, Cr, Fe, etc., complexos muito estáveis, não sendo mais retirados da molécula do indicador mesmo quando presentes em quantidades muito pequenas (traços) e com isso não se tem como ver o final da titulação a menos que se elimine a interferência desses íons. Para se impedir a interferência de íons como cobre, ferro e zinco é utilizado o cianeto de potássio (agente complexante) e, a de alumínio, ferro e manganês, é empregada a trietanolamina (também agente complexante).

X b) preto de eriocromo T a 0,5%. Dissolver em álcool metílico p.a. 0,5 g de indicador preto de eriocromo T e 4,5 g de cloridrato de hidroxilamina p.a., completando o volume com o álcool metílico, a 100 ml. Guardar a solução em frasco de plástico e protegido contra a luz com papel alumínio. Manter a solução em refrigerador. O eriocromo negro T é indicador complexante de íons metálicos, formando com os íons cálcio e magnésio complexos menos estáveis do que aqueles formados entre esses íons e o EDTA, apresentando cor azul quando suas moléculas estão livres desses íons e previamente o meio tenha sido preparado para não permitir a formação de outros complexos (desse indicador com outros íons) e o pH estiver na faixa de 8 a 10.

c) solução de EDTA 0,0100 N. Pesar 1,8613 g de ácido etilendiaminotetraacético dissódico (EDTA-2Na) p.a., seco em estufa a $70-80^\circ\text{C}$ durante 2 horas e resfriado em dessecador; transferir para balão volumétrico de 1 litro, adicionar cerca de 800 ml de água desionizada, agitar até dissolver o sal, completar o volume e agitar novamente. Guardar essa solução em um frasco de plástico ou de polietileno (padrão primário). Essa solução é empregada como titulante e, na titulação, o EDTA forma complexos muito estáveis com íons cálcio e magnésio presentes no extrato, retirando inclusive, no final da titulação, aqueles íons complexados pelo indicador. Nesse instante tem-se a viragem do vermelho-vinho (cor do complexo formado entre o indicador e

os íons Ca e Mg) para azul (cor do indicador livre na faixa de pH de 8 a 10).

X d) solução de hidróxido de sódio 20%. Dissolver 200 g de NaOH p.a. em água destilada ou desionizada. Completar o volume a 1 litro e homogeneizar. Guardar a solução em frasco de plástico. O emprego do NaOH se deve à necessidade de se obter um pH em torno de 12,3 no meio, condição em que o Mg é precipitado como hidróxido e em que o indicador a ser usado, o calcon, apresentará quando livre de íons, a cor azul.

e) trietanolamina p.a. Pode-se usar trietanolamina p.a. ou técnica da Merck. A função é a citada em a.

X f) solução de KCN a 5%. Dissolver 50 g de cianeto de potássio em água desionizada, completando o volume a um litro. A função do cianeto de potássio é a vista anteriormente (letra a).

X g) solução de calcon a 0,5%. Dissolver em álcool metílico p.a. 0,5 g de calcon p.a. e 4,5 g de cloridrato de hidroxilamina p.a., completando o volume com o álcool metílico a 100 ml. Guardar a solução em frasco de plástico e protegido contra a luz com papel alumínio. Manter a solução em refrigerador e renová-la semanalmente. É um indicador complexante que, ao se combinar com o Ca confere ao extrato coloração vermelho-vinho e que, ao final da titulação, na sua forma livre e em meio com pH em torno de 12,3, adquire coloração azul. Isso ocorrerá desde que se tenha tomado o cuidado de complexar os íons interferentes: Al, Cu, Fe, Mn, Zn, etc.)

3.4.2.3. Para quantificação de potássio

a) solução alcoólica de fenoltaleína a 1%. Em 60 ml de álcool etílico p.a. dissolver 1 g de fenoltaleína p.a. e, em seguida, diluir a 100 ml com água destilada ou desionizada. Indicador de ácido-base ou de neutralização que, em meio ácido é incolor e, em meio alcalino é vermelho.

b) solução de hidróxido de amônio (1 + 1). Misturar volumes iguais de hidróxido de amônio p.a. ($d = 0,91$) e de água destilada ou desionizada. Guardar em frasco conta-gotas com teta de látex e pipeta esmerilhada, para facilitar manuseio. Essa solução é empregada para neutralizar o extrato com o objetivo de evitar danos no sistema de aspiração de líquido do fotômetro de chama.

3.4.2.4. Para quantificação de fósforo

a) solução estoque de molibdato. Dissolver 20 g de molibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ p.a. em 200 ml de água destilada desionizada quente ($60-70^\circ\text{C}$). Resfriar a solução. Dissolver 0,70 g de tartarato de antimônio e potássio p.a. na solução de molibdato. Adicionar, lentamente, 320 ml de ácido sulfúrico concentrado p.a., resfriando sob água corrente. Resfriar e completar o volume a 1 litro. Esta solução pode apresentar-se azulada, mas ficará incolor ao ser diluída.

b) solução diluída de molibdato. Medir 50 ml da solução estoque de molibdato e transferir para balão volumétrico com capacidade para 1 litro. Adicionar cerca de 500 ml de água desionizada. Dissolver, à parte, em copo béquer com cerca de 100 ml de água desionizada quente (70°C), 0,6 g de gelatina p.a. Transferir a solução de gelatina para o balão volumétrico. Acrescentar 1 g de ácido ascórbico p.a., agitar até dissolver e completar volume com água desionizada. Homogeneizar. O emprego da gelatina é necessário apenas quando se usa solução de NH_4Cl como extrator. O molibdato, em meio fortemente ácido, é complexante dos íons fosfato, com a reação sendo catalisada pelo tartarato de antimônio e potássio. O ácido sulfúrico empregado na preparação da solução estoque de molibdato tem a função de baixar o pH do meio para que ocorra a formação do complexo fosfomolibdico. A gelatina evita a turbidez em extratos obtidos com cloreto de amônio e o ácido ascórbico é empregado para reduzir o complexo fosfomolibdico que, nessa forma, adquire

coloração azul (a intensidade do azul é proporcional à concentração de fósforo).

