

A DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL DE COBRE, FERRO,
ALUMÍNIO, MANGANÊS E FÓSFORO DO SOLO¹

A.O. Jacintho²
R.A. Catani²
A. Pizzinatto³

RESUMO

Uma técnica de ataque de 250 ou 500 mg de amostras de solo, devidamente preparadas, com ácido perclórico e ácido fluorídrico é descrita. O resíduo do ataque com HClO_4 e HF é tratado com 10 ml de solução de HCl 1,0 N e o volume é completado a 25 ou 50 ml, de acordo com o peso da amostra trabalhada, 250 ou 500 mg.

As determinações executadas no extrato obtido com solução de HCl 1,0 N foram as seguintes: cobre, pelo método colorimétrico de dietilditiocarbamato; ferro, pelo método colorimétrico da 1,10-fenantrolina; alumínio, pelo método colorimétrico do aluminon; manganês, pelo método colorimétrico do permanganato; e fósforo, pelo método colorimétrico do azul de molibdênio, empregando-se o ácido ascórbico como redutor.

INTRODUÇÃO

O conhecimento do teor total de diversos elementos do solo auxilia a sua caracterização, assim como esclarece o conteúdo potencial de alguns nutrientes de plantas.

O teor total de potássio e fósforo de solos do Estado de São Paulo, pertencentes a diversos grupos, já foram apresentados (CATANI, 1954 e CATANI, NASCIMENTO & GALLO, 1957). Recentemente (VERDADE, 1960 a, 1960 b e 1961) forneceu dados sobre o teor total de potássio, sódio, cálcio, magnésio, manganês, fósforo e sílica, sesquióxidos de ferro e de alumínio e óxido de titânio de vários grupos de solos também do Estado de São Paulo.

¹ Entregue para publicação em 22/12/1969.

² Cadeira de Química Analítica e Físico-Química. E.S.A. "Luiz de Queiroz". USP.

³ Bolsista da FAPESP.

O teor total e solúvel de boro nos solos do Estado de São Paulo foram obtidos e apresentados por BRASIL SOBRINHO (1965).

Enquanto o teor total de macronutrientes aparece em extensa bibliografia, o teor total de diversos micronutrientes em solos de diferentes regiões geográficas tem sido divulgado através de um número mais reduzido de trabalhos dentre os quais podem ser citados alguns como os de SWAINE (1955), HODGSON (1963) e CHAPMAN (1966).

Em geral, os métodos e as técnicas empregadas na determinação do teor total de muitos elementos do solo são similares aos utilizados na análise de rochas silicatadas, já descritos por diversos autores (KOLTHOFF & SANDELL, 1952; HILLEBRAND & LUNDELL, 1953; GROVES, 1951). Entretanto, quando se pretende trabalhar com pequena quantidade de solo (0,250 a 0,500 g) e com métodos instrumentais para a determinação de certos elementos do solo, a bibliografia é relativamente escassa.

JACKSON (1958) recomenda diversos métodos e técnicas para a determinação de silício, alumínio, ferro, titânio, cálcio, magnésio, potássio, sódio e manganês, partindo de 100 mg da amostra. Mas, os métodos preconizados pelo citado autor nem sempre apresentam a sensibilidade necessária, quando aplicados a solos de regiões semi-tropicais. Servem de exemplo, a determinação do teor total de cálcio e magnésio pelo método volumétrico do EDTA, e a determinação do magnésio por fotometria de chama.

BLACK (1965) reúne numerosos métodos e técnicas preconizados para macro e semi-micro determinação do teor total de muitos elementos do solo.

BRADFORD & OUTROS (1965) separaram diversos elementos através de coluna de resina trocadora de íons, de um extrato obtido de um ataque total do solo e determinam 9 elementos. A morosidade da técnica e a dependência da determinação dos diversos elementos não permitem seu uso em análises em série.

BELT JR. (1967) citando diversos autores propõe métodos de determinação de vários elementos constituintes de rochas, através da espectrofotometria de absorção atômica, que está em pleno desenvolvimento.

O presente trabalho tem por objetivo o estudo dos métodos e técnicas adequadas para a determinação do teor total

do cobre, ferro, alumínio, manganês e fósforo do solo a partir do mesmo extrato.

