

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS (UFSCAR)
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA (CCET)
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA (DQ)

**A QUÍMICA DO SOLO: Revisão bibliográfica e
principais métodos de investigação agronômica**

MAURO HENRIQUE DE LIMA FILHO

SÃO CARLOS - SP
2022

Mauro Henrique de Lima Filho

A QUÍMICA DO SOLO: Revisão bibliográfica e principais métodos de investigação
agronômica

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de São Carlos,
para obtenção do título de Bacharel em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Edenir R. Pereira Filho

São Carlos-SP
2022



FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DQ/CCET

Rod. Washington Luís km 235 - SP-310, s/n - Bairro Monjolinho, São Carlos/SP, CEP 13565-905

Telefone: (16) 33518206 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 7/2022/DQ/CCET

Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso

Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)

FOLHA DE APROVAÇÃO

MAURO HENRIQUE DE LIMA FILHO

**A QUÍMICA DO SOLO: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E
PRINCIPAIS MÉTODOS DE INVESTIGAÇÃO AGRONÔMICA**

Trabalho de Conclusão de Curso

Universidade Federal de São Carlos – Campus São Carlos

São Carlos, 26 de abril de 2022

ASSINATURAS E CIÊNCIAS

Cargo/Função	Nome Completo
Orientador	Prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho
	Membro da Banca 1 Dra. Raquel Cardoso Machado
	Membro da Banca 2 Dr. Alfredo Augusto Pereira Xavier



Documento assinado eletronicamente por **Caio Marcio Paranhos da Silva, Professor(a)**, em 27/04/2022, às 23:03, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **0664363** e o código CRC **BFD6A241**.

Referência: Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº23112.011440/2022-44 SEI nº 0664363

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

“Unkind to crops is salty ground, and what is bitter called;

It is not tamed by ploughman's toil, nor does it keep unstained

The good repute of Bacchus' child and other fruits' fair name.”

Virgílio (Públio Virgílio Maro 70 - 19 a.C.)

Trecho extraído da tradução de

COLUMELA. De Re Rustica

RESUMO

Ao longo da história humana, a agricultura figura como destaque entre as atividades econômicas. A noção de que a produtividade no campo é condicionada aos fatores ambientais é tão antiga quanto à própria atividade, mas o que hoje chamamos de “indústria a céu aberto” foi alvo de intensa investigação ao longo dos séculos, até que se consolidasse uma base científica sólida para a intervenção humana em escala nunca antes experimentada. O século XIX marca a história da Europa por seus eventos políticos, científicos e culturais, e é nele que residem os alicerces das ciências agrônomicas, bem como os primeiros empreendimentos industriais de insumos agrícolas; a demanda por produtividade nos campos é impulsionada pelo modelo econômico de sociedade industrial de produção em massa. O impacto desse advento é determinante para que nações com limitações na expansão de sua fronteira agrícola pudessem suprir as demandas de uma população cada vez mais numerosa. A partir das descobertas sobre a nutrição vegetal, os esforços passaram a ter como alvo métodos de quantificação destes nutrientes nos solos, e sua dinâmica na incorporação pelas culturas. É no decorrer do século XX que se consolidam os métodos de extração e quantificação de nutrientes em solos, que são amplamente utilizados nos tempos atuais para que laboratórios ao redor do mundo gerem informações analíticas sobre a qualidade de um solo, fornecendo embasamento para uma intervenção agrônômica precisa; é o que viemos a chamar hoje de agricultura de precisão. Este trabalho se propõe a traçar um breve histórico da construção do conceito de nutrição vegetal, e referenciar a teoria e prática dos métodos modernos aplicados em um laboratório químico de fertilidade de solos.

Palavras-chave: Agricultura. Agronomia. Nutrição vegetal. Solos. Química.

ABSTRACT

Throughout human history, agriculture figures prominently among economic activities. The notion that productivity in the field is conditioned to environmental factors is as old as the activity itself, but what we now call “an open-air industry” was the subject of intense investigation over the centuries, until a scientific basis was consolidated to substantiate human intervention on a scale never before experienced. The 19th century marks the history of Europe for its political, scientific and cultural events, and it is there that the foundations of the agronomic sciences reside, as well as the first industrial enterprises of agricultural inputs; the demand for productivity in the fields is driven by the economic model of an industrial society of mass production. The impact of this advent is crucial, so that nations with limitations in the expansion of their agricultural frontier could meet the demands of an increasingly numerous population. From the discoveries on plant nutrition, efforts began to target methods of quantification of these nutrients in soils, and their dynamics in incorporation by crops. It is during the 20th century that the methods of extraction and quantification of nutrients in soils are consolidated, which are widely used nowadays, so that laboratories around the world generate analytical information about the quality of a soil, providing a basis for an agronomic intervention; this is what we have come to call today as precision agriculture. This work proposes to trace a brief history of the plant nutrition concept, and to reference the theory and practice of modern methods applied in a chemical laboratory of soil fertility.

Keywords: Agriculture. Agronomy. Plant nutrition. Soil. Chemistry.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Linha do tempo com eventos históricos relevantes: Os primeiros registros do uso de solos, trabalhos sobre fisiologia e nutrição vegetal, a consolidação das ciências modernas e o surgimento da química agrônômica.....	13
Figura 2 – Histórico de publicações sobre micronutrientes.....	15
Figura 3 – Cachimbos volumétricos para amostragem de solos. Volumes nominais de 10, 5, 2,5 e 1 cm ³	22
Figura 4 – Correlação entre valores de acidez total, por titulação de amostras extraídas com acetato de cálcio, e seu o pH em tampão SMP.....	25
Figura 5 – Representação da dinâmica de renovação do enxofre enquanto nutriente no solo.....	29
Figura 6 – (a) Coletor introduzindo o trado no ponto para coleta. (b) Coletor retirando o solo da cavidade interior de um trado. A porção é transferida para um recipiente para posterior homogeneização com outras amostragens de mesma profundidade.....	30
Figura 7 – Foto de ferramentas utilizadas para coleta de solos no campo. (a) uma marreta, (b) um trado calador, (c) três recipientes de homogeneização (um para cada profundidade coletada), (d) um trado adaptado para coleta volumétrica, (e) cilindro (ou anel) volumétrico, (f) ferramentas auxiliares.....	31
Figura 8 – Coletor prestes a erguer verticalmente o soquete de cravação, que por impacto de queda livre introduz o cilindro no solo.....	32
Figura 9 – Amostras de solo abertas em pratos para secagem ao ar.....	33
Figura 10 – Moinho da TECNAL modelo TE – 330 em operação na moagem de amostras de solo.....	34
Figura 11 – Amostra do mesmo solo moído à 2 mm e 60 mesh.....	35
Figura 12 – Amostragem de 1 cm ³ de solo com o cachimbo.....	36
Figura 13 – Amostragem aproximada de 200 mg de solo para digestão.....	36
Figura 14 – Determinação do pH da suspensão de solo.....	38
Figura 15 – Analista adicionando a solução sulfocrômica na amostra de solo antes da agitação.....	39
Figura 16 – Introdução de alíquota em cubeta para leitura da absorbância em espectrofotômetro UV-VIS.....	40

Figura 17 – Fotômetro de chama da Micronal modelo B-262.....	41
Figura 18 – Extratos de fósforo após adição do reagente colorimétrico. O extrato em destaque teve o complexo precipitado por excesso de fósforo, sendo necessária a sua diluição para análise por UV-VIS.....	42
Figura 19 – Extratos de micronutrientes do solo sob filtração.....	43
Figura 20 – ICP-OES da Agilent modelo 5800 em operação.....	44
Figura 21 – (a) Amostra sob agitação em vórtex. (b) Tubos contendo concentração crescente do precipitado de sulfato de bário.....	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Concentração típica dos nutrientes inorgânicos essenciais no solo e sua absorção anual média por plantas.....	16
Tabela 2 – Profundidade de amostragem conforme critérios de cultura, manejo e tipo de solo.....	21

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a.C.	Antes de Cristo
AAS	Atomic Absorption Spectrometry
cm	Centímetro
cm ³	Centímetro cúbico
cmol _c	Centimol carga
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de troca de cátions
dm ³	Decímetro cúbico
DMS	Sulfato de dimetila
DTPA	Ácido dietilenotriamino pentaacético
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FT-NIRS	Fourier Transform Near-Infrared Spectroscopy
g	Gramas
GLP	Gás liquefeito de petróleo
ha	Hectare
IAC	Instituto Agronômico de Campinas
ICP OES	Induced Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
kg	Kilograma
L	Litro
LIBS	Laser Induced Breakdown Spectroscopy
LIFS	Laser Induced Fluorescence Spectroscopy
m%	Saturação por alumínio
m/m	Proporção massa/massa
meq	Miliequivalente
mg	Miligrama
mL	Mililitros
MM	Massa molar
mm	Milímetro
mmolc	Milimol carga
NC	Necessidade de calagem
nm	Nanômetros

NPK	Fertilizante de nitrogênio, fósforo e potássio
pH	Potencial hidrogeniônico
PRNT	Poder relativo de neutralização
rpm	Rotações por minuto
SB	Soma de bases
SMP	Shoemaker, McLean e Pratt
TFSA	Terra fina seca ao ar
TFSE	Terra fina seca à estufa
UF	Unidade Federativa
UV-VIS	Ultra violeta ao visível
V%	Saturação por bases
v/v	Proporção volume/volume

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	12
1.1 O solo e a investigação agronômica.....	12
1.2 De Von Liebig ao ICP OES.....	14
1.3 Objetivos.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 Parâmetros agronômicos de interesse	18
2.2 Amostragem no campo.....	19
2.3 Amostragem no laboratório.....	22
2.4 A acidez do solo.....	23
2.5 Sobre macronutrientes.....	25
2.6 Sobre micronutrientes.....	27
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
3.1 Amostragem em campo	30
3.1.1 Fertilidade.....	30
3.1.2 Densidade.....	31
3.2 Processamento.....	33
3.2.1 Secagem.....	33
3.2.2 Moagem	34
3.2.2.1 Moagem 2 mm.....	34
3.2.2.2 Moagem 60 mesh.....	35
3.3 Amostragem analítica.....	35
3.3.1 Volumétrica.....	35
3.3.2. Gravimétrica.....	36
3.4. Extração e análise.....	37
3.4.1. Acidez do solo.....	37
3.4.1.1. Extração com acetato de cálcio 1,0 mol.L ⁻¹	37
3.4.1.2. pH em CaCl ₂ mol.L ⁻¹	37
3.4.1.3. pH em tampão SMP	37
3.4.2. Matéria Orgânica.....	38
3.4.3. Macronutrientes.....	40
3.4.3.1. Extração de potássio, cálcio, magnésio, alumínio e sódio com cloreto de amônio 1,0 mol.L ⁻¹	40
3.4.3.2. Extração de fósforo, potássio e sódio por solução ácida de Mehlich-1.....	42
3.4.4. Micronutrientes e enxofre.....	43
3.4.4.1. Extração de cobre, ferro, manganês, zinco e boro por solução ácida de Mehlich-1.....	43
3.4.4.2. Extração de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, chumbo, níquel e cromo por solução neutra de DTPA 0,005 mol.L ⁻¹	44
3.4.4.3. Extração de enxofre por fosfato monobásico de cálcio 0,01 mol.L ⁻¹	45
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	46
REFERÊNCIAS.....	48