3.4.3. Materiais e equipamentos

Os materiais e equipamentos de uso geral na determinação de fósforo, potássio, cálcio e magnésio através do Sistema IAC de Análise de Solo são: cachimbo de 2,5 ml, frasco de plástico com tampa de rosca e formato de tronco cônico para 80 ml, dispensador para 25 ml ou proveta para 25 ml, bolinha de vidro com diâmetro de cerca de 2 cm, agitador com movimento circular-horizontal para 220 rpm, bandeja de isopor, concha perfurada, cachimbo com fundo de tamis com malha menor do que 0,4 mm de abertura e com capacidade para 2,5 ml, separador de resinas, frasco ou pote de plástico cilíndrico, com tampa de pressão (frasco "snap-cap") e capacidade para 100 ml e dispensador para 25 ml ou proveta para 50 ml.

Para a quantificação de cálcio e de magnésio através do método complexométrico do EDTA são necessários: erlenmeyer de 125 ou 250 ml, pipeta volumétrica de 10 ml, proveta de 50 ml, pipeta volumétrica de 5 ml, conta-gotas para 60 ml, microbureta para 5 ml (total) e respectivo suporte e agitador magnético.

Para a quantificação do potássio através do fotômetro de chama: pipeta volumétrica de 5 ml ou pipeta automática com pontas descartáveis para 5 ml, dispensador para 10 ml ou pipeta volumétrica de 10 ml, tubo de ensaio para 20 ml, agitador de tubo de ensaio, copinho para 20 ou 50 ml, fotômetro de chama.

O potássio, o cálcio e o magnésio poderão ser quantificados através do espectrofotômetro de absorção atômica. Neste caso são necessários: copo, pipeta automática com pontas descartáveis para 1 ml e dispensador para 10 ou 25 ml.

Na quantificação do fósforo são necessários: diluidor-dispensador para alíquotas de 4 e de 16 ml ou pipetas

volumétrica de 4 ml e graduada de 20 ml, copo ou frasco para 40 a 50 ml e colorímetro ou espectrofotômetro.

3.4.4. Marcha analítica

3.4.4.1. Geral com a amostra de terra

Transferir, com cachimbo, 2,5 ml de TFSA para frasco de plástico de 80 ml e formato de tronco cônico. Acrescentar 25 ml de água desionizada com dispensador ou proveta. Colocar uma bolinha de vidro, fechar o frasco e agitar durante 15 minutos em mesa agitadora com movimento circular-horizontal a cerca de 220 rpm para desagregar o solo. Retirar a bolinha com auxílio de concha ou colher perfurada. Adicionar 2,5 ml de mistura de resinas (use cachimbo provido de fundo com tamis). Fechar o frasco e agitar durante 16 horas em mesa agitadora a cerca de 220 rpm (aproveitar a noite para fazer parte dessa agitação).

Após a agitação por 16 horas, separar a resina da terra com auxílio de um separador de resinas. Para tanto, com auxílio de jatos d'água desionizada transferir os conteúdos de cada frasco para o conjunto de peneiras, com abertura de malha de 0,4 mm, do separador. Lavar a resina com o mínimo possível de água desionizada até parar de sair terra através da peneira. Na peneira ficarão retidas as resinas e um pouco de areia que não interferirá no processo de extração subsequente. Virar o conjunto de peneiras sobre os respectivos conjuntos de funis do Separador de Resina, tendo em baixo copos ou frascos cilíndricos de 100 ml e com tampa de pressão. (é necessário que seja com tampa de pressão). A transferência da resina de cada peneira para respectivo frasco cilíndrico será feita com auxílio de alíquota de 50 ml da solução de NH_4Cl 0,8 N + HCl 0,2 N, que é usada para lavar toda a área superior da peneira e o funil (use dispensador para 25 ml ou proveta de 50 ml).

Deixar o frasco contendo a resina e a solução de NH_4Cl 0,8 N + HCl 0,2 N aberto durante cerca de 30 minutos,

com agitação manual ocasional, para eliminação do gás carbônico. Em seguida, fechar o frasco e agitar durante 1 hora na mesa agitadora a 220 rpm. Está pronto o extrato para as quantificações de cálcio, magnésio, potássio e fósforo.

3.4.4.2. Geral com os padrões diluídos

Tomar frascos cilíndricos de 100 ml e identificá-los com as letras A, B, C, D, E e F. Transferir para cada frasco 2,5 ml de mistura de resina (use cachimbo provido com fundo de tamis). Transferir para esses frascos, respectivamente, as soluções padrões diluídas A, B, C, D, E e F preparadas conforme em 3.4.3.1., letra n. Deixar em contato, com os frascos abertos, por 30 minutos. Fechar os frascos e levar para mesa agitadora com movimento circular-horizantal onde serão agitados, a 220 rpm, durante 1 hora. Está pronto o extrato para determinação das retas padrões de cálcio, magnésio, potássio e fósforo.

