

# Efeito da moenda fina das amostras de terra na determinação dos teores de azoto total e carbono total e orgânico

## Influence of soil grinding degree on the determination of total nitrogen, total carbon and organic carbon concentrations.

R.M.S. Dias<sup>1</sup>, C.M. Sempiterno & L. Farropas

---

### RESUMO

A Norma ISO 11464, relativa à preparação de amostras de terra para análise físico-química, preconiza, para tomas de material inferiores a 2 g, que as mesmas sejam sujeitas a moenda fina (< 0,250 mm) de modo a permitir que a homogeneidade da amostra seja tal que a variabilidade dos resultados seja minimizada. A fim de avaliar a possibilidade de dispensar este moroso passo na determinação dos teores de azoto total e carbono total e orgânico, procedeu-se à quantificação destes elementos em sub-amostras apenas moídas manualmente e crivadas (< 2 mm) e noutras que, posteriormente à crivagem, foram sujeitas a uma moenda fina. Utilizaram-se, para o efeito, amostras de sete solos de Portugal Continental, derivadas de diferentes materiais: (a) arenitos (Podzol – PZ); (b) complexo derivado de xistos e “rañas” (Luvissole férrico – LVfr); (c) dioritos ou gabros (Vertissolo pélico – VRpe); (d) granitos (Cambissolo dístico – CMdy); (e) calcários (Cambissolo calcário – CMca); (f) aluviões (Fluvissole – FL) e (g) xistos (Luvissole háptico – LVha).

A determinação do carbono total foi efectuada pelo método da combustão seca num analisador elementar segundo a Norma ISO 10694, o teor de carbono orgânico foi calculado a partir do carbono total deduzindo a quantidade deste elemento que está presente na forma de carbonatos e a determinação do azoto total foi efectuada por combustão seca da amostra num analisador elementar segundo a Norma ISO 13878.

Os resultados obtidos revelaram que o grau de moenda não afectou significativamente ( $p>0,05$ ) os resultados e a moenda fina da amostra não aumentou significativamente ( $p>0,05$ ) a precisão dos mesmos, quer em termos do teor de azoto total quer de carbono total e orgânico, sugerindo ser dispensável a moenda fina das amostras.

**Palavras-chave:** análise de solo; azoto; carbono; moenda; Norma ISO 11464

### ABSTRACT

According to ISO Standard 11464 (Soil quality - Pretreatment of samples for physico-chemical analyses) for test samples below 2 g, the air dried soil sample must be ground to

---

<sup>1</sup> INRB – INIA – UIARN - ex- Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, Tapada da Ajuda, Apartado 3228, 1301-903 Lisboa, e-mail: [raquel.mano@inrb.pt](mailto:raquel.mano@inrb.pt)

a particle diameter  $\leq 0.25$  mm, in order to have a homogeneous test sample and, therefore, minimize the variability of results. This is quite a time consuming task. The aim of this study was to compare the influence of two different degrees of grinding ( $<2$  mm and  $<0.15$  mm) on the determination of total nitrogen, total carbon and organic carbon, with test samples of 0,5 g. These elements were analyzed in 7 different soils from Continental Portugal, derived from different parent material. Five representative samples were taken from each soil and manually crushed to pass a 2 mm plastic sieve. Each sample was then split in two portions: in one of them, nitrogen and carbon were analyzed directly on the fine earth fraction ( $< 2$  mm); on the other portion, the analyses were carried out only after grinding the soil sample on a agate mill till it just passed a plastic sieve of  $< 0.15$  mm. Total nitrogen and carbon were determined by dry combustion on a CNS elemental analyzer, according to ISO Standards 13878 and 10694, respectively. Organic carbon was determined indirectly after correction of the total carbon content for the carbonates present in the soil sample. Results suggest that the soil grinding degree had no significant ( $p>0.05$ ) effect on C and N concentrations. Grinding the soil to 0.15 mm didn't increase significantly ( $p>0.05$ ) the precision of results suggesting that, for the determination of total nitrogen or total and organic carbon, it is not necessary to grind the soil to a fraction less than 2 mm.

