

DETERMINAÇÃO DO NITRATO EM SOLOS PELO
MÉTODO DO ÁCIDO CROMOTRÓPICO¹V.C.de Bittencourt²R.A.Catani²A.M.Cangiani³

RESUMO

Este trabalho descreve a determinação do nitrato em solos, pelo método do ácido cromotrópico. Foram estudados diversos aspectos, como a curva de absorção do ácido cromotrópico e do composto nitrato-ácido cromotrópico, a influência do tempo de repouso e da temperatura sobre o desenvolvimento da cor da substância formada e a interferência de alguns íons que normalmente se encontram nos extratos de solos. Estabelecida a técnica apropriada, o método foi aplicado na determinação do ânion em extratos de solos obtidos com solução de ácido sulfúrico 0,01 N.

INTRODUÇÃO

A determinação do nitrato do solo tem sido feita na maioria dos trabalhos pelo método do ácido fenoldissulfônico, o qual se baseia na formação de um nitro-composto. Esse procedimento, além de consumir muito tempo, está sujeito à interferência de um grande número de íons, dentre os quais, o mais sério talvez seja o ânion cloreto.

Os demais métodos não apresentam a sensibilidade necessária para a determinação de pequenas quantidades do citado íon. Em virtude disso, o ácido cromotrópico foi empregado como reagente para determinação quantitativa de nitrato, por KATO et al (1954). Logo após, OKINAKA & SAKAI (1954) empregaram o método para determinação do ânion em água de rio.

¹ Entregue para publicação em 16/7/1968.

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

³ Bolsista do Conselho Nacional de Pesquisas.

WEST & SARMA (1957), fazendo estudos sôbre o reagente, estabeleceram um teste qualitativo para a detecção do ânion nitrato, baseado na cor amarela obtida através da reação entre o citado ânion e o ácido cromotrópico. Com base nesse trabalho, WEST & LYLES (1960) estabeleceram um procedimento quantitativo para a determinação de pequenas quantidades do ânion.

CLARKE & JENNINGS (1965) aplicaram o método na determinação do nitrato em extratos de solo, obtidos com solução de sulfato de cobre 0,02 N. Finalmente, WEST & RAMACHANDRAN (1966) propuzeram uma modificação no procedimento inicial, mascarando o ânion cloreto com solução de antimônio.

Quanto ao estudo das soluções extratoras, VERDADE (1951) empregando o método do ácido fenoldissulfônico, verificou que o extrator ácido sulfúrico 0,01 N era o mais eficiente em solos do Estado de São Paulo.

Como se observa pela literatura apresentada, o método do ácido cromotrópico é relativamente novo e pouco empregado, o que faz com que muitos aspectos do mesmo, necessitem ainda de melhores esclarecimentos.

O objetivo do presente trabalho é o estudo das características analíticas do método de determinação do nitrato pelo ácido cromotrópico e a sua aplicação na análise de solos.

MATERIAL E MÉTODO

O material constituiu-se de 6 amostras de solos de diversos tipos, com a finalidade de se obter teores variáveis de nitrato.

O aparelho usado foi um colorímetro Klett-Summerson equipado com filtro nº 42.

Reativos

Solução padrão estoque de nitrato. Transferir 3,2611 g de KNO_3 , seco em estufa, para balão volumétrico de 1000 mililitros e completar o volume com água desmineralizada. Esta solução contém 2 miligramas de nitrato por mililitro.

Soluções padrões. Por diluição da solução estoque, preparar as soluções padrões de trabalho contendo 10-30-50-70 e 90 microgramas de nitrato por mililitro.

Solução de ácido cromotrópico a 0,1%. Pesar 0,1 g de ácido cromotrópico e dissolver em 100 mililitros de H_2SO_4 concentrado.

Solução de antimônio a 0,5%. Transferir 0,5 g de antimônio metálico moído, para copo de 250 mililitros. Adicionar 80 mililitros de ácido sulfúrico concentrado e aquecer até completa dissolução. Esfriar e completar o volume a 100 mililitros com água desmineralizada.

Solução padrão de ferro. Preparada a partir de $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ em solução de H_2SO_4 3,6 N.

Solução padrão de cloreto. Preparada a partir de NaCl seco em estufa.

Solução padrão de manganês. Preparada a partir de $MnSO_4$.

Solução padrão de alumínio. Preparada a partir de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

Métodos

Obtenção da curva de absorção do ácido cromotrópico é do composto nitrato-ácido cromotrópico.