MATERIAL E MÉTODOS

Para o estudo dos métodos e técnicas de determinação dos elementos já mencionados, foram escolhidos 5 amostras de solos pertencentes a diversos grupos. Não houve preocupação com a descrição das características dos solos, uma vez que apenas serviram para o estabelecimento dos métodos analíticos.

| Os solos foram os seguintes: | Solo |
|---|------|
| Latosólico roxo (1) | A |
| Latosólico roxo (2) | B |
| Latosólico vermelho amarelo, fase arenosa | C |
| Podzólico de Lins e Marília, var. Lins | D |
| Podzólico vermelho amarelo-orto | E |

As amostras foram preparadas da seguinte maneira: o solo seco ao ar, foi previamente destorroado em gral de porcelana, peneirado através de peneira de plástico de malha fina e, em seguida, finamente moído em gral de ágata.

Preparo do extrato

Procedeu-se de início a uma série de ensaios de ataques por fluorização das amostras de solo, uma vez que a fusão com Na_2CO_3 não poderia ser empregada em face das dificuldades posteriores na determinação do cobre e de outros elementos nos extratos.

Reativos

Ácido perclórico Baker, 70-72% p.a.

Ácido fluorídrico Merck, 38-40% p.a.

Solução de ácido clorídrico 1,0 N - Preparada a partir de diluição do concentrado destilado.

Procedimento

a) Transferir 250 ou 500 mg de solos para cadinho de platina, adicionar de 1,5 ou 3,0 ml de HClO_4 e aquecer em banho de ar até secar. b) Adicionar 5,0 ml de HF e deixar em repouso 1 a 2 horas, aquecer novamente em banho de ar até secar. c) Para amostras de 500 mg de solo, adicionar mais 5,0 ml de HF e aquecer novamente até secar; caso ainda restar matéria orgânica, adicionar mais 0,5 ml de HClO_4 e repetir o aquecimento. d) Retomar o resíduo com 100 ml de solução de HCl 1,0 N, aquecer e filtrar através de papel de filtro SS 589, faixa branca, ou Whatman nº 1

para balões volumétricos de 25 ou 50 ml, de acordo com o peso da amostra, 250 ou 500 mg respectivamente. e) Esperar esfriar e completar o volume com água desmineralizada (os resíduos obtidos para os 5 solos não excederam a 1 mg e 4 mg, para os ataques com 250 e 500 mg de solo, respectivamente).

Determinação do cobre

A determinação do cobre foi feita pelo método colorimétrico do dietilditiocarbamato de sódio (DDC-Na), conforme JACINTHO (1967), tendo sido introduzidas algumas modificações para o aumento da sensibilidade do mesmo. Para isso, foram empregados funis de separação de 60 ml e o dietilditiocarbamato de cobre foi extraído com 5 ml de tetracloreto de carbono.

Reativos

Solução de DDC-Na a 1% - Pesar 10 g de sal, p.a. Merck, contendo 3 moléculas de água, dissolver em água desmineralizada, transferir para balão volumétrico de 50 ml e completar o volume.

Solução de EDTA dissódico a 10,0% - Dissolver 100 g do sal dissódico dihidratado em água desmineralizada e completar o volume a 1 litro.

Solução de hidróxido de amônio (destilado)(1+1).

Solução estoque de cobre - Dissolver 393,0 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Baker, p.a., em água desmineralizada, em balão de 1 litro. Adicionar 5 ml de H_2SO_4 concentrado Baker, p.a., esperar esfriar e completar o volume. Esta solução contém 100 microgramas de cobre por mililitro.

Soluções padrões - Transferir 2,5 - 5,0 - 7,5 - 10,0 - 12,5 e 15,0 ml da solução estoque para balões de 100 ml completar os volumes com água desmineralizada e agitar. Estas soluções contêm, respectivamente, 2,5 - 5,0 - 7,5 - 10,0 - 12,5 e 15,0 microgramas de cobre por ml.

Solução alcoólica de fenolftaleína a 0,1% (indicador) - Dissolver 100 mg de fenolftaleína p.a. em 60-70 ml de álcool etílico absoluto, transferir para balão volumétrico de 100 ml e completar o volume.

• Solvente - Tetracloreto de carbono Baker, p.a.