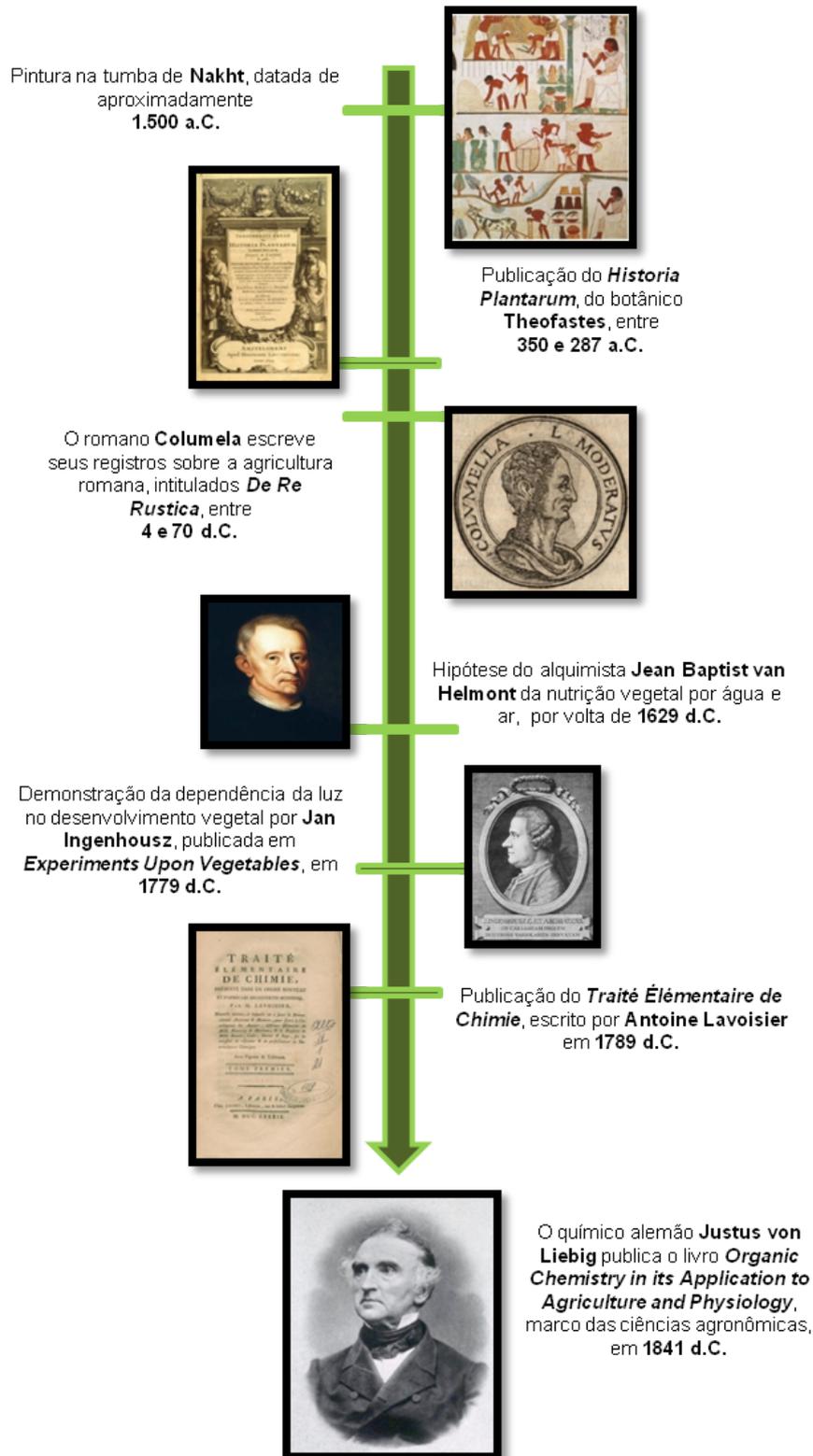
1 INTRODUÇÃO

1.1 O solo e a investigação agronômica

O conhecimento sobre o solo permeia toda a história documentada da humanidade. Supõe-se que depois de caçador itinerante, o homem aprendeu a cultivar plantas para produzir alimentos e fibras, para proteção corporal. Certas evidências arqueológicas sugerem que a noção sobre a morfologia do solo e seu impacto na produtividade é tão antiga quanto à própria agricultura (**LEPSCH, 1977**). É intuitivo supor que tal aprendizado se tenha dado por mera tentativa e erro, enquanto o fato é a própria história: O avanço cultural das primeiras civilizações de história documentada é condicionado à sua situação geográfica, mais precisamente, à disposição de regiões com solos ricos, naturalmente irrigados e pouco sujeitos à erosão.

Desde os primeiros registros de atividade agrícola, presente em pinturas datadas 1.500 a.C, até a consolidação do que hoje chamamos ciências, no século XIX, a investigação sobre problemas relacionados à agricultura inspirou trabalhos de diversos pensadores, em diferentes momentos da história (Figura 1). Destaca-se o problema central da produtividade na colheita, que naturalmente se relaciona com as condições ambientais favoráveis para o sucesso de uma cultura. Tanto na Grécia Antiga, como em Roma, há registros escritos de autores sobre o assunto. O marco moderno principal, e considerado como inicial das Ciências Agronômicas, é o trabalho de Justus Von Liebig (1803 – 1873 d.C.) publicado em 1841, e traduzido para o inglês como *Organic Chemistry in its Applications to Agriculture and Physiology*. A luz da época, alguns dos principais aspectos relacionados à nutrição vegetal pareciam elucidados, porém o trabalho do químico alemão abriu um novo panorama de possibilidades no que diz respeito à intervenção humana nas lavouras. A teoria da nutrição inorgânica foi revolucionária, e fundamentou as primeiras práticas de fertilização com minerais, e que tiveram resultados irrefutáveis; inicia-se então uma nova era da agricultura.

Figura 1 – Linha do tempo com eventos históricos relevantes: Os primeiros registros do uso de solos, trabalhos sobre fisiologia e nutrição vegetal, a consolidação das ciências modernas e o surgimento da química agrônômica.



Fonte: Wikipedia Commons (Domínio Público)

1.2 De Von Liebig ao ICP OES

A principal obra de Von Liebig é marcada pela crítica que o autor faz aos seus contemporâneos, que procuravam caracterizar a substância então chamada de *humus*, e que figurava como único constituinte da nutrição vegetal presente no solo, além da água. Von Liebig cita trabalhos da época, que caracterizavam o *humus*, e que encontravam resultados tão distintos entre si que eram denominados por frações constituintes do próprio húmus: humina, ácido húmico, carvão de humus, entre outros, que hoje compõem as chamadas substâncias húmicas. Em certo trecho, o autor comenta:

É bastante evidente, portanto, que os químicos estão com o hábito de designar todos os produtos da decomposição de corpos orgânicos, que tenham uma cor marrom ou cor preta acastanhada, com os nomes de ácido húmico ou humina, conforme sejam solúveis ou insolúveis em álcalis; embora em sua composição e origem, as substâncias assim confundidas podem não ser de forma alguma relacionadas.

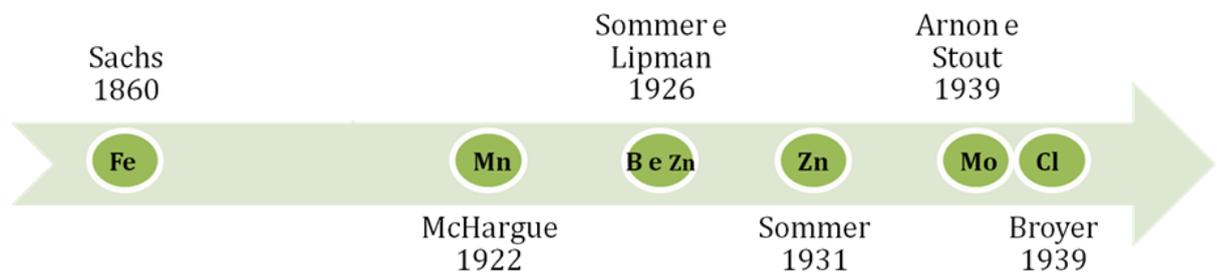
(VON LIEBIG, 1841, p.6)

O autor faz notável referência a um trabalho da época realizado pelos pesquisadores franceses De Saussure e Berthier, em que estes analisaram a constituição de óxidos metálicos em amostras de pinheiros de Mont Breven e Mont La Salle, comparando-se suas proporções entre si e absolutas. O resultado foi que as cinzas destas amostras apresentaram entre si uma proporção semelhante de óxidos metálicos equivalentes (**VON LIEBIG, 1841, p. 96**). Os resultados obtidos por De Saussure e Berthier, analisando-se a madeira de pinheiros em diferentes localidades, junto do trabalho de outros pesquisadores europeus, levaram Von Liebig a supor o papel dos álcalis na nutrição vegetal: uma vez que eram mensuráveis após a combustão de qualquer amostra vegetal, em menor ou maior quantidade, entretanto eram muitas vezes indetectáveis em amostras de sementes. A possível resposta estaria na assimilação destes metais pelas culturas a partir de sua disponibilidade no solo. Para ele, tudo convergia para a hipótese de que os álcalis, sobretudo de potássio, cálcio e magnésio, eram fundamentais para os todos os organismos, e surpreendentemente para as plantas. A obra de Liebig é considerada pelos especialistas como marco inicial das ciências agronômicas.

O desenvolvimento de fertilizantes é o principal advento prático que sinaliza as repercussões das hipóteses de Liebig. Em 1842 na Inglaterra, Sir John Lawes abre a primeira manufatura de fertilizantes à base de fosfatos. Os primeiros

experimentos agrônômicos em campo documentados, entre 1843 e 1855, aconteceram na *Rothamsted Experimental Station*, próxima à capital inglesa (D. FOTH, 1988, p. 3). A descoberta de fixação de nitrogênio por bactérias do gênero *Rhizobium* (HELLRIEGEL, 1888) trouxe mais esclarecimentos à cerca da assimilação deste nutriente entre as diferentes culturas, bem como impulsionaram pesquisas posteriores em busca de formas de sintetizar compostos de azoto. O trabalho de Haber e Bosh na Alemanha em 1913 desenvolveu o homônimo método de síntese de amônia, que deu ao país evidentes vantagens na produção de explosivos, e na produtividade de seus campos. Ao longo da segunda metade do século XIX, e início do XX, diversos autores investigaram a essencialidade para a vida vegetal dos demais elementos descobertos. A partir da síntese moderna deste repertório, nascem as definições de macro e micronutrientes essenciais para nutrição vegetal. A Figura 2 sumariza as principais publicações que forneceram provas da essencialidade de micronutrientes específicos:

Figura 2 – Histórico de publicações sobre micronutrientes.