Para balões volumétricos de 10 ml, pipetar 0 e 1 mililitro da solução padrão de nitrato e adicionar 2,5 e 1,5 mililitros de água desmineralizada (para completar 2,5 mililitros que é o volume máximo da amostra). Colocar os frascos em banho de água corrente, adicionar 2 mililitros da solução de antimônio a 0,5%, agitar e esfriar por 4 minutos. A seguir, adicionar 1 mililitro de solução de ácido cromotrópico a 0,1%, agitar e esfriar por mais 3 minutos. Retirar os frascos do banho de água fria, completar o volume a 10 mililitros com ácido sulfúrico concentrado, tampar e agitar (invertendo-se quatro vezes o frasco). Deixar a solução à temperatura ambiente, durante 45 minutos e completar novamente o volume a 10 mililitros. Transferir as soluções para células de 1 cm e obter as curvas de absorção contra água, em espectrofotômetro Beckman, modelo DB.

Estudo da influência do esfriamento durante a adição dos reativos e da temperatura, sobre a formação do composto nitrato-ácido cromotrópico.

Primeiramente, procedeu-se um ensaio à temperatura ambiente e com esfriamento em banho de água corrente durante a adição dos reativos.

Em seguida, num segundo ensaio, preparou-se uma série de soluções, deixando os frascos à temperatura ambiente durante toda a determinação, excluindo-se, portanto, o banho de água corrente.

Num terceiro ensaio, após adicionar todos os reativos e agitar, colocaram-se os balões por 45 minutos, à temperatura de 40°C (com esfriamento durante a adição dos reativos).

Estudo da influência do tempo sobre a formação do composto.

O ensaio foi conduzido em banho de água corrente, durante a adição dos reativos e, após, as soluções foram deixadas em repouso à temperatura de 40°C.

Obtenção da curva padrão

Transferir para balões volumétricos de 10 mililitros, 1 mililitro das soluções padrões de nitrato contendo 10-30-50-70 e 90 microgramas de nitrato por mililitro. Adicionar 1,5 mililitro de água desmineralizada, colocar os frascos em banho de água corrente, adicionar 2 mililitros da solução de antimônio a 0,5%, agitar e esfriar por 4 minutos. A seguir, adicionar 1 mililitro da solução de ácido cromotrópico a 0,1%, agitar e esfriar por mais 3 minutos. Retirar os frascos do banho frio, completar os volumes a 10 mililitros com ácido sulfúrico concentrado, tampar e agitar (invertendo-se quatro vezes os frascos). Finalmente, deixar as soluções durante 10 minutos em banho à 40°C, completar novamente os volumes a 10 mililitros com ácido sulfúrico concentrado e obter as leituras em colorímetro Klett-Sumner, filtro nº 42. Relacionar as leituras obtidas com as concentrações de nitrato, por meio de um gráfico ou de uma equação de regressão.

Influência dos diversos íons

Ânion cloreto

O estudo da influência do ânion cloreto, foi feito adicionando-se volumes conhecidos de soluções padrões de cloreto, às soluções padrões de nitrato contendo 10-30 e 50 microgramas de nitrato num volume final de 10 mililitros.

O cloreto, um dos principais interferentes, é eliminado pela solução de antimônio, a qual é adicionada durante a determinação do nitrato.

Cátions férrico, manganoso e alumínio

O estudo da influência dos cátions férrico, manganoso e alumínio, foi feito adicionando-se quantidades conhecidas de padrões dos cátions interferentes, às soluções de nitrato contendo 10-30 e 50 microgramas num volume final de 10 mililitros.

Determinação do nitrato do solo

A extração do ânion nitrato foi feita, inicialmente, na proporção de 50 g de solo para 100 mililitros de solução de ácido sulfúrico 0,01 N. A sensibilidade do método permitiu que essa proporção fosse reduzida para 10 g de solo e 20 mililitros da solução extratora, facilitando sobremaneira a técnica.

Para balões volumétricos de 10 ml, foram transferidas alíquotas variáveis do extrato de 1,0 a 2,5 ml, de acordo com a concentração de nitrato. Se necessário, completar o volume a 2,5 ml com água desmineralizada. A seguir, proceder com a mesma marcha indicada nos procedimentos anteriores.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através dos dados da figura nº 1, observa-se que a absorção máxima do nitro-composto, se dá em 350 milimicrons, porém, esse comprimento de onda não tem valor analítico, pois, o ácido cromotrópico também apresenta um máximo de absorção nessa região. Ainda de acordo com a figura nº 1, verifica-se que a diferença máxima de absorção entre o nitro-composto e o ácido cromotrópico se dá no intervalo de comprimento de onda de 400-420 milimicrons.

Com base nesses resultados, selecionaram-se 2 filtros, nº 40 e nº 42, do colorímetro Klett-Summerson, os quais transmitem esse comprimento de onda, dentro dos intervalos de 380 a 430 milimicrons e 400 a 450 milimicrons, respectivamente.