Estabelecimento da curva padrão: Transferir 1,0 ml de cada solução padrão, para funil de separação de 60 ml

e daqui por diante proceder conforme os itens b, c, d e e do procedimento. Estabelecer uma relação entre a absorbância e a concentração das soluções.

Determinação do cobre nos extratos

Procedimento:

a) Transferir 5 ml do extrato de 250 mg/25 ml ou 10 ml do extrato de 500 mg/50 ml (100 mg de solo), para funil de separação de 60 ml.

b) Adicionar 15 ml de solução de EDTA dissódico a 10%, 2 gotas do indicador, neutralizar com NH_4OH (1+1), adicionar 1 ml da solução de DDC-Na a 1% e completar o volume a aproximadamente 30 ml, com água desmineralizada.

c) Adicionar exatamente 5,0 ml do solvente e agitar vigorosamente durante 2 minutos.

d) Esperar as fases se separarem e, em seguida, drenar o solvente para as cubetas do espectrofotômetro através de algodão.

e) Efetuar as leituras a 435 milimicrons, contra prova em branco, não demorando mais que 45 minutos para efetuar as leituras.

f) Calcular a concentração de cobre em função da relação entre a absorbância e a concentração obtida para os padrões.

Determinação do ferro

Para a determinação do ferro, foi feita uma adaptação do método da 1,10-fenantrolina, estudado por BITTENCOURT (1965).

Reativos:

Solução de ácido ascórbico a 1% em água desmineralizada.

Solução de 1,10 - fenantrolina a 0,25% - Transferir 0,25 g de 1,10 fenantrolina para 70-80 ml de água desmineralizada a 80-90°C e agitar até dissolver. Esperar esfriar, transferir para balão de 100 ml, completar o volume e agitar.

Solução de citrato de sódio a 25% em água desmineralizada.

Solução de H_2SO_4 (1+1) - Preparada a partir do concentrado Baker p.a.

Solução estoque de ferro - Transferir 350,8 mg de $\text{Fe}(\text{NH}_4)\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para um copo de 250 ml, adicionar 20-30 ml de água desmineralizada, 10 ml de solução de H_2SO_4 (1+1), transferir para um balão volumétrico de 500 ml e completar o volume com água desmineralizada. Esta solução contém 100 microgramas de ferro por mililitro.

Soluções padrões - Transferir 2 - 5 - 10 - 15 - 20 e 25 ml da solução estoque de ferro, para balões de 100 ml e

completar o volume com água desmineralizada. As soluções assim preparadas, contêm, respectivamente, 2 - 5 - 10 - 15 - 20 e 25 ppm de ferro.

Estabelecimento da curva padrão: Transferir 1 ml de cada uma das soluções padrões para balões volumétricos de 25 ml. Adicionar de 5 - 10 ml de água desmineralizada e daqui por diante, seguir os itens c e d descritos no procedimento. Estabelecer uma relação entre a absorbância e a concentração das soluções.

Determinação do ferro nos extratos

Procedimento:

- a) Transferir 1,0 ml do extrato para balão volumétrico de 100 ml e completar o volume com água desmineralizada.
- b) Transferir 1 ou 2 ml (conforme o caso) do extrato diluído para balão volumétrico de 25 ml.
- c) Adicionar 1 ml da solução de ácido ascórbico, 2 ml da solução de 1,10-fenantrolina, 5,5 ml da solução de citrato de sódio a fim de elevar o pH a 3,5 - 4,0, completar o volume e agitar.
- d) Esperar 30 minutos e determinar a absorbância da solução a 510 milimicrons em espectrofotômetro ou com filtro nº 50 (Klett-Summerson).
- e) Calcular a concentração de ferro a partir da relação entre a absorbância e a concentração, obtida para os padrões.

Determinação do alumínio

O alumínio foi determinado conforme adaptação do método colorimétrico do aluminon (BRAUNER, CATANI & BITTENCOURT, 1966).

Reativos:

Solução 0,1 molar de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (solução compensadora).

Solução de ácido tioglicólico (1+99) - Transferir 1 ml da solução de ácido tioglicólico (80%) para balão volumétrico de 100 ml e completar o volume com água desmineralizada.

