

**Universidade Federal de Santa Catarina**

**Relatório de Estágio Curricular**

**Dezembro/2004**

**Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC  
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas – CFM  
Departamento de Química – QMC**

**Estudo Comparativo dos Métodos de Análise do teor de Matéria  
Orgânica nos Solos**

Orientador na UFSC: **Prof. Dr. Valfredo Tadeu de Fávère**  
Supervisor na CIDASC: **Clóvis Goulart De Bem**

Aluno: **Franchesco Bruno Toscan**

**Florianópolis  
Dezembro/2004**

## Índice

Resumo .....	4
1. Introdução .....	5
2. Objetivos .....	19
3. Experimental .....	20
3.1 Reagentes .....	20
3.2 Equipamentos .....	20
3.3 Solução de dicromato .....	20
3.4 Solução digestora de matéria orgânica .....	20
3.5 Solução de difenilamina .....	21
3.6 Preparação das amostras .....	21
3.7 Curva de calibração do fotolorímetro .....	22
3.8 Método da solução sulfocrômica .....	22
3.9 Método do digestor .....	23
3.10 Método da PPI .....	24
4. Resultados e discussão .....	26
5. Conclusão .....	32
6. Bibliografia .....	34

## Resumo

Com o objetivo de otimizar o método de análise do teor de matéria orgânica nos solos, foi realizado um estudo comparativo de três métodos na empresa CIDASC (Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina) em Florianópolis. Os métodos comparados foram: o método da solução sulfocrômica, o método do digestor e o método PPI (perda de peso por ignição). O método da solução sulfocrômica é baseado na reação de oxi-redução, usando uma solução sulfocrômica para oxidar o carbono orgânico; o método do digestor é um método desenvolvido a partir do anterior, onde é fornecido à reação calor externo, acelerando a oxidação do carbono orgânico. O método da PPI, ou seja, perda de peso por ignição, é um método que se utiliza uma temperatura elevada para a queima da matéria orgânica. Os métodos da solução sulfocrômica e o método do digestor apresentaram uma boa correlação ( $R= 0,99387$ ), visto que os dois métodos são baseados na quantização do carbono orgânico, assim apresentam as mesmas limitações. O método da PPI foi o método que apresentou maior teor de matéria orgânica para todas as amostras estudadas, mas mesmo assim apresentou boa correlação com os dois outros métodos. Pode-se considerar este o melhor método para análise do teor de matéria orgânica nos solos, mas também apresenta limitações, não sendo adequado para um solo com baixo teor de matéria orgânica.

## 1. Introdução

O planeta terra é constituído de três partes: a atmosfera, a hidrosfera e a geosfera, que consiste da parte sólida do planeta terra, na qual é encontrado o solo. Estas interagem entre si de forma permanente devido a agentes físicos, químicos e biológicos. Dessa interação permanente surgiu o solo. Este continua em constante transformação, pois as interações não param de acontecer, além de que a ação antrópica tem agilizado, de forma assustadora<sup>1</sup>.

O solo é uma mistura de compostos minerais e orgânicos, formado pela ação de agentes físicos, químicos e biológicos inicialmente sobre a rocha primária. A ação desses agentes forma nos solos faixas horizontais, denominadas horizontes, os quais lhes dão características próprias. Para as plantas os solos são, além do meio de fixação fonte de nutrientes necessários ao seu desenvolvimento<sup>1</sup>.

Em um solo encontram-se três fases fundamentais: a sólida, formada pelos minerais e pela matéria orgânica; a líquida, solução do solo, e a gasosa, ar do solo<sup>1</sup>.

A capacidade de produção de um solo, definida na agricultura como sua fertilidade, passa por um equilíbrio adequado entre estas fases<sup>1</sup>.

A fase sólida ocupa 50% em média total, em volume, de um solo, sendo constituída por minerais provenientes da decomposição da rocha-mãe pela meteorização ou intemperismo e, da matéria orgânica, em constante processo de mineralização e humificação. A matéria orgânica pode apresentar-se em quantidades muito variadas, desde 0,5% do volume total em solos desérticos, até

teores de 95% em solos turfosos. Uma média de 5% pode ser considerada adequada para solos de boa fertilidade. Sua quantidade normalmente decresce à medida que nos aprofundamos no solo, ou seja, quando nos aprofundamos nos horizontes subsuperficiais<sup>1</sup>.