3.4.4.3. Quantificação do cálcio e do magnésio através do EDTA

Tomar duas alíquotas de 10 ml de cada extrato obtido conforme 3.4.4.1 e transferir para erlenmeyers de 125 ou 250 ml devidamente identificados (Ca ou Ca + Mg e respectivo número da amostra). Preparar microbureta com solução de EDTA 0,01 N.

No erlenmeyer identificado para Ca + Mg, serão adicionados, na sequência, sempre seguidas de agitação, as seguintes soluções: 50 ml de água desionizada (use proveta), 5 ml de solução tampão pH 10 (use pipeta automática com torneira de três vias ou pipeta volumétrica e péra), aguardar cerca de 5 minutos, adicionar 5 gotas do indicador ério T. Titular imediatamente, após a adição do indicador, com EDTA 0,01 N. O ponto final da titulação é obtido quando o meio passa para azul estável e a titulação tem que ser feita gota a gota e com agitação para uniformizar o meio. Conduzir prova em branco usando 10 ml da solução extratora (solução de NH_4Cl 0,8 N + HCl 0,2 N).

No erlenmeyer identificado para Ca, serão adicionadas, na sequência, sempre seguidas de agitação, as soluções: 50 ml de água desionizada, 2 ml de NaOH a 20%, 2 ml de KCN a 5%, 5 gotas de trietanolamina e 5 gotas de calcon. Após a adição do indicador, titular imediatamente com solução de EDTA 0,01 N. No ponto de viragem o meio adquire cor azul estável e a titulação deve ser feita gota a gota e com agitação para homogeneização do meio.

Para se quantificar o cálcio e o magnésio nos padrões, tomar alíquotas de 10 ml de cada um deles (obtidos conforme 3.4.4.2.) e seguir o procedimento recomendado com o extrato obtido de amostras de terra que se acabou de dar.

3.4.4.4. Quantificação do potássio através de fotômetro de chama

Para tubo de ensaio transferir 5 ml do extrato obtido conforme em 3.4.4.1. (use pipeta). Adicionar 10 ml de água desionizada (use pipeta). Obs.: Pode-se usar outros volumes para facilitar o uso de diluidor-dispensador, sendo interessante se manter a relação 1:2. Colocar 1 gota de solução alcoólica de fenolftaleína e, gota a gota, solução de NH_4OH (1 + 1) até obter-se cor rosa claro persistente. Transferir para frasco com capacidade de no máximo 50 ml, para facilitar o uso em fotômetro de chama. Se o aparelho estiver preparado com dispositivo (funil especial) para receber a solução, a última operação citada é dispensável.

Para leituras no fotômetro de chama, é preciso que se tenha reta padrão obtida para transformação dos dados de emissão (%) em meq de K e, ainda, os padrões A e F preparados conforme em 3.4.4.2. A solução padrão A é usada para se acertar o zero da escala do fotômetro de chama e com a F se ajusta a leitura 80 da mesma escala (essa escala tem valores que variam de 0 a 100).

A reta padrão para potássio em fotômetro de chama é obtida tomando-se 5 ml (ou outro volume a ser usado

com o extrato de solo) dos padrões A, B, C, D, E e F para tubos de ensaio identificados por A, B, C, D, E e F. A seguir adiciona-se 10 ml (ou volume correspondente a alíquota de padrão para manter relação 1:2 entre padrão e água) em cada tubo. Agita-se. Neutraliza-se com auxílio de NH_4OH (1+1) na presença de fenolftaleína como indicado anteriormente e se procede as leituras no fotômetro de chama, previamente ligado (no mínimo 15 minutos antes se estiver sendo usado com frequência ou por tempo maior em caso contrário). Acerta-se o zero do aparelho com a solução A e o 80, com a solução F. Uma vez confirmados o 0 e o 80, proceder a leitura dos padrões intermediários, anotando os valores obtidos. Após cada leitura é preciso "queimar" água de forma a que não ocorra diluição ou concentração, conforme for o caso, nas leituras que se seguirem. É preciso que se trabalhe com 3 repetições completas.

3.4.4.5. Quantificação do fósforo

Para frasco de 40-50 ml transferir 4 ml do extrato obtido em 3.4.4.1. e 16 ml de solução diluída de molibdato. Isso pode ser feito com pipetas ou mais eficientemente com auxílio de diluidor-dispensador. Quando se usa o diluidor-dispensador, ao mesmo tempo que se toma 4 ml do extrato, se toma também 16 ml de solução diluída de molibdato e, ao se dispensar uma, a outra também o é, com a vantagem de já serem misturadas. Após 15 minutos, fazer leitura em espectrofotômetro ou colorímetro usando comprimento de onda de 660 nm ou 720 ou 885 nm dependendo da sensibilidade do aparelho. Se o aparelho for digital, ler a absorbância ou densidade ótica. No caso de aparelho analógico é preferível a leitura da transmitância e sua posterior transformação em absorbância com auxílio de tabela. Para cada 10 leituras é preciso fazer-se a de uma prova em branco (usa-se o padrão diluído A).

