

BRAGANTIA

Boletim Técnico da Divisão de Experimentação e Pesquisas
INSTITUTO AGRONÔMICO

Vol. 11 Campinas, Janeiro - Março de 1951 N.ºs 1-3

DOSAGEM DOS NITRATOS DO SOLO PELO MÉTODO DO ÁCIDO FENOLDISSULFÔNICO (1)

F. C. VERDADE (2)

Engenheiro agrônomo, Secção de Agrogeologia, Instituto Agronômico de Campinas

1 - INTRODUÇÃO

Um método de dosagem de qualquer elemento ou substância do solo, para ser considerado satisfatório, deve preencher uma série de requisitos. Para os nitratos, especialmente, necessita-se de um processo micrométrico rápido, simples e preciso, condições que são satisfeitas pelo método do ácido fenoldissulfônico.

O solo, apresentando grande variabilidade, derivada de numerosos fatores, como clima, topografia, etc., exige adaptações desse método para satisfazer as condições reinantes em determinadas regiões. Para adaptar esse método aos solos do Estado de São Paulo, foi mister estudar e remover algumas dificuldades que se apresentaram. No presente trabalho, tem-se um resumo das modificações feitas para aplicação do método do ácido fenoldissulfônico na dosagem dos nitratos em nossos solos.

2 - MARCHA DE ANÁLISE PROPOSTA

A marcha de análise proposta neste trabalho resultou de investigações realizadas, a fim de se extraírem os nitratos do solo e apurar as causas que afetam a sua determinação, isto é, a eliminação da matéria orgânica, dos cloretos e de outras substâncias que perturbam a sua dosagem.

2.1 - PREPARAÇÃO DOS REATIVOS

Os reativos utilizados na dosagem dos nitratos do solo, pelo método do ácido fenoldissulfônico, são os seguintes:

- a) Extrator H_2SO_4 — solução 0,01 N.

(1) Trabalho apresentado na Segunda Reunião Brasileira da Ciência de Solo, realizada em Campinas, S. Paulo, de 11 a 26 de julho de 1949 e adaptado para "Bragantia".

(2) O autor agradece aos colegas da Secção de Agrogeologia e, particularmente, ao Eng. Agr. J. E. de Paiva Neto, as sugestões recebidas.

b) Ácido fenoldissulfônico — sua preparação consiste em dissolver num Kjeldahl de 500 ml, 25 g de fenol puro e incolor, em 225 ml de H_2SO_4 (pêso específico 1,84), agitar até completa dissolução, aquecer em banho-maria durante 6 horas, resfriar e acondicionar em recipientes de vidro escuro.

c) NH_4OH — solução (1+1).

d) $NaOH$ — solução 1 N, livre de cloretos.

e) H_2O_2 — solução a 30 volumes, com teor conhecido de nitratos.

f) Ag_2SO_4 — solução saturada.

g) Padrão de NO_3^- — O preparo dêste padrão consiste em pesar 2,5275 g de KNO_3 , dissolver em 1000 ml de água destilada (solução 0,025 N), tirar com uma pipeta 10 ml da solução para cápsula de porcelana, levar ao banho-maria para secar. Depois de sêca e fria a cápsula, adicionar 2 ml do reativo fenoldissulfônico, esperar 15 minutos e transferir para balão volumétrico de 1000 ml, completando o volume. Desta última solução (de concentração 0,00025 N), com pipeta ou bureta, retirar volumes adequados para balões volumétricos de 100 ml, adicionar mais ou menos 12 ml de NH_4OH (1+1) até aparecimento de côr, completar o volume e fazer a leitura no colorímetro contra uma “prova em branco” que tenha as mesmas quantidades de reativo e NH_4OH (1+1).

2.2 - MARCHA DA ANÁLISE

Para terras com pequenos teores de cloretos — Para estas terras, a seguinte marcha deve ser seguida: Pesar 50 g de terra fina, sêca ao ar, ou terra natural; colocar no tubo percolador de 300 ml e passar 150 ml do extrator H_2SO_4 0,01 N; receber o percolado em balões volumétricos de 200 ml, adicionar 1,5 ml de $NaOH$ 1 N, completar o volume, agitar, filtrar e, do filtrado, transferir, com uma pipeta, alíquota conveniente para cápsula de porcelana e secar em banho-maria. Depois que a cápsula estiver sêca, ainda no banho-maria, adicionar H_2O_2 a 30 volumes, até destruição de tôda matéria orgânica; registrar as quantidades gastas para cada amostra. À cápsula sêca, adicionar mais ou menos 10 ml de água destilada, deixar secar novamente em banho-maria; retirar a cápsula, resfriar e adicionar 2 ml de ácido fenoldissulfônico ao centro e, por movimentos de rotação, cobrir as paredes. Deixar em repouso durante 15 minutos e, a seguir, adicionar mais ou menos 20 ml de água destilada. Deixar resfriar e juntar NH_4OH (1+1) mais ou menos 12 ml até aparecimento da côr amarela. Transferir para balões volumétricos de 100 ml, deixar resfriar e, depois de tomar a temperatura ambiente, completar o volume, agitar e fazer a leitura no eletrofotômetro. Usar como “prova em branco” todos os reativos empregados, exceto o H_2O_2 . Fazer provas da água oxigenada, determinando-se a quantidade de nitratos existentes por ml. Das concentrações achadas, subtrair as quantidades levadas pela água oxigenada e expressar os resultados em equivalentes microgramas (e.µg) por 100 g de solo sêco a 105-110° C.