A solução do solo encontra-se nos espaços vazios da fase sólida, denominados de poros do solo, e, pode encontrar-se entre 15 e 35% do volume total do solo. Para solos agrícolas os extremos denominam-se de ponto de murcha permanente e capacidade de campo, respectivamente. Na solução do solo encontram-se os nutrientes na forma iônica ou complexados, daí, sua grande importância nos solos agrícolas<sup>1</sup>.

O ar do solo, como no caso da solução do solo, encontra-se nos poros da fase sólida. Assim, o ar do solo, dentro do sistema solo, disputa o mesmo espaço com a solução do solo<sup>1</sup>.

O ar do solo apresenta uma tendência de se assemelhar ao ar atmosférico, pois, provém deste. A atividade dos microorganismos e raízes que consomem  $O_2(g)$  e liberam  $CO_2(g)$ , entre outros fatores, e, devido ao sistema parcialmente fechado que compreende os poros do solo, causam alterações na composição do mesmo. Normalmente as concentrações de  $CO_2(g)$  são superiores a do ar atmosférico. Em casos extremos, como o de solos com pouca aeração, ultrapassa a quantidade de  $O_2(g)$ , que na atmosfera é de 20% , e 0,035% para o  $CO_2(g)$ <sup>1</sup>.

Como se observa, a composição dos solos pode ser variável, sendo que normalmente depende das características da sua formação, porém, de modo geral, costuma-se dizer que um solo constitui-se de: 20-30% de ar, 20-30 % de água, 45% de minerais e 5 % de matéria orgânica em termos de volume<sup>1</sup>.

São apenas 16 elementos químicos considerados como essenciais para as plantas, dentre os mais de 100 existentes na natureza. Para ser considerado essencial, o elemento químico deve atender aos seguintes critérios:

- a) Em sua ausência a planta não completa o seu ciclo de vida (semente a semente), ou seja, germina, mas não chega a se desenvolver e reproduzir;
- b) O elemento químico faz parte de uma substância ou reação bioquímica essencial para a vida da planta;
- c) É insubstituível, ou seja, a carência do elemento somente pode ser suprida mediante o fornecimento dele próprio.

Os elementos cuja essencialidade já foi comprovada estão listados na tabela 1.

**Tabela 1. Elementos essenciais no solo.**

Macronutrientes	Micronutrientes
Carbono (C), Hidrogênio (H) e Oxigênio	Ferro (Fe)
Nitrogênio (N)	Cobre (Cu)
Fósforo (P)	Manganês (Mn)
Potássio (K)	Zinco (Zn)
Cálcio (Ca)	Cloro (Cl)
Magnésio (Mg)	Boro (B)
Enxofre (S)	Molibdênio (Mo)

A classificação em macronutrientes ou micronutrientes está relacionada à quantidade que a planta os absorve do meio ambiente. Não há diferenças quanto à importância do elemento para o metabolismo vegetal e para a produtividade das

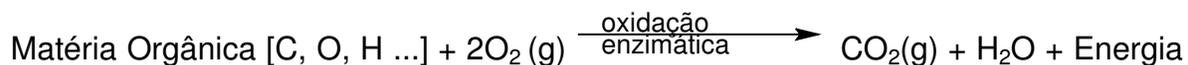
culturas. Todos são igualmente necessários, pois a produtividade será limitada pelo nutriente que estiver em menor disponibilidade, mesmo que todos os demais estejam presentes em quantidades adequadas<sup>2</sup>.

A essencialidade desses elementos está ligada à sua participação insubstituível em processos metabólicos que ocorrem no citoplasma das células das plantas. O nitrogênio, por exemplo, é utilizado pela planta para fabricar aminoácidos e, a partir desses, proteínas, enzimas e diversos compostos secundários. Como praticamente todos os processos metabólicos da planta são realizados por enzimas, a deficiência de nitrogênio afetará todo o metabolismo do vegetal. O fósforo é utilizado em processos de produção, transferência e armazenamento de energia metabólica. O cálcio tem importantes funções na estruturação e funcionamento de membranas, o magnésio é utilizado para compor a molécula de clorofila e assim por diante<sup>2</sup>.