Para se preparar a reta padrão, toma-se os extratos A, B, C, D, E e F obtidos conforme citado em 3.4.4.2. Dilui-se 4 ml do extrato com 16 ml de solução diluída de molibdato, como

visto anteriormente para extrato oriundo de amostra de terra. Fazer 3 repetições.

3.4.5. Cálculo

3.4.5.1. Obtenção de retas padrões

O interesse é expressar os resultados de fósforo em $\mu\text{g/ml}$ de TFSA, e os de cálcio, magnésio e potássio, em $\text{meq}/100 \text{ ml}$ de TFSA.

Ao se colocar as soluções padrões diluídas em contato com 2,5 ml de mistura de resina, se está dispensando aos padrões o mesmo tratamento dado aos 2,5 ml de TFSA em que se pretende determinar os íons em questão. Desta forma, pode-se, através de cálculos simples, se obter a equivalência de concentração nestas soluções em $\text{meq}/100 \text{ ml}$ de terra (para Ca, Mg e K) e em $\mu\text{g/ml}$ (para P). Na Tabela 4 são apresentadas as soluções padrões diluídas e respectivas equivalências para volumes de terra.

Através de titulações (nos casos de cálcio e de magnésio), de leituras no fotômetro de chama (para potássio) e no colorímetro (para fósforo) foram obtidos os volumes de EDTA 0,01 N gastos na titulação de padrões para Ca + Mg (V_2) e para Ca (V_1), as emissões % nos padrões para K e as absorbâncias nos padrões para P. Na Tabela 5 são apresentadas as soluções padrões e respectivas concentrações, os volumes, em ml, de EDTA 0,01 N gastos na titulação de padrões correspondentes a Ca + Mg, Ca e Mg e respectivas médias. Na Tabela 6 tem-se as concentrações de potássio, as leituras, em emissão (%), no fotômetro de chama e respectivas médias e, na Tabela 7, as concentrações de fósforo, as absorbâncias e respectivas médias. Nas Tabelas 5 a 7, as concentrações dos elementos expressas em volume de terra correspondem à variável x e, os volumes ou leituras, à variável y.

Usando-se os valores de concentração (x) e as médias de volumes de EDTA gastos na titulação (y) apresentados

Solução padrão	Solução padrão estoque em 50 ml	Ca	Mg	K	P
Equivalência para volumes de terra					

	mg/100 cm ³	mg/cm ³	mg/cm ³	mg/cm ³
A	0	0,0	0,0	0
B	1	2,0	0,4	16
C	2	4,0	0,8	32
D	3	6,0	1,2	48
E	4	8,0	1,6	64
F	5	10,0	2,0	80

Ca	Mg	Ca	Mg
Concentração	Ca + Mg	repetições	repetições
		média	média
		Ca	
		repetições	
		média	
			Mg

med/100 cm³ ----- ml -----

[illegible]

TABELA 06 - Concentração de potássio em soluções padrões equilibradas em resina trocadora de íons e respectivas leituras (emissão %) em fotômetro de chama.

Concentração	Emissão		
	repetições	média	
	----- % -----		
0,00	0	0	0
0,12	18	16	17,333
0,24	34	32	32,667
0,36	48	50	48,667
0,48	64	64	64,000
0,60	80	80	80,000

1-as médias foram calculadas com valores aos quais já foi subtraído o da prova em branco.

Concentração		Transmitância		Absorbância		Concentração	
repetições		repetições		repetições		repetições	
média		média		média		média	
0	96	95	96	0,018	0,022	0,018	0
16	86	86	86	0,066	0,066	0,066	0,047
32	79	79	79	0,102	0,102	0,102	0,083
48	74	73	73	0,131	0,137	0,137	0,115
64	68	68	67,5	0,167	0,167	0,167	0,149
80	64	64	63	0,194	0,194	0,194	0,177
----- % -----							

na Tabela 5 se calculou as equações da reta para cálcio e para magnésio. Propondo valores para y se obteve as respectivas concentrações de cálcio e de magnésio, preparando-se as Tabelas 8 e 9. Ainda, para uso alternativo, usando-se os valores de concentração e de volume médio de EDTA da Tabela 5 se construiu as Figuras 3 e 4 e com elas se calculou os fatores de conversão para Ca e para Mg.

Com valores de concentração de potássio e respectivas médias de emissão (%) (Tabela 6) se calculou a equação da reta para o elemento e com esta se preparou a Tabela 10 para transformação de resultados. Também, para uso alternativo se construiu a Figura 5, calculando-se em seguida o fator de conversão de emissão (%) para K em meq/100 ml de TFSA. Por último, com os dados da Tabela 7 se calculou a equação entre valores de concentração de fósforo e absorbância, preparando-se a Tabela 11 para conversão de dados e, também, para uso alternativo, a Figura 6, calculando-se o fator de conversão de absorbância em P em µg/ml de TFSA.

Deve-se chamar a atenção que estas tabelas devem ser refeitas periodicamente.

3.4.5.2. Cálculo propriamente dito de resultados

Com auxílio das Tabelas 8 a 11 para conversão de dados de leitura (volume ou emissão (%)) ou absorbância/transmitância) ou dos fatores obtidos como apresentado nas Figuras 3 a 6, uma vez que se tenha o volume de EDTA ou leitura no fotômetro ou no colorímetro, se obtém o teor de Ca, de Mg, de K e de P no solo.