Para terras com altos teores de cloretos — Para êste outro tipo de terra, a marcha é a seguinte: Proceder à percolação da maneira anterior-

mente indicada. Adicionar ao percolado quantidades suficientes de solução de sulfato de prata, completar o volume, agitar e filtrar para Erlenmeyer de 250 ml, auxiliando a retenção do AgCl com um pouco de Al(OH)_3 . Refiltrar, se as primeiras porções saírem turvas. Transferir, com uma pipeta, alíquota conveniente para cápsula, adicionar NaOH 1 N equivalente ao H_2SO_4 existente na alíquota tomada e levar ao banho-maria. Adicionar $\frac{1}{2}$ ml de H_2O_2 a 30 volumes, para auxiliar a precipitação do Ag_2O , e concentrar. Filtrar para cápsula de 50 ml que retorna ao banho-maria até secura. Seguir a marcha anterior.

2.2.1 - PERCOLAÇÃO E RELAÇÃO TERRA-EXTRATOR

Em geral, a extração dos nitratos se faz por agitação, empregando a relação 1 pêso da terra para 2 volumes do extrator (10, 17, 18). Como a Secção de Agrogeologia do Instituto Agrônomo de Campinas emprega a percolação com ótimos resultados (11, 13), procurou-se adaptá-la ao processo em estudo. Os resultados obtidos foram bons; além de evitar a filtração inicial na agitação, não houve necessidade de se alterar a relação terra-extrator (quadro 1) e, com extrator conveniente, foi possível obter líquidos claros, sem matéria orgânica ou com pequeno teor.

Verificou-se, por outro lado, um aumento do tempo para a extração do NO_3 , mas como esta operação não toma trabalho e o operador só deve retirar o recipiente finda a passagem do líquido, esta desvantagem torna-se desprezível.

O emprêgo das duas partes do extrator para uma parte da terra, permite que os nitratos sejam satisfatoriamente retirados, porém, como medida de segurança, adotou-se na marcha do trabalho a proporção de três partes do extrator para uma de terra.

QUADRO 1.—Quantidade de nitrato retirada em amostras de 100 g de terra sêca a 105-110° C, em três percolações sucessivas, usando 100 ml do extrator H_2SO_4 0,01 N em cada percolação

Tipo de solo e número da amostra	Primeira percolação	Segunda percolação	Terceira percolação
	<i>e. mg</i>	<i>e. mg</i>	<i>e. mg</i>
Terra roxa :			
403 a -----	136,0	0,0	0,0
403 b -----	162,0	2,0	4,0
403 c -----	3,0	0,0	0,0
407 a -----	90,0	3,0	0,0
407 b -----	105,0	0,0	1,0
Arenito Bauru :			
150 a -----	9,0	0,0	0,0

2.2.2 - OBTENÇÃO DE EXTRATOS DE SOLO E ELIMINAÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA DOS EXTRATOS

Para uma determinação precisa de nitratos do solo, há necessidade dum extrato incolor e transparente (8, 9, 18, 20). As partículas coloidais,

pela simples extração com água destilada, algumas vezes atravessam os papéis de filtro e vão perturbar a marcha operatória (18). Por outro lado, precisa-se remover a matéria orgânica do extrato porque, ao se colocar o reativo ácido fenoldissulfônico, a matéria orgânica é atacada por este ácido com produção de fortes corantes (20) que alteram a leitura no eletrofotômetro, ou também porque a matéria orgânica pode descorar as soluções de extratos já prontas, diminuindo o teor de nitratos pela redução destes (15, 20).

Dois pontos devem ser considerados, isto é, a clarificação do extrato e a eliminação da matéria orgânica nele presente. Em qualquer deles, deve-se empregar substâncias que floculem os colóides (minerais e orgânicos). Como nem toda a matéria orgânica se apresenta humificada, e, portanto, não será precipitada com os agentes adequados; e, como não há possibilidade de aliar "in totum" essas duas propriedades de clarificar e eliminar a matéria orgânica em uma mesma operação, procurou-se encontrar um extrator que nas nossas condições realizasse a clarificação, retirando um mínimo de substâncias orgânicas. A matéria orgânica que acompanhar o extrato, será destruída posteriormente, com auxílio de oxidantes.