**Key-words:** carbon; ISO Standard 11464; nitrogen; soil analysis; soil grinding

## INTRODUÇÃO

Em química analítica as análises de terra incidem normalmente sobre a fracção inferior a 2 mm, designada de terra fina. No entanto,

a Norma ISO 11464, relativa ao pré-tratamento de amostras para análises físico-químicas, preconiza que, para tomas de terra inferiores a 2 g, é necessário moer uma sub-amostra representativa da terra, até que esta passe na sua totalidade num peneiro de malha  $\leq 0,25$  mm.

Esta operação, que visa obter uma boa homogeneidade da amostra e, portanto, uma maior precisão dos resultados é, no entanto, uma tarefa assaz morosa e limitadora do rendimento do trabalho laboratorial, especialmente quando se analisam várias dezenas de amostras por dia.

A determinação do carbono (orgânico e total) e do azoto total por combustão seca, num analisador elementar emprega tomas de terra de cerca de 0,5 g, pelo que a moenda da amostra se torna necessária.

Em projectos internacionais em que estes parâmetros são analisados é cada vez mais solicitada a determinação do carbono e do azoto por combustão seca, de acordo com normas internacionais que possam ser usadas por todos os laboratórios participantes: ISO 10694 - para o carbono total e orgânico - e ISO 13878 - para o azoto total. Nalguns desses projectos é dispensada a moenda fina das amostras, noutros ela é obrigatória. Por vezes é mesmo dispensada a moenda na análise de um dos parâmetros, mas obrigatória para a determinação do outro parâmetro (ICP Forest Manual 2006), o que parece um contra-senso, dado que ambos são lidos simultaneamente no mesmo analisador elementar.

Houba *et al.* (1993) estudaram o efeito de diferentes graus de moenda (2; 1; 0,5; 0,25 e 0,15 mm) quer na determinação das concentrações 'total' e 'disponível' de um vasto conjunto de macro e de microelementos, quer noutros parâmetros do solo, tais como o carbono orgânico, pH, carbonatos, etc., em 11 solos representativos dos Países Baixos. Para o carbono e azoto totais estes autores observaram que apenas em 3 dos 11 solos a moen-

da levava a diferenças significativas ( $p \leq 0,05$ ) no teor daqueles parâmetros. No entanto, mesmo nesses três solos os valores obtidos eram muito similares independentemente do diferente grau de moenda, sugerindo os autores que as diferenças significativas eram principalmente resultantes de uma variância muito pequena dos triplicados analisados. Aqueles autores analisaram o carbono total por combustão seca, o azoto total pelo método de Kjeldahl e os carbonatos pelo método volumétrico.

O estudo, que se apresenta, teve como objectivo avaliar a possibilidade de efectuar a determinação carbono total e orgânico, bem como do azoto total directamente na fracção fina da terra ( $< 2$  mm), com poupanças significativas no tempo e custo das análises, sem com isso alterar significativamente os resultados analíticos. Para tal, em vários solos de Portugal Continental, procedeu-se à quantificação daqueles parâmetros na terra fina ( $< 2$  mm) e na terra fina moída ( $< 0,15$  mm) e estudou-se o efeito dos dois graus de moenda nos resultados obtidos.

## MATERIAL E MÉTODOS

### Solos

Utilizaram-se amostras de sete solos de Portugal Continental, derivados de diferentes rochas mãe. No Quadro 1 apresentam-se algumas das suas principais características físico-químicas.

### Tratamentos experimentais

Neste estudo aproveitaram-se os mesmos solos e tratamentos ensaiados em estudos similares para outros parâmetros (Dias *et al.* 2002 e 2007). De cada amostra composta de solo, homogeneizada, retiraram-se 5 subamostras com cerca de  $(125 \pm 25)$  g, que foram secas a  $(36 \pm 1)$  °C.

Em cada subamostra, colocada dentro de um saco duplo de plástico, procedeu-se à destruição manual dos agregados, batendo com um pilão sobre uma tábua de plástico pousada sobre o saco de terra. Esta foi depois crivada por um crivo de 2 mm de malha em polietileno de alta densidade.

**Quadro 1** - Solos usados no estudo e algumas das suas características físico-químicas

Classificação do solo		Material	Textura	pH (H <sub>2</sub> O)	CTC cmol(+) kg <sup>-1</sup>	GSB (%)
SROA	FAO/UNESCO	originário				
Podzol – Ap	Podzol - PZ	Arenitos	A	5,7	3,33	36,9
Mediterrâneo Vermelho – Sr+Vx	Luvissolo férrico - LVfr	Complexo xistos e rañas	G	4,6	11,52	26,2
Barro preto não calcário – Bp	Vertissolo pélico - VRpe	Dioritos ou gabros	G	7,8	55,96	100,0
Litólico Húmico – Mng	Cambissolo húmico - CMdy	Granitos	FA	5,7	12,24	24,8
Calcário Pardo - Pc	Cambissolo calcário - CMca	Calcários	FGL	8,1	14,18	100,0
Aluvios. moderno não calcário – A	Fluvissoilo – FL	Aluviões	FA	8,0	12,63	100,0
Mediterrâneo Pardo - Px	Luvissolo háplico - LVha	Xistos	F	6,1	12,04	69,3

A – Arenosa; G – Argilosa; FA – Franco-arenosa; FGL – Franco-argilo-limosa; F – Franca; CTC – Capacidade de Troca Catiónica; GSB – Grau de Saturação em Bases.

Em seguida, cada subamostra foi dividida, pelo sistema dos quartos cruzados, em duas porções: uma delas não sofreu mais nenhuma manipulação, sendo designada de tratamento T1 (< 2 mm); a outra porção foi completamente moída, usando um moinho de bolas em ágata, até passar num crivo de 0,15 mm em nylon. De maneira a evitar que a moenda fosse demasiado fina a amostra foi primeiro crivada. A porção que ficava no crivo foi então moída durante 10 a 20 minutos, depois crivada e assim sucessivamente até que mais de 95% do material passasse pelo crivo. Esta porção foi designada de tratamento T2 (< 0,15 mm). Analisaram-se 70 subamostras (7 solos x 2 tratamentos x 5 repetições).

A utilização de um crivo de malha 0,15 mm em vez de 0,25 mm, como estipula a norma ISO 11464, deveu-se ao facto de se empregarem neste estudo amostras de terra de um estudo similar feito anteriormente para os metais pesados (Dias *et al.*, 2002), cuja análise por digestão com água régia implica a moenda até 0,15 mm (de acordo com a ISO 11466). No entanto, se para uma moenda até 0,15 mm não forem encontradas diferenças significativas, também não será de esperar que as haja com uma moenda até 0,25 mm.

### Determinações analíticas

O azoto total foi analisado segundo a Norma ISO 13878 - Determinação do teor de azoto total na terra após combustão seca a uma temperatura de pelo menos 900 °C (1350 °C no presente caso), na presença de gás oxigénio, num analisador elementar LECO CNS. Os produtos de combustão são óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>) e azoto molecular (N<sub>2</sub>). Depois de transformar todas as formas de azoto em N<sub>2</sub>, o teor de azoto total é medido utilizando a condutividade térmica.

O carbono total foi analisado segundo a

Norma ISO 10694 – Oxidação, por via seca, do carbono total presente na amostra em CO<sub>2</sub>, por aquecimento do solo a uma temperatura de pelo menos 900 °C (1350 °C no presente caso), num analisador elementar LECO CNS. A quantidade de dióxido de carbono libertado é então medida utilizando um método de detecção por infravermelhos.

O teor de carbono orgânico foi calculado a partir da diferença entre a quantidade de carbono total (determinado pelo LECO CNS) e a quantidade de carbono inorgânico presente na forma de carbonatos.

Os carbonatos totais foram determinados volumetricamente, segundo a Norma ISO 10693 - Adição de ácido clorídrico 4M à amostra de terra, com conseqüente decomposição dos carbonatos presentes. O volume de dióxido de carbono produzido é medido num calcímetro e comparado com o volume de dióxido de carbono produzido por carbonato de cálcio puro.

Os resultados analíticos destes três parâmetros são expressos na terra seca a 105°C.

A humidade das amostras foi determinada pela norma ISO 11465.

Na textura (análise mecânica) determinaram-se os lotes de areia grossa, areia fina, limo e argila utilizando, respectivamente, o método de crivagem, o método de sedimentação e decantação e o método da pipeta para os dois últimos lotes.

O pH (H<sub>2</sub>O) foi determinado potenciometricamente na suspensão solo:água na proporção 1:2,5 (m/v);

A capacidade de troca catiónica foi determinada somando as bases de troca e a acidez de troca obtidas pelo método de Mehlich;

O material de vidro usado nas análises foi previamente mergulhado em HCl a 2,5% durante um mínimo de 12 horas, sendo passado de seguida duas vezes por água desmineralizada. Também os crivos de 2mm em

polietileno de alta densidade foram mergulhados em HCl a 5% durante 1 hora e lavados de seguida com água desmineralizada. Os crivos em nylon de 0,15 mm de abertura foram limpos com ar comprimido.

### Controlo de qualidade

A qualidade das análises foi monitorizada pela participação no programa de avaliação de laboratórios analíticos de Wageningen relativo aos solos (WEPAL Soil Program).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise de variância dos resultados analíticos (ANOVA tipo II) mostrou que o factor solo teve um efeito altamente significativo ( $p \leq 0,001$ ) na variação dos resultados (Quadro 2), confirmando ser

adequado para este tipo de estudo.

Em termos globais verificou-se que não existe efeito significativo ( $p > 0,05$ ) da moenda sobre a concentração total de azoto e carbono, nem sobre o teor de carbono orgânico.

O efeito médio da interacção solo  $\times$  moenda não se mostrou significativo ( $p > 0,05$ ), ou seja, o efeito médio da moenda sobre os parâmetros analisados não dependeu das características do solo.

No Quadro 3 e nas Figuras 1 a 3 apresentam-se os teores de azoto total, carbono total e carbono orgânico nos diferentes solos estudados, consoante o grau de moenda.

Procurou-se avaliar se a moenda fina da amostra levaria a um aumento da precisão dos resultados, ou, dito de outra maneira, se o facto de se fazer a análise sem moer finamente a terra levaria a uma maior variância dos resultados.

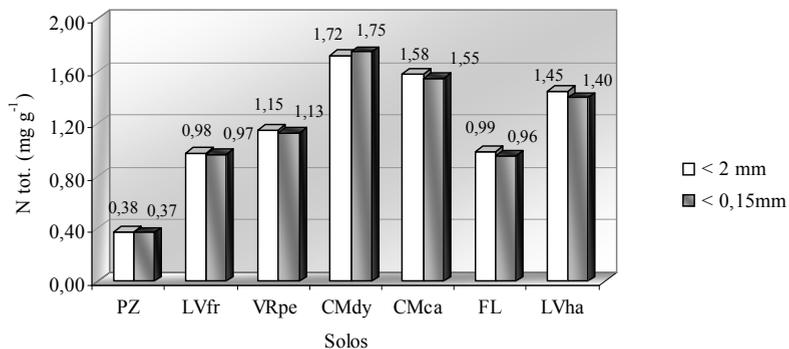
**Quadro 2** - Tabela resumida de análise de variância relativa ao teor total de azoto e carbono e de carbono orgânico no conjunto dos sete solos utilizados no estudo - Valores de F calculados

Origem da variação	g.l.	Ntot		Ctot		Corg	
		F calc.		F calc.		F calc.	
Rep	4	1,18	ns	1,41	ns	1,30	ns
Solo	6	757,00	***	628,58	***	310,10	***
Moenda	1	2,03	ns	0,96	ns	1,80	ns
Solo $\times$ Moenda	6	0,71	ns	2,35	ns	1,58	ns

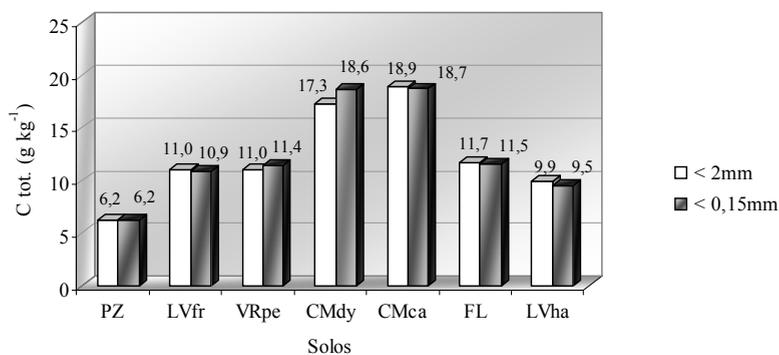
g.l. – graus de liberdade; ns – não significativo ( $p > 0,05$ ); \*\*\* - altamente significativo ( $p \leq 0,001$ )

**Quadro 3** – Teores totais de azoto e carbono e de carbono orgânico nos diferentes solos estudados, consoante o tipo de moagem

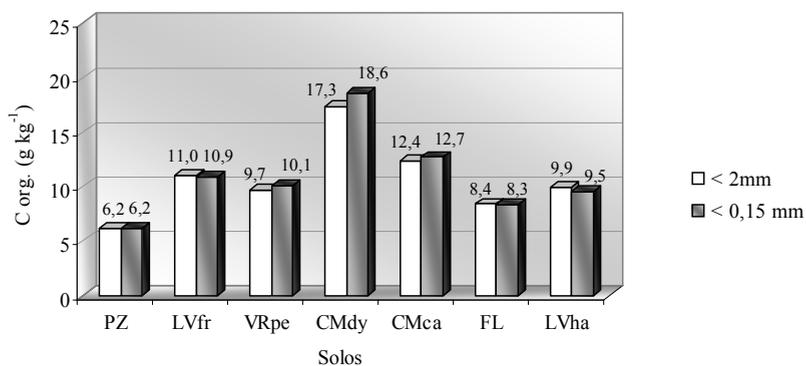
Tratamentos	Solos							
	PZ	LVfr	VRpe	CMdy	CMca	FL	LVha	
Ntot (mg g <sup>-1</sup> )	Sem moenda fina (<2mm)	0,38	0,98	1,15	1,72	1,58	0,99	1,45
	Com moenda fina (<0,15mm)	0,37	0,97	1,13	1,75	1,55	0,96	1,40
Ctot (g kg <sup>-1</sup> )	Sem moenda fina (<2mm)	6,2	11,0	11,0	17,3	18,9	11,7	9,9
	Com moenda fina (<0,15mm)	6,2	10,9	11,4	18,6	18,7	11,5	9,5
Corg (g kg <sup>-1</sup> )	Sem moenda fina (<2mm)	6,2	11,0	9,7	17,3	12,4	8,4	9,9
	Com moenda fina (<0,15mm)	6,2	10,9	10,1	18,6	12,7	8,3	9,5



**Figura 1** – Teor de azoto total nos diferentes solos estudados consoante o tipo de moenda.



**Figura 2** – Teor de carbono total nos diferentes solos estudados consoante o tipo de moenda.



**Figura 3** – Teor de carbono orgânico nos diferentes solos estudados consoante o tipo de moenda.

**Quadro 4** - Efeito da moenda fina das amostras sobre a precisão dos resultados analíticos para os sete solos estudados.

