

DETERMINAÇÃO DO NITROGÊNIO TOTAL EM SOLOS PELO
MÉTODO DA LIGA DE RANEY

J.C. Alcarde¹
J.C. Chitolina^{1,2}

INTRODUÇÃO

A maior parte do nitrogênio do solo se encontra na forma orgânica (JACKSON, 1964; BREMNER, 1965). Em termos quantitativos, SARAVIA (1970) cita que a fração mineral do nitrogênio, nos horizontes superficiais dos solos, raramente alcança 8 a 10% do nitrogênio total. Esta fração é constituída por amônio solúvel, trocável e fixado, nitrito e nitrato. Para MALAVOLTA (1976) cerca de 98% do elemento no solo estão em forma orgânica e somente 2%, portanto, em forma mineral.

Como as formas de nitrogênio do solo estão continuamente se modificando, devido aos processos de imobilização e mineralização (MALAVOLTA, 1976), o tempo decorrido entre a coleta da amostra e a sua análise torna-se importante (BREMNER, 1965), bem como o processo de secagem (MELO & SUZUKI, 1976), pois estes fatores podem determinar mudanças significativas no teor de nitrogênio nítrico e amoniacal. Também o teor de nitrato do solo sofre variação sazonal acumulando-se nos períodos de baixa precipitação (VERDADE, 1951; MELO *et alii*, 1975).

Teores de $N-NO_3$ que variaram de 2,04 a 68,26 ppm e corresponderam, respectivamente, a 0,14 e 4,64% do N-total, foram encontrados por MELO (1977) em um Latossol Roxo cultivado em condições de campo. Para solos incuba-

¹ Departamento de Química da E.S.A. "Luiz de Queiroz" / USP, Piracicaba.

² Bolsista do CNPq.

dos em vasos, com ausência de drenagem e com diversas doses de amônia, KIEHL & COBRA NETO (1976) encontraram teores de $N(NO_2 + NO_3)$ de 91,93 ppm e 266,47 ppm, respectivamente, para a testemunha e solo incubado com a maior dose de amônia após 9 semanas de incubação, o que indica uma concentração quase três vezes maior que o N nativo do solo. Como os autores não apresentaram o teor de N-total torna-se difícil dizer qual foi a contribuição do teor de $N(NO_2 + NO_3)$ em relação ao N-total. Os resultados dos referidos autores mostraram também que ocorreu o fenômeno de nitrificação, ou seja, transformação do $N-NH_4^+$ a $N-NO_3$, em função do tempo de incubação, com acúmulo de nitrato, pois, segundo Jansson, citado por SARAVIA (1970), esta forma de nitrogênio é metabolicamente inerte e não participa das transformações às quais estão sujeitas outras formas nitrogenadas.

Com relação aos aspectos apresentados acima, duas situações diferentes parecem se evidenciar: a) para solos em condições de campo o teor de $N-NO_3$, em comparação ao N-total, é baixo, provavelmente devido à intensa lixiviação do íon NO_3 , e, portanto, o seu teor normalmente não é incluído na análise, e b) em experimentos de incubação de solos com doses crescentes de nitrogênio e ausência de drenagem ocorre acúmulo do $N-NO_3$, como resultado da nitrificação, o qual poderá suplantará várias vezes o teor de N nativo do solo.

Através das considerações expostas, verifica-se que nos casos de experimentos com solos em vasos e ausência de drenagem será de boa norma analítica incluir o nitrogênio em suas formas oxidadas ($N-NO_2$ e $N-NO_3$) na análise do N-total.

Os métodos de determinação do nitrogênio total em solos, ou seja, Kjeldahl e Dumas (BREMNER, 1965) não incluem o nitrogênio nítrico devido a sua pequena quantidade no solo (JACKSON, 1964; BREMNER, 1965; FERREIRA et alii, 1974; MELO, 1974 e 1977; MELLO et alii, 1977).

Em fertilizantes, um dos métodos de determinação do nitrogênio total é o da Liga de Raney (A.O.A.C., 1970), modificado por JOHNSON et alii (1974) e simplificado por ALCARDE (1982) o qual, em linhas gerais, consta de uma digestão sulfúrica na qual a referida liga reduz o

N-NO_3^- a N-NH_4^+ e catalisa a decomposição da matéria orgânica, concomitantemente.