Solução de aluminon a 0,1% - Dissolver 0,10 g do sal de amônio do ácido aurintricarboxílico em 60-70 ml de água desmineralizada, adicionar 1 ml da solução de ácido benzóico a 10% em álcool etílico e completar o volume a 100 ml com água desmineralizada.

Solução de gelatina a 1% - Dissolver 1,0 g de gelatina em pó (Baker) em 70-80 ml de água desmineralizada quase em ebulição. Esfriar, adicionar 1 ml da solução de ácido benzóico a 10% e completar o volume a 100 ml com água desmineralizada.

Solução tampão com pH 5,20-5,40 - Misturar 250 ml de NH_4OH ($d = 0,91$) com 240 ml de ácido acético glacial, esfriar a solução. Transferir uma alíquota de 5 ml da solução para um balão de 50 ml, completar o volume com água desmineralizada e determinar o pH. Se o seu valor estiver fora da faixa 5,20-5,40, corrigir com NH_4OH ou CH_3COOH , conforme o caso.

Reativo composto - Misturar volumes iguais das soluções de aluminon, gelatina e do tampão.

Solução de ácido benzóico a 10% - Pesar 10 de ácido benzóico, dissolver em álcool etílico (99,5%), transferir para balão de 100 ml e completar o volume com o álcool.

Solução estoque de alumínio - Transferir 1,0988 g de $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ para um balão volumétrico de 250 ml, dissolver com 180-200 ml de solução 0,1 N de HCl e completar o volume com a mesma solução. Esta solução contém 250 microgramas de alumínio por mililitro.

Soluções padrões - Transferir 2, 4, 8, 12, 16 e 20 ml da solução estoque para balões volumétricos de 100 ml e completar o volume com solução 0,1 N de HCl. Estas soluções contêm 5, 10, 20, 30, 40 e 50 microgramas de alumínio, respectivamente.

Estabelecimento da curva padrão - Transferir 1 ml de cada uma das soluções padrões para balões volumétricos de 50 ml. Adicionar 10 ml de solução de HCl 0,1 N e prosseguir conforme os itens b, c, d e e descritos no procedimento. Estabelecer uma relação entre a absorbância e a concentração das soluções.

Determinação do alumínio nos extratos

Procedimento:

a) Transferir 5,0 ml do extrato diluído conforme o item a do procedimento descrito em 2.3, para balões volumétricos de 50 ml e adicionar 10 ml de solução 0,1 N de HCl.

b) Adicionar em seguida: 5 ml da solução compensadora de cloreto de cálcio, 2 ml da solução de ácido tioglicólico e 15 ml do reagente composto.

c) Adicionar água desmineralizada quase completando o volume, homogeneizar e colocar os balões em banho-maria durante 10 minutos.

d) Retirar do banho, deixar esfriar, após completar o volume com água desmineralizada e homogeneizar.

e) Determinar a absorbância das soluções, efetuando as leituras contra prova em branco (a 540 milimicrons em espectrofotômetro ou com filtro nº 54 no Klett-Summerson).

f) Calcular a concentração de alumínio a partir da relação entre absorbância e concentração, obtida para os padrões.

Determinação do manganês

A determinação do manganês foi feita segundo adaptação do método colorimétrico do permanganato (CATANI & GALLO, 1951; PELLEGRINO et al, 1962).

Reativos:

Solução de H_2SO_4 (1+3).

Solução de HNO_3 (1+1).

Solução de H_3PO_4 (1+3).

Solução de KNO_2 a 5%.

Solução de nitrato de prata a 4% - Dissolver 4,0 g de $AgNO_3$ p.a. em 70-80 ml de água desmineralizada e completar o volume a 100 ml em balão, com a mesma água.

Solução de persulfato de amônio a 20% - Dissolver 20,0 g de $(NH_4)_2S_2O_8$ p.a. em 70-80 ml de água desmineralizada e completar o volume a 100 ml em balão, com a mesma água. (Preparar a solução no dia de usar e testar com o padrão).