3.5. Cálculo da SB, da CTC e do V%

A soma de bases (SB) é obtida através do somatório dos teores de Ca^{2+} , Mg^{2+} e K^{+} trocáveis. Ela é expressa em meq/100 ml de TFSA e a equação para cálculo é:

$$\text{SB} = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{K}^{+} \text{ meq/100 ml de TFSA}$$

TABELA 08 - Transformação de volumes de EDTA 0,01 N em cálcio em meq/100 cm³ de TFSA, quando se emprega resina trocadora de íons.

EDTA		Ca		EDTA		Ca	
ml	meq/100 cm ³	ml	meq/100 cm ³	ml	meq/100 cm ³	ml	meq/100 cm ³
<0,08	0,1	1,99	2,01	5,1	5,1		
0,09	0,2	2,02	2,05	5,2	5,2		
0,13	0,3	2,06	2,09	5,3	5,3		
0,17	0,4	2,10	2,13	5,4	5,4		
0,21	0,5	2,14	2,17	5,5	5,5		
0,24	0,6	2,18	2,21	5,6	5,6		
0,28	0,7	2,22	2,25	5,7	5,7		
0,32	0,8	2,26	2,28	5,8	5,8		
0,36	0,9	2,29	2,32	5,9	5,9		
0,40	1,0	2,33	2,36	6,0	6,0		
0,44	1,1	2,37	2,40	6,1	6,1		
0,48	1,2	2,41	2,44	6,2	6,2		
0,52	1,3	2,45	2,48	6,3	6,3		
0,55	1,4	2,49	2,52	6,4	6,4		
0,59	1,5	2,53	2,56	6,5	6,5		
0,63	1,6	2,57	2,60	6,6	6,6		
0,67	1,7	2,61	2,63	6,7	6,7		
0,71	1,8	2,64	2,67	6,8	6,8		
0,75	1,9	2,68	2,71	6,9	6,9		
0,79	2,0	2,72	2,75	7,0	7,0		
0,82	2,1	2,76	2,79	7,1	7,1		
0,86	2,2	2,80	2,83	7,2	7,2		
0,90	2,3	2,84	2,87	7,3	7,3		
0,94	2,4	2,88	2,90	7,4	7,4		
0,98	2,5	2,91	2,94	7,5	7,5		
1,02	2,6	2,95	2,98	7,6	7,6		
1,06	2,7	2,99	3,02	7,7	7,7		
1,10	2,8	3,03	3,06	7,8	7,8		
1,14	2,9	3,07	3,10	7,9	7,9		
1,17	3,0	3,11	3,14	8,0	8,0		
1,21	3,1	3,15	3,17	8,1	8,1		
1,25	3,2	3,18	3,21	8,2	8,2		
1,29	3,3	3,22	3,25	8,3	8,3		
1,33	3,4	3,26	3,29	8,4	8,4		
1,37	3,5	3,30	3,33	8,5	8,5		
1,41	3,6	3,34	3,37	8,6	8,6		
1,44	3,7	3,38	3,41	8,7	8,7		
1,48	3,8	3,42	3,45	8,8	8,8		
1,52	3,9	3,46	3,49	8,9	8,9		
1,56	4,0	3,50	3,52	9,0	9,0		
1,60	4,1	3,53	3,56	9,1	9,1		
1,64	4,2	3,57	3,60	9,2	9,2		
1,68	4,3	3,61	3,64	9,3	9,3		
1,71	4,4	3,65	3,68	9,4	9,4		
1,75	4,5	3,69	3,72	9,5	9,5		
1,79	4,6	3,73	3,76	9,6	9,6		
1,83	4,7	3,77	3,79	9,7	9,7		
1,87	4,8	3,80	3,83	9,8	9,8		
1,91	4,9	3,84	3,87	9,9	9,9		
1,95	5,0	3,88	3,91	10,0	10,0		

TABELA 09 - Transformação de valores de EDTA 0,01 N em magnésio em meq/100 cm³ de TFSA, quando se emprega resina trocadora de íons.

EDTA	Mg	EDTA	Mg
ml	meq/100 cm ³	ml	meq/100 cm ³
≤0,04	0,1	0,37 - 0,39	1,1
0,05 - 0,07	0,2	0,40 - 0,43	1,2
0,08 - 0,11	0,3	0,44 - 0,47	1,3
0,12 - 0,14	0,4	0,48 - 0,50	1,4
0,15 - 0,18	0,5	0,51 - 0,54	1,5
0,19 - 0,21	0,6	0,55 - 0,57	1,6
0,22 - 0,25	0,7	0,58 - 0,61	1,7
0,26 - 0,29	0,8	0,62 - 0,65	1,8
0,30 - 0,32	0,9	0,66 - 0,68	1,9
0,33 - 0,36	1,0	0,69 - 0,72	2,0