Obtiveram-se retas padrões no colorímetro Klett-Summerson, com os filtros nº 40 e 42, e no espectrofotômetro Beckman, modelo B.

Os resultados que são apresentados na figura nº 2, mos-

FIGURA 1 - Espectros de absorção do ácido cromotrópico e do nítro composto correspondente.

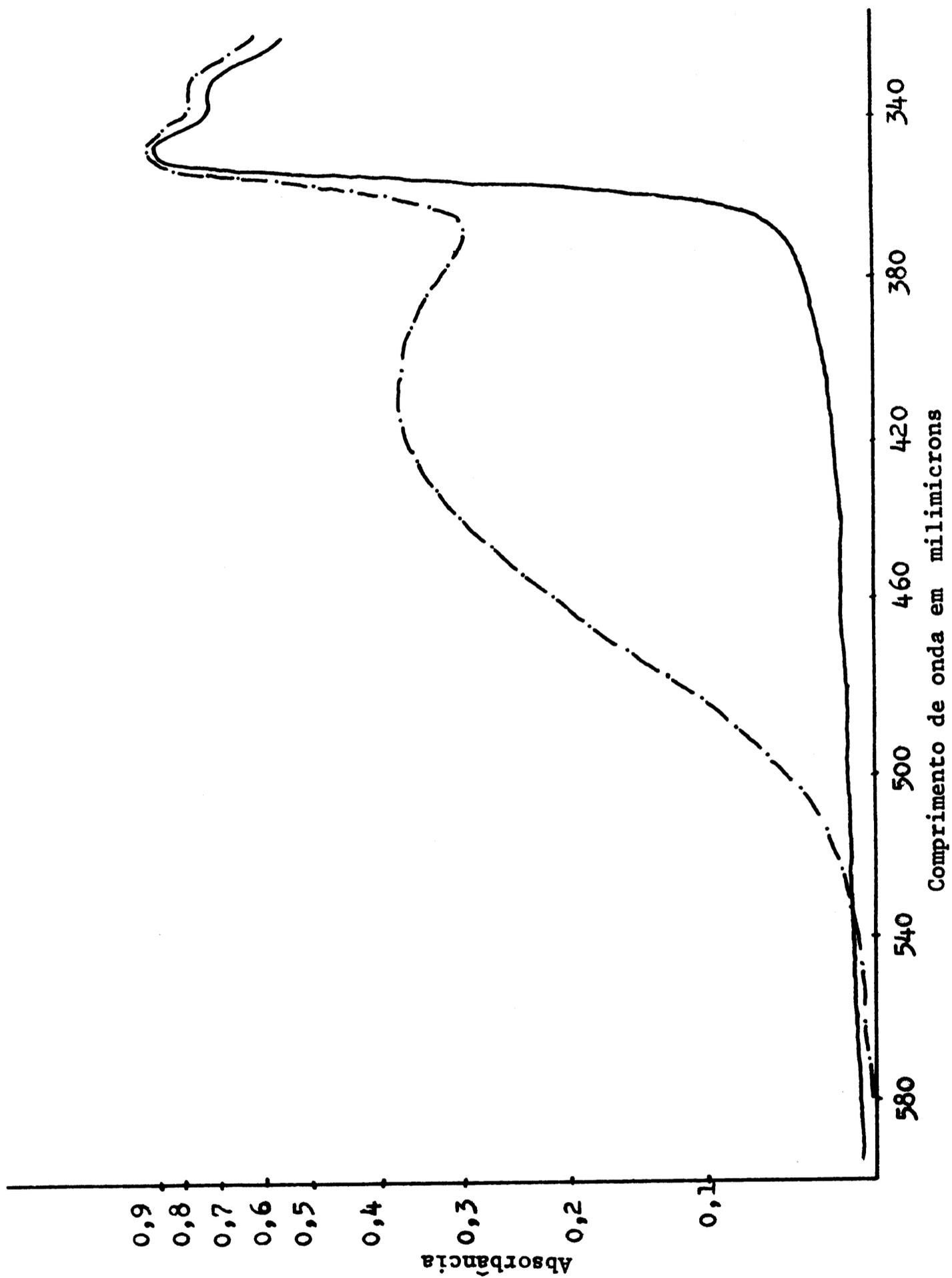
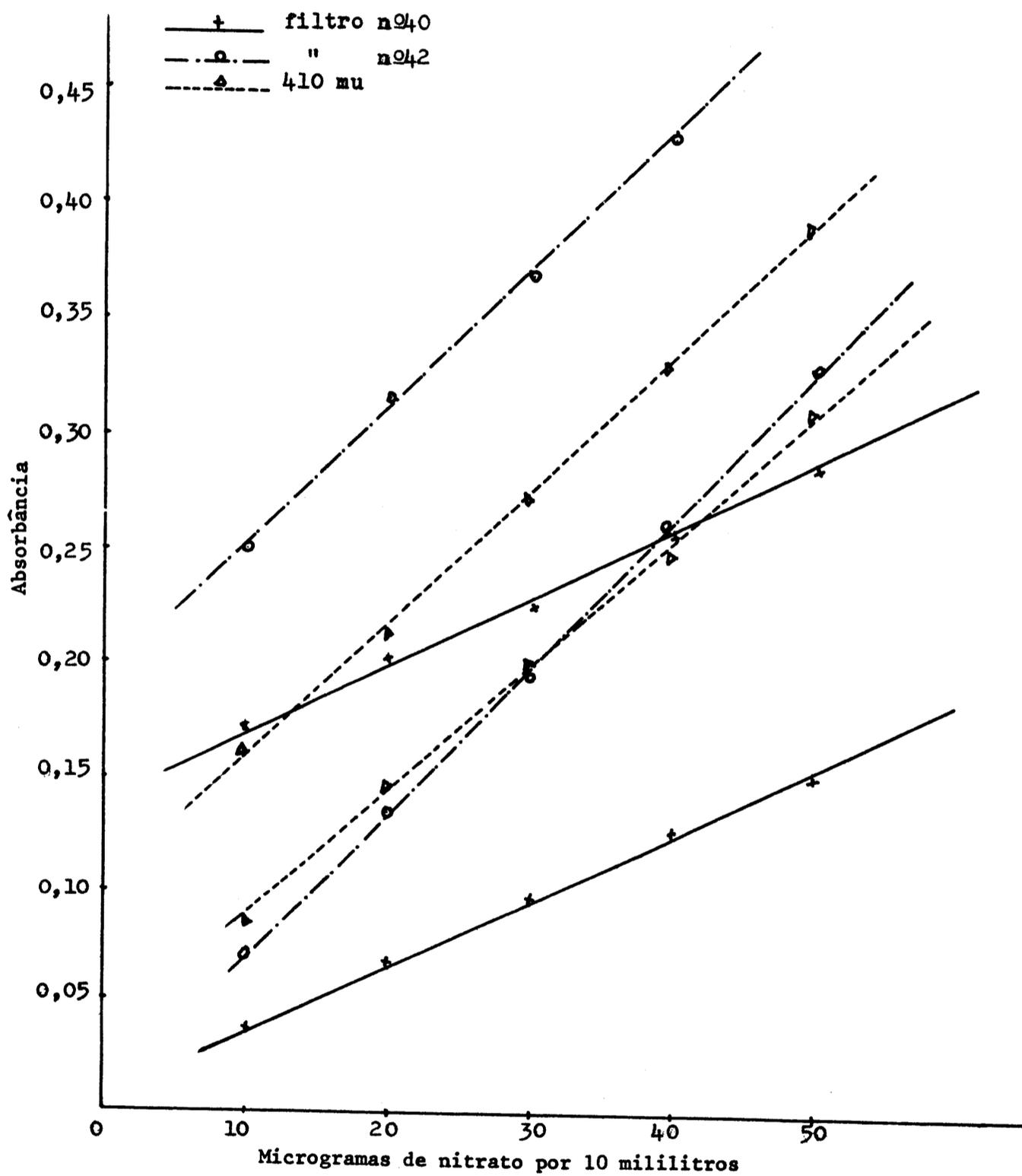