O objetivo do presente trabalho foi estudar o método simplificado da liga de Raney na determinação do N-total em solos, comparativamente com o método de Kjeldahl, rotineiramente utilizado, visando incluir na análise do N-total dos solos o N-NO_3^- , sempre que este se encontrar em quantidades apreciáveis.

MATERIAIS E MÉTODOS

O material constou de três amostras de diferentes solos classificados como: Latossolo Vermelho Amarelo (LV) distrófico, textura média, Latossolo Vermelho Escuro (LE) distrófico, textura média e Latossolo Roxo (LR) (AVELAR, 1971; CARVALHO *et alii*, 1983).

Os métodos utilizados para a determinação do nitrogênio total nos solos foram os descritos por MELLO *et alii* (1965) e modificados por FERREIRA *et alii* (1974). São eles comumente empregados (método A) e o método modificado da liga de Raney (JOHNSON *et alii*, 1974) e simplificado por ALCARDE (1982), utilizado em fertilizantes (método B).

Método A

1. Pulverizar \pm 5g de TFSA em almofariz e passar por peneira de 0,149mm de malha.
2. Do material que passar pela peneira, pesar 1,000 g e transferir para balão de Kjeldahl de 100 ml.
3. Adicionar 7 ml da solução de catalisadores (300g de bissulfato de potássio (KHSO_4) + 4,74 g de seletivo de sódio ($\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ por litro e completar o volume com água destilada), 5 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e agitar.
4. Levar ao microdigestor e digerir até o início do clareamento deixando-se, então, por mais 30 minutos (o tempo total da digestão é de, aproximadamente, 2 horas).
5. Após completar a digestão, transferir o material para balão volumétrico de 100 ml e completar o volume com água destilada.

6. Transferir uma alíquota de 10 ml para a câmara de destilação do microdestilador, na qual se adicionou cerca de 10 ml de solução de hidróxido de sódio (NaOH) 18 N.

7. Proceder à destilação, sendo o destilado recebido em solução de ácido bórico (H_3BO_3) mais mistura de indicadores (juntar 1 volume de solução de vermelho de metila a 0,1% a 10 volumes de solução de bromocresol verde a 0,1%).

8. Titular o destilado com solução padronizada de H_2SO_4 0,010 N.

Método B

1. Pulverizar 5g, aproximadamente, de TFSA em almofariz e passar por peneira de 0,149 mm de malha.

2. Do material que passar pela peneira pesar 1,000 g e transferir para balão de Kjeldahl do microdestilador.

3. Acrescentar 0,7 g da liga de Raney (50% de Ni e 50% de Al), 10 ml de solução de $H_2SO_4 + K_2SO_4$ (250 ml de água destilada + 100g de sulfato de potássio (K_2SO_4) + 500 ml de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, completar o volume a 1 litro com água destilada e agitar).

4. Levar ao microdigestor e digerir até o início do clareamento (tomar cuidado com a formação de espuma no início da digestão) deixando-se, então, por mais 30 minutos.

5. Prosseguir de acordo com os itens 5, 6, 7 e 8 do método A.

As determinações de N-total utilizando-se os dois métodos foram efetuadas nas amostras de solos, como teste de recuperação, após a adição de 0,0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 ml de uma solução padrão de $NaNO_3$, correspondendo a acréscimos percentuais de 0,00; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20 de nitrogênio em cada amostra.

Além deste estudo comparativo, foi realizado outro para verificar a quantidade mínima de liga de Raney a ser utilizada nas análises, mas que atuasse eficientemente na redução das formas mais oxidadas do nitrogênio, como

medida de economia de reativo. Em cada amostra de solo utilizada neste estudo foi acrescentado 0,20% de $N-NO_3^-$ proveniente de uma solução de $NaNO_3$.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos pelos dois métodos encontram-se apresentados no quadro I.

A verificação dos resultados mostra que o teor de N-total é de 0,05% para o LV e 0,13% para o LE e LR, pois nestas amostras não foi adicionado nitrogênio. De acordo com GARGANTINI *et alii* (1970) o LV pode ser classificado como pobre em N-total (menos de 0,075%) e o LE e LR como ricos (mais de 0,125%).