Solução estoque de manganês - Transferir para um copo de 100 ml um certo volume (9 a 11 ml) de uma solução de normalidade exata de $KMnO_4$, como oxidante (em torno de 0,1 N), de maneira a conter 10,0 miligramas de manganês. Adicionar 40 a 50 ml de água desmineralizada, 10 ml da solução de H_2SO_4 (1+3), 5 ml da solução H_3PO_4 (1+3) e aquecer a 70-80°C. Adicionar, gota a gota, solução de KNO_2 até reduzir completamente o $KMnO_4$. Ferver durante 2 minutos, deixar esfriar, transferir para um balão volumétrico de 100 ml, completar o volume com água desmineralizada e homogeneizar. Esta solução contém 100 microgramas de manganês por mililitro.

Soluções padrões e curva padrão - Transferir para balões de 25 ml 0,25 - 0,50 - 0,75 - 1,00 - 1,25 - 1,50 - 2,00 - 2,50 e 3,00 ml da solução estoque, por meio de uma microbureta.

Adicionar 10 ml de água desmineralizada, 3 ml da solução de HNO_3 (1+1) e prosseguir conforme os itens f, g, h e i descritos no procedimento. Estabelecer uma relação entre a absorbância e a concentração das soluções.

Determinação do manganês total nos extratos

Procedimento:

a) Transferir 5,0 ou 2,5 ml do extrato preparado a partir de 500 ou 250 mg de solo, para copo de 50 ml, adicionar 4 ml da solução de H_2SO_4 (1+3) e 1 ml de HNO_3 concentrado destilado (eliminação do ânion cloreto) e cobrir com vidro de relógio.

b) Aquecer em chapa aquecedora até quase secar.

c) Após a formação de fumos de SO_3 , por algum tempo, retirar, esperar esfriar e adicionar água para umedecer levemente.

d) Adicionar 3 ml de HNO_3 (1+1) e aquecer novamente até dissolver todo material insolúvel.

e) Retirar, esperar esfriar, transferir para balões volumétricos de 25 ml, lavando os copos até o líquido do balão alcançar 12 a 15 ml.

f) Adicionar 3 ml da solução de H_3PO_4 (1+3), 1 ml da solução de $AgNO_3$ e colocarem banho-maria a 70-80°C.

g) Depois de 5 minutos, adicionar 5 ml da solução de persulfato de amônio e deixar mais 10 minutos em banho-maria.

h) Retirar, esperar esfriar, completar o volume com água desmineralizada e homogeneizar.

i) Determinar a absorvância das soluções, efetuando as leituras contra prova em branco (a 525 milimicrons em espectrofotômetro ou com filtro no Klett-Summerson).

j) Calcular a concentração de manganês, a partir da relação entre a absorvância e concentração, obtida para os padrões.

Determinação do fósforo

O fósforo foi determinado pelo método baseado no emprego do reativo sulfo-bismuto molíbdico e ácido ascórbico (CATANI & BATAGLIA, 1968), adaptado para análises de solos por MARQUES (1961).

Reativos:

Ácido sulfúrico concentrado p.a.

Solução sulfo-bismuto molíbdica - Diluir 75 ml de H_2SO_4 concentrado em mais ou menos 200 ml de água desmineralizada e esperar esfriar. Adicionar 1,0 g de subcarbonato de bismuto, agitar a solução e filtrar se necessário. Em outro recipiente, aquecer 200 ml de água desmineralizada a 80-90°C e dissolver aos poucos 10 g de molibdato de amônio e esperar esfriar. Reunir as duas soluções num balão volumétrico de 500 ml e completar o volume com água desmineralizada.

Solução de ácido ascórbico a 3% (preparar no dia).

Solução estoque de fósforo - Dissolver 2,2665 g de KH_2PO_4 em 350-400 ml de água desmineralizada, juntar 3 ml de H_2SO_4 concentrado e completar o volume a 500 ml. Esta solução será 0,100 N em PO_4^{3-} .

Solução padrão - Transferir 5,0 ml da solução estoque para balão volumétrico de 500 ml contendo 350-400 ml de água desmineralizada. Adicionar 3 ml de H_2SO_4 concentrado e completar o volume. Cada ml desta solução conterá 1,0 equivalente micrograma de PO_4^{3-} .

Estabelecimento da curva padrão: Transferir 0,25 - 0,50 - 1,00 - 1,25 - 1,50 - e 2,00 ml da solução padrão (por meio de microbureta) para balões volumétricos de 25 ml e continuar conforme os itens b, c e d descritos para o procedimento. Estabelecer uma relação entre a absorvância e a concentração das soluções.

Determinação do fósforo total nos extratosProcedimento:

- a) Transferir 2,0 ou 3,0 ml do extrato preparado a partir de 500 ou 250 mg de solo para balão volumétrico de 25 ml.
- b) Adicionar 15 ml de água desmineralizada, 2,5 ml da solução sulfo-bismuto molíbdica e homogeneizar.
- c) Adicionar 2 ml da solução de ácido ascórbico, completar o volume com água desmineralizada e agitar.
- d) Esperar 15 minutos e proceder a leitura (a 645 m μ em espectrofotômetro ou com filtro 64 no Klett-Summerson) contra prova em branco.
- e) Calcular a concentração de fósforo, a partir da relação entre a absorbância e a concentração, obtida para os padrões.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados apresentados no Quadro 1, mostram os valores obtidos para o cobre total, nos 5 solos estudados. Pode-se observar também os resultados dos ensaios de recuperação, cujos dados bastante satisfatórios revelam a exatidão do método apesar das modificações introduzidas para aumentar sua sensibilidade.

QUADRO 1 - Resultados da determinação do cobre total em solos. Ensaio de recuperação realizados no mesmo extrato.

| Solos | ml do extrato | microgramas de cobre adicionados | microgramas de cobre determinados | ppm de cobre no solo |
|-------|---------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| A | 10,0 | 0 | 5,1 | 51 |
| A | 10,0 | 5 | 10,4 | - |
| B | 5,0 | 0 | 6,3 | 126 |
| B | 5,0 | 5 | 11,7 | - |
| C | 10,0 | 0 | 2,9 | 29 |
| C | 10,0 | 5 | 8,1 | - |
| D | 10,0 | 0 | 2,3 | 23 |
| D | 10,0 | 5 | 7,4 | - |
| E | 10,0 | 0 | 3,8 | 38 |
| E | 10,0 | 5 | 9,6 | - |

O Quadro 2 apresenta os resultados da aplicação do método da 1,10 - fenantrolina na determinação do ferro total nos 5 solos estudados. O método mostrou-se bastante eficiente, o que foi revelado pelos ensaios de recuperação.

O solo Latosólico roxo, B, apresenta maior concentração em ferro e os solos Latosólico vermelho amarelo, fase arenosa C, e o Podzólico de Lins e Marília, Var. Lins, D, são os mais pobres.

Os resultados apresentados pelo método da 1,10 - fenantrolina, quando comparados aos fornecidos pelo método quelato métrico do EDTA, mostraram-se satisfatórios.

Os dados do Quadro 3, condensam os resultados do alumínio total nos solos, quando determinados pelo método do aluminon.

Os resultados mostram que os solos Latosólico roxo (B) e Podzólico vermelho amarelo-orto E são os que apresentam maior teor de alumínio enquanto que o Podzólico de Lins e Marília, Var. Lins, D, apresentou o menor teor.

Os ensaios de recuperação realizados nos extratos, forneceram dados que garantem a boa exatidão do método.

QUADRO 2 - Resultados da determinação do ferro total em solos.
Ensaio de recuperação realizados no mesmo extrato.

| Solos | ml do extrato diluído | Microgramas de ferro Adicionados | Microgramas de ferro Determinados | % de Ferro no solo |
|-------|-----------------------|----------------------------------|-----------------------------------|--------------------|
| A | 2 ml | 0 | 12,5 | % Fe |
| A | 2 ml | 10 | 23,8 | 6,25 |
| B | 1 ml | 0 | 13,8 | |
| B | 1 ml | 10 | 23,8 | 13,75 |
| C | 5 ml | 0 | 11,3 | |
| C | 5 ml | 10 | 21,3 | 2,25 |
| D | 5 ml | 0 | 11,3 | |
| D | 5 ml | 10 | 21,3 | 2,25 |
| E | 5 ml | 0 | 15,0 | |
| E | 5 ml | 10 | 25,0 | 3,00 |

QUADRO 3 - Resultados da determinação do alumínio total em solos. Ensaios de recuperação realizados no mesmo extrato.

| Solos | ml do extrato diluído | Microgramas de alumínio Adicionados | Microgramas de alumínio Determinados | % de alumínio no solo |
|-------|-----------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| A | 5 ml | 0 | 12,2 | 2,45 |
| A | 5 ml | 10 | 24,2 | |
| B | 5 ml | 0 | 20,0 | 4,00 |
| B | 5 ml | 10 | 29,2 | |
| C | 5 ml | 0 | 14,8 | 2,96 |
| C | 5 ml | 10 | 25,0 | |
| D | 5 ml | 0 | 8,3 | 1,66 |
| D | 5 ml | 10 | 19,1 | |
| E | 5 ml | 0 | 20,0 | 4,00 |
| E | 5 ml | 10 | 30,0 | |

Os valores obtidos para o teor total de manganês nos cinco solos estudados, através do método do permanganato são apresentados no Quadro 4.

QUADRO 4 - Resultados da determinação do manganês total em solos. Ensaios de recuperação realizados no mesmo extrato.

| Solos | mililitros do extrato | Microgramas de manganês Adicionados | Microgramas de manganês Determinados | % de manganês no solo |
|-------|-----------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| A | 5 ml | 0 | 94 | 0,198 |
| A | 5 ml | 50 | 143 | |
| B | 3 ml | 0 | 120 | 0,400 |
| B | 3 ml | 50 | 168 | |
| C | 5 ml | 0 | 46 | 0,092 |
| C | 5 ml | 50 | 96 | |
| D | 5 ml | 0 | 35 | 0,070 |
| D | 5 ml | 50 | 86 | |
| E | 5 ml | 0 | 64 | 0,128 |
| E | 5 ml | 50 | 111 | |

O solo Latosólico roxo, B, acusou um teor mais elevado do citado elemento, sendo que o Podzólico de Lins e Marília, Var. Lins, D, apresentou o menor teor. O ensaio de recuperação, indicou que o método apresenta exatidão satisfatória.

No Quadro 5 são apresentados os dados referentes ao fósforo total nos cinco solos.

O teor mais elevado foi fornecido pelo Latosólico roxo (B) e o Latosólico vermelho amarelo, fase arenosa C, apresentou o teor mais baixo.

Também para o fósforo, os resultados obtidos através dos ensaios de recuperação revelam a boa exatidão do método.

QUADRO 5 - Resultados da determinação do fósforo total em solos.
Ensaio de recuperação realizados no mesmo extrato.

| Solos | ml do extrato | e.microgr. de PO_4^{3-} adicionados | e.microgr. de PO_4^{3-} determinados | microgr. de PO_4^{3-} | ppm |
|-------|---------------|---------------------------------------|--|-------------------------|-----|
| A | 2 ml | 0,00 | 1,06 | 10,9 | 545 |
| A | 2 ml | 0,25 | 1,30 | - | - |
| B | 2 ml | 0,00 | 1,66 | 17,9 | 877 |
| B | 2 ml | 0,25 | 1,93 | - | - |
| C | 3 ml | 0,00 | 0,48 | 4,9 | 163 |
| C | 3 ml | 0,25 | 0,76 | - | - |
| D | 3 ml | 0,00 | 0,75 | 7,7 | 257 |
| D | 3 ml | 0,25 | 1,01 | - | - |
| E | 3 ml | 0,00 | 1,19 | 12,3 | 410 |
| E | 3 ml | 0,25 | 1,40 | - | - |

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nas diversas determinações para os cinco solos estudados permitem concluir que:

a) A técnica apresentada para o preparo do extrato do teor total é relativamente rápida, bastante simples e eficiente.

b) Os procedimentos empregados para as determinações dos teores totais de cobre, ferro, alumínio, manganês e fósforo

apresentaram resultados satisfatórios cuja exatidão foi comprovada através dos ensaios de recuperação.

SUMMARY

A procedure is described for bringing into solution the total content of copper, iron, aluminum, manganese and phosphorus, followed by the colorimetric determination of those elements. The procedure consists of heating 250 or 500 milligrams of the prepared soil samples with 1.5 to 3.0 ml of perchloric acid and 5.0 to 8.0 ml of hydrofluoric acid.

Copper was determined by the diethyldithiocarbamate method; iron, by the 1,10-phenanthroline method; aluminum, by the aluminum; manganese, by the permanganate; and phosphorus by the molybdenum blue method, using ascorbic acid as reductor.