A matéria orgânica é um dos componentes essenciais do solo. A matéria orgânica no solo corresponde a restos de animais e vegetais que se encontram em constante processo de decomposição e ressíntese, a partir da morte do tecido<sup>1</sup>.

Os processos de degradação da matéria orgânica são de natureza bioquímica e envolvem uma série de microorganismos. Neste processo destacam-se as bactérias, os fungos e os actinomicetos. Durante a degradação da matéria orgânica, podem-se caracterizar dois processos fundamentais: a mineralização e a humificação<sup>1</sup>.

A decomposição da matéria orgânica nos solos através da mineralização é um processo de queima, o qual pode ser resumido pela equação abaixo.



Assim grande quantidade de  $\text{CO}_2(\text{g})$  é liberada, principalmente no início do processo, ou seja, quando grandes quantidades de matéria orgânica são incorporadas ao meio e em condições favoráveis<sup>1</sup>.

A liberação de  $\text{CO}_2(\text{g})$  produzido durante a atividade dos microorganismos, ao atacarem a matéria orgânica, é um excelente indicativo da atividade desses nos solos, pois nos dá a noção exata da intensidade de mineralização em um determinado instante, e, conseqüentemente, a velocidade da decomposição<sup>1</sup>.

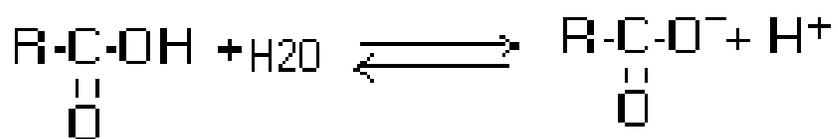
Na mineralização, além de  $\text{CO}_2(\text{g})$  liberado durante o processo de decomposição, tem a liberação de outros componentes minerais e orgânicos. Cada classe de compostos presentes nos resíduos depositados no solo forma determinados compostos orgânicos após a mineralização, e dos quais também depende a liberação dos nutrientes para o meio, como  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{K}^+$ , entre outros<sup>1</sup>.

A humificação corresponde à polimerização desses compostos orgânicos formando estruturas de até 50.000 u (u = unidade de massa atômica). Apresentam estrutura aromática complexa e variável.

A polimerização se faz através de grupos ligantes como -O-, -N=, -NH-, -CH<sub>2</sub>-, entre outros, que ligam núcleos aromáticos, esses grupos ligantes e núcleos aromáticos têm grupos funcionais carboxílicos, carbonílicos, fenólicos, amínicos, etc. na sua estrutura<sup>1</sup>.

Após a humificação determinados grupos presentes nos compostos formados, caracterizam a atividade da matéria orgânica no solo, dentre quais, podem -se citar como principais: os grupos carboxílicos (-COOH); os grupos fenólicos (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-OH); os grupos metóxidos (-OCH<sub>3</sub>) e os grupos amínicos (-NH<sub>3</sub>). Os dois primeiros são os mais atuantes nos processos onde encontram -se os ácidos húmicos. Podem inclusive formar sais, denominados de humatos<sup>1</sup>. De modo simplificado pode-se dizer que os processos de degradação da matéria orgânica seguem uma ordem definida. Esta inicia quando da aplicação dos tecidos vegetais do solo, passa pela mineralização dos mesmos e chega até a humificação. Após a humificação pode ocorrer mineralização sobre produtos desta, porém, com uma velocidade muito pequena em relação à matéria orgânica inicial.

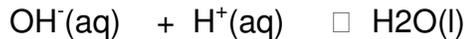
Algumas estruturas húmicas podem contribuir para o aumento de cargas negativas (-) na fase sólida do solo. Essas cargas negativas (-) são dependentes do pH e, dependem das constantes de equilíbrio (K<sub>a</sub>) dos referidos grupos. A reação de dissociação do ácido carboxílico (RCOOH) ilustra um dos efeitos do acúmulo de cargas no solo.



Assim:

$$K_a = \frac{[H^+] \times [RCOO^-]}{[RCOOH]}$$

Em meio básico, a presença de  $HO^-$ , provoca a neutralização:



deslocando o equilíbrio da equação para os produtos, gerando um aumento de  $RCOO^-$  no meio, favorecendo o aparecimento de cargas negativas<sup>1</sup>.