Através do teste de recuperação efetuado, ou seja, a adição de 0,00; 0,05; 0,10; 0,15 e 0,20% de N na forma de NO_3^- , fica evidente que o método comumente utilizado (método A) é incapaz de determinar o $N-NO_3^-$ presente, conforme era de se esperar, uma vez que o mesmo não faz uso de redutor de nitrato. Por outro lado, o método da liga de Raney (método B) é eficiente para captar o $N-NO_3^-$, conforme mostram os resultados do teste de recuperação, e que essa eficiência não depende dos teores de N-total originariamente presentes nos solos.

Os resultados do estudo para verificar a quantidade mínima de liga de Raney a ser utilizada nas análises encontram-se apresentados no quadro II.

Verifica-se que ocorrem pequenas oscilações na % de N-total principalmente para o LE em função da quantidade de liga de Raney adicionada. Entretanto, essas variações não comprometem a precisão do método. Como os teores de N-total estão próximos do esperado, pode-se dizer que as diferentes quantidades de liga de Raney testadas produzem, praticamente, o mesmo efeito.

Devido ao fato que com o uso de 0,4 g de Liga de Raney obtiveram-se as maiores porcentagens de N-total, recomenda-se esta quantidade de liga quando se pretende reduzir as formas oxidadas de N na determinação do N-total de solos.

Quadro I - Resultados da determinação do N-total nos solos, pelo método convencional (A) e pelo método da liga de Raney (B).

% N-NO ₃ adicion.	Método A*			Método B**		
	LV	LE	LR	LV	LE	LR
	----- % -----					
0,00	0,05±0,00	0,13±0,00	0,13±0,00	0,04±0,00	0,14±0,01	0,14±0,01
0,05	0,05±0,00	0,13±0,00	0,13±0,01	0,09±0,01	0,19±0,01	0,18±0,01
0,10	0,05±0,01	0,13±0,01	0,13±0,01	0,23±0,01	0,23±0,01	0,23±0,01
0,15	0,05±0,01	0,13±0,01	0,13±0,00	0,18±0,01	0,29±0,01	0,28±0,01
0,20	0,04±0,01	0,12±0,01	0,12±0,00	0,22±0,01	0,93±0,01	0,33±0,01

* (A) MELLO et alii (1965), modificado por FERREIRA et alii (1974).

** (B) JOHNSON et alii (1974), simplificado por ALCARDE (1984)

Quadro II - Determinação do N-total em solos, acrescidos de 0,20% de N-NO₃, em função da quantidade de liga de Raney.

Quantidade de liga de Raney (g)	% N-total		
	LV	LE	LR
0,5	0,25±0,00	0,28±0,00	0,31±0,01
0,4	0,25±0,01	0,31±0,01	0,31±0,01
0,3	0,24±0,01	0,28±0,01	0,30±0,02
0,2	0,25±0,01	0,29±0,01	0,30±0,01

A utilização da liga de Raney na determinação do N-total de solos, além de reduzir as formas oxidadas de N, apresenta a vantagem de catalisar a digestão sulfúrica da matéria orgânica, substituindo o uso de mercúrio, que é um elemento altamente tóxico e poluente, além de ser um método mais rápido.

RESUMO

Um método simplificado da Liga de Raney de determinação do nitrogênio total em fertilizantes foi aplicado na referida determinação em solos, uma vez que em determinados experimentos com solos é conveniente incluir as formas oxidadas de nitrogênio na determinação do nitrogênio total.

Os resultados obtidos permitem indicar o método estudado como eficiente na redução do nitrogênio da forma nítrica para a forma amoniacal em solos. A utilização da liga de Raney também apresenta a vantagem de catalisar a digestão sulfúrica da matéria orgânica; substituindo o uso de mercúrio, que é considerado elemento tóxico e poluente, além de ser um método mais rápido.

SUMMARY

A simplified method using Raney's catalyst for determination of total nitrogen in fertilizers was applied in soils, once it is convenient to include the oxidized forms of nitrogen into the total nitrogen contents on vessel experiments.

From the results obtained it is possible to say that such method was efficient to promote the $N-NO_3^-$ reduction to $N-NH_4^+$ in soils. There was an advantage of using this method compared with the sulfuric digestion of organic matter, the previous one is able to replace mercury catalyst, which is a toxic and pollutant element.