FIGURA 2 - Relações entre as concentrações e as absorbâncias, obtidas em colorímetro e em espectrofotômetro.



tram que o máximo de absorção se dá com o filtro nº 42, pois, as curvas obtidas com este filtro, apresentam-se com maior inclinação, oferecendo, portanto, maior precisão nos resultados.

Por outro lado, observando-se as curvas obtidas no espectrofotômetro Beckman, modelo B, e as curvas obtidas no citado colorímetro, verifica-se que os dois aparelhos têm precisões equivalentes, pois as respectivas curvas se apresentam com inclinações paralelas.

Os dados referentes à influência do esfriamento, durante a adição dos reativos e da temperatura, sobre a formação do composto, são apresentados no Quadro 1.

QUADRO 1 - Influência da temperatura e do esfriamento sobre a formação do nitro-composto.

Ensaio	Micro-gramas de nitrato	Leituras Médias ± erro padrão	Coefficiente de variação
1) Determinação à temperatura ambiente, com esfriamento em banho de água corrente, durante a adição dos reativos.	10	89,8 ± 1,2	2,9%
	30	152,0 ± 0,7	1,0%
	50	225,2 ± 1,2	1,2%
2) Determinação à temperatura ambiente, sem esfriamento durante a adição dos reativos.	10	82,4 ± 3,0	8,3%
	30	146,2 ± 2,0	3,1%
	50	208,8 ± 3,7	3,9%
3) Determinação à temperatura de 40°C, com esfriamento em banho de água corrente, durante a adição dos reativos.	10	97,2 ± 0,96	2,2%
	30	156,4 ± 1,2	1,7%
	50	231,2 ± 0,8	0,8%

Comparando-se os resultados obtidos verifica-se que o esfriamento durante a adição dos reativos, é essencial, pois o calor desenvolvido na reação concorre para maior variação nos resultados. Verifica-se também que o ensaio conduzido à 40°C

dã melhores resultados, havendo um completo e mais rápido desenvolvimento da cor. Além disso, a condução da reação a 40°C, elimina a variação causada pela temperatura ambiente.

Os dados da figura nº 3, mostram ainda que a temperatura de 40°C, o desenvolvimento total da cor do composto colorido, se dá em 10 minutos, sendo esse, portanto, o tempo suficiente para se proceder as leituras.

De acordo com esses resultados, selecionou-se a melhor técnica para as determinações, a partir da qual, foram obtidos os dados da figura nº 4, que mostra a relação entre as concentrações de nitrato de soluções padrões e as leituras das soluções, obtidas em colorímetro Klett-Summerson, com filtro nº 42. Verifica-se que a relação é perfeitamente reta para as concentrações de 10 a 90 microgramas de nitrato por 10 mililitros, indicando que nessas condições o sistema segue perfeitamente a lei de Beer.

O Quadro nº 2 apresenta os dados referentes à eliminação do ânion cloreto pelo emprego de uma solução de antimônio.

Pelos resultados, verifica-se que 2 mililitros da solução de antimônio eliminam até 500 microgramas de cloreto, num volume final de 10 mililitros, pois, acima dessa concentração a interferência se manifesta através de uma variação considerável nas leituras, para os padrões de 30 e 50 microgramas de nitrato.

QUADRO 2 - Influência do íon cloreto sobre a determinação do nitrato.

Microgramas			Microgramas			Microgramas		
NO_3^-	Cl^-	Leituras	NO_3^-	Cl^-	Leituras	NO_3^-	Cl^-	Leituras
10	0	98	30	0	157	50	0	230
10	100	97	30	100	157	50	100	232
10	200	98	30	200	156	50	200	230
10	400	96	30	400	157	50	400	230
10	500	98	30	500	158	50	500	231
10	600	96	30	600	149	50	600	224
10	800	97	30	800	149	50	800	220
10	1000	97	30	1000	150	50	1000	219

FIGURA 3 - Influência do tempo na formação do nitro composto

- (1) - 50 microgramas de $\text{NO}_3^-/10 \text{ ml}$
(2) - 90 microgramas de $\text{NO}_3^-/10 \text{ ml}$

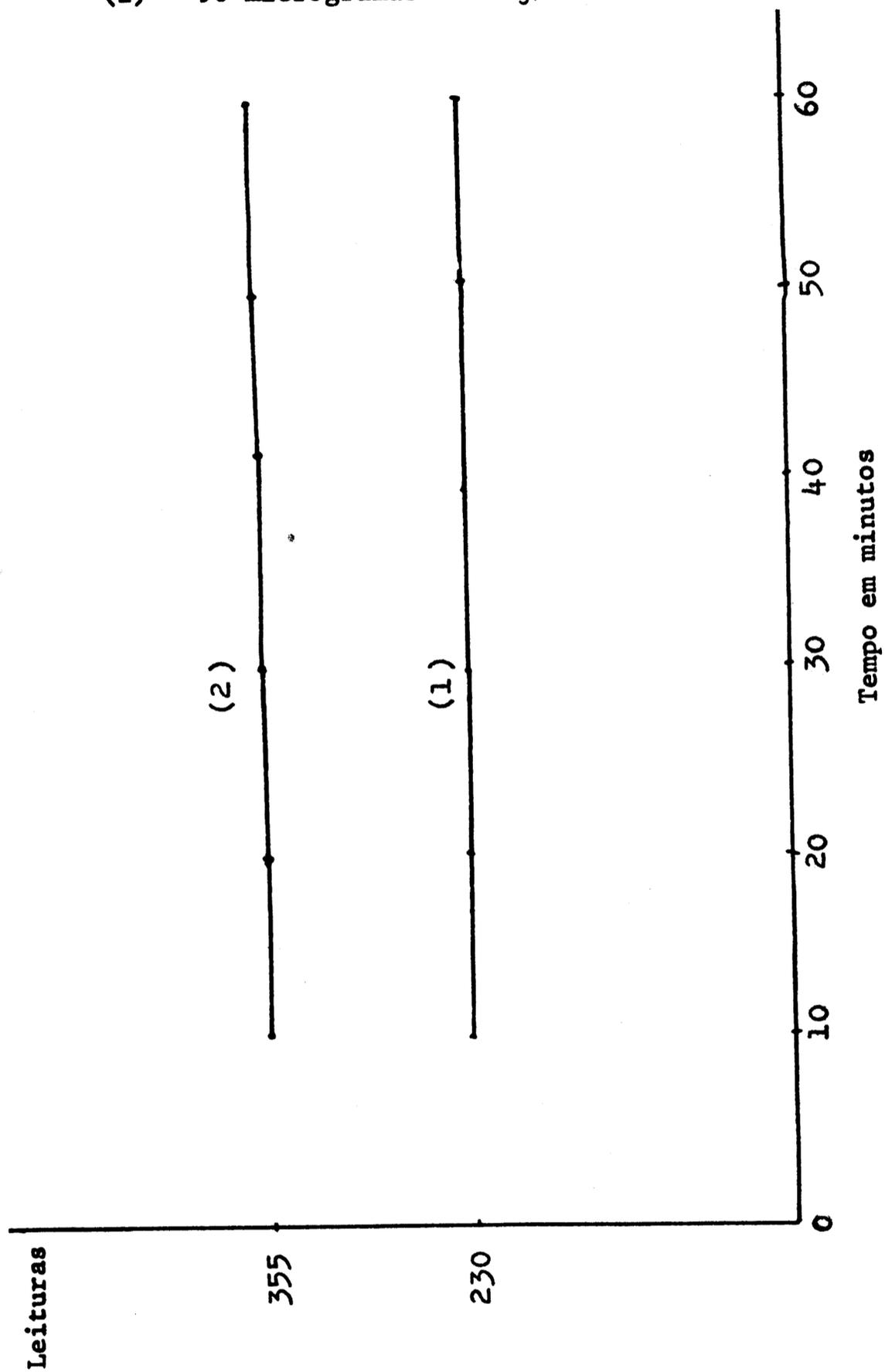
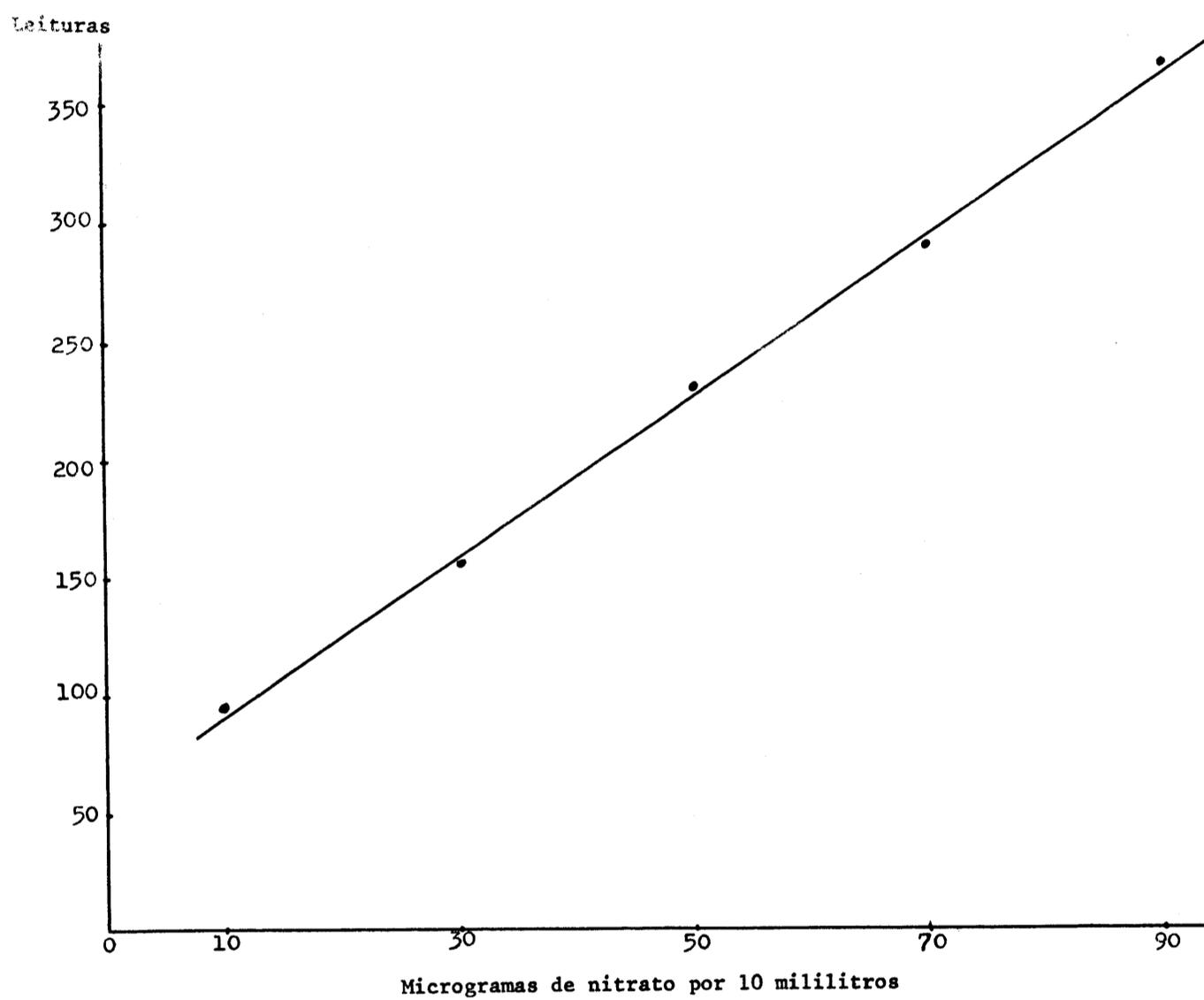