Dos floculantes mais empregados destacam-se: CaO , CaSO_4 , $\text{CuSO}_4 + \text{Ca(OH)}_2 + \text{MgCO}_3$, Ca(OH)_2 , Al(OH)_3 , CaCO_3 , $\text{KAl(SO}_4)_2$, etc. (1, 2, 4, 5, 8, 9, 10, 15, 16, 18).

A tendência é empregar, como floculante, substâncias que pectinizem os colóides minerais e ao mesmo tempo se unam à matéria orgânica para formar humatos como, por exemplo, CaO , Ca(OH)_2 , ou então que atuem por absorção como o Cu(OH)_2 , Al(OH)_3 .

Conhecido o fato de que o aniônio OH^- produz a solubilização do húmus, e, o catiônio H^+ , a precipitação deste, propusemo-nos estudar o meio ácido como substância extratora. Este meio produz a floculação do colóide orgânico e, assim, menor quantidade de matéria orgânica se apresentará no extrato. O colóide mineral do solo sofre o mesmo fenômeno.

Piper (14) aconselha, para a acidificação, o emprêgo do H_2SO_4 numa modificação do método de Devarda. Whiting (21) e Sachs (19) utilizaram o HCl 0,2 N como extrator para a dosagem dos nitratos noutra modificação do método de Devarda. O aniônio cloro, produzindo a redução dos teores de NO_3 , não pode ser empregado no método do ácido fenoldissulfônico.

O H_2SO_4 extrairá, portanto, os nitratos e, algumas vezes, matéria orgânica solúvel nos ácidos. Como se trabalha posteriormente em meio alcalino, porque a acidez produz perdas (2, 4, 8, 18), a elevação do pH produzirá novas precipitações de matéria orgânica, pelo fato de esta atingir seus pontos isoelétricos. Esta precipitação da matéria orgânica é auxiliada pela precipitação do Fe^{+++} , Al^{+++} , etc., extraídos. A pesquisa de carbono, no precipitado que se formava pela alcalinização, deu resultados positivos. Convém assinalar que, em muitos casos, a eliminação da matéria orgânica não é total, mas esta será removida posteriormente por oxidantes e não prejudicará a marcha analítica.

A fim de verificar qual o melhor agente de clarificação e eliminação de matéria orgânica para os nossos solos, realizou-se uma competição entre os diversos agentes utilizados, tomando-se por base a marcha operatória descrita no início, e usando-se, entre outros, os clarificantes empregados nos métodos dos autores, assinalados no quadro 2. Só a percolação foi utilizada. Nesta competição, quanto à clarificação e retirada da matéria orgânica, o critério usado foi o da coloração do extrato e também a quantidade de água oxigenada a 30 volumes gasta para destruir a matéria orgânica para dado volume de extrato. A disposição dos resultados no quadro 2, em que se estuda o poder de cada agente, só se refere à ordem crescente de coloração do extrato (que variou em nuances do amarelo) e não à quantidade de H_2O_2 gasta para tornar o resíduo isento de matéria orgânica. Houve, porém, relação entre as duas, pois maior coloração exigia sempre maior quantidade de água oxigenada.

QUADRO 2.—Agentes mais empregados na clarificação do extrato para retirada de menor quantidade de matéria orgânica do solo

Processo empregado		Matéria orgânica destruída expressa em H_2O_2	$NO_3^-/100$ g de terra a $105-110^\circ$ C
Nome (1)	Substância		
		ml	mg
Ácido sulfúrico	H_2SO_4 0,01 N	0,5	4,1
Roller	sol. de $CaSO_4$	1,0	3,9
Harper	$CuSO_4 + Ca(OH)_2 + MgCO_3$	1,0	4,5
Hidróxido de alumínio	$Al(OH)_3$	1,0	1,5
A. O. A. C.	CaO	1,5	3,8

(1) Os processos em estudo podem ser encontrados na literatura citada. A agitação foi substituída pela percolação. O processo de extração com ácido sulfúrico corresponde ao proposto neste trabalho e, o do hidróxido de alumínio, ao emprêgo desse hidróxido sobre o extrato.

Diversas comparações desse tipo foram feitas e, em linhas gerais, deram resultados semelhantes aos do quadro 2. Nas comparações seguintes, foi abandonado o processo de Harper (8) e o do hidróxido de alumínio, porque o primeiro, apesar de eficiente, é muito trabalhoso, e o último apresentou sempre redução de NO_3^- .

O método do A.O.A.C. (1), empregando CaO, apresentou sempre um resíduo final pelo tratamento com H_2O_2 , constituído por matéria orgânica insolúvel, que não era eliminado por excesso de água oxigenada. Esse resíduo precisou ser removido por filtração, porque, tôdas as vêzes que essa operação não foi feita, se verificou o efeito do reativo ácido fenoldissulfônico produzindo os corantes já referidos. As operações tornavam-se, assim, mais trabalhosas pelo emprêgo desse processo.