LITERATURA CITADA

- ALCARDE, J.C., 1982. **Métodos simplificados de análise de fertilizantes minerais**. Editado pelo Ministério da Agricultura, Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária (SNAD) e Laboratório Nacional de Referência Vegetal (LANARV).
- A.O.A.C. OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE AOAC, 1970. Published by An. Off. Anal. Chem., Washington, D.C., 11th ed.
- AVELAR, B.C., 1971. **Gênese e classificação de solos de uma catena da região de São Manuel-SP**. Piracicaba - ESALQ/USP, 95p. (Dissertação de Mestrado).
- BREMNER, J.M., 1965. **Total nitrogen. Inorganic forms of nitrogen**. In: BLACK, C.A., ed. Methods of Soil Analysis: part 2, Madison (Wisconsin), American Society of Agronomy, 1572p. (Agronomy Nº 9).
- CARVALHO, W.A.; C.R. SPINDOLA; A.A. PACCOLA, 1983. Levantamento de solos da fazenda Lageado - estação experimental Presidente Médici. Boletim Científico, Botucatu, **1**: 1-95.
- FERREIRA, M.E.; E.A. SOUZA, G.P. TOLEDO Jr.; S.N. KRONKA & R.R. ALOISI, 1974. Influência do selênio e do cobre na determinação do nitrogênio total de solos. F.M.V.A., Jaboticabal, 1ª Encontro Regional da SBPC, p.56 (Resumos).

- GARGANTINI, H.; F.A.S. COELHO; F. VERLENGIA & E. SOARES, 1970. **Levantamento de fertilidade de solos do Estado de São Paulo**. Instituto Agrônomo, Campinas, S.P., 32p.
- JACKSON, M.L., 1964. **Análisis químico de suelos**. Ediciones Omega S.A., Barcelona, 662p.
- JOHNSON, F.J.; T.C. WOODIS Jr. & J.M. CUMMINGS Jr., 1974. Mercury-free Raney Catalyst Method for Total Nitrogen in Fertilizers. **Journal of A.O.A.C.**, 57(1): 10-13.
- KIEHL, J.C. & A. COBRA NETTO, 1976. Nitrificação da amônia em alguns solos do Município de Piracicaba. **O Solo**, Piracicaba, 58(2): 32-39.
- MALAVOLTA, E., 1976. **Manual de Química Agrícola**. Editora Agrônoma Ceres, São Paulo, 528p.
- MELO, F.A.F.; M.O.C. BRASIL SOBRINHO; S. ARZOLLA; A. COBRA NETTO & R.I. SILVEIRA, 1977. **Fertilidade do Solo**. Volume I. Centro Acadêmico "Luiz de Queiroz", Departamento Editorial, 97p. (mimeografado).
- MELO, W.J., 1974. Variação do N-amoniacal e N-nítrico em um Latossol Roxo cultivado com milho (*Zea mays* L.) e com lablab (*Dolichos lablab* L.). Piracicaba, ESALQ/USP, 104p. (Tese de Doutorado).
- MELO, W.J., 1977. Dinâmica de formas de carbono e de nitrogênio em um Latossol Roxo cultivado com *Sorghum bicolor* (L.) Moench e com *Dolichos lablab* (L.) isoladamente ou em cultura intercalada. Jaboticabal, FCAVJ/UNESP, 118p. (Tese de Livre Docência).
- MELO, W.J.; E.J.B.N. CARDOSO & J. SUZUKI, 1975. Variação do N-nítrico e N-amoniacal em Latossol Roxo cultivado com *Zea mays* L. (milho). **Científica**, 3(2): 263 - 276.
- MELO, W.J. & S. SUZUKI, 1976. Efeito da secagem e do armazenamento de amostras de solo sobre o teor de N-amoniacal trocável e N-nítrico. **Científica**, 4(2): 124 - 131.
- SARAVIA, A.M., 1970. Processos de fixação, imobilização e mineralização do amônio no solo, avaliados no laboratório com o emprego de ^{15}N . Piracicaba, ESALQ/USP, 62p. (Dissertação de Mestrado).

VERDADE, F.C., 1951. Estudo da variabilidade dos nitratos num solo tipo Terra Roxa Misturada. **Bragantia**, **11**(10-12): 269-276.