Fonte: Adaptado de SOIL FERTILITY, 1988, Henry D. Foth e Boyd G. Ellis, página 4

Consolidada a noção de que o solo age como um reservatório de nutrientes para as plantas, o questionamento que norteou a maior parte das pesquisas de nutrição vegetal passou a ser não mais o que era necessário, mas quanto é necessário, e possivelmente uma correlação entre a quantidade de nutrientes no solo, e sua proporção manifestada nos tecidos vegetais. O trabalho de Bohn, McNeal e O'Connor (1985) sumariza esta relação abrangente, considerando-se as relações médias de nutrientes em solos, e seu consumo médio por diferentes culturas (Tabela 1).

Tabela 1 – Concentração típica dos nutrientes inorgânicos essenciais no solo e sua absorção anual média por plantas.

Nutriente Inorgânico	Porcentagem em massa no solo	Absorção anual por plantas (kg/ha)
Cálcio (Ca)	1	50
Potássio (K)	1	30
Nitrogênio (N)	0,1	30
Fósforo (P)	0,08	7
Magnésio (Mg)	0,6	4
Enxofre (S)	0,05	2
Ferro (Fe)	4,0	0,5
Manganês (Mn)	0,08	0,4
Zinco (Zn)	0,005	0,3
Cobre (Cu)	0,002	0,1
Cloro (Cl)	0,01	0,06
Boro (B)	0,001	0,03
Molibdênio (Mo)	0,0003	0,003

Fonte: Adaptado de SOIL FERTILITY,1988, Henry D. Foth e Boyd G. Ellis, página 6

O desenvolvimento de métodos extrativos modernos, que correlacionam concentrações de nutrientes no solo com os encontrados nas plantas, foi fomentado pelo avanço instrumental, e marca todo o século XX com um vasto repertório de referências. São estas referências, sobretudo da segunda metade do século XX, que pautam majoritariamente os métodos contemporâneos aplicados por laboratórios de análise de solos pelo mundo.

1.3 Objetivos

A ciência do solo se divide em dois aspectos distintos principais: a pedologia e a edafologia. No primeiro caso, a pedologia (do grego *pedon*, que significa *terra* ou *solo*) reconhece o solo como corpo natural que pode ser dividido entre suas frações de rochas, e restos de plantas e animais para estudo. Este ramo particulariza-se em

caracterizar a morfologia e constituição mineral do solo, bem como estuda seus fatores de formação e deterioração. Já a Edafologia (do grego *edafos*, que significa *terreno* ou *chão*), enfatiza o solo pelo aspecto do cultivo de espécies vegetais, correlacionando as suas características com a produção agrícola.

É objetivo deste trabalho, elaborado sob o ponto de vista edafológico:

- Fundamentar os principais parâmetros analíticos de importância agrônômica que são investigados em uma amostra de solo;
- Referenciar os principais métodos de análise de solos utilizados por laboratórios de rotina;
- Descrever as etapas do preparo de amostra, de métodos de extração e determinação aplicados em análises de solo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Parâmetros agronômicos de interesse

As análises agronômicas têm como objetivo fornecer informações que referenciam as intervenções humanas no ambiente, com o objetivo de proporcionar à cultura uma condição ótima de desenvolvimento. Indicadores como produtividade, teor nutricional e poluição ambiental estão intimamente ligados às possíveis consequências destas intervenções humanas, e requerem boas informações para atingir quaisquer resultados pretendidos. A caracterização de um solo, neste contexto, está ligada a sua utilidade para o desenvolvimento da planta, bem como outras características que podem exercer influência neste propósito.

Além dos nutrientes macro e micronutrientes, outros elementos e parâmetros são importantes para uma informação agrícola completa. Um dos atributos do solo de maior importância é a sua capacidade trocadora de cátions (CTC). Ela representa o montante de íons positivos, cátions, que podem ficar retidos na superfície porosa e heterogênea do solo, considerando-se esta dotada de cargas negativas. Este modelo abrange os principais macronutrientes metálicos presentes no solo (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+) bem como o Al^{3+} , que atribui acidez ao solo. A CTC, ou do inglês *CEC* (*Cation Exchange Capacity*), é dada pela soma das bases trocáveis (Ca, Mg, K e Na) com a acidez total ($H+Al^{3+}$). Há também outros indicadores utilizados por agrônomos, como a saturação da CTC por bases (V%) e a saturação por alumínio (m%). As equações 1, 2, 3 e 4 são utilizadas para estimar estes parâmetros:

$$SB = Ca^{2+} + Mg^{2+} + K^+ + Na^+ \text{ (Equação da Soma de Bases)} \quad Eq. 1$$

$$CTC = SB + (H + Al^{3+}) \text{ (Equação da Capacidade de Troca de Cátions)} \quad Eq. 2$$

$$V\% = 100 \times \frac{SB}{CTC} \text{ (Equação da saturação por bases)} \quad Eq. 3$$

$$m\% = 100 \times \frac{Al^{3+}}{(SB + Al^{3+})} \text{ (Equação da saturação por alumínio)} \quad Eq. 4$$

A acidez do solo também é uma informação de interesse para melhoria do desempenho da cultura. A suscetibilidade de cada cultura à acidez do solo é variável, contanto os cálculos de necessidade de calagem são flexíveis e podem levar em consideração diferentes culturas. Estes cálculos, que podem considerar tanto o pH como o grau de saturação por bases (ver equação 3), consistem em definir a quantidade de calcário que deve ser aplicado, dada área e profundidade, para elevar o pH, ou saturação de bases, de um valor V_i para um valor V_f , ótimo para a cultura. A Equação 5 estima a necessidade de calagem (NC):

$$NC = \frac{[CTC \times (V_f - V_i)]}{10 \times PRNT} \quad (\text{Equação da Necessidade de Calagem}) \quad \text{Eq. 5}$$

Em que NC é dada por t/ha (toneladas por hectare) do insumo corretivo de acidez, a CTC em mmolc.dm^{-3} e o PRNT representa o poder relativo de neutralização do corretivo utilizado, expresso em porcentagem com relação à eficácia do CaCO_3 puro. Os termos V_i e V_f expressam o valor da saturação de bases inicial e final, respectivamente.

Outro parâmetro de importância agronômica consiste na caracterização física do solo, expressa em suas classes texturais. A distribuição dos tamanhos de partícula do solo é de extrema importância para compreender fenômenos que dizem respeito a sua retenção de nutrientes, sua distribuição espacial, bem como alteram as possibilidades no manejo agrícola. Muitas vezes isso significa a economia de recursos, uma vez que um solo mais retentor, ou argiloso, deve ser fertilizado diferentemente de outro mais arenoso. A intenção desta seção foi introduzir os principais parâmetros de interesse agrônômico avaliados em laboratórios de rotina, e que serão apresentados posteriormente neste trabalho.

2.2 Amostragem no campo

Por se tratar do passo fundamental intrínseco a qualquer processo analítico, a amostragem figura entre os aspectos mais impactantes na qualidade da informação analítica gerada. Estima-se que 92% da variância dos resultados

decorreram da localização dos pontos de amostragem, enquanto 8% da variância foi introduzida após o condicionamento da amostra (**US EPA 600/R-92/128, p. 1-2**). No mesmo levantamento, menos de 1% da variância fora atribuída ao processo analítico laboratorial. Isso evidencia a importância de um bom planejamento amostral, bem como crucial a sua fiel execução.

No caso de pura caracterização da área, deve-se distribuir os pontos de amostragem de forma aleatória, para não gerar tendências no material coletado. Os pontos de amostragem são distribuídos de acordo com uma unidade de divisão do espaço geográfico, chamada pela geoestatística de *grid* amostral (**US EPA 600/R-92/128, p. 5-6**). A escolha do *grid* determina o número de amostras que representarão a variabilidade de teores dentro de um território, sendo que dentro do *grid* pode-se coletar subamostras para a constituição de uma amostra composta.

De forma aplicada, em uma amostragem de solos para recomendações agronômicas, a área total não deve ser levada em consideração, mas a área do talhão, ou seja, a área delimitada de solo com determinada cultura. Desta forma, diferentes talhões podem ser divididos de formas distintas, utilizando-se um mesmo *grid* amostral. Pode-se separar os talhões de uma propriedade de acordo com critérios, como o tipo do solo (cor e classe textural), topografia do terreno, vegetação nativa ou tipo de cultura. É importante ressaltar que o local exato da coleta, depois de marcado o ponto georreferenciado, deve ter características pontuais semelhantes à do talhão, excluindo-se pontos em beiras de estradas, proximidades de cercas, locais de deposição de adubo, calcário, palha, ou com fezes de animais (**MONTE SERRAT, 2002**). No procedimento de amostragem de solos, destacam-se dois principais aspectos: ferramentas utilizadas e a profundidade de amostragem. A escolha da profundidade de amostragem pode variar de acordo com cultura, manejo e tipo de solo. A Tabela 2 exemplifica esta relação de acordo com referências de centros de pesquisa brasileiros:

Tabela 2 – Profundidade de amostragem conforme critérios de cultura, manejo e tipo de solo.

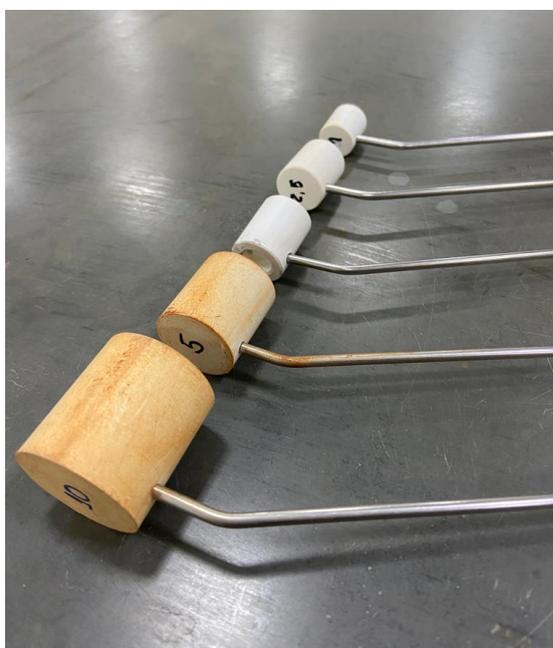
Tipo de Cultura	Indicações e Observações		Profundidade de amostra
Culturas Anuais (1)(4)	Em todo o terreno de camada arável		0-20 cm
	Primeira vez para caracterização da área		20-40 cm
Culturas Perenes	Pré implantação (florestais e frutíferas) (1)(3)(4)	Em todo terreno	0-20 e 20-40 cm
		Para caracterizar área	40-60 cm
	Já instaladas (frutíferas) ⁽²⁾	2 locais: linha de projeção da copa e entre linhas	0-10 e 10-20 cm
		Diagnóstico de problemas	20-40 cm
Pastagens e capineiras (1)(2)	Estabelecidas e sem invasoras		0-10 cm
	Condições gerais e pastagens degradadas		0-20 cm
Plantio direto	Condições do Paraná ⁽²⁾	Culturas já implantadas	0-5 e 5-20 cm
		Caracterização da área antes de implantação	0-20 e 20-40 cm
	Condições gerais		0-20 cm
Cultivo em estufas (1)	Para implantação		0-20, 20-40 e 40-60 cm
	Já implantadas		0-20 cm
Solos de várzea	Com a parte de baixo cinza		0-20 e 20-40 cm
	Orgânicos (amostragem abaixo da camada orgânica)		0-20 e 20-40 cm

Fonte: Adaptado de Monte Serrat, 2002, p.8 (1)COMISSÃO (1994); (2)IAPAR (1996); (3)MACHADO (1999); (4)RAIJ et al. (1997)

2.3 Amostragem no laboratório

Consiste na primeira etapa de uma marcha analítica, na qual se determina quantitativamente a porção do material a ser analisado. A depender do protocolo de análise empregado, pode-se utilizar a aferição de massa da porção de solo, ou o seu volume a partir de uma ferramenta calibrada. Esta ferramenta volumétrica calibrada é chamada de *cachimbo* (Figura 3), e é corriqueiramente utilizada em laboratórios de solos.

Figura 3 – Cachimbos volumétricos para amostragem de solos. Volumes nominais de 10, 5, 2,5 e 1 cm³.



Fonte: Acervo pessoal

Esta etapa de quantificação do material analisado impacta diretamente o resultado analítico e em que unidade o mensurando é expresso. No caso de determinações em que a medida volumétrica é utilizada, pode-se expressar o resultado com miligramas de analito em decímetro cúbico de solo analisado (mg de Fe por dm³ de solo). Entretanto, na mesma determinação com solo pesado em balança analítica, o resultado deverá ser expresso em miligrama de analito por kilograma de amostra (mg.kg⁻¹). Por se tratar de um sólido não homogêneo, e de natureza ambiental complexa, o solo tem sua densidade variável e que deve ser analisada, sob protocolos de amostragem específicos, para sua mensuração e

consideração em cálculos analíticos. No caso de digestões e determinações elementares diretas, a porção de solo analisada é muito menor, tendendo-se a escala de micro e nanogramas. Nestes casos, não só o emprego de uma balança analítica apropriada é indispensável, bem como a moagem fina do material. Esta moagem tem como objetivo a maior homogeneidade do material, que se torna fator crucial para análises em que microgramas de amostra são utilizados para caracterizar todo o material.

2.4 A acidez do solo

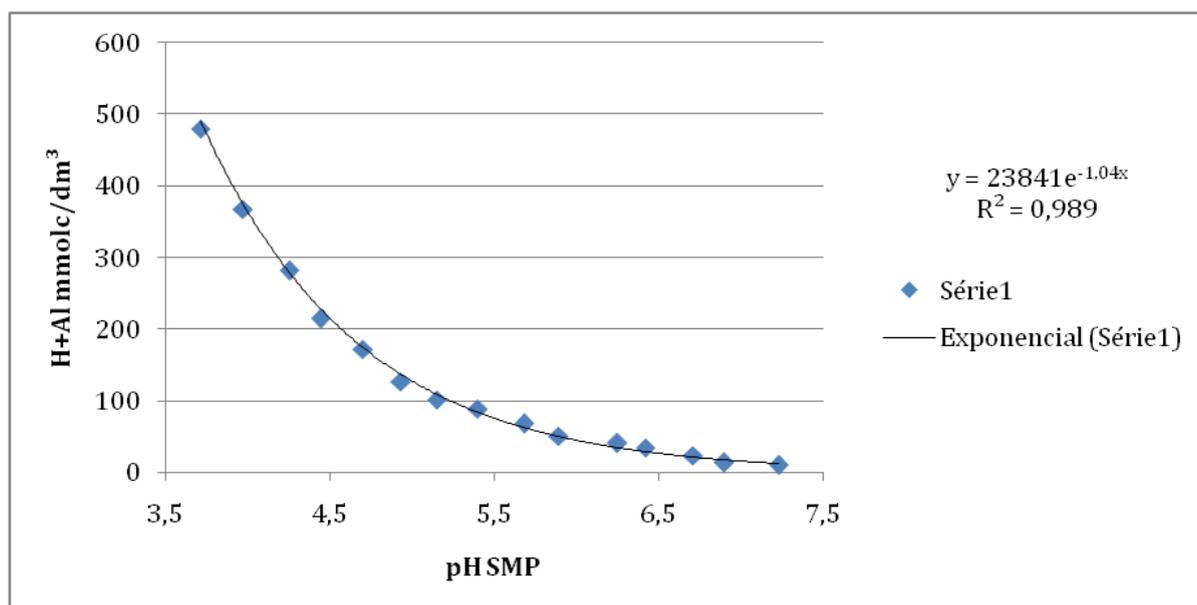
No contexto nacional, reconhece-se que a acidez do solo é um desafio para a agricultura, que desfruta de vastas regiões com clima tropical. Uma vez que a acidez do solo não é decorrente de uma única característica química, diferentes métodos são utilizados para correlacionar a necessidade de calagem com as suas diferentes componentes de acidez. Neste modelo, consideram-se outros sistemas doadores de íons hidrogênio, bem como o próprio H^+ ou H_3O^+ , assim como os íons monômeros de alumínio hexahidratados ($Al(H_2O)_6^{3+}$). Substâncias orgânicas, com grupos carboxílicos e fenólicos, também são componentes de importância da acidez, porém em menores quantidades (**RAIJ, 2001, p.181**). A calagem, processo no qual a cal é aplicada ao solo, pode ser planejada com o objetivo de neutralizar apenas os íons alumínio, ajustando-se o pH para a faixa de 5,5 a 5,7 (**KAMPRATH, 1967**). Nesta faixa os íons alumínio são neutralizados, porém outras componentes ácidas permanecem, sendo necessário ajustar-se o pH para um valor compreendido entre 6,3 a 6,5 para neutralização total (**CATANI, 1969**). A última faixa de acidez discutida requer maior quantidade de cal aplicada, porém favorece mais a fertilidade do solo, implicando inclusive na maior disponibilidade de nutrientes, antes insolúveis em menor pH.

Considerando-se o modelo proposto das componentes ácidas do solo, este método se propõe a extrair e quantificar a acidez total do solo. A extração de prótons (H^+) com solução de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de acetato de cálcio e sua determinação titulométrica geraram resultados correlatos ao modelo da necessidade de calagem. Nesta avaliação, utilizou-se um experimento de incubação para avaliar a quantidade de $CaCO_3$ puro necessária para corrigir o pH de solos em diferentes faixas (**CATANI, 1969**).

Outra abordagem possível visa mensurar a componente ácida do solo resultante da sua suspensão aquosa. A determinação é realizada por um eletrodo de membrana de vidro submerso na suspensão de solo. Pode ser realizada em água destilada, ou em uma solução de eletrólitos. A vantagem do eletrólito de CaCl_2 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ é descrita na literatura: a análise de rotina depara-se com solos de diferentes constituições salinas, e que podem aumentar a concentração de eletrólitos da suspensão, gerando-se desvios instrumentais e menor reprodutibilidade de resultados devida a alteração da atividade dos íons em solução (**SCHOFIELD, 1955**). A solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ é concentrada o suficiente para minimizar a contribuição de eletrólitos provenientes do solos, tornando a medida de pH quase independente da razão solo/solução.

A solução tampão SMP, desenvolvida por Shoemaker, McLean e Pratt (**SHOEMAKER, 1961**), desempenha papel semelhante à da solução acetato de cálcio, e é capaz de extrair a acidez total do solo. É ainda mais atrativa uma vez que a determinação da acidez é realizada diretamente por potenciometria, e expressa em termos de pH. O revés do método é a constituição da solução tampão: conta com trietanolamina, reagente controlado de difícil aquisição, e cromato de potássio, nocivo ao meio ambiente e potencialmente tóxico aos analistas. A adaptação do método original é utilizada em laboratórios de rotina no Brasil, em que os valores de pH obtidos a partir do tampão SMP são correlacionados com valores obtidos pelo método do acetato de cálcio (**QUAGGIO, 1985**). O valor de acidez total obtido, em $\text{mmol}_c.\text{dm}^{-3}$, a partir desta correlação, fornece uma informação mais abrangente sobre o potencial de acidez do solo investigado, sendo considerado constituinte da CTC deste (ver equação 2). A Figura 4 apresenta a correlação exponencial obtida entre uma ampla variedade de amostras, com acidez total estimadas pelo método do acetato de cálcio, e submetidas ao método do tampão SMP:

Figura 4 – Correlação entre valores de acidez total, por titulação de amostras extraídas com acetato de cálcio, e seu o pH em tampão SMP.

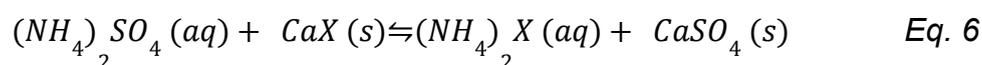


Fonte: Adaptado de RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H.;QUAGGIO, J.A. Análise química para avaliação da fertilidade em solos tropicais. Campinas, Instituto Agrônômico, 2011. p.183

2.5 Sobre macronutrientes

Na seção 2.1, introduziu-se o conceito de CTC, e uma visão simplificada da interação solo/nutriente. Nesta seção, o objetivo é referenciar o princípio da extração dos macronutrientes do solo, com o emprego de soluções de eletrólitos, os métodos de rotina na literatura brasileira e as possibilidades de instrumentação analítica na determinação dos analitos.

A descoberta da capacidade de troca de cátions do solo foi feita por volta de 1850, em Yorkshire, Inglaterra. O fazendeiro Harry S. Thompson relatou a formação de um lixiviado com sulfato de cálcio, proveniente do tratamento do solo com sulfato de amônio. A hipótese formulada foi a da troca dos íons amônio pelo cálcio, em uma superfície ativa do solo que carregaria carga negativa (X⁻). Esta hipótese pode ser representada pela equação 6:



O modelo propõe que os íons de cálcio adsorvidos na superfície coloidal do solo foram trocados pelos íons amônio. Outros experimentos também mostraram que o solo apresenta a capacidade de troca maior para cátions, em comparação com ânions (D. FOTH, 1988, p 17). Enfim, completa-se a definição de CTC: a medida quantitativa de cargas negativas por unidade de solo seco, ou sua capacidade em adsorver cátions de uma solução. É expressa em unidade miliequivalentes por massa, ou volume, de solo. Por exemplo: um solo com CTC de 1 meq possui $6,02 \cdot 10^{20}$ cargas negativas a cada 100 g. Isso quer dizer que ele pode abrigar esta mesma quantidade de cátions monovalentes, ou a metade de cátions bivalentes. No Brasil, a unidade utilizada para expressar a CTC é dada em milimol carga por decímetro cúbico de solo ($\text{mmol}_c \cdot \text{dm}^{-3}$). As concentrações de macronutrientes são também usualmente expressos desta forma, ou em múltiplos como o $\text{cmol}_c \cdot \text{dm}^{-3}$. Para conversão de unidade em que a CTC, a partir de um resultado em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, é utiliza-se as equações 7 e 8:

$$L \times \frac{C}{MM} \times F = \frac{\text{mmol}_c}{\text{dm}^3} \quad \left(\frac{\text{milimol carga do elemento}}{\text{decímetro cúbico de solo}} \right) \quad \text{Eq. 7}$$

Onde:

L = concentração do elemento em extrato ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

C = carga iônica do elemento

MM = massa molar do elemento ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

F = fator de conversão definido por:

$$F = \frac{\text{volume de solução extratora (mL)}}{\text{volume de solo (cm}^3\text{)}} \times \frac{1000 \text{ cm}^3}{1 \text{ dm}^3} \quad \text{Eq. 8}$$

Entre os principais métodos para extração destes cátions do solo no Brasil, destacam-se a extração com KCl e NH_4Cl $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. A determinação é realizada por titulação, descrita no livro de métodos da Embrapa (DA SILVA, 2009), ou via instrumentação analítica, utilizando-se a fotometria de chama ou a Espectrometria de Absorção Atômica (AAS). A extratora de NH_4Cl $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ se destaca por realizar a troca com o K^+ do solo, disponibilizando no extrato os cátions de Ca, Mg, Al, Na e K para quantificação elementar.

A técnica dos sais de eletrólitos não abrange todos os macronutrientes de interesse, uma vez que nem todos eles ocorrem como cátions. É o caso do fósforo e enxofre, que ocorrem em formas de fosfatos e sulfatos. Para a extração de fósforo, que junto de nitrogênio e potássio, figura entre os principais elementos da nutrição vegetal, desenvolveu-se métodos de extração ácida, utilizando-se ácido clorídrico diluído (Bray-1) ou a sua mistura com sulfúrico diluído (Mehlich-1). O método original emprega a mistura de ácido sulfúrico $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ e ácido clorídrico $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ para extrair a porção lábil de fósforo do solo, e que seria disponível para a nutrição vegetal (**MEHLICH, 1953**). Este método é amplamente empregado até hoje em laboratórios de rotina, em que se obtém, quando aplicada a proporção 1:10 de solo extratora, um extrato para determinação de fósforo e potássio do solo. É importante que o resultado, quando aplicado em intervenções agrônômicas, seja interpretado levando-se em consideração o método de extração empregado.

Grande parte dos sais de fósforo disponível no solo possui baixa solubilidade, o que resulta em um equilíbrio entre a fração disponível em solução e a fase sólida. Na medida em que a raiz da planta absorve o fósforo em solução, este equilíbrio é deslocado no sentido da dissolução do fosfato mineral presente no solo. Este mecanismo guiou a pesquisa na busca de extratores cada vez mais adequados, e que foram publicadas no Brasil a partir do início da década de 80. Entre estes métodos, figura a consolidação do método de extração por resina aniônica (**RAIJ, 1985**). Emprega-se mistura de resinas aniônica e catiônica, trocadora de ácidos fortes e fracos, em uma extração com pH neutro durante 16 horas. O solo tem seus fosfatos capturados pelos grupos funcionais da resina, que depois que separada do solo, é extraída utilizando-se uma solução ácida de cloreto de amônio. O extrato resultante pode ser analisado via ICP-OES (Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente), ou pelo método Espectrofotometria Ultravioleta ao Visível (UV-VIS), que avalia a concentração de fósforo pela absorção de luz do complexo fosfoantimonilmolibdênio (**MURPHY, 1962**).

2.6 Sobre micronutrientes

São considerados microelementos principais às culturas o ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn), zinco (Zn) e boro (B). Tanto o enxofre como os micronutrientes se diferenciam dos demais nutrientes inorgânicos de nitrogênio,

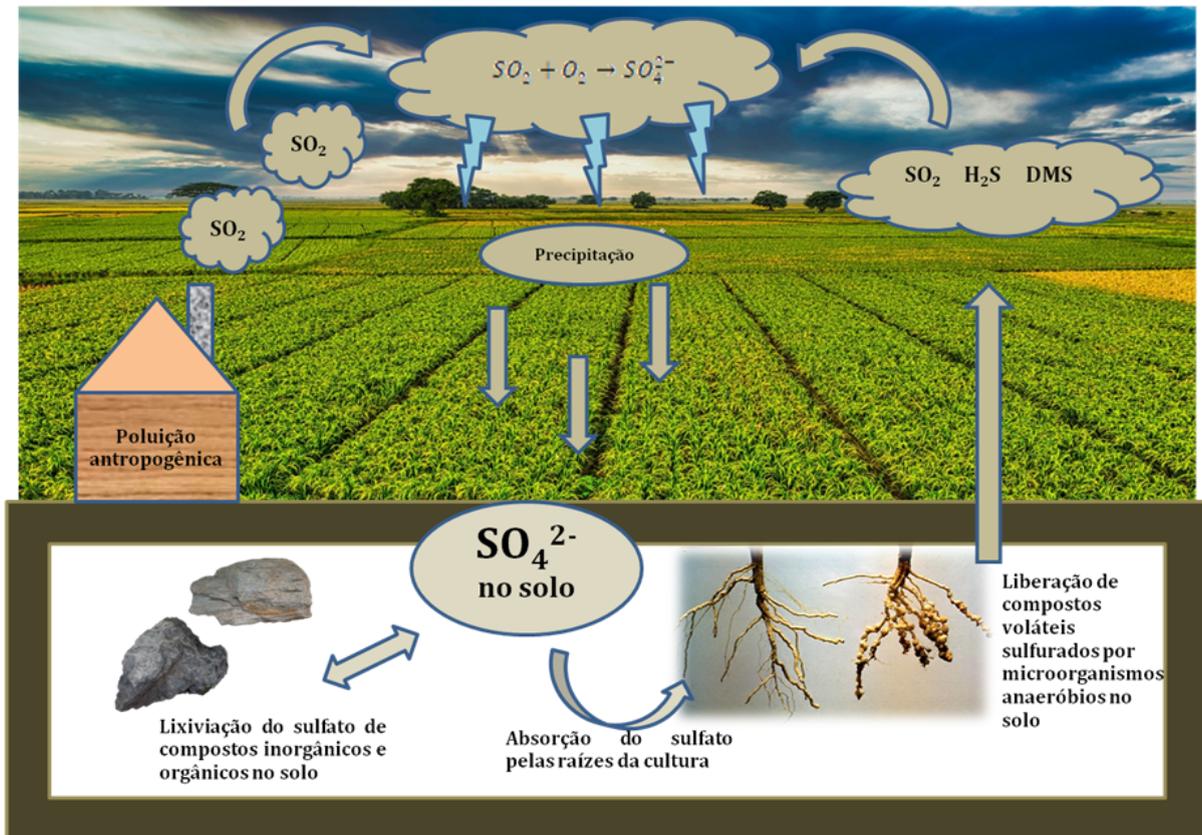
fósforo e potássio (NPK), uma vez que são menos limitadores, em termos de sua concentração ou reposição, para a fertilidade do solo. Porém, o excesso destes elementos pode causar toxicidade às culturas, o que agrava a necessidade de seu mapeamento e controle (**D. FOTH, 1988, p. 134**).

O método que utiliza a solução Mehlich-1 é amplamente utilizado em laboratórios de rotina brasileiros para determinar micronutrientes, e apresenta altos índices de correlação entre as concentrações dos micronutrientes na planta e no solo (**BATAGLIA, 1989**). A extração resulta em um extrato apto para determinação elementar em instrumentação adequada. Podem-se determinar os elementos cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e zinco (Zn) utilizando-se as instrumentações AAS ou ICP OES.

Um método diferente foi proposto empregando-se uma solução do agente quelante de ácido dietilenotriamino pentaacético (DTPA), em pH neutro, para complexar os metais (**LINDSAY, 1978**). Sua vantagem é extrair simultaneamente aos micronutrientes outros metais potencialmente tóxicos, como chumbo (Pb), cádmio (Cd), cromo (Cr) e níquel (Ni). Bem como na extração com Mehlich-1, os micronutrientes podem ser determinados no extrato via AAS. Entretanto neste caso, a vantagem do emprego de um ICP OES é clara, uma vez que a instrumentação viabiliza a determinação simultânea de todos os analitos de interesse no extrato de solo.

Há um paradoxo na consideração do enxofre como micronutriente. Ao mesmo tempo em que sua adição em solo por meio de fertilização é pouco frequente, a absorção deste nutriente pelas plantas é comparável ao fósforo. Isso pode ser explicado devido a extensiva fertilização do solo utilizando-se gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), utilizado como fertilizante mineral de cálcio. Outra explicação está contida no ciclo de renovação de enxofre no solo, por meio da captação de sulfato da atmosfera (**D. FOTH, 1988, p. 136**). A Figura 5 ilustra este ciclo:

Figura 5 – Representação da dinâmica de renovação do enxofre enquanto nutriente no solo.



Fonte: Adaptado de SOIL FERTILITY, Henry D. Foth Boyd; G. Ellis; 1988, by John Wiley & Sons, Inc, pág. 136

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostragem em campo

3.1.1 Fertilidade

Para a amostragem superficial (0-20 cm), pode-se utilizar uma pá, ou um trado, para coletar as amostras simples, que devem ser introduzidas em um balde limpo para posterior homogeneização e constituição da amostra composta. Uma amostra deve conter entre 300 e 500 g para uma análise laboratorial completa.

Figura 6 – (a) coletor introduzindo o trado no ponto para coleta. **(b)** coletor retirando o solo da cavidade interior de um trado. A porção é transferida para um recipiente para posterior homogeneização com outras amostragens de mesma profundidade.



(a)



(b)

Fonte: Acervo pessoal

No caso de coleta em maior profundidade, recomenda-se a utilização de algum tipo de trato, sendo o tipo escolhido de acordo com certas condições do solo

(arenoso, úmido, compactado, etc). A Figura 7 exibe as algumas ferramentas utilizadas em campo para a amostragem de solos.

Figura 7 – Foto de ferramentas utilizadas para coleta de solos no campo. **(a)** uma marreta, **(b)** um trado calador, **(c)** três recipientes de homogeneização (um para cada profundidade coletada), **(d)** um trado adaptado para coleta volumétrica, **(e)** cilindro (ou anel) volumétrico, **(f)** ferramentas auxiliares.



Fonte: Acervo pessoal

Os procedimentos até então descritos são orientados à amostragem de solos que terão parâmetros de fertilidade analisados, como concentrações de espécies químicas de interesse e perfil textural. Porém, outros parâmetros de interesse podem necessitar de ferramentas específicas, como a determinação de densidade *in situ* do solo, por exemplo.

3.1.2 Densidade

Neste caso, além de dispensar a etapa de homogeneização, utiliza-se um anel volumétrico devidamente calibrado, uma vez que o mensurando trata-se da densidade. Também neste caso particular, a perda da massa de amostra no

acondicionamento é crucial, enquanto contaminações externas tomam menor relevo, ao contrário das análises de fertilidade.

O procedimento é descrito, junto dos materiais necessários, pela norma **NBR 9813:2016** - Solo — *Determinação da massa específica aparente in situ, com emprego de cilindro de cravação*. O cilindro de cravação, calibrado e de volume conhecido, é assentado sobre o solo, sendo este coletado por intermédio da queda livre do soquete de cravação (Figura 8), até que o cilindro fique com borda superior abaixo da superfície.

Figura 8 – Coletor prestes a erguer verticalmente o soquete de cravação, que por impacto de queda livre introduz o cilindro no solo.



Fonte: Acervo pessoal

As amostras são acondicionadas em embalagens plásticas fechadas, e devidamente identificadas com o ponto de coleta (e/ou do talhão), profundidade, número da réplica (se houver), localização (cidade/UF), entre outras informações referentes ao *design* de amostragem, ou de relevância ao laboratório de análise.

3.2 Processamento

Antes da amostragem analítica, o solo coletado deve ser submetido a uma série de etapas para garantir sua umidade constante e homogeneidade na distribuição de partículas. O método de extração, instrumentação empregada, bem como o parâmetro de interesse, determinam estas etapas de preparo da amostra de solo. Nas próximas seções, serão apresentados os diferentes métodos nas etapas de preparo do solo.

3.2.1 Secagem

Esta primeira etapa é comum tanto para análises com determinação direta ou por via úmida. Um conceito introduzido na área é a terra fina seca ao ar (TFSA): estágio de processamento da amostra de solo em que normalmente pode ser armazenada em longo prazo. A amostra é exposta para que seque naturalmente ao ar até que sua umidade seja constante (Figura 9). A secagem natural evita a perda de analitos por volatilização ou degradação, bem como a proliferação de microorganismos, que podem consumir nutrientes no decorrer do armazenamento da amostra.

Figura 9 – Amostras de solo expostas em pratos para secagem ao ar.



Fonte: Acervo pessoal

Outro tratamento possível é a terra fina seca em estufa (TFSE), na qual a amostra de solo é submetida ao aquecimento à 105°C durante pelo menos 12 horas. É o procedimento adotado na análise de densidade *in situ*, ou na determinação de umidade do solo. Nas determinações de analitos, este procedimento só é adotado caso a volatilização, ou decomposição, de algum componente da matriz seja intencional.

3.2.2 Moagem

Após secagem em temperatura ambiente, as amostras destinadas à análise de fertilidade são levadas a um processo de moagem. O tamanho de partícula é específico a depender do método analítico que será empregado.

3.2.2.1 Moagem 2 mm

A moagem de 2 mm é obtida a partir da moagem manual das amostras de solo, utilizando-se almofariz e pistilo, seguida pela passagem da amostra em peneira de 2 mm. O procedimento pode ser realizado por moinho mecânico específico (Figura 10), que possui peneira de 2 mm acoplada em sua saída. Nesta etapa, comumente são retidos na peneira resíduos vegetais maiores e cascalho.

Figura 10 – Moinho da TECNAL modelo TE – 330 em operação na moagem de amostras de solo.

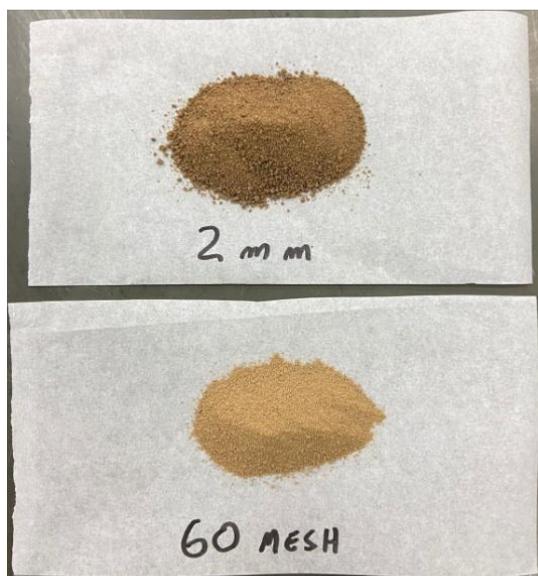


Fonte: Acervo pessoal

3.2.2.2 Moagem 60 mesh

Destinada à digestão de solos, ou outros métodos que utilizam uma quantidade reduzida de amostra, a extensa moagem do solo até à granulometria de 60 mesh (0,250 mm) se faz necessária para garantir maior homogeneização do material. Nestes casos, pode-se utilizar almofariz e pistilo de porcelana, ou outro material de maior dureza, como ágata. Materiais de maior dureza irão agilizar o processo, que termina com a amostra coletada após passar pela peneira de 60 mesh. A Figura 11 traz a diferença entre a mesma amostra de solo moída nos diferentes tamanho de partículas.

Figura 11 – Amostra do mesmo solo moído à 2 mm e 60 mesh.



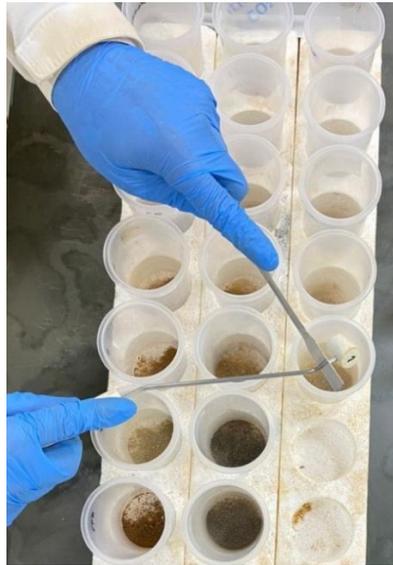
Fonte: Acervo pessoal

3.3 Amostragem analítica

3.3.1 Volumétrica

Consiste na amostragem de solo com utilização de ferramenta volumétrica calibrada. Utiliza-se o instrumento com o volume descrito pelo método analítico. O *cachimbo* (ver Figura 3) é introduzido na amostra de forma a completar seu interior com o material. Com o auxílio de uma espátula, retira-se o solo excedente que ultrapassa o limite do volume calibrado (Figura 12).

Figura 12 – Amostragem de 1 cm³ de solo com o cachimbo.



Fonte: Acervo pessoal

3.3.2 Gravimétrica

Consiste na amostragem de solo com o auxílio de uma balança. O instrumento escolhido deve ter escala e incerteza apropriada de acordo com a massa que deve ser utilizada de amostra. Com o auxílio de uma espátula, realiza-se a pesagem da amostra (Figura 13), sendo imprescindível o registro da massa de amostragem.

Figura 13 – Amostragem aproximada de 200 mg de solo para digestão.



Fonte: Acervo pessoal

3.4 Extração e análise

3.4.1 Acidez do solo

3.4.1.1 Extração com acetato de cálcio 1,0 mol.L⁻¹

Com um cachimbo calibrado de 5 cm³, recolhe-se uma porção de solo para copo plástico de 150 mL. Com um proveta adiciona-se 100 mL da solução de acetato de cálcio 1,0 mol.L⁻¹, o frasco deve ser tampado e levado à agitação durante 15 minutos a 220 rpm. A mistura é deixada em decantação durante um pernoite. No dia seguinte pipeta-se o volume de 50,0 mL do extrato acima do volume de solo decantado. A alíquota é transferida para um erlenmeyer, que deverá seguir para a titulação contra uma solução padronizada de NaOH ajustada para concentração de 0,025 mol.L⁻¹, e utilizando-se 3 gotas da solução alcoólica de fenolftaleína 0,3% (m/m) como indicador (**RAIJ, 2001, cap.10**). No lote de amostras analisadas deve ser incluído um branco analítico, que consiste em uma prova sem amostra de solo, que também é titulado. O seu volume de titulação é descontado dos volumes obtidos pela titulação de amostras.

3.4.1.2 pH em CaCl₂ 0,01 mol.L⁻¹

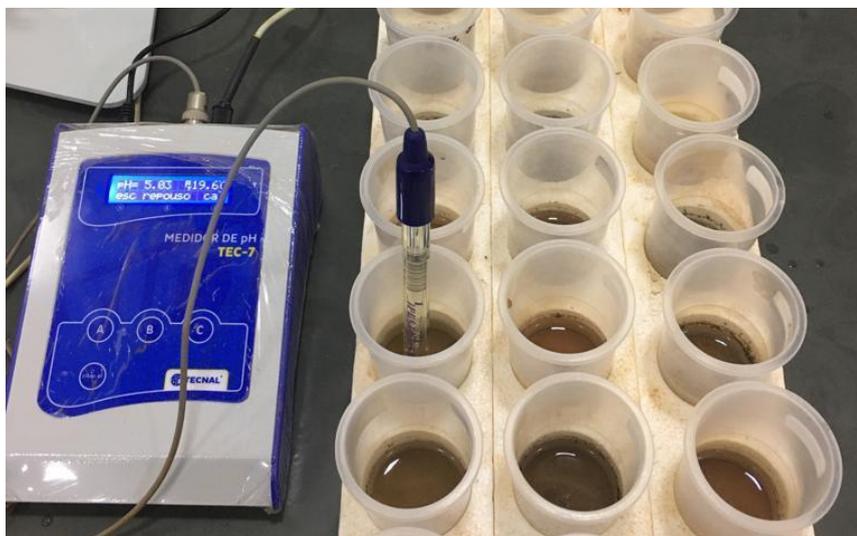
Com um cachimbo calibrado de 10 cm³, recolhe-se uma porção de solo para copo plástico de 150 mL. É adicionado ao recipiente 25 mL da solução 0,01 mol.L⁻¹ de cloreto de cálcio (CaCl₂), levando-se em seguida o lote de amostras para agitação durante 10 minutos à 220 rpm. Espera-se pelo menos 30 minutos, a partir do fim da agitação, para que o solo da mistura decante, e então se procede para a aferição da solução em pHmetro previamente calibrado (**RAIJ, 2001, cap.10**).

3.4.1.3 pH em tampão SMP

Após a leitura do extrato de pH em CaCl₂ 0,01 mol.L⁻¹, adiciona-se à mistura a alíquota de 5 mL da solução tampão SMP. O extratos são levados a agitação por 15 minutos a 220 rpm, e posteriormente devem ser deixados em repouso por pelo menos 1 hora. Decorrido o tempo, pode-se aferir o pH da suspensão em potenciômetro previamente calibrado (Figura 14). O valor de pH SMP é

correlacionado à acidez total do solo, em $\text{mmol}_c.\text{dm}^{-3}$ por uma regressão exponencial (ver Figura 4).

Figura 14 – Determinação do pH da suspensão de solo.

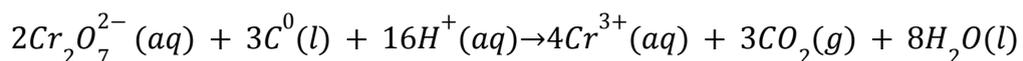


Fonte: Acervo pessoal

Neste caso, o extrato final não pode ser descartado no esgoto, pois contém concentrações de cromo hexavalente, provenientes do tampão SMP, acima do estipulado para descarte em esgoto comum ($>0,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cr^{6+}), segundo resolução nº430/11 do Conama (Conselho Nacional do Meio Ambiente). A fase líquida deve ser separada da sólida, e armazenada em recipiente de descarte apropriado. Tanto o resíduo líquido quanto o solo, provenientes da análise, devem ter como destino um apropriado tratamento em instituição ou laboratório especializado.

3.4.2 Matéria Orgânica

Com um cachimbo calibrado de 1 cm^3 , recolhe-se uma porção de solo para copo plástico de 150 mL. É adicionado ao recipiente 10 mL da solução sulfocrômica (Figura 15), uma mistura de $0,667 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ com $6,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_2SO_4 (RAIJ, 2001, cap.9). O reagente oxida a matéria orgânica presente no solo a partir da redução dos íons cromo. O processo químico desencadeado pode ser representado pela equação 10:



Eq. 10

Figura 15 – Analista adicionando a solução sulfocrômica na amostra de solo antes da agitação.



Fonte: Acervo pessoal

A mistura de solo e sulfocrômica é levada para agitação por 10 minutos à 220 rpm. Após 1 hora em repouso, adiciona-se 50 mL de água deionizada às amostras, e a suspensão resultante deve ser deixada em repouso por uma noite para determinação, no dia seguinte, de sua absorvância em espectrofotômetro UV-VIS à 650 nm (Figura 16). No lote de amostras analisadas deve ser incluído um branco analítico, que consiste em uma prova sem amostra de solo que passará por todas as etapas submetidas às demais amostras. O branco analítico é utilizado na calibração do espectrofotômetro, que deve ser ajustado para leitura de 100% de transmitância a partir da alíquota desta amostra.

Bem como no caso do resíduo de SMP, o extrato final não pode ser descartado no esgoto, pois contém concentrações de cromo muito acima do

estipulado para descarte pela resolução do Conama nº430/11. Deve-se adotar o mesmo procedimento de descarte de resíduo descrito anteriormente.

Figura 16 – Introdução de alíquota em cubeta para leitura da absorvância em espectrofotômetro UV-VIS.



Fonte: Acervo pessoal

3.4.3 Macronutrientes

3.4.3.1 Extração de potássio, cálcio, magnésio, alumínio e sódio com cloreto de amônio $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$

Com um cachimbo calibrado de 5 cm^3 , recolhe-se uma porção de solo para copo plástico de 150 mL. É adicionado ao recipiente 50 mL da solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de amônio (NH_4Cl), levando-se para agitação por 5 minutos à 220 rpm. A suspensão resultante deve ser vertida em funil analítico com papel de filtro faixa azul, de filtração lenta, sobre um tubo Falcon devidamente identificado. Após a filtração completa, o extrato pode ser armazenado para a determinação elementar

de potássio, cálcio, magnésio, alumínio e sódio em instrumentação AAS (RAIJ, 2001, cap.12). Pode-se efetuar a determinação dos elementos potássio (K) e sódio (Na) por instrumentação mais robusta, como o fotômetro de chama, que utiliza a queima do GLP (gás liquefeito de petróleo) como fonte de excitação atômica (Figura 17).

Figura 17 – Fotômetro de chama da Micronal modelo B-262



Fonte: Acervo pessoal

No lote de amostras analisadas deve ser incluído um branco analítico, que consiste em uma prova sem amostra de solo que passará por todas as etapas submetidas às demais amostras. O resultado obtido na determinação elementar instrumental deste extrato é um indicador de contaminações na marcha analítica, e seus valores de concentrações dos analitos devem ser descontados dos resultados obtidos nas determinações de amostras.

3.4.3.2 Extração de fósforo, potássio e sódio por solução ácida de Mehlich-1

Com um cachimbo calibrado de 10 cm³, recolhe-se uma porção de solo para copo plástico de 150 mL. É adicionado ao recipiente 100 mL da solução Mehlich-1 (HCl 0,05 mol.L⁻¹ e H₂SO₄ 0,025 mol.L⁻¹), e em seguida levado a agitação por 5 minutos à 220 rpm. Deixa-se a suspensão em repouso pelo pernoite, pipetando-se no dia seguinte a alíquota de 25 mL do extrato, logo acima da porção de solo decantado (**DA SILVA, 2009, p.130**). O extrato pode ter o fósforo determinado por espectrofotometria UV-VIS à 720 nm, pela formação do complexo fosfomolibdato (Figura 18), e o potássio em fotometria de chama (ver figura 17). Pode-se também determinar os elementos simultaneamente por ICP OES.

Figura 18 – Extratos de fósforo após adição do reagente colorimétrico. O extrato em destaque teve o complexo precipitado por excesso de fósforo, sendo necessária a sua diluição para análise por UV-VIS.



Fonte: Acervo pessoal

3.4.4 Micronutrientes e enxofre

3.4.4.1 Extração de cobre, ferro, manganês, zinco e boro por solução ácida de Mehlich-1

Com um cachimbo calibrado de 5 cm³, recolhe-se uma porção de solo para copo plástico de 150 mL. É adicionado ao recipiente 25 mL da solução Mehlich-1 (HCl 0,05 mol.L⁻¹ e H₂SO₄ 0,025 mol.L⁻¹), e em seguida levado a agitação por 5 minutos à 220 rpm. A suspensão resultante deve ser vertida em funil analítico com papel de filtro faixa azul, de filtração lenta, sobre um tubo Falcon devidamente identificado (Figura 19). Após a filtração completa, o extrato pode ser armazenado para a determinação elementar de cobre, ferro, manganês, zinco e boro por AAS ou ICP OES (DA SILVA, 2009, p. 130). No lote de amostras analisadas deve ser incluso um branco analítico, cuja função é a mesma das determinações descritas anteriormente.

Figura 19 – Extratos de micronutrientes do solo sob filtração.

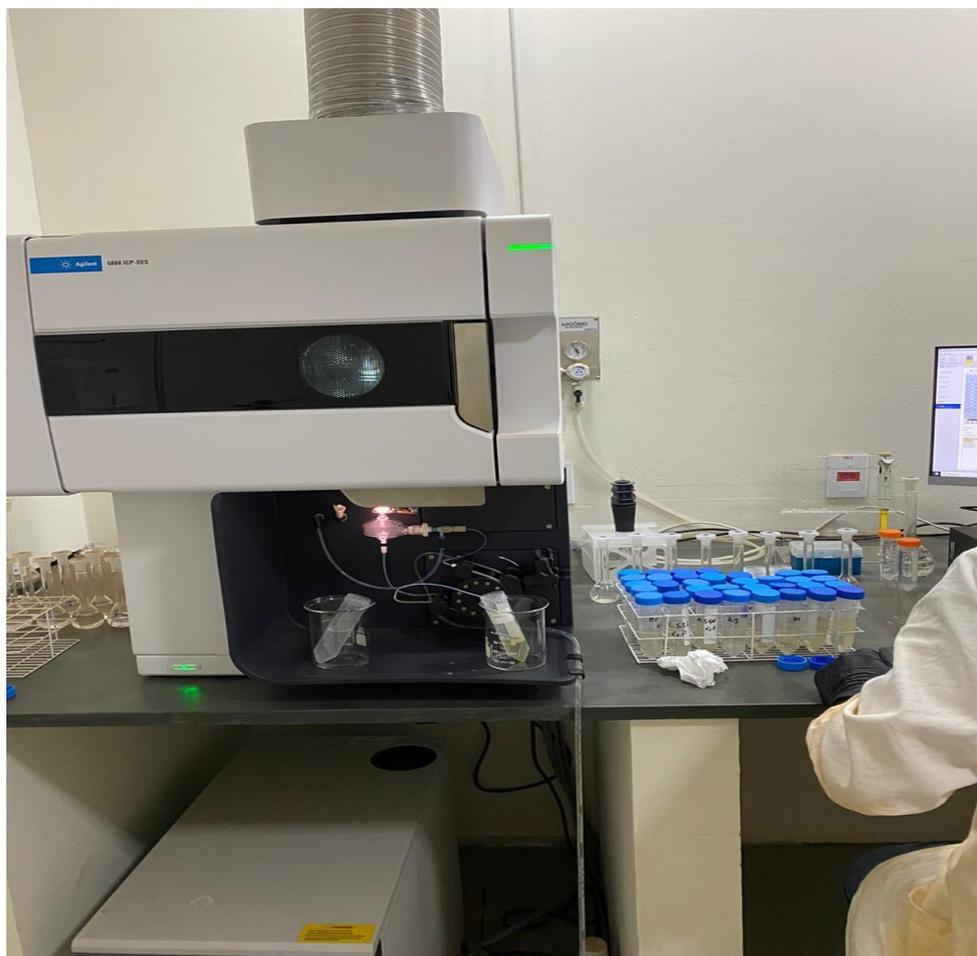


Fonte: Acervo pessoal

3.4.4.2 Extração de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, chumbo, níquel e cromo por solução neutra de DTPA 0,005 mol.L⁻¹

Com um cachimbo calibrado de 10 cm³, recolhe-se uma porção de solo para copo plástico de 150 mL. É adicionado ao recipiente 20 mL da solução extratora neutra de DTPA, e em seguida levado a agitação por 2 horas à 220 rpm. A suspensão resultante deve ser vertida em funil analítico com papel de filtro faixa azul, de filtração lenta, sobre um tubo Falcon devidamente identificado. Após a filtração completa, o extrato pode ser armazenado para a determinação elementar de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, chumbo, níquel e cromo por AAS ou ICP OES (Figura 20). No lote de amostras analisadas deve ser incluso um branco analítico, cuja função é a mesma das determinações descritas anteriormente (RAIJ, 2001, cap.16).

Figura 20 – ICP OES da Agilent modelo 5800 em operação.



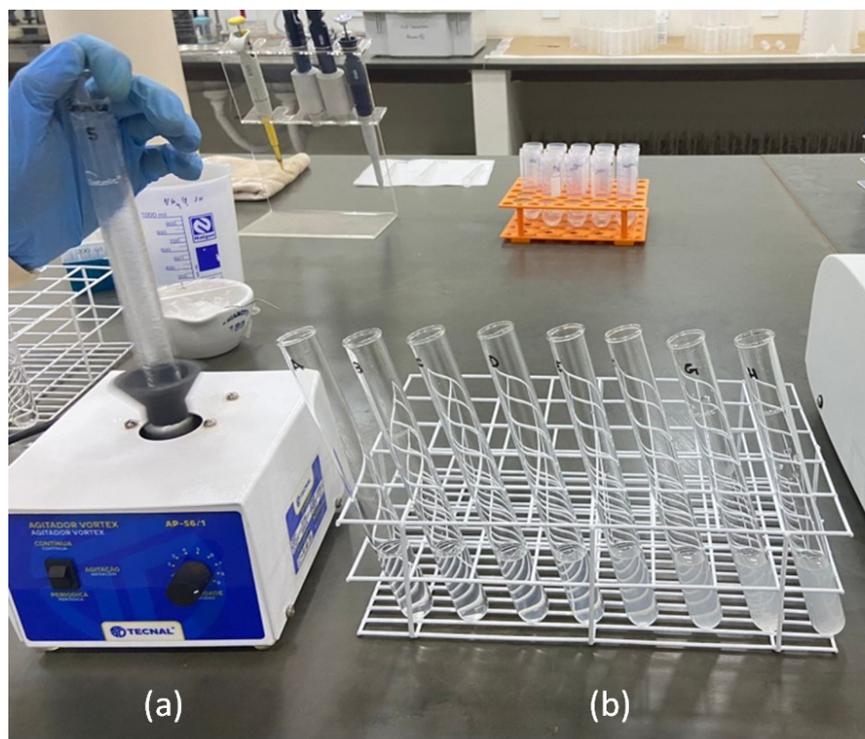
Fonte: Acervo pessoal

3.4.4.3 Extração de enxofre por fosfato monobásico de cálcio $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$

Com um cachimbo calibrado de 10 cm^3 , recolhe-se uma porção de solo para copo plástico de 150 mL . É adicionado ao recipiente 25 mL da solução extratora fosfato de cálcio monobásico, e em seguida uma medida volumétrica calibrada com aproximadamente $0,25 \text{ g}$ de carvão ativado. As amostras são levadas a agitação por 30 minutos à 220 rpm . A suspensão resultante deve ser vertida em funil analítico com papel de filtro faixa azul, de filtração lenta, sobre um tubo Falcon devidamente identificado (RAIJ, 2001, cap.14).

A determinação proposta pelo método consiste na análise espectrofotométrica da precipitação do sulfato com íons bário, em que 10 mL do extrato obtido é acrescentado cristais de BaCl_2 e acidificado com solução de HCl $1:1$ (v/v). O precipitado de BaSO_2 no tubo de ensaio deve ser agitado em aparelho de vórtex, e a absorbância da amostra deve ser medida à 420 nm (Figura 21).

Figura 21 – (a) Amostra sob agitação em vórtex. (b) Tubos contendo concentração crescente do precipitado de sulfato de bário.



Fonte: Acervo pessoal

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

*“Não há considerações gerais a fazer/
Tá tudo aí/
Tá tudo aí/
Para quem quiser ver (...)”*

Trecho da canção **Tributo ao Regional**
(Baiano e os Novos Caetanos, 1974)

Além do súbito senso de humor, por fim o presente trabalho cumpre seu objetivo de introduzir ao leitor um conjunto de astros, limitado à singular experiência do autor, em uma ampla galáxia de análises químicas com valor agrônomo. Os métodos abordados fundamentam parte da rotina adotada por laboratórios de solos nacionais, que desfrutam de literatura especializada na área. Isso provém da iniciativa das instituições de pesquisa, sobretudo o IAC (Instituto Agrônomo de Campinas) e a Embrapa (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), em adaptar métodos internacionais para a realidade dos laboratórios brasileiros, e a interpretação dos resultados para as características agrômicas do país. O resultado disto é uma base sólida para geração de informação agrônoma padronizada, e monitorada por ensaios interlaboratoriais de abrangência nacional consolidados por estas duas instituições. Entretanto, é considerável a morosidade do processo intrínseco à geração da informação analítica sobre as amostras, o que contrasta com a celeridade exigida pela atividade agrícola. Nos campos, o tempo para cultivo, semeadura e colheita é determinante para a otimização da produtividade, bem como o desempenho destes processos é condicionado às condições climáticas favoráveis. Por isso é exigido de laboratórios uma rápida resposta ao agricultor, que requer a informação para aplicação do receituário de insumos à suas culturas no menor tempo possível, com vista no aumento da produtividade de suas safras.

É sob este contexto que as técnicas instrumentais de análise direta em sólidos aplicada à agronomia vem ganhando espaço na literatura. Com um preparo de amostra reduzido, os erros analíticos são minimizados aos desvios instrumentais da técnica empregada. Tornam também a análise significativamente mais rápida, uma vez que não dependem de métodos extrativos que segregam os analitos para posterior determinação, cada qual em instrumentação específica. As análises

diretas também têm o potencial de reduzir consideravelmente os resíduos químicos provenientes das análises convencionais, que possuem natureza líquida e sólida, qualitativamente diversa e, na maioria dos casos, nociva ao meio ambiente. Técnicas como a LIBS (*Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), LIFS (*Laser Induced Fluorescence Spectroscopy*) e FT-NIRS (*Fourier Transform Near Infrared Spectroscopy*) já estão presentes em periódicos, e empresas, de análises agronômicas no Brasil, e representam uma quebra no paradigma dos métodos tradicionais, que contam com a extração dos nutrientes a partir do solo. Mantendo-se a assertividade no receituário agronômico, e atendendo-se a demanda de rapidez exigida nos campos, o cenário é favorável para que as técnicas diretas dominem o mercado nos próximos anos.

REFERÊNCIAS

“Ancient Egypt” Wikipedia, Wikimedia Foundation. Disponível em:
<https://en.wikipedia.org/wiki/Ancient_Egypt>. Acesso em: 10/10/2021

ANYLIO, C.; RODRIGUES, A. Tributo ao Regional. *In*: Baiano e os Novos Caetanos. **Baiano e os Novos Caetanos**. Rio de Janeiro: CID Entertainment, Vol.1, faixa 10, 1974

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 9813:2016 - **Solo — Determinação da massa específica aparente in situ**. Rio de Janeiro, 2016.

BATAGLIA, O. C.; RAIJ, B. van. **Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solos**. Revista Brasileira de Ciência de Solo, v. 13, n. 2, p. 205-212, 1989.

CATANI, R.A.; O. ALONSO. **Extração do alumínio trocável e o pH do solo**. Trabalho apresentado ao XII Congresso Brasileiro de Ciência do Solo (Curitiba, julho de 1969) e no prelo dos Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", vol.26, 1969.

“Columella” Wikipedia, Wikimedia Foundation, Disponível em:
<<https://en.wikipedia.org/wiki/Columella>>. Acesso em: 10/10/2021.

COLUMELA. **De Re Rustica**. Loeb Classical Library edition. Livro III, p.233. 1941
Disponível em:
<https://penelope.uchicago.edu/Thayer/E/Roman/Texts/Columella/de_Re_Rustica/3*.html>. Acesso em: 10/10/2021

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**, de 13 de maio de 2011.

D. FOTH, Henry. G. ELLIS, Boyd. **Soil Fertility**. Michigan: John Wiley & Sons, 1988.

DA SILVA, F. C., [et al.]. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2.ed rev. ampl. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2009.

HELLRIEGEL, H.; WILFARTH, H. **Untersuchungen über die Stickstoffnahrung der Gramineen und Leguminosen**. Berlin, Buchdruckerei der Post Kayssler, 1888.

“Historia Plantarum (Theophrastus book)” Wikipedia, Wikimedia Foundation, Disponível em:
<[https://en.wikipedia.org/wiki/Historia_Plantarum_\(Theophrastus_book\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Historia_Plantarum_(Theophrastus_book))>. Acesso em: 10/10/2021.

“Jan Baptist van Helmont” Wikipedia, Wikimedia Foundation, Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Jan_Baptist_van_Helmont>. Acesso em: 10/10/2021.

“Justus von Liebig” , Wikimedia Foundation. Disponível em: <https://de.wikipedia.org/wiki/Justus_von_Liebig>. Acesso em: 10/10/2021.

KAMPRATH, E.J. **A Acidez do Solo e a Calagem**. Boletim Técnico nº 4 da Série Internacional de Análises de Solos. Est. Exp. Agric. Univ. Estadual da Carolina do Norte. Estados Unidos. Traduzido por O. Muzelli e R. E. Kalckmem. p.23, 1967

LEPSCH, I. F. **Solos – Formação e Conservação**. São Paulo: Melhoramentos – Série Prisma, 1977.

LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. **Development of a Dtpa Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper**. Soil Science Society of America Journal, 42, 421-428. 1978.

MASON, B. J. **US EPA 600/R-92/128 Preparation of Soil Sampling Protocols: Sampling Techniques and Strategies**. Las Vegas. Environmental Research Center University of Nevada, 1998.

MEHLICH, A. **Determination of P, Ca, Mg, K, Na and NH₄**. Raleigh: North Carolina Soil Testing Division, p.195, 1953.

MONTE SERRAT, B.; [et al.] **Amostragem do solo: perguntas e respostas**. UFPR, Curitiba, 2002.

MURPHY, J.; RILEY, J.P. **A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters**. Anal. Chimica Acta., 27:31-36, 1962.

QUAGGIO, J.A.; RAIJ, B. van; MALAVOLTA, E. **Alternative use of the SMP-buffer solution to determine lime requirement of soil**. Communication in Soil Science and Plant Analysis, New York. V.16, p.245-260, 1985.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. **Análise química para avaliação da fertilidade em solos tropicais**. Campinas, Instituto Agrônômico, 2011.

RAIJ, B. van; QUAGGIO, J.A; SILVA, N.M. da. **Extraction of phosphorus, potassium, calcium and magnesium from soils by an ion-exchange procedure**. Communications in Soil Science and Plant Analysis, New York, v.16, n.3, p.245-260, 1985.

SCHOFIELD, R.W.; TAYLOR, A.W. **The measurement of soil pH**. Soil Science

Society of America Journal, 1955.

SHOEMAKER, H. E. [et al.]. **Buffer methods for determining lime requirement of soils with appreciable amounts of extractable aluminum.** Soil Science Society Proceedings, v. 25, n. 4, p. 274-277, 1961.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. Biblioteca Comunitária. **Guia para elaboração de Referências:** de acordo com ABNT NBR 6023/2002. Disponível em: <<http://www.bco.ufscar.br/servicos-bco/capacitacao-do-usuario/normalizacao-de-trabalhos/guia-para-elaboracao-de-referencias/view>>. Acesso em: 20/03/2022.

VON LIEBIG, J. **Organic Chemistry in its Applications to Agriculture and Physiology.** 1841.