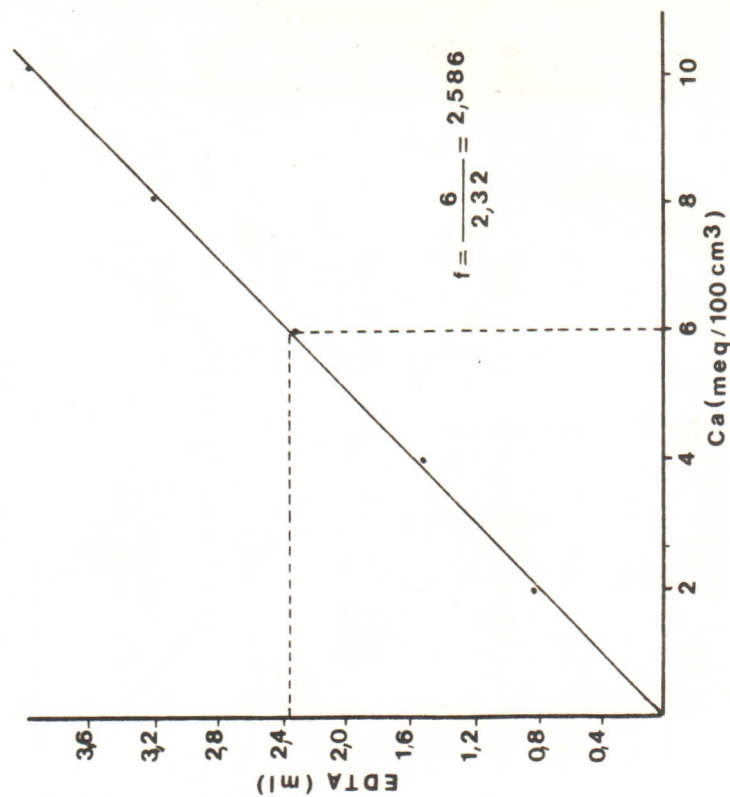


Figura 03 - Reta padrão para cálcio obtida por titulação de soluções padrões equilibradas em resina trocadora de íons com EDTA.

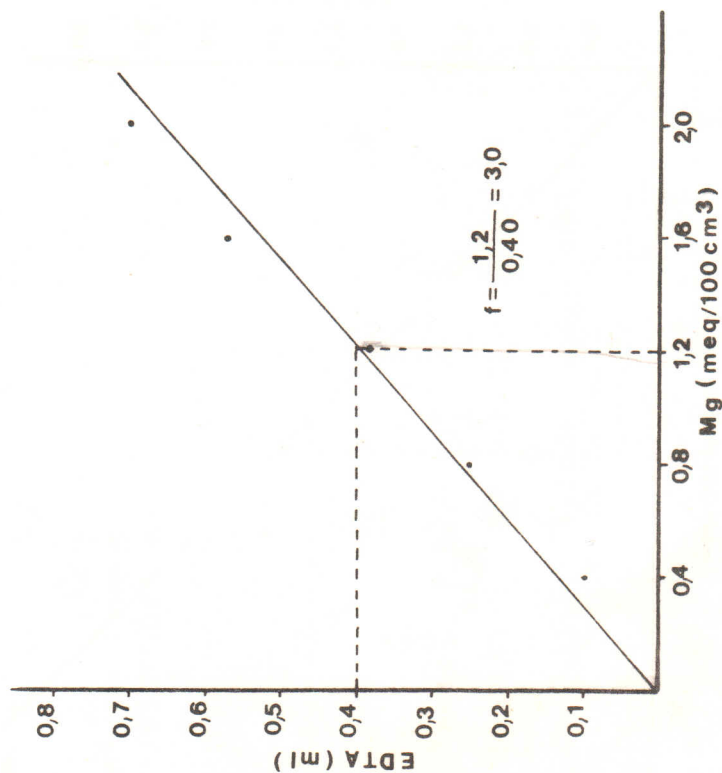


Figura 04 - Reta padrão para magnésio obtida por titulação de soluções padrões equilibradas em resina trocadora de íons com EDTA.

TABELA 10 - Conversão de emissão %, em potássio, em meq/100 cm³ de TFSA.

Emissão	K	Emissão	K
	%	%	meq/100 cm³
≤ 2	0,01	42	0,31
3 - 4	0,02	43	0,32
5	0,03	44 - 45	0,33
6	0,04	46	0,34
7 - 8	0,05	47	0,35
9	0,06	48 - 49	0,36
10	0,07	50	0,37
11	0,08	51	0,38
12 - 13	0,09	52 - 53	0,39
14	0,10	54	0,40
15	0,11	55	0,41
16 - 17	0,12	56 - 57	0,42
18	0,13	58	0,43
19	0,14	59	0,44
20 - 21	0,15	60	0,45
22	0,16	61 - 62	0,46
23	0,17	63	0,47
24 - 25	0,18	64	0,48
26	0,19	65 - 66	0,49
27	0,20	67	0,50
28 - 29	0,21	68	0,51
30	0,22	69 - 70	0,52
31	0,23	71	0,53
32 - 33	0,24	72	0,54
34	0,25	73 - 74	0,55
35	0,26	75	0,56
36 - 37	0,27	76	0,57
38	0,28	77 - 78	0,58
39	0,29	79	0,59
40 - 41	0,30	80	0,60

TABELA 11 - Conversão de transmitância em fósforo em $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ de TFSA.

T	P	T	P
%	($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	%	($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)
>98	1	81,5	37
97,5	2	81,0	38
97,0	3	80,5	40
96,5	4	80,0	41
96,0	5	79,5	42
95,5	6	79,0	43
95,0	7	78,5	45
94,5	8	78,0	46
94,0	9	77,5	47
93,5	10	77,0	48
93,0	11	76,5	50
92,5	12	76,0	51
92,0	13	75,5	52
91,5	14	75,0	54
91,0	15	74,5	55
90,5	16	74,0	56
90,0	17	73,5	58
89,5	19	73,0	59
89,0	20	72,5	60
88,5	21	72,0	62
88,0	22	71,5	63
87,5	23	71,0	64
87,0	24	70,5	66
86,5	25	70,0	67
86,0	26	69,5	69
85,5	28	69,0	70
85,0	29	68,5	72
84,5	30	68,0	73
84,0	31	67,5	75
83,5	32	67,0	76
83,0	33	66,5	77
82,5	35	66,0	79
82,0	36	65,5	80

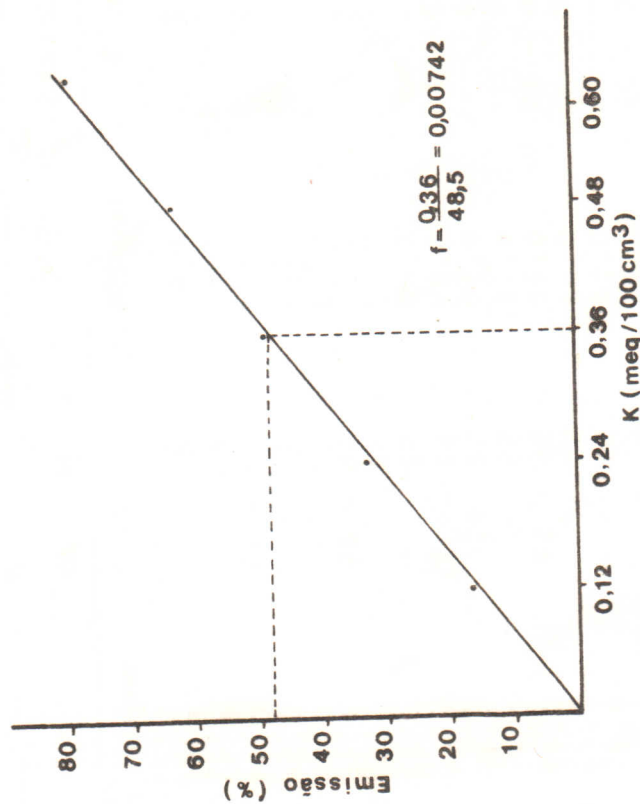


Figura 05 - Reta padrão para potássio por fotometria de chama, usando soluções padrões equilibradas em resina trocadora de íons.

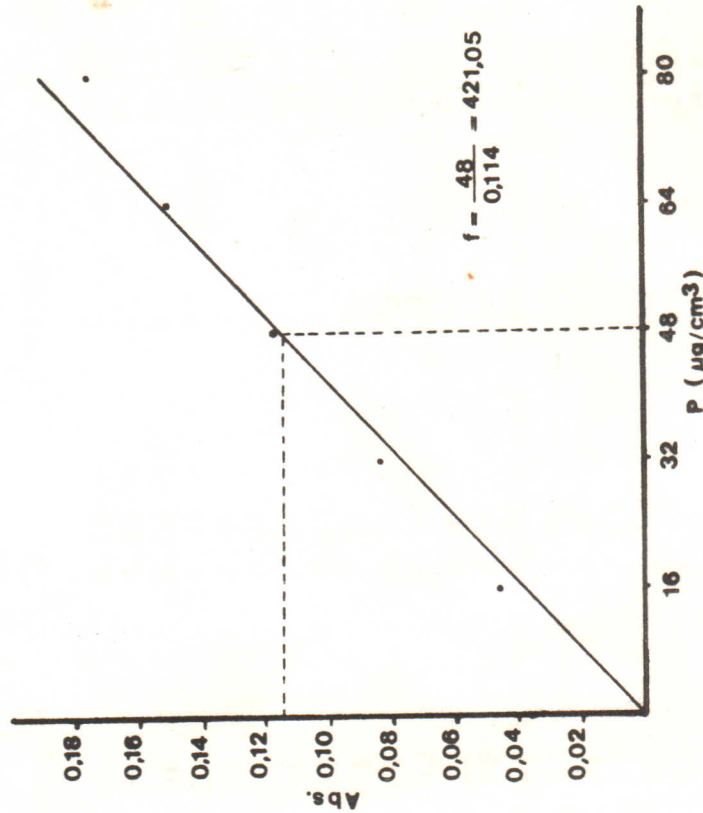


Figura 06 - Reta padrão para fósforo obtida por colorimetria, usando soluções padrões equilibradas em resina trocadora de íons.

Tendo-se a acidez potencial e a soma de bases calcula-se a capacidade de troca de cátions (CTC). Também a CTC é expressa em termos de meq/100 ml de TFSA e o seu cálculo feito através da equação:

$$CTC = SB + (H + Al) \text{ meq/100 ml TFSA}$$

ou

$$CTC = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^{+} + (H + Al) \text{ meq/100 ml TFSA}$$

O índice de saturação por bases (V%) é calculado usando-se a equação:

$$V\% = 100 SB/CTC$$

3.6. Alternativas para determinação de cálcio e de magnésio

3.6.1. Extração dos íons Ca e Mg com solução de KCl 1 N

Alguns laboratórios não têm conseguido bons resultados quando usam a solução de NH_4Cl 0,8 N + HCl 0,2 N como extratora de íons da mistura de resinas e quantificam Ca + Mg e Ca usando titulometria. Uma saída que pode ser adotada é a extração do cálcio e do magnésio com solução de KCl 1 N (RAIJ et alii, 1987) seguida de quantificação usando solução de EDTA 0,025 N.

Para isso, além das soluções citadas em 3.4.1.2., exceto a de EDTA 0,0100 N, deve-se preparar uma solução de KCl 1 N e uma de EDTA 0,025 N.

A solução de KCl 1 N é preparada dissolvendo-se 75 g de cloreto de potássio p.a. em água desionizada, e completando-se o volume a 1 litro. Para se preparar a solução de EDTA 0,025 N, dissolve-se 4,6533 g do sal dissódico do EDTA, completando-se o volume a 1 litro.

Para extração transferir 10 ml de TFSA para erlenmeyer de 125 ou 250 ml. Adicionar 100 ml de solução de KCl 1 N

e agitar durante 5 minutos em agitador com movimento circular-horizantal ou de vaivém. Deixar uma noite em repouso. Tomar duas alquotas de 25 ml do sobrenadante e transferir para erlenmeyers de 125 ml identificados como Ca + Mg e Ca.

No erlenmeyer identificado como Ca + Mg, adicionar cerca de 50 ml de água desionizada e 4 ml da solução coquetel tampão pH 10. Imediatamente antes da titulação adicionar 5 gotas da solução de preto de eriocromo T e titular com EDTA 0,025 N até mudança da cor vermelho-vinho para azul. Se no final da titulação a cor do indicador esmaecer, adicionar mais 2 gotas do mesmo. Quando se segue esse procedimento, no final da titulação, o volume de EDTA 0,025 N gasto corresponde a Ca + Mg em meq/100 cm³ de TFSA.

No erlenmeyer identificado como Ca, adicionar cerca de 50 ml de água desionizada, 2 ml da solução de NaOH a 20%, 2 ml de solução de KCN a 5%, 5 gotas de trietanolamina e, imediatamente antes da titulação, 5 gotas de calcon. Titular com solução de EDTA 0,025 N até que o meio passe de vermelho-vinho para azul. Aqui também, seguida rigorosamente a marcha analítica, o volume de EDTA gasto na titulação corresponde a Ca em meq/100 cm³ de TFSA.

Em ambos os casos deve ter sido conduzida prova em branco e os resultados obtidos devidamente descontados daqueles encontrados com as amostras. Por diferença entre Ca + Mg e Ca, tem-se o teor de Mg.

3.6.2. Uso do espectrofotômetro de absorção atômica

O espectrofotômetro de absorção atômica deve ser usado sempre que estiver disponível tendo em vista a maior eficiência de trabalho.

Nesse caso, pode-se optar por trabalhar em concentração ou em absorbância, sendo necessário o uso de uma solução de estrôncio ou de lantânio para eliminar interferências

nas leituras (fósforo, sódio, potássio, lítio, magnésio, etc., na determinação do cálcio, e de alumínio, sílica, etc., na de magnésio).

Ao se usar solução de lantânio, prepara-se uma mais concentrada, contendo 10% de lantânio. Para tanto, transferir 117 g de La₂O₃ para béquer, umedecendo com água e, depois, acrescenta-se aos poucos 500 ml de HCl 12 N. Após o resfriamento completar o volume a 1 litro com água desionizada. A solução utilizada é obtida pela diluição de 10 ml da solução a 10%, a 1 litro, com água desionizada, resultando em uma concentração de 0,1% de lantânio.

Para leitura no espectrofotômetro de absorção atômica e quantificação do Ca e do Mg é preciso que se transfira 1 ml dos padrões A, B, C, D, E e F (preparados conforme descrito em 3.4.4.2.) ou dos extratos obtidos (conforme 3.4.4.1.) para copos previamente identificados. A seguir adiciona-se 10 ml da solução de lantânio a 0,1% e procede-se às leituras no espectrofotômetro de absorção atômica seguindo as recomendações de uso dadas pelo fabricante.

Com os dados relativos aos padrões pode-se calcular um fator e se construir uma tabela de conversão de dados e, com isso, se obter os valores procurados.

- A.M.C.; FURLANI, P.R.; FREITAS, S.S., coord. A responsabilidade social da Ciência do Solo. Campinas, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1988. p. 101-108.
- QUAGGIO, J.A. & RAIJ, B. van Comparação de métodos rápidos para a determinação da matéria orgânica em solos. Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, 3:184-187, 1979.
- RAIJ, B. van & QUAGGIO, J.A. Métodos de análise de solo para fins de fertilidade. Campinas, Instituto Agronômico, 1983. 31p. (Boletim Técnico, 81)
- RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A.; CANTARELLA, H.; FERREIRA, M.E.; LOPES, A.S.; BATAGLIA, O.C. Análise química do solo para fins de fertilidade. Campinas, Fundação Cargill, 1987. 170p.
- SILVEIRA, M.E. dBase III plus interativo - manual básico de referência. Rio de Janeiro, Ciência Moderna Computação Ltda, 1987. 224p.
- TEDESCO, M.J.; VOLKWEISS, S.J.; BOHNEN, H. Análise de solo, plantas e outros materiais. Porto Alegre, Faculdade de Agronomia/UFRGS, 1985. 188p. (Boletim Técnico de Solos, 5)