A presença de meio ácido, ao contrário, desloca o equilíbrio para a esquerda, diminuindo as cargas negativas. Desse modo, o aparecimento de cargas negativas e positivas na superfície da matéria orgânica é dependente do pH e, quanto maior o pH, maior o número de cargas negativas da matéria orgânica<sup>1</sup>.

As constantes de dissociação dos ácidos ( $K_a$ ), das estruturas dos ácidos húmicos, são dependentes do grupo ligante (R), ligado ao grupo carboxílico, fenólico, ou outro, já que, mesmo sabendo-se que existe uma predominância dos grupos anteriormente citados, muitos outros podem participar deste equilíbrio, caso dos grupos enólicos<sup>1</sup>.

O humo pode ser dividido em ácidos fúlvicos e ácidos húmicos, que se subdividem em ácidos húmicos pardos, ácidos húmicos cinzentos e ácidos húmicos hematomelânicos; e a humina<sup>1</sup>.

A composição dos humos varia de uma amostra para outra, mas, pode-se dizer que, em média, ele é formado de 20-40% de ácidos fúlvicos, 28-60% de ácidos húmicos, e, 20-32% de humina<sup>1</sup>.

Os ácidos húmicos, de forma geral, têm em sua estrutura uma parte de natureza quinólica ligada por grupos ligantes a um conjunto de ligantes periféricos<sup>1</sup>. Esses se ligam fortemente a argilo-minerais através do cálcio (Ca) e dos óxidos de ferro e alumínio, formando complexos<sup>1</sup>.

Os ácidos húmicos hematomelânicos diferenciam-se dos ácidos húmicos pardos e cinzentos, por serem constituídos de formas mais minerais. Para as huminas essas ligações são tão fortes, que as mesmas não são solubilizadas com o NaOH no processo de separação<sup>1</sup>.

Os ácidos húmicos pardos e os ácidos húmicos cinzentos distinguem-se uns dos outros pelas seguintes características: pela cor - negra nos ácidos húmicos cinzentos, e pardo-escuro nos pardos, pela sensibilidade aos eletrólitos – os ácidos húmicos cinzentos floculam para concentrações de íons ativos muito menores do que os ácidos húmicos pardos, pela polimerização das moléculas - os ácidos húmicos cinzentos têm moléculas mais polimerizadas do que os pardos, pela intensidade que se ligam às argilas - os cinzentos ligam-se muito mais fortemente do que os pardos, por certas diferenças quanto à composição, nomeadamente quanto à proporção relativa de anéis aromáticos e cadeias periféricas – os anéis aromáticos são relativamente mais importantes nos ácidos húmicos cinzentos do que nos pardos.

A fração dos ácidos fúlvicos compreende as substâncias húmicas que permanecem dispersas após floculação dos ácidos, por acidificação do respectivo extrato<sup>1</sup>.

Estruturalmente os ácidos fúlvicos mostram grande semelhança com os ácidos húmicos, sendo no, entanto muito menos polimerizados do que estes. A

estrutura aromática está neles fracamente expressa, havendo um predomínio de cadeias periféricas. Os ácidos fúlvicos têm cor amarelada e se dispersam em água<sup>1</sup>.

A humina tem sido considerada como fração da matéria orgânica não dispersável por soluções diluídas de álcalis a frio. Ela está fortemente unida a argilo – minerais<sup>1</sup>.

De acordo com Sprengel<sup>7</sup>, que foi quem pela primeira vez chamou atenção para tal grupo de substâncias, a humina ocuparia posição intermediária entre os ácidos húmicos e os carvões. Por esta razão, foi designada inicialmente por carvão de humos, expressão ainda hoje utilizada.

A matéria orgânica no solo é de fundamental importância, pois sem ela não há solo, ou se for admitido como solo, ele será incompleto e deficiente. Ela atua nas propriedades física, químicas, físico químicas e biológicas do solo, corrigindo e melhorando a fertilidade do solo, influenciando: na cor do solo, aumentando a tonalidade escura do mesmo; na formação de agregados, reduzindo a plasticidade e a coesão do solo. Isto oportuniza uma maior permeabilidade do solo para o ar, uma maior difusão do ar no mesmo, ou seja, aeