

EXTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DO ÍON AMÔNIO DO SOLO¹

R.A. Catani²
V.C. de Bittencourt²
A.M. Cangiani³

RESUMO

Este trabalho descreve a determinação do íon amônio em solos, pelo método colorimétrico baseado no reativo de Nessler. Foram estudados diversos aspectos, como o espectro de absorção do composto colorido e do reativo de Nessler, a influência do tempo de repouso e da temperatura sobre o desenvolvimento da cor e a interferência de alguns íons que normalmente se encontram nos extratos de solos. A determinação do íon amônio foi conduzida em extratos de solos obtidos com solução de KCl 1 N e destilados, para evitar a interferência do íon manganês-II, que forma um precipitado com o reativo de Nessler. Os resultados obtidos pelo método colorimétrico foram comparados com os determinados pelo método titrimétrico.

INTRODUÇÃO

A determinação do íon amônio do solo apresenta uma grande importância para os problemas de fertilidade, embora exista uma grande dificuldade, na escolha de um método analítico, que apresente sensibilidade suficiente para a determinação de pequenas quantidades do íon.

Muitos são os trabalhos que tratam do emprego do método de Nessler na determinação do amônio nos mais diferentes materiais. MILLER & MILLER (1948), determinando o nitrogênio amoniacal em materiais biológicos, apresentaram um estudo sobre os diversos fatores que podem influir sobre o desenvolvimento da cor do composto formado, dos quais o de efeito marcante é a temperatura. THOMPSON & MORRISON (1951), determinando nitrogênio em materiais vegetais, fizeram um estudo comple-

¹ Entregue para publicação em 4/9/1969.

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

³ Bolsista do Conselho Nacional de Pesquisas.

to sobre os diversos fatores que podem causar a turbidez da solução. Estabeleceram que concentrações elevadas de nitrogênio, temperatura, tempo de leitura e concentração de soda são os principais fatores que devem ser perfeitamente controlados, para que melhores resultados sejam obtidos. WILLIAMS (1964) apresentou uma técnica para determinação de nitrogênio em vegetais, chamando a atenção para a constituição do reagente.

Várias técnicas têm sido preconizadas para a extração do íon amônio do solo. CLARKE & JENNINGS (1965) extraíram os íons amônio e nitrato do solo com uma solução 1 N em Na_2SO_4 e 0,1 N em H_2SO_4 . BREMNER (1965) verificou, entretanto, que certos solos apresentam a capacidade de fixar o amônio. Resultados baixos são obtidos quando se empregam soluções extratoras com baixa concentração em cátions. Aconselhou o emprego de uma solução 2 N em KCl.

Este trabalho tem por objetivo o estudo das características analíticas do método de determinação do amônio pelo reativo de Nessler e sua aplicação em extratos de solos obtidos com solução de KCl 1 N. Esta solução foi escolhida pelo fato de já estar sendo empregada na extração de outros íons do solo.

MATERIAL E MÉTODO

O material constituiu-se de 10 amostras de solos da região de Piracicaba.

Os aparelhos usados foram os espectrofotômetros Beckman, modelos "DB" e "B".

Reativos

Solução padrão estoque de amônio. Transferir 3,6629 gramas de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ seco em estufa, para balão volumétrico de 1 litro, dissolver e completar o volume com água destilada. Transferir 100 mililitros desta solução para balão volumétrico de 1 litro e completar o volume com água destilada. Esta solução contém 100 microgramas do íon amônio por mililitro.

Soluções padrões de trabalho. Por diluição da solução estoque, preparar soluções contendo 5 e 10 microgramas do íon amônio por mililitro.

Reativo de Nessler. Solução A: transferir 55,00 gramas de HgI_2 e 41,25 gramas de KI para copo de 400 ml. Adicionar aproximadamente 150 mililitros de água destilada e agitar até

completa dissolução. Transferir esta solução para balão de 250 ml e completar o volume com água destilada. Solução B: dissolver 144 gramas de NaOH em 500 ml de água destilada.

Misturar as soluções A e B completando-se o volume a 1 litro. Esta solução deve ser preparada somente na hora de usar.

Solução padrão de íon férrico. Preparada por diluição de uma solução de FeSO_4 , obtida a partir de Fe_2O_3 dissolvido em H_2SO_4 e HCl , a quente.

Solução padrão de íon cúprico. Preparada a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Solução padrão de íon manganês-II. Preparada a partir de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Solução padrão de íon alumínio. Preparada a partir de $\text{AlK}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Obtenção da curva de absorção do reativo de Nessler e do composto colorido.

Para balões volumétricos de 10 ml, pipetaram-se 0 e 4 mililitros da solução contendo 5 microgramas do íon amônio por mililitro. Adicionou-se água destilada até a metade do balão e, em seguida, 2 mililitros do reativo de Nessler (preparado na hora de usar). Agitou-se, completou-se o volume com água destilada e deixou-se 20 minutos em banho-maria a 30°C . Transferiram-se as soluções para células de 1 cm e obtiveram-se as curvas de absorção, contra água, em espectrofotômetro Beckman, modelo "DB".

Estudo da estabilidade do composto colorido.

Para balões volumétricos de 10 ml, pipetaram-se 0 - 1 - 5 e 10 mililitros da solução contendo 2 microgramas do íon amônio por mililitro. Procedeu-se de acordo com a marcha indicada anteriormente, somente que, as leituras foram obtidas durante 30 minutos, em espectrofotômetro Beckman, modelo "DB", com registrador, em 430 milimicrons.

Escolha da amplitude de concentração
(Curva de Ringbon)

Para balões volumétricos de 10 ml, transferiram - se

1 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 - 8 - 9 - 10 - 20 - 30 - 40 - 50 - 60 e 70 microgramas do íon amônio, procedendo-se conforme já foi descrito e obtendo-se as leituras contra água, em espectro fotômetro Beckman, modelo "B", com um comprimento de onda de 430 milimicrons.

Estudo da influência do tempo e da temperatura sobre a formação do composto colorido

Foram feitos diversos ensaios com soluções padrões contendo 0 - 30 e 60 microgramas do íon amônio, num volume final de 10 mililitros. Inicialmente, as soluções coloridas foram submetidas a um banho com temperatura de 20°C e as leituras foram feitas de 5 em 5 minutos, a partir do momento em que se colocaram os balões no banho. Em seguida, fizeram-se ensaios semelhantes, submetendo-se as soluções a 22°C, 30°C e 35°C.

Com base nesses estudos, fizeram-se outras determinações, a fim de se conseguir uma maneira prática de controle da temperatura, sem prejuízo da precisão do método. Dêsse modo, primeiramente realizou-se um ensaio, no qual os frascos com as soluções coloridas foram colocados em banho-maria a... 30°C, durante 10 minutos e resfriados em água corrente, durante 5 minutos. Prevendo-se uma variação na temperatura da água corrente, o resfriamento foi feito a 20°C e 25°C. Em outro ensaio excluiu-se o banho-maria a 30°C e colocaram-se os balões diretamente em água corrente durante 15 minutos, considerando também a variação de 20 a 25°C.

Para avaliação dos resultados, foi aplicado o teste t na comparação das leituras obtidas a 20°C e 25°C, em cada procedimento. Foram também calculados os coeficientes de variação e os erros-padrão das médias.

Obtenção da curva padrão

Foram transferidos 10 - 20 - 30 - 40 e 50 microgramas do íon amônio para balões volumétricos de 10 ml. Adicionou-se água destilada até, mais ou menos, a metade do volume do balão, pipetaram-se 2 mililitros do reativo de Nessler, completou-se o volume e agitou-se. Os balões foram colocados em banho-maria a 30°C, durante 10 minutos, e resfriados logo a seguir em água fria por mais 5 minutos (20 a 25°C). Fizeram-se as leituras contra prova em branco, em células de 1 cm, em espectrofotômetro Beckman, modelo B, com comprimento de onda de 430 milimicrons.

Influência dos diversos íons (cátions férrico, cúprico, manganês-II e alumínio)

O estudo da influência dos cátions foi feito adicionando-se quantidades conhecidas de soluções padrões dos mesmos às soluções de amônio contendo 0 - 20 e 40 microgramas, num volume final de 10 mililitros.

A concentração final dos interferentes na solução de amônio, foi baseada nos teores solúveis encontrados no solo.

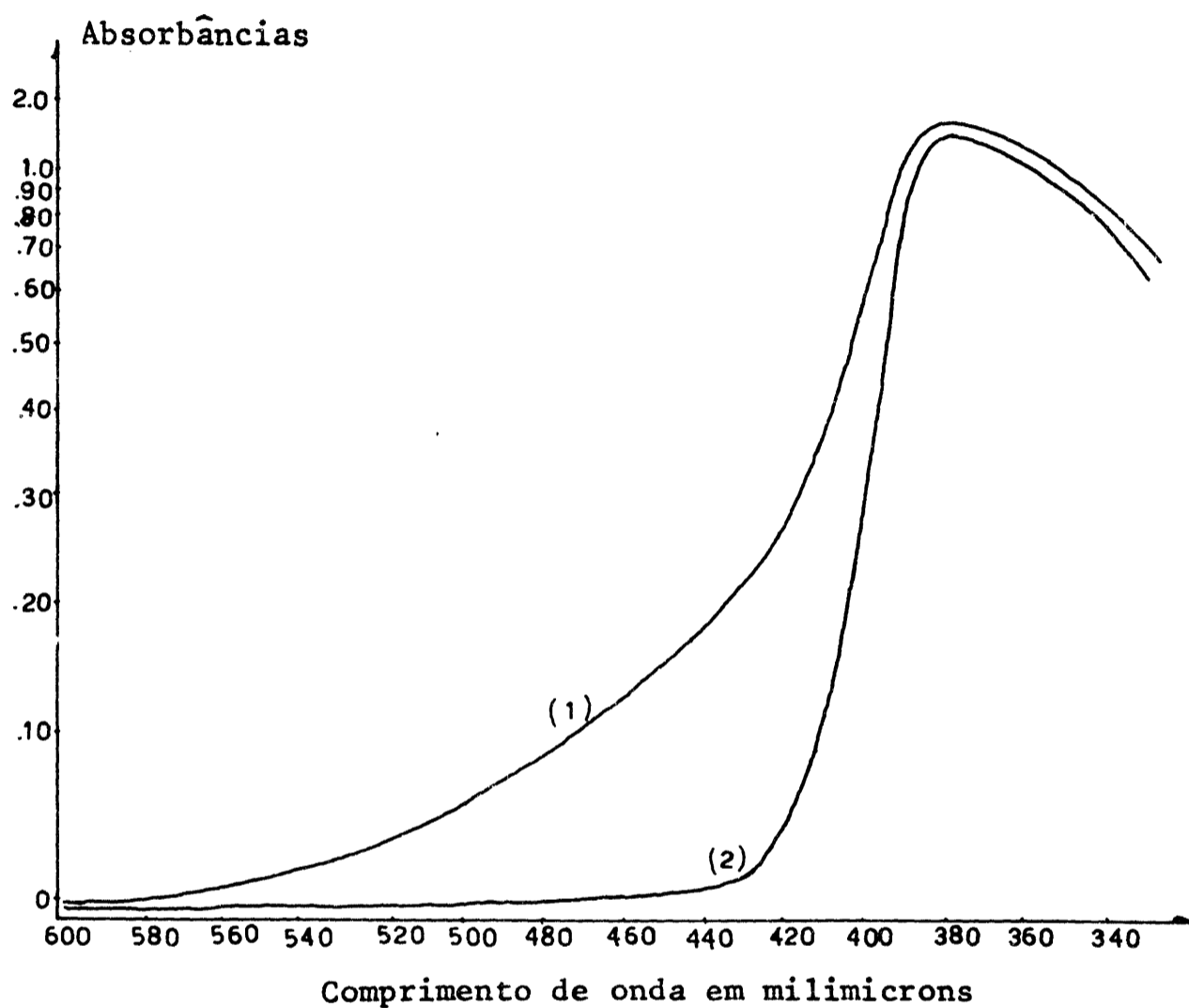
Determinação do amônio do solo.

Transferiram-se 10 g de terra fina, seca ao ar, para frasco de Erlenmeyer de 250 ml, adicionaram-se 100 mililitros da solução de KCl 1 N, agitou-se durante 15 minutos e filtrou-se através de papel de filtro Whatman nº 1. Por meio de pipeta, foram transferidos 25 mililitros da solução do extrato para balão de destilação de 100 ml. Adicionaram-se 5 mililitros da solução de NaOH a 30%, aqueceu-se e deixou-se destilar um volume aproximado de 10 mililitros. O destilado foi recebido em balão volumétrico de 25 ml, contendo 10 ml de H₂SO₄ 0,05 N, mergulhado em água gelada, para evitar o aquecimento da solução. O volume foi completado com água destilada e uma alíquota de 5 mililitros foi transferida para balão volumétrico de 10 ml, para a determinação do íon amônio. A seguir, procedeu-se de acordo com a marcha já indicada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Através da Figura 1, observa-se que a diferença máxima de absorção entre o composto colorido e o reativo de Nessler, se dá para um comprimento de onda de 430 milimicrons, confirmando, portanto, a recomendação de WILLIAMS (1964). Quanto aos resultados apresentados na Figura 2, verifica-se que durante 20 minutos, as soluções coloridas mantiveram-se estáveis, não apresentando variação nas leituras. A curva de Ringbon, apresentada na Figura 3, juntamente com os valores dos erros relativos de concentração, calculados em intervalos convenientes, mostra que a amplitude de concentração mais adequada é aquela correspondente ao intervalo de 7 a 70 microgramas do íon amônio. Entretanto, algumas vezes, as soluções contendo concentrações acima de 60 microgramas do íon, turvam-se, o que vem limitar esta amplitude para um intervalo de 10 a 50 microgramas de amônio, num volume final de 10 mililitros de solução.

FIGURA 1 - Espectros de Absorção



(1) Espectro de absorção da solução contendo $2 \mu\text{g NH}_4^+/\text{ml}$

(2) Espectro de absorção da prova em branco

FIGURA 2 - Estabilidade das leituras

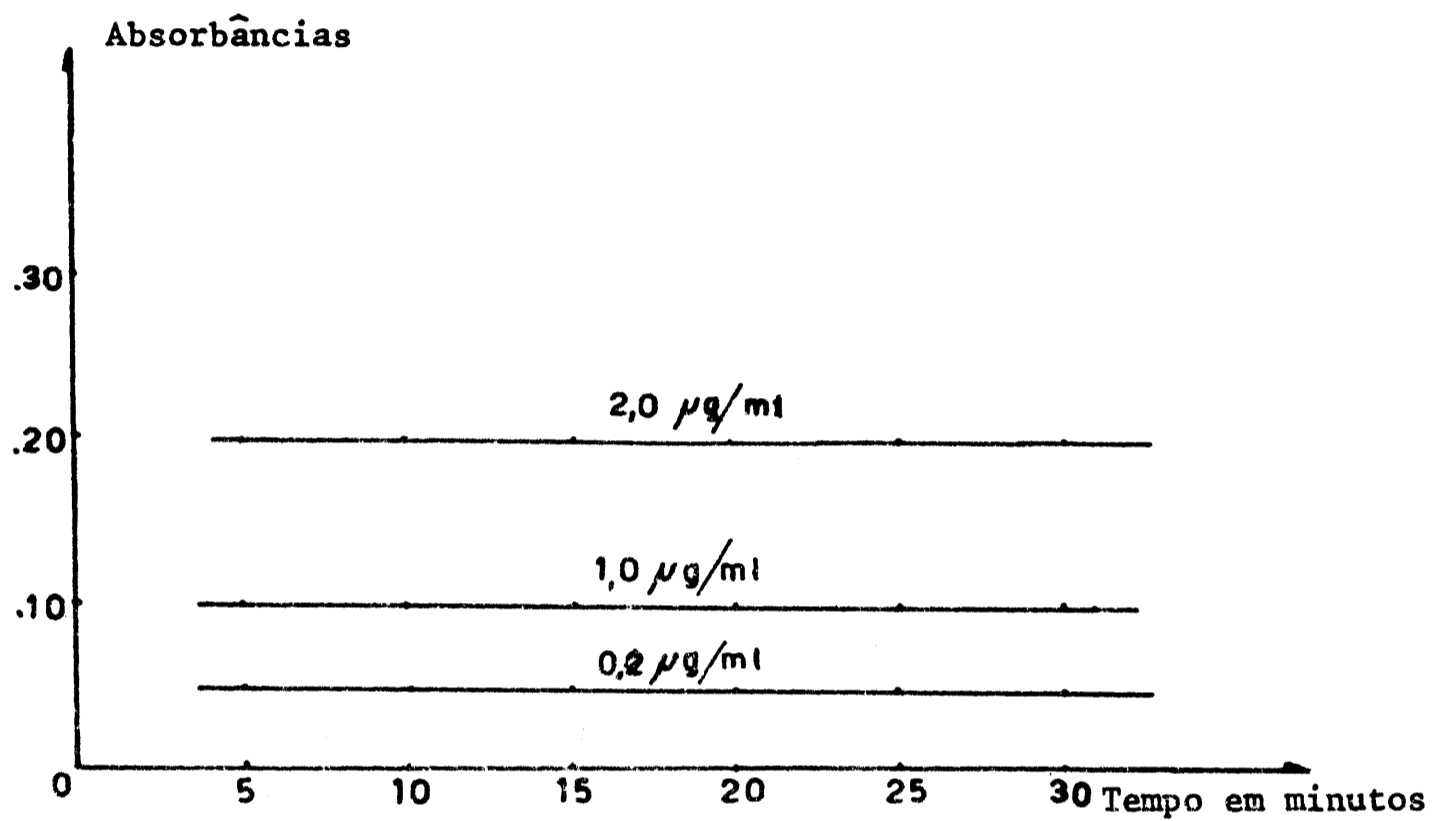
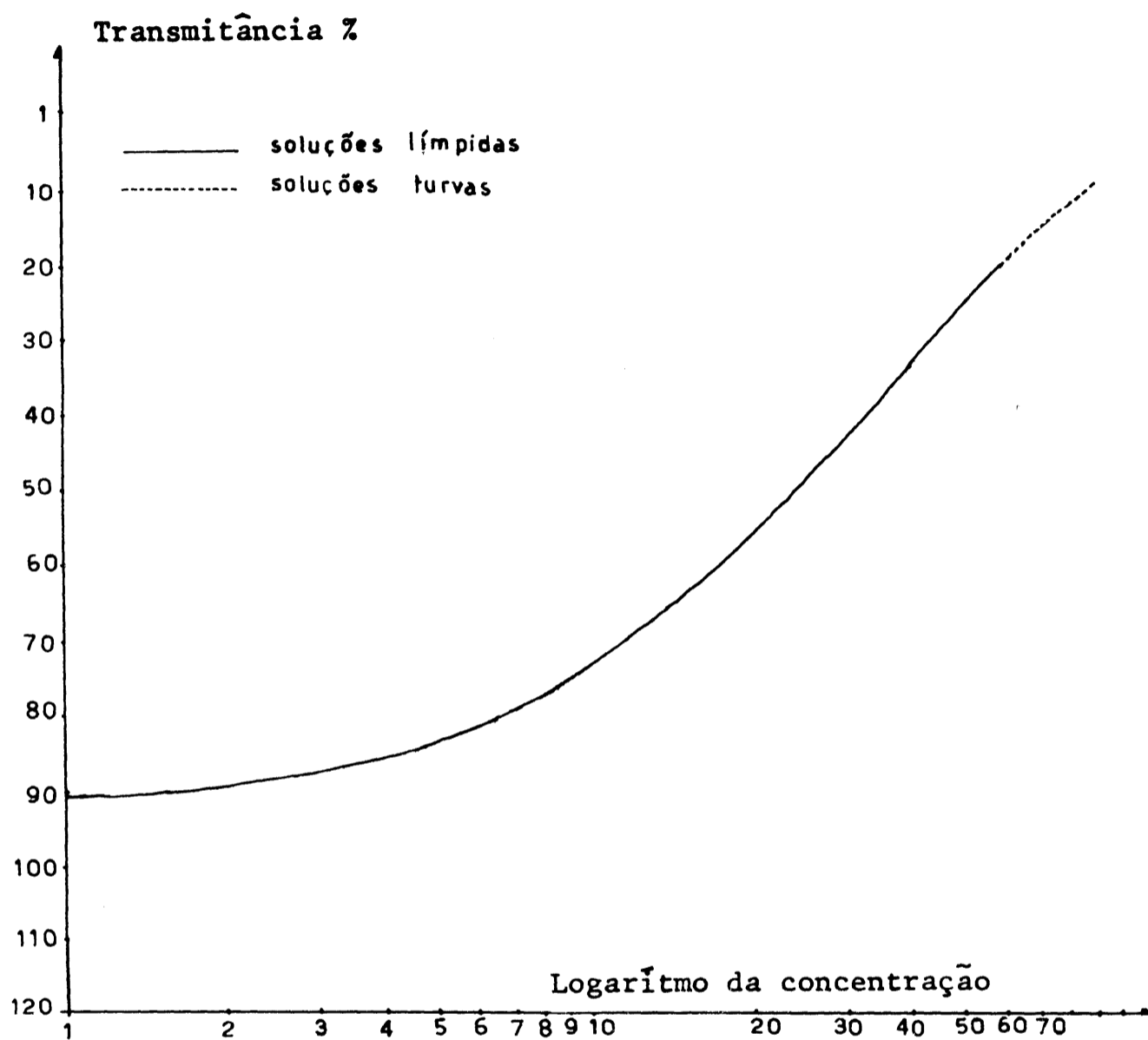


Gráfico registrado em espectrofotômetro Beckman
modelo DB em 430 milimicrons

FIGURA 3 - Curva de Ringbon



amplitude de concentração	erro relativo
1 - 10	12,8
2 - 20	7,0
3 - 30	5,1
4 - 40	4,6
5 - 50	4,0
6 - 60	3,8
7 - 70	3,6

A Figura 4, mostra a influência do tempo e da temperatura sobre as leituras. Observa-se que a 20°C e a 22°C, as leituras se mantiveram estáveis, mas a 30°C e 35°C, estas aumentaram proporcionalmente ao tempo. Verifica-se também que esse aumento na leitura com o tempo foi mais acentuado na solução mais concentrada, a qual se apresentou turva a 30°C e a 35°C.

Devido à dificuldade de se manter uma temperatura constante a 20°C, nas condições de rotina, procurou-se desenvolver um procedimento mais prático de trabalho, no qual a precisão do método não fosse afetada. Os resultados referentes a esses ensaios, bem como os valores calculados para t , estão no Quadro 1. Comparando-se esses valores com os encontrados em tabelas ($t_{0,05} = 2,26$), concluiu-se que os dados se mostram bastante semelhantes dentro de cada procedimento e a variação da temperatura da água corrente não é significativa em nenhum dos casos. Ainda de acordo com o Quadro 1, verifica-se que o primeiro procedimento apresentou menor variação e, portanto, maior precisão. Dessa forma, ficou estabelecido que as soluções coloridas devem ser deixadas durante 10 minutos em banho-maria a 30°C e, em seguida, resfriadas por 5 minutos em água a 20°C.

Selecionada a melhor técnica para as determinações, foram obtidos os dados da Figura 5, que mostra a relação entre as concentrações de amônio de soluções padrões e as leituras obtidas em espectrofotômetro Beckman. Verifica-se que a relação é perfeitamente reta para as concentrações de 10 a 50 microgramas de amônio por 10 mililitros de solução.

O Quadro 2, apresenta os dados referentes à influência dos íons férrico, cúprico, manganês-II e alumínio. Quanto ao íon férrico, verifica-se que a interferência aumenta proporcionalmente à sua concentração na solução. Os íons cúprico e alumínio não interferem na determinação do íon amônio, mas o íon manganês-II interfere acentuadamente. Foi observado durante o estudo, que nos frascos isentos do íon amônio, as soluções se apresentavam progressivamente coloridas, evidenciando uma reação entre o íon manganês-II e o reativo de Nessler. Nos frascos contendo o íon amônio, as soluções se apresentavam turvas.

FIGURA 4 - Influência do tempo e da temperatura

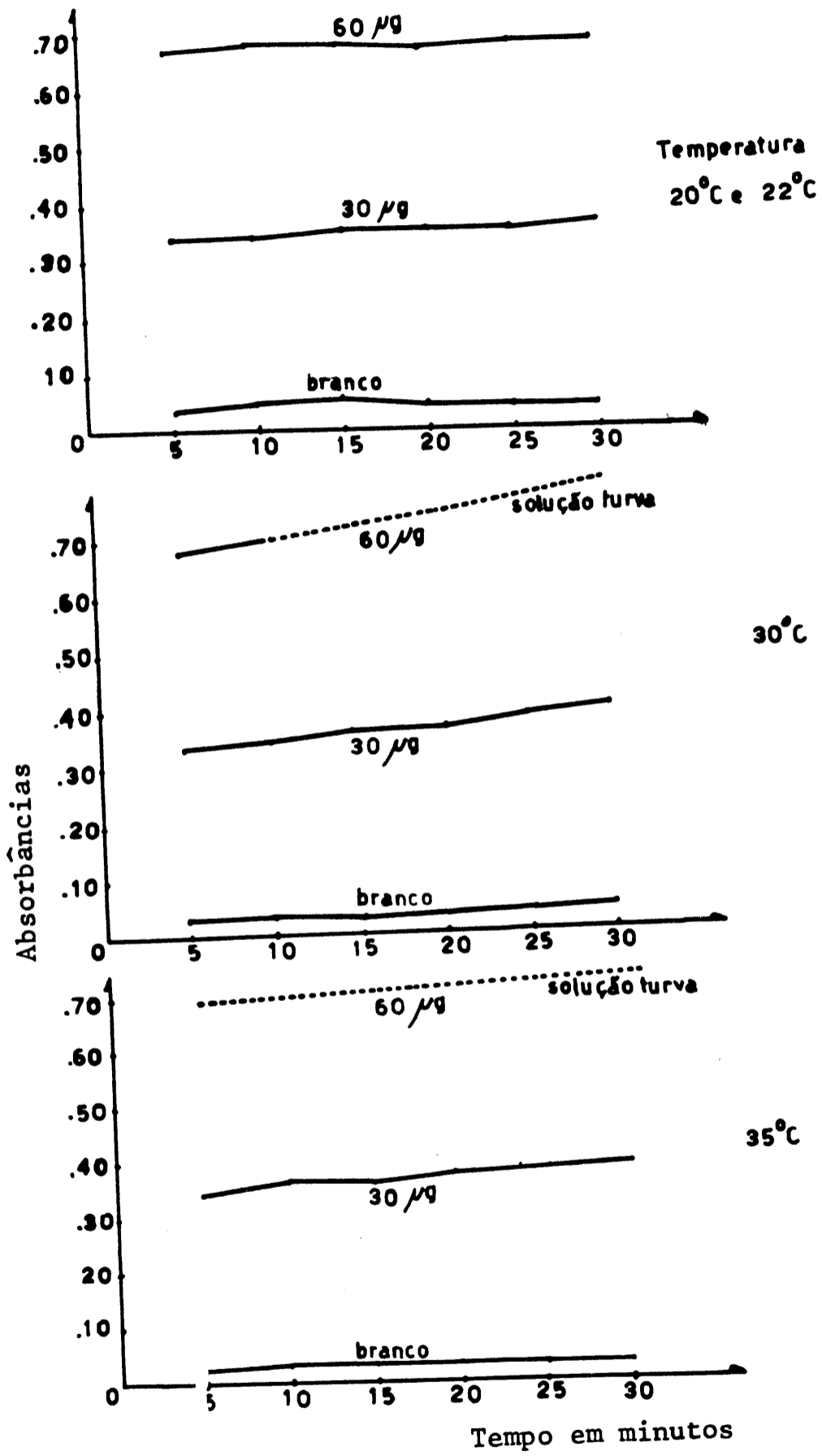
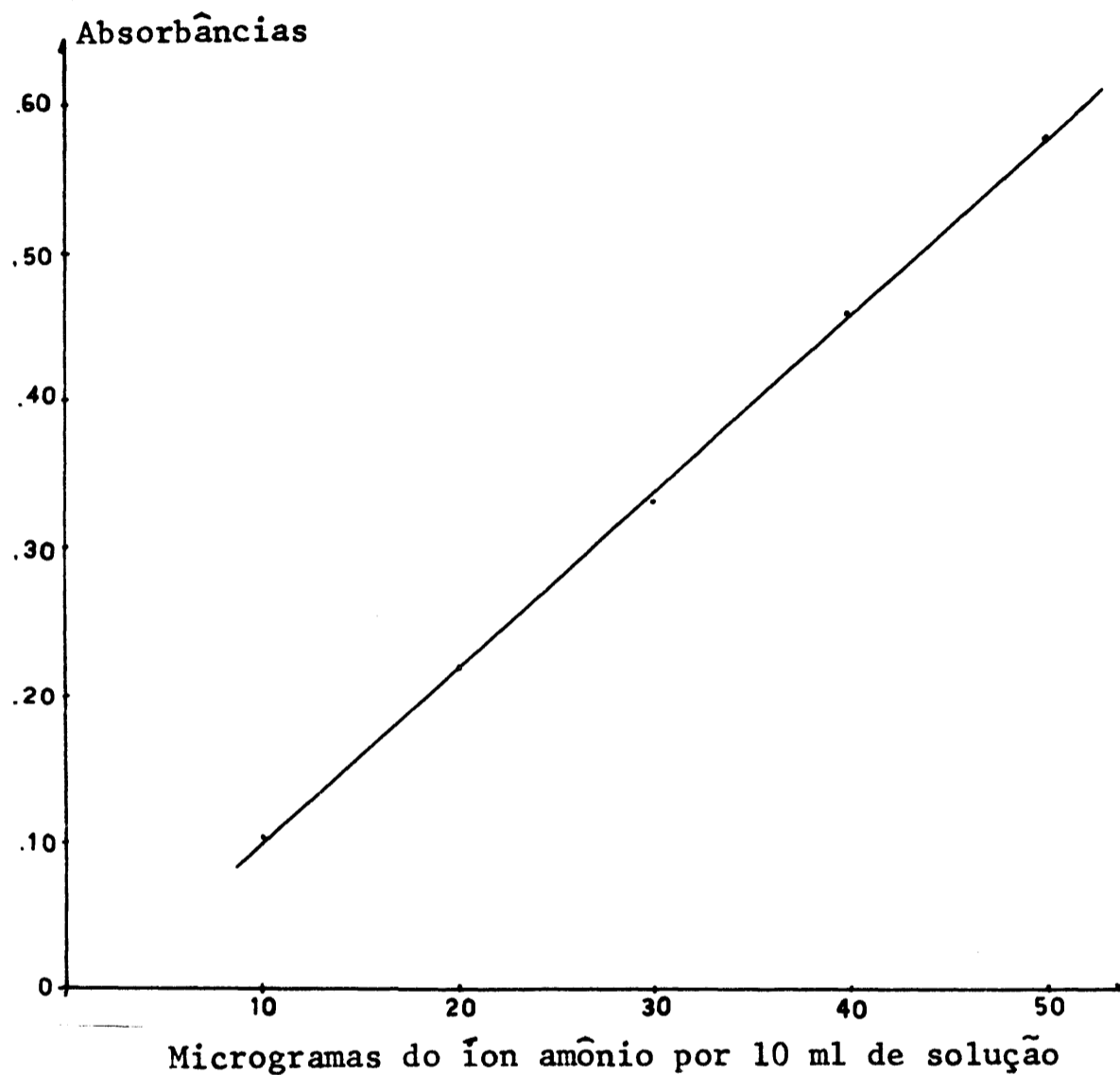


FIGURA 5 - Curva padrão do amônio



Leituras obtidas contra prova em branco, em espectrofotômetro Beckman, modelo B, comprimento de onda em 430 m μ

QUADRO 1 - Variacão da absorvncia de solues padrões, em diferentes temperaturas

E N S A I O S	ug por 10 ml	A B S O R B A N C I A S				Teste "t"
		gua a 20 C		gua a 25 C		
		Mdias	CV	Mdias	CV	
1) Repouso das soluções du- rante 10 minutos a 30C, seguido de resfriamento em água a 20C e 25C por 5 minutos.	30	0,321 ± 0,003	2,3	0,322 ± 0,001	0,8	0,07
	50	0,564 ± 0,001	0,5	0,576 ± 0,005	1,9	0,53
2) Repouso das soluções du- rante 15 minutos em água a 20C e 25C.	30	0,316 ± 0,001	1,3	0,318 ± 0,001	0,8	0,06
	50	0,549 ± 0,006	2,3	0,567 ± 0,008	3,4	0,20 n.s.

QUADRO 2 - Influência dos cátions férrico, cúprico, manganês-II e alumínio, na determinação do ion amonio em soluções padroes

Íon colocado em microgramas	Concentração de amônio em microgramas		
	0	20	40
	A	A	A
Férrico	0,035	0,260	0,470
0	0,040	0,270	0,500
10	0,045	0,305	0,600
30	0,0515	0,335	0,630
50			
Cúprico	0,040	0,255	0,465
0	0,040	0,255	0,470
5	0,040	0,260	0,465
10	0,040	0,255	0,475
15			
Manganês-II	0,035	0,255	0,470
0	0,050	0,270	0,515
5	0,165	0,700	0,900
15	0,310	1,20	1,50
30			
Alumínio	0,035	0,260	0,470
0	0,040	0,255	0,475
20	0,035	0,255	0,480
60	0,040	0,260	0,475
100			

Os dados obtidos na determinação do amônio, pelo reativo de Nessler, em amostras de solos da região de Piracicaba, estão no Quadro 3, juntamente com os dados obtidos pelo método do microdestilador.

Durante as determinações do amônio nos extratos de solos, observou-se o desenvolvimento de um precipitado que turvava completamente as soluções. Através de testes de comparação e de análises qualitativas, concluiu-se que o precipitado era devido a uma reação entre o reativo de Nessler e o íon manganoso extraído do solo. Várias tentativas foram feitas no sentido

QUADRO 3 - Determinação do íon amônio em solos pelos métodos de Nessler e de microdestilação

Amostras de Solos	Método colorimetr.do reativo de Nessler: e.mg NH ₄ ⁺ /100 g solo		Método do micro destilador: e.mg NH ₄ ⁺ / 100 g solo
Série	Horizonte		
1 - Paredão Vermelho	Ap	0,130	0,180
2 - Artêmis	Ap	0,178	0,160
3 - Guamium	Ap	0,136	0,120
4 - Gibóia	Ap	0,147	0,140
5 - Godinhos	Ap	0,220	0,212
6 - Pau d'Alho	A/B	0,189	0,190
7 - Pompéia	A ₁ P	0,168	0,170
8 - Luiz de Queiroz	Ap	0,231	0,220
9 - Ibitiruna	Ap	0,164	0,160
10 - Iracema	Ap	0,231	0,240

de eliminação do interferente em aprêço, por meio de complexação ou precipitação. Os resultados obtidos, entretanto, não responderam e, devido a esse fato, não foi possível uma nesslerização direta, isto é, foi necessário uma destilação prévia, conforme o procedimento já indicado.

A seguir, no Quadro 4, é apresentado um estudo estatístico (YAUDEN, 1959), para comparação dos resultados obtidos pelo método de Nessler com aqueles obtidos pelo método de microdestilação.

Os dados evidenciam que não há diferença significativa entre os resultados obtidos por um método e outro, isto é, os dois métodos apresentam a mesma precisão (valor de t não significativo), apesar do método de Nessler fornecer dados um pouco mais elevados que o método de microdestilação.

QUADRO 4 - Estudo estatístico dos dados obtidos pelo método do reativo de Nessler e pelo método de microdestilação, na determinação do íon amônio em extratos de solos

A- mos- tras nº	Reativo de Nessler X_a	Micro- destilação X_b	$d = X_a - X_b$	$d - \bar{d} = e$	e	e^2
1	0,130	0,180	-0,050	-0,0500-0,0002	-0,0502	0,00252004
2	0,178	0,160	+0,018	+0,0180-0,0002	+0,0178	0,00031684
3	0,136	0,120	+0,016	+0,0160-0,0002	+0,0158	0,00024964
4	0,147	0,140	+0,007	+0,0070-0,0002	+0,0068	0,00004624
5	0,220	0,212	+0,008	+0,0080-0,0002	+0,0078	0,00006084
6	0,189	0,190	-0,001	-0,0010-0,0002	-0,0012	0,00000144
7	0,168	0,170	-0,002	-0,0020-0,0002	-0,0022	0,00000484
8	0,231	0,220	+0,011	+0,0110-0,0002	+0,0108	0,00011664
9	0,164	0,160	+0,004	+0,0040-0,0002	+0,0038	0,00001444
10	0,231	0,240	-0,009	-0,0090-0,0002	-0,0092	0,00008464
	$\Sigma X_a = 1,794$ $\bar{X}_a = 0,1794$	$\Sigma X_b = 1,792$ $\bar{X}_b = 0,1792$	$\Sigma d = +0,002$ $\bar{d} = 0,0002$	-	$\Sigma e = 0$	$\Sigma e^2 = 0,00341560$

$$se = \sqrt{\frac{\sum e^2}{n - 1}}$$

$$se = 0,0616$$

$$t_c = \frac{(\bar{d} - 0) \sqrt{n}}{se}$$

$$t_c = 0,010 \text{ (n.s.)}$$

$$t_{0,05} = 2,26 \text{ (tabela)}$$

CONCLUSÕES

1 - O método colorimétrico de determinação do amônio, pelo reativo de Nessler, é bastante sensível e apresenta boa precisão, mas a condução da reação necessita ser feita sob rigoroso controle do tempo e temperatura.

2 - O íon fêrrico é um interferente, mas não causa problemas desde que a solução extratora seja de KCl 1 N. Já o íon manganês-II é facilmente extraído pela solução de KCl 1 N, sendo o mais sério interferente do método, pois não é possível eliminá-lo do extrato de solo sem haver perda de amônio.

3 - Como consequência da interferência do íon manganês-II, há necessidade de uma prévia destilação do extratos de solos para ser possível uma nesslerização.

4 - O método de Nessler apresenta a mesma precisão que o método de microdestilação.

SUMMARY

This paper reports the ammonium determination in soils, by the colorimetric method of Nessler.

Several aspects were studied, like the absorption spectra of the color compound and the Nessler's reactive, the action of the time of standing and the temperature on the development of the color and the interference of some ions which are normally in the soils extracts. The ammonium determination was made in soil extracts obtained with KCl 1 N solution and distilled, in order to prevent the interference of manganous ion, which gives a precipitated with the Nessler's reactive.

The results were compared with the those obtained by the tritric metric method.

LITERATURA CITADA

- BREMNER, J.M., 1965. Inorganic forms of nitrogen. Em: Norman, A. G. Ed. Methods of Soil Analysis. Part 2. Academic Press Inc., pp. 1179-1237.
- CLARKE, A.L. & A.C. JENNINGS, 1965. Spectrophotometric estimation of nitrate in soil, using chromotropic acid. Journal of Agricultural Food Chemistry, 13 (2):174-176.
- MILLER, G.L. & E.E. MILLER, 1948. Determination of nitrogen in biological materials. Anal. Chem., 20: 481-487.
- THOMPSON, J.F. & G.R. MORRISON, 1951. Determination of organic nitrogen. Anal. Chem., 23: 1153-1157.
- WILLIAMS, P.C., 1964. The colorimetric determination of total nitrogen in feeding stuffs. Analyst, 89(1057):276-281.
- YOU DEN, W.J., 1959. Accuracy and Precision: Evaluation and Interpretation of Analytical Data. Em: "Treatise of Analytical Chemistry", Ed. by I.M. Kolthoff e P.J. Elving. Part II, vol. I, pp. 47-66. The Interscience Encyclopedia Inc., New York.