O processo de Roller (18) revelou-se muito bom, tendo muitas vantagens sobre o A.O.A.C., mas não sobrepunhou, no geral, o emprêgo do H_2SO_4 0,01 N.

Pelo que foi observado nos exemplos citados e comprovado nas competições, o H_2SO_4 revelou-se como o melhor extrator, porque retirava todos os nitratos, dando extratos transparentes e com menos matéria orgânica.

Outra conclusão é que o emprêgo dêste processo de extração é satisfatório, permitindo dosar perfeitamente os nitratos sem produzir quaisquer perdas.

Outro fato que veio favorecer o emprêgo do H_2SO_4 0,01 N foi a pequena quantidade de resíduo final após a evaporação. Sabe-se que, quanto maior fôr o resíduo, tanto maior serão os gastos de reativo, já que êle deve cobrir completamente as paredes da cápsula e reagir com tôda a massa. Acresce que alguns autores acham que a quantidade de sais perturba a dosagem dos nitratos. Com o emprêgo do CaO na extração, apesar de dar muito resíduo, isso não foi observado, porém apresentou a formação de um precipitado, que julgamos ser $CaSO_4$, o qual exige sempre uma filtração final para sua eliminação.

Por perturbarem os resultados, os cloretos devem ser eliminados durante a marcha analítica da dosagem dos nitratos. Nunca se conseguiu obter a sua eliminação com o sulfato de prata em meio alcalino. O extrator H_2SO_4 0,01 N, dando soluções ácidas, evita o trabalho de adição de ácido.

Do ponto de vista da "prova em branco", o H_2SO_4 0,01 N apresenta ainda uma vantagem sôbre os demais. Esta prova em branco consta de uma solução que contém todos os reativos empregados na dosagem e nas mesmas proporções. No emprêgo dos processos já assinalados, haverá sempre dificuldade de preparar a "prova em branco", porque não conhecemos a parte solubilizada, ou então se produzem tantos sais, que irão provocar alterações nas leituras, pelo aumento da densidade do líquido a ser estudado no fotômetro. O ácido sulfúrico, como substância extratora, não apresenta nenhuma desvantagem, porque basta colocar os equivalentes do ácido utilizado na extração, juntamente com os reativos, para se ter a "prova em branco".

Temos, portanto, dois tipos de agentes de eliminação da matéria orgânica final: a) os que atuam por absorção; b) os que agem por oxidação.

Os agentes que absorvem a matéria orgânica são empregados conjuntamente nos extratores e, dentre êles, citam-se o carvão animal, carvão vegetal, carvão de sangue, hidróxido de alumínio, etc. O defeito, conforme a opinião da maioria dos que trabalharam com êles, é de absorverem matéria orgânica e nitratos, o que foi verificado para o $Al(OH)_3$.

Entre os que atuam por oxidação, e empregados no extrato durante a secagem em banho-maria, podem ser mencionados a água bromada, o peróxido de sódio, o permanganato de potássio e a água oxigenada.

Todos êsses agentes foram estudados em padrões de nitratos e extratos do solo, chegando-se à conclusão de que a água bromada, o peróxido de sódio e o permanganato em meio ácido produziam perdas de nitratos, confirmando as conclusões de outros autores. O permanganato em meio alcalino e a água oxigenada foram os únicos que produziram bons resultados, isto é, eliminaram a matéria orgânica sem perdas de nitratos; o primeiro, porém, foi abandonado, por ser muito trabalhoso. Restou a água oxigenada, que apresentou os melhores resultados.

A água oxigenada tem dois inconvenientes: a) É provavelmente retida no resíduo de secagem do extrato, quer seja porque se uniu aos hidró-

xidos existentes, quer porque os transformou em peróxidos. Mais tarde ataca o reativo que, ao ser neutralizado com NH_4OH , produz coloração do vermelho até amarelo (18). Isto não constitui fenômeno comum, mas foi observado com certa frequência, principalmente quando usado o CaO e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na extração. Êste inconveniente é evitado fazendo-se adição de mais ou menos 10 ml de água destilada ao resíduo e deixando-o secar novamente. Roller (18) indica a carbonatação do extrato para evitar a ação da água oxigenada acima mencionada. Verificou-se que a diluição do resíduo em água destilada, conforme indicado, foi o suficiente para destruição da água oxigenada residual. b) A água oxigenada leva consigo um teor relativamente alto de NO_3^- . A purificação de H_2O_2 (3) não deu os resultados esperados e preferiu-se usar uma solução a 30 volumes, na qual determinamos o NO_3^- por ml, fazendo-se a correção no teor achado na amostra. Quantidades crescentes de H_2O_2 não afetam os resultados, a não ser pela quantidade de nitratos que levam.

2.2.3. - ELIMINAÇÃO DOS CLORETOS

As perdas de nitrogênio-nítrico produzidas pela ação dos cloretos se processam no momento em que se adiciona ao resíduo sêco o reativo ácido fenoldissulfônico, o qual, tendo H_2SO_4 concentrado, produz a libertação ao mesmo tempo de HCl e HNO_3 , com produção de água-régia (10). A evolução do nitrogênio nítrico a NO produzirá as perdas.

Vários ensaios foram realizados com padrões de NO_3^- e Cl^- para determinar o teor mínimo de cloretos, no extrato, acima do qual podem ocorrer perdas sensíveis de NO_3^- durante a dosagem dos nitratos do solo. Verificou-se que êsse limite na literatura varia desde 4 p.p.m. até 24,9 p.p.m. (8, 10). Parte dos resultados obtidos estão expressos no quadro 3.

QUADRO 3.—Ação de diferentes teores do íon cloreto sôbre padrões de 25 e.µg de nitrato

Teores de Cl^- em e.µg	NO_3^- recuperado na dosagem	Êrro percentual na dosagem
	e.µg	%
0,0	25,0	0,0
5,5	25,3	+1,2
11,0	23,8	-4,8
22,0	23,8	-4,8
55,0	20,2	-19,2

Pelo exposto no quadro 3, existe um êrro apreciável, a partir de 11 e.µg de Cl^- , ou, tomando por base o solo, 3,9 p.p.m., confirmando assim o limite dado por Harper (8), que é de 4 p.p.m.

Os solos do Estado de São Paulo, com exceção das baixadas e zonas litorâneas, são pobres em cloretos, conforme verificaram Paiva Neto e Seixas Queiroz (12). Pelos dados dêsses autores, tomando-se 50 g de solos para a dosagem de nitratos, só os solos do quaternário, baixadas e zonas litorâneas, apresentam índices médios de cloretos que possam alterar a dosagem dos nitratos.

Para contornar êste inconveniente, existem diversos modos. Davis (4) achou que se pode prevenir as perdas usando um excesso de reativo. Gericke (6) procurou eliminar a ação do Cl^- pela adição de reativo fenoldissulfônico ao extrato, antes de levar ao banho-maria e concentrá-lo em temperaturas não superiores a 70°C . Nemeç (9), estudando a eliminação da matéria orgânica com KMnO_4 no método Xylenol, acha que evita a ação dos cloretos pela evolução a Cl_2 . Pelas dificuldades, todos êsses processos são passíveis de críticas desfavoráveis.

Prince (17), Harper (8), A.O.A.C. (1), recomendam a eliminação dos cloretos com Ag_2SO_4 em solução e indicam a sua adição em meio alcalino. Harper (8) mostra como determinar a quantidade de Ag_2SO_4 em solução, requerida para a eliminação dos cloretos tendo como indicador o cromato de potássio. A A.O.A.C. (1) manda utilizar o $\text{Al}(\text{OH})_3$ para reter o precipitado de AgCl , que usualmente atravessa os papéis de filtro, quando em pequenas quantidades.

Uma nova série de ensaios foi realizada, a fim de se estudar a eliminação dos cloretos que prejudicam a marcha analítica dos nitratos do solo. Foram utilizados, para êsses ensaios, padrões de NO_3^- , Cl^- e solução de Ag_2SO_4 , estudando a eliminação em meios alcalinos, ácido e neutro. Os resultados obtidos acham-se no quadro 4.

QUADRO 4.—Eliminação dos cloretos em soluções-padrão de nitratos, com 44 e.µg, nos meios alcalino, ácido e neutro

Teores de Cl^- em e.µg	Meio empregado	NO ₃ recuperado	Êrro percentual na dosagem dos NO ₃
		e.µg	%
0,0	neutro	43,8	—0,5
55,0	neutro	40,3	—8,4
55,0	ácido	43,4	—1,4
55,0	ácido	43,4	—1,4
55,0	alcalino	40,0	—9,1
55,0	alcalino	38,5	—12,5

A conclusão a tirar, à vista do quadro 4, é que o meio alcalino produz vícios nos resultados. Perda muito maior de nitratos foi, na realidade, encontrada em extrato de solo pela eliminação dos cloretos em meio alcalino.

Nas análises efetuadas, verifica-se que, tanto nos padrões como nas terras, a eliminação do Cl^- , em meio ácido com soluções de Ag_2SO_4 , é exequível dentro dos limites de erros permitidos. Outra conclusão a tirar é que a eliminação dos cloretos em meio alcalino produz erros que alteram bastante o teor de nitratos presentes nos extratos de solo.

2.2.4. - OUTRAS CAUSAS QUE AFETAM AS DOSAGENS DOS NITRATOS DO SOLO

Várias outras causas podem perturbar as dosagens dos nitratos do solo, tais como a presença de carbonatos (4, 16), de ferro (10), e de sulfatos (4, 5, 7). Admitem-se perdas devidas à presença dos carbonatos porque,

ao se adicionar o reativo ácido fenoldissulfônico ao resíduo de secagem, se forma CO_2 que arrasta consigo o HNO_3 , o qual se desprende em forma de gás. Este fato não perturba a dosagem feita pelo processo estudado, porque o extrator ácido elimina os carbonatos.

Sabe-se que o ferro afeta a coloração no método do ácido fenoldissulfônico. Pelo emprêgo do extrator H_2SO_4 0,01 N, há extração tanto do Fe^{++} como do Fe^{+++} , que são precipitados na alcalinização do extrato, e eliminados por filtração. Por êsse motivo, o ferro não perturbará mais tarde a dosagem dos nitratos por êste processo.

As perdas aceitas como devidas ao aniônio SO_4^{--} , segundo Harper (8), parecem ser, na verdade, devidas à acidez do extrato. Os métodos mais recentes não mais mencionam essas perdas. Como o processo delineado no presente trabalho foi todo baseado em padrões, e como não ocorriam essas perdas devidas ao SO_4^{--} , aceitamos a sugestão de Harper.

Na marcha aqui delineada empregando o H_2SO_4 , o extrato de solo ácido fica durante algum tempo sem ser alcalinizado. Nesse período poderiam ocorrer perdas de nitratos causadas pela acidez no meio. A fim de verificar se realmente ocorrem essas perdas, foram feitas experiências deixando soluções-padrão de nitratos acidificados com 2 e.µg de H_2SO_4 durante 48 horas e depois dosando essas soluções. Os resultados obtidos encontram-se na seguinte relação :

PADRÕES USADOS, EM E.µG DE NO_3^-	Teores de NO_3^- em e.µg
5,0 -----	5,0
5,0 -----	5,1
5,0 -----	5,0
5,0 -----	5,0
11,6 -----	11,5
11,6 -----	11,5
21,0 -----	21,0
21,0 -----	21,2

Êstes dados indicam que, nesta condição, o meio ácido não produz vícios nos resultados.

2.2.5. - ALCALINIZAÇÃO DO EXTRATO COM NaOH

Preferimos utilizar êste hidróxido porque é muito solúvel e o sulfato que forma (seja do H_2SO_4 do extrator, seja excesso de reativo ácido fenoldissulfônico) também é bem solúvel e não produz variações nos resultados (18). Como o extrator contém (na nossa percolação) 1,5 e.µg de H_2SO_4 , adicionamos 1,5 ml de NaOH 1 N ao balão que recebe o percolado. O emprêgo do NH_4OH é desaconselhado, porque se admite que há formação de NH_4NO_3 , que se volatiliza na secagem do extrato.

2.2.6. - CURVA DOS NITRATOS OBTIDA PELO EMPRÊGO DO ELETROFOTÔMETRO E OS LIMITES DE LEITURA

Para determinar o teor de nitratos do solo pelo processo do ácido fenoldissulfônico, que é um processo físico-químico, devemos fazer uso de colorí-

metros. Nas determinações dos nitratos do presente trabalho foi empregado o eletrofotômetro Fisher. Primeiramente se obteve uma curva do padrão de NO_3^- por meio de soluções-padrão. A representação ortogonal das concentrações das soluções-padrão e leituras do eletrofotômetro, determinam a curva padrão do NO_3^- (figura 1).

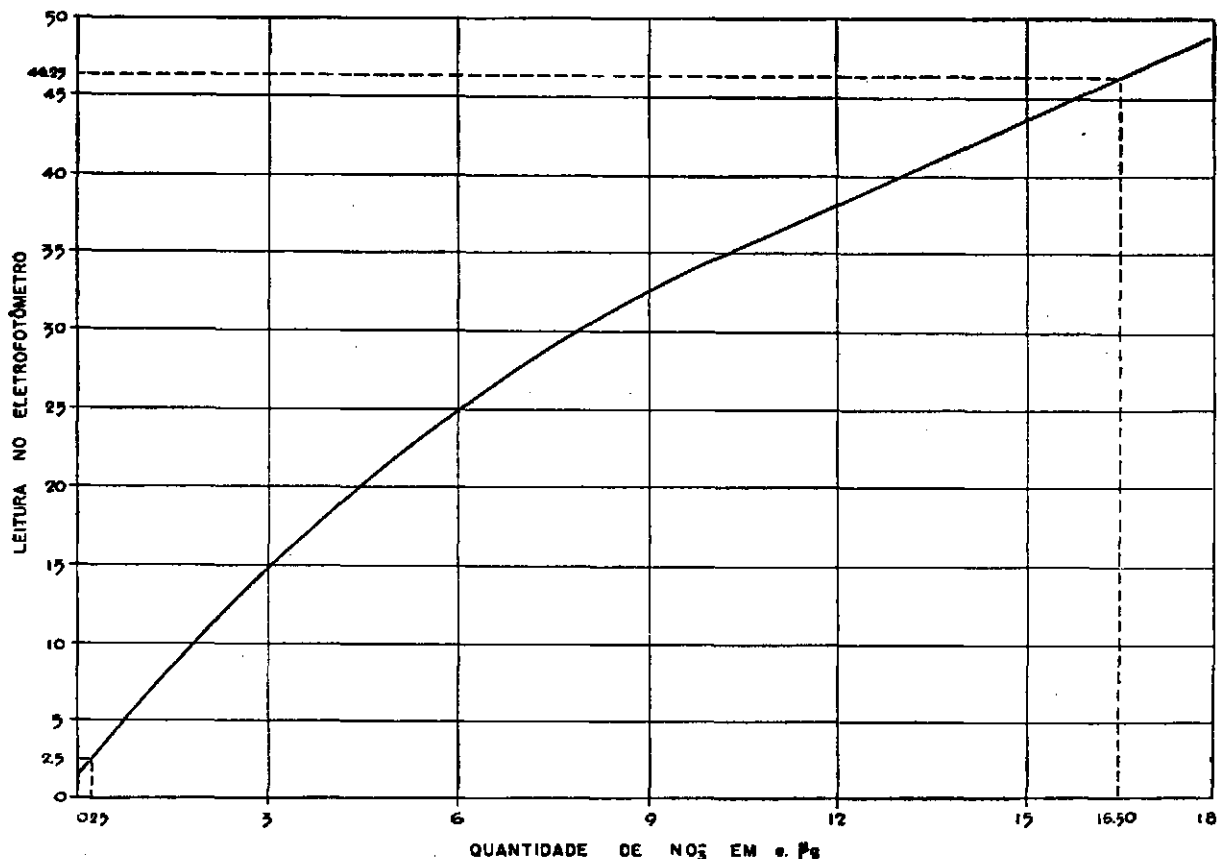


FIGURA 1.—Curvas dos nitratos, determinada pelo eletrofotômetro de Fisher com filtro B-425.

As leituras, além de um certo ponto, tornam-se pouco precisas porque a escala do eletrofotômetro vai diminuindo paulatinamente. Julgamos que as melhores leituras são as compreendidas entre 3,00 a 45,00, que correspondem a 0,25 a 16,5 e. μg de NO_3^- , respectivamente, por 100 ml.

3 - CONCLUSÕES E RESUMO

Foi empregado o método do ácido fenoldissulfônico para dosagem dos nitratos do solo, em virtude de a maioria dos autores concordarem ser esse o método que melhor satisfaz os requisitos exigidos para tal dosagem, quais sejam: rapidez, simplicidade, precisão e micrometria. Há, contudo, certos fatores que podem alterar a dosagem, os quais foram estudados para os solos do Estado de São Paulo.

Substituiu-se a agitação pela percolação, obtendo economia de tempo e serviço. A relação 1 terra (pêso) para 2 extrator (volume) retira praticamente todo o nitrato.

Na obtenção de extratos transparentes e incolores, livres de matéria orgânica, o extrator H_2SO_4 0,01 N, proposto, revelou-se mais eficiente que os indicados na literatura.

Apesar de o H_2SO_4 0,01 N se revelar como o melhor extrator para os nitratos, o extrato sempre apresenta um pouco de matéria orgânica. Como esta é o principal fator de alteração dos teores de NO_3^- , foi necessário eliminá-la com oxidantes. Dentre os estudados, a água oxigenada se revelou como o melhor.

Por meio de padrões, determinou-se que, na presença de teores acima de 3,9 p.p.m. ou 11 e.µg de cloretos, erros apreciáveis são obtidos na dosagem do NO_3^- . Na eliminação dos cloretos por intermédio do Ag_2SO_4 , verificou-se que uma eliminação eficiente só é obtida em meio ácido e não em meio alcalino, como se processa nos métodos descritos na literatura.

Outras fontes de erros indicados, como perda devida a carbonatos, influência do ferro e perdas devidas ao SO_4^{--} , são contornadas.

Como a acidez no extrato, quando êle é evaporado em banho-maria, produz erros, há necessidade de alcalinização. Por diversas considerações, concluímos que o melhor agente de alcalinização foi o NaOH.

Em virtude dos estudos realizados, houve necessidade de se alterar a marcha da dosagem dos NO_3^- do solo, conforme é detalhadamente mencionado.

S U M M A R Y

This work deals with the nitrates determination by the phenoldisulfonic acid method in the soils of São Paulo State. Several modifications were introduced which led to outline an analytical procedure.