FIGURA 4 - Relação entre a concentração e as absorbâncias obtidas em colorímetro



Os dados referentes à influência dos íons fêrrico, manganoso e alumínio, são apresentados no Quadro 3.

QUADRO 3 - Influência dos íons fêrrico, manganoso e alumínio sobre a determinação do nitrato.

Íon colocado em microgramas	Concentração de nitrato em microgramas			
	10	30	50	
	Leitura	Leitura	Leitura	
Fêrrico	0	98	157	230
	10	97	156	232
	50	97	158	230
	70	96	158	230
	100	93	150	226
Manganoso	0	98	157	230
	50	97	158	224
	100	96	158	226
	300	97	159	226
	500	98	159	220
Alumínio	0	98	157	230
	200	96	158	231
	400	96	158	230
	800	88	151	222
	1000	88	149	220

Pelos resultados pode-se observar que até 70 microgramas de íon fêrrico, não interferem na determinação do nitrato. Acima desse valor a interferência ocorre, ocasionando uma diminuição nas leituras.

O íon manganoso interfere desde 50 microgramas para a concentração de 50 microgramas de nitrato num volume final de 10 mililitros. Com a concentração de 10 e 30 microgramas de nitrato, o íon não interfere até uma concentração de 500 microgramas.

O íon alumínio, por sua vez, interfere a partir de uma concentração de 800 microgramas para os diversos padrões de nitrato. Essas concentrações, entretanto, são superiores ao teor do interferente nos diversos extratos de solos, obtidos com ácido sulfúrico 0,01 N.

A interferência de altas concentrações dos íons férrico e manganoso pode ser eliminada, adicionando-se 2 mililitros de ácido cromotrópico, como se observa no Quadro 4.

QUADRO 4 - Determinação do íon nitrato em presença de concentrações variáveis dos íons férrico e manganoso, empregando-se 2 mililitros de solução de ácido cromotrópico.

Ion colocado em microgramas	Concentração de nitrato em microgramas		
	10	30	50
	Leitura	Leitura	Leitura
Férrico			
0	98	157	230
100	97	158	230
300	97	156	230
700	98	157	232
1000	98	158	230
Manganoso			
0	--	---	230
100	--	---	230
300	--	---	230
500	--	---	232

Convém salientar, que as concentrações estudadas para os diversos íons interferentes, foram calculadas em função dos teores máximos extraíveis dos solos, juntamente com o nitrato, pela solução de ácido sulfúrico 0,01 N.

Os dados obtidos na determinação do nitrato em 6 anos - tras de solos de diversos tipos, são apresentados no Quadro 5, com médias de 5 repetições.

QUADRO 5 - Determinação do nitrato em amostras de solos.

Amostras de solos	Volume da alíquota tomada ml	Microgramas de nitrato na alíquota	Microgramas de nitrato por g de solo
1) Podzólico Vermelho-Amarelo Orto (Est.Exp.Mte Alegre do Sul)	0,50	56,0	223,9 ± 3,3
2) Podzólico Lins-Marília var. Marília (Est.Exp.Pindorama)	2,5	51,9	41,5 ± 0,9
3) Podzólico Vermelho-Amarelo Orto	2,5	43,1	34,5 ± 0,5
4) Latosólico roxo (ESALQ)	2,5	40,2	32,2 ± 0,5
5) Terra roxa	2,5	87,4	69,9 ± 0,5
6) Latosólico roxo (Est.Exp. de Cana)	2,5	95,3	76,2 ± 1,1

A seguir, procedeu-se um ensaio de recuperação do nitrato, com o objetivo de se verificar a correspondência entre os valores determinados e a concentração real existente nos extratos de solos.

Os resultados são apresentados no Quadro 6.

QUADRO 6 - Recuperação do nitrato nos extratos de solos.

Amostras de solos	Microgramas de nitrato do extrato (1 ml)	Microgramas de nitrato adicionados	Recuperação microgramas determinados
3) Podzólico Vermelho-Amarelo Orto	17,2	30,0	47,1
4) Latosólico roxo (ESALQ)	16,1	30,0	46,4
5) Terra roxa	35,0	30,0	64,7

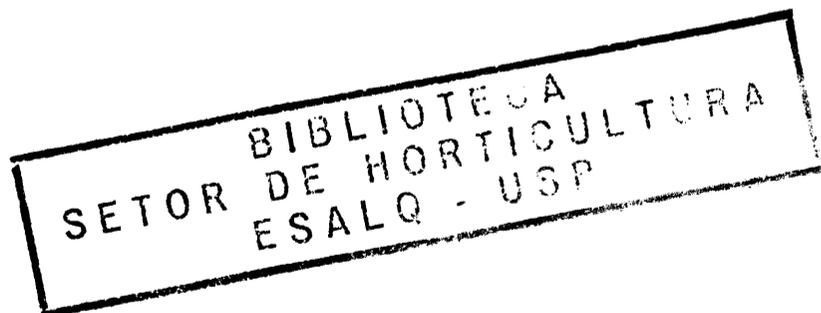
Os resultados mostram que a recuperação foi muito boa, correspondendo praticamente à soma da concentração do nitrato existente no extrato com a concentração do nitrato adicionada, ficando, portanto, comprovada, até certo ponto, a exatidão do método em apreço.

RESUMO E CONCLUSÕES

- 1) O método colorimétrico do ácido cromotrópico de determinação do nitrato em solo, é sensível, simples e apresenta boa precisão.
- 2) A condução da reação durante a adição dos reativos, deve ser feita em banho de água corrente, e após a adição de todos os reativos, as soluções devem permanecer em repouso à 40°C durante 10 minutos.
- 3) O ânion cloreto interfere na determinação do nitrato, porém, até 500 microgramas, num volume final de 10 ml podem ser mascarados pela adição de 2 mililitros de uma solução de antimônio.
- 4) Os íons férrico e manganoso, interferem em determinadas concentrações, as quais podem ser eliminadas pelo emprego de 2 mililitros da solução de ácido cromotrópico a 0,1%, num volume final de 10 mililitros ao invés de 1 mililitro.
- 5) As características do método colorimétrico do ácido cromotrópico, permitem afirmar que o mesmo poderá substituir com vantagens o método do ácido fenoldissulfônico na determinação do nitrato em solos.

SUMMARY

A spectrophotometric method, based on the color with chromotropic acid is described for the determination of nitrates in soils extracts. The absorption spectra of the chromotropic acid, that of the nitrate-chromotropic acid compound, elimination of chloride ion interference, the influence of several factors like temperature, the time for the development of the color, etc, were studied.



LITERATURA CITADA

- CLARKE, A.L. & A.C. JENNINGS, 1965. Spectrophotometric estimation of nitrate in soil using chromotropic acid. J. Agr. Food Chem., 13(2): 174-176.
- KATO, T., Y. OKINAKA & K. SAKAI, 1954. Colorimetric determination of nitrates. 1. Critical study of methods which uses chromotropic acid. Japan Analyst, 3: 228-231. Através do Chem. Abstr., 47, 10395d.
- OKINAKA, Y. & K. SAKAI, 1954. The determination of traces substances. VIII. Technol. Repts. Tohoku Univ., 18: 135-144. Através do Chem. Abstr., 47, 10395e.
- VERDADE, F.C., 1951. Dosagem dos nitratos do solo pelo método do ácido fenoldissulfônico. Bragantia, 11 (1 a 3): 1-12.
- WEST, P.W. & G.L. LYLES, 1960. A new method for the determination of nitrates. Anal. Chim. Acta, 23: 227-232.
- WEST, P.W. & T.P. RAMACHANDRAN, 1966. Spectrophotometric determination of nitrate using chromotropic acid. Anal. Chim. Acta, 35: 317-324.
- WEST, P.W. & P.L. SARMA, 1957. A spot test for nitrates. Mikrochimica Acta, 3 e 4: 506-509.