LITERATURA CITADA

- BELT JR., C.B., 1967. Partial analysis of silicate rocks by atomic absorption. Anal. Chem. 39 (6): 676-678.
- BITTENCOURT, V.C., 1965. O método colorimétrico de 1,10-fenantrolina na determinação do ferro. Tese de doutoramento. E.S.A. "Luiz de Queiroz", 78 pp. (mimeografado).
- BLACK, C.A. (Editor), 1965. Methods of Soil Analysis. Part 2, Chemical and Microbiological Properties. American society of Agronomy, Inc. Madison, Wisconsin. pp.771-1572.
- BRADFORD, G.R. & OUTROS, 1965. Separation and determination of total Al, Mg, Ni, Mn, Co, Cu, Fe, Mo and Zn in soils. Soil Sci. 100(5): 309-318.
- BRASIL SOBRINHO, M.O.C., 1965. Levantamento do teor de Boro em alguns solos do Estado de São Paulo. Tese apresentada para a obtenção do título de Docente-Livre. 135 pp. (mimeografado).
- BRAUNER, J.L., R.A. CATANI & V.C. BITTENCOURT, 1966. Extração e determinação do alumínio trocável do solo. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz". 23: 54-73.

- CATANI, R.A., 1954. A determinação do potássio pelos métodos do cobaltihexanitrito de sódio e de fotometria de chama; sua aplicação no estudo do potássio nos solos do Estado de São Paulo. Tese de concurso para o provimento efetivo da Cadeira de Química Analítica e Físico - Química da ESALQ. 145 pp (impressa em multilite).
- CATANI, R.A., A.C. NASCIMENTO & J.R. GALLO, 1957. Formas de ocorrência do fósforo nos solos do Estado de São Paulo. Revista de Agricultura (Piracicaba). 32: 147-163.
- CATANI, R.A. & O. BATAGLIA, 1968. Formas da ocorrência do fósforo no solo latossólico. No prelo dos Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz. Vol. 25.
- CHAPMAN, H.D. (Editor), 1966. Diagnostic Criteria for Plants and Soils. University of California. Division of Agricultural Sciences. 793 pp.
- GROVES, A.W., 1951. Silicate Analysis. Second edition. George Allen & Unwin Ltd. London. 336 pp.
- HILLEBRAND, W.F. & G.E.F. LUNDELL, 1953. Applied Inorganic Analysis. Second edition. John Wiley & Sons. Inc. New York. 1034 pp.
- HODGSON, J.F., 1963. Chemistry of the Micronutrient Elements in Soils. Em: Advances in Agronomy, Vol. 15, Editado por A.G. Norman. Academic Press. New York, pp. 119-159.
- JACINTHO, A.O., 1967. A determinação do cobre pelo método colorimétrico do dietilditiocarbamato. Tese de doutoramento. E.S.A. "Luiz de Queiroz". 82 pp. (mimeografadas).
- JACKSON, M.L., 1958. Soil Chemical Analysis. Prentice. Hall. Inc. Englewood Cliffs. N.J. 498 pp.
- KOLTHOFF, C.M. & E.B. SANDELL, 1952. Textbook of quantitative inorganic analysis. Third edition. The Macmillan Company. New York, 759 pp.
- MARQUES, R.B.H., 1961. Determinação colorimétrica do fósforo total em solos pelo método de redução com o ácido ascórbico a frio. Boletim nº 61 do Instituto de Química Agrícola. Rio de Janeiro. 31 pp.

- SWAINE, D.J., 1955. The Trace-Element Content of Soils. Commonwealth. Bur. Soil Sci. Tech. Comm. n° 48. Herald Printing Works, Coney St., York (England).
- VERDADE, F.C., 1960 a. Composição química de alguns solos do Estado de São Paulo. I - Elementos K, Na, Ca e Mg. *Bragantia*, 19: 547-565.
- VERDADE, F.C., 1960 b. Composição química de alguns solos do Estado de São Paulo. II - Fósforo e Manganês. *Bragantia* 19: 567-577.
- VERDADE, F.C., 1961. Composição química de alguns solos do Estado de São Paulo. III - Sesquióxidos, sílica e certas relações moleculares. *Bragantia*, 20: 885-905.