Tratamentos	Variância das cinco repetições de cada solo							
	PZ	LVfr	VRpe	CMdy	CMca	FL	LVha	
Ntot (mg g <sup>-1</sup> )	<2 mm	2,64E-03	5,25E-03	7,09E-03	8,13E-03	1,21E-03	6,41E-04	3,49E-03
	<0,15 mm	3,21E-04	5,07E-04	1,97E-03	1,14E-03	2,63E-03	1,49E-04	2,96E-03
	Comparação de variâncias	ns	*	ns	ns	ns	ns	ns
Ctot (g kg <sup>-1</sup> )	<2 mm	0,418	0,133	0,229	0,745	1,304	0,050	0,139
	<0,15 mm	0,013	0,032	0,122	1,243	0,177	0,052	0,035
	Comparação de variâncias	*	ns	ns	ns	ns	ns	ns
Corg (g kg <sup>-1</sup> )	<2 mm	0,418	0,133	0,600	0,745	1,826	0,046	0,139
	<0,15 mm	0,013	0,032	0,787	1,243	0,233	0,235	0,035
	Comparação de variâncias	*	ns	ns	ns	ns	ns	ns

\* - significativo ( $p \leq 0,05$ ); ns – não significativo ( $p > 0,05$ )

Efectuou-se, assim, o teste de homogeneidade das variâncias correspondentes a cada grau de moenda, para cada um dos sete solos.

Como se pode observar no Quadro 4, não se verificou uma influência sistemática do grau de moenda sobre a precisão (medida pela variância) dos resultados analíticos.

No caso do azoto, dos sete solos estudados apenas no solo B – um Luvissole férico (LVfr) – a moenda a 0,15 mm levou a um aumento significativo ( $p \leq 0,05$ ) da precisão dos resultados. Mas pensamos que essa diferença significativa se deve à variância muito pequena dos quintuplicados analisados, quer num, quer noutro tratamento.

Também no caso do carbono total e orgânico a moenda fina das amostras levou a um aumento significativo ( $p \leq 0,05$ ) da precisão dos resultados apenas num dos sete solos ensaiados (o Podzol). Este solo apresenta um teor muito elevado de areia grossa (74%) que terá dificultado a obtenção de uma toma homogênea de terra para análise.

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos sugerem que, na

determinação do azoto total, carbono total e carbono orgânico é dispensável a moenda fina das amostras, podendo a análise ser feita directamente na terra fina (< 2 mm).

No entanto, no caso de amostras em que se visualiza uma elevada proporção de areia grossa ou uma nítida segregação da matéria orgânica relativamente à fracção mineral, a moenda poderá ser aconselhável para garantir uma boa reprodutibilidade dos resultados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Dias, R.M.S., Duarte, L. & Sempiterno C.M. 2007. Efeito do grau de moenda na determinação do teor total de mercúrio no solo. *Revista de Ciências Agrárias*, 30 (2): 122-128.
- Dias, R.M.S., Simões, A.M. & Soveral-Dias, J.C. 2002. Efeito do grau de moenda na determinação dos teores 'totais' de metais pesados do solo. *Revista de Ciências Agrárias*, 25(3/4):150-156.
- Houba, V.J.G., Chardon, W.J. & Roelse, K. 1993. Influence of grinding of soil on apparent chemical composition. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 24: 1591-1602.

- ICP Forest 2006. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests. Part IIIa - Sampling and Analysis of Soil. International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests. Elaborated by the Expert Panel on Soil (Forest Soil Coordinating Centre, Research Institute for Nature and Forest, Belgium) (<http://www.icp-forests.org/Manual.htm>).
- ISO 10693:1995. Soil Quality - Determination of carbonate content -- Volumetric method. International Organization for Standardization, Geneva.
- ISO 10694:1995. Soil Quality - Determination of organic and total carbon after dry combustion (elementary analysis). International Organization for Standardization, Geneva.
- ISO 11464:1994. Soil quality - Pretreatment of samples for physico-chemical analyses. International Organization for Standardization, Geneva.
- ISO 11465:1993. Soil Quality - Determination of dry matter and water content on a mass basis - Gravimetric method. International Organization for Standardization, Geneva.
- ISO 13878:1998. Soil Quality - Determination of total nitrogen content by dry combustion ("elemental analysis"). International Organization for Standardization, Geneva.
- ISO 11466:1995. Soil Quality - Extraction of trace metals soluble in aqua regia. International Organization for Standardization, Geneva.