The nitrates are extracted by percolation, with a solution of H_2SO_4 0,01 N which is efficient in obtaining clear filtrates without clay and it is a saving time procedure. The ratio employed to remove soil nitrates is one weight of soil for three volumes of the extractor. The H_2SO_4 solution was the best extractor found because it dissolves less organic matter from the soil than other methods. Also, with the method described, the operation of removing chlorides is easy and it is possible to use a blank determination.

Losses of nitrates are significant when chlorides are present in concentration as high as 11 e.µg (3.9 p.p.m.). The efficient removal of chlorides by using silver sulfate, can be performed only in acid extracts, if losses of nitrates are to be avoided.

The solution free from chlorides must be neutralized with NaOH 1 N because acid reaction causes loss in nitrates which are liberated as HNO_3 (gas). The residual organic matter is destructed with hydrogen peroxide after drying the solution. The hydrogen peroxide always has nitrates and the quantity of them must be determined.

The residual salts from the above treatments are attacked with phenoldisulfonic acid and this solution dilutes to a convenient volume and neutralized with ammonium hidroxide (1+1). The color intensity developed in this reaction is read in an AC model Fisher Electrophotometer with B-425 filter calibrated for nitrates. The best readings are between 3-45 or 0,25-16,5 e.µg of NO_3^- .

LITERATURA CITADA

1. A.O.A.C. *Em Methods of analysis*, pág. 18, 631-32, 6.ª ed., A.O.A.C., Washington 4, D.C., 1945.
2. Berge, T.O. Determination of nitrate with a photoelectric colorimeter. *Soil Sci* 52 : 185-191. 1941.

3. **Cantino, E. C.** Elimination of nitrate impurities from 30 per cent hydrogen peroxide. *Ind. Eng. Chem., Anal. Edi.* **16** : 181-182. 1944.
4. **Davis, C. W.** Studies on the phenoldisulfonic acid method for determining nitrates in soils. *Jour. Ind. Eng. Chem.* **9** : 290-295. 1917.
5. **Emerson, P.** The colorimetric determination of soil in a colored water extract. *Soil Sci.* **12** : 413-417. 1921.
6. **Gericke, W. F.** Nitrate determinations in the presence of chlorides. *Jour. Ind. Eng. Chem.* **9** : 585-586. 1917.
7. **Greaves, J.E. e C.T. Hirst.** Some factors influencing the quantitative determination of nitric nitrogen in the soil. *Soil Sci.* **4** : 179-203. 1917.
8. **Harper, H. J.** The accurate determination of nitrates in soils. *Ind. Eng. Chem.* **16** : 180-183. 1924.
9. **Nemec, V. A. e A. Koppova.** Beitrag zur Bestimmung des Nitratstickstoffs im Boden. *Ztschr. f. Pfl. — Ern. u. Dg., A*, **29** : 182-185. 1933.
10. **Noyes, H. A.** Accurate determination of soil nitrates by phenoldisulfonic acid method. *Jour. Ind. Eng. Chem.* **11** : 213-218. 1919.
11. **Paiva Neto, J. E.** Percolação ou agitação, na química dos complexos do solo. *Bragantia* **2** : 93-99. 1942.
12. **Paiva Neto, J. E. e M. Seixas Queiroz.** Cloretos (Cl^-) nos solos do Estado de S. Paulo, e sua dosagem. *Bragantia* **6** : 119-142, fig. 1-6. 1946.
13. **Paiva Neto, J. E. e outros.** Contribuição ao estudo dos métodos analíticos e de extração para a caracterização química dos solos do Estado de São Paulo. *Rev. Agr. Piracicaba* **21** : 417-458. 1946.
14. **Piper, C. S.** *Em Soil and plant analysis*, pág. 206, Interscience Pub., Inc., New York, 1944.
15. **Plice, M. J.** The determination of nitrates in soils containing soluble organic matter. *Soil Sci.* **33** : 213-215. 1932.
16. **Potter, R. S. e R. S. Snyder.** The determination of nitrates in soil. *Jour. Ind. Eng. Chem.* **7** : 863-864. 1915.
17. **Prince, A. L.** Determination of total nitrogen, ammonia, nitrates and nitrites in *Soil Sci.* **59** : 47-52. 1945.
18. **Roller, E. M. e N. McKraig, Jr.** Some critical studies of the phenoldisulfonic acid method for the determination of nitrates. *Soil Sci.* **47** : 397-407. 1939.
19. **Sachs, W. H.** Effect of cultivation on moisture and nitrate content of field soil. *Univ. Ark. Agric. Exp. Sta. Bull.* 205, pág. 5, 1926.
20. **Syme, W. A.** The colorimetric determination of nitrates in soil solutions containing organic matter. *Jour. Ind. Eng. Chem.* **1** : 188-189. 1909.
21. **Whiting, A. L., T. E. Richmond e W. R. Schoonover.** The determination of nitrates in soil. *Jour. Ind. Eng. Chem.* **12** : 982-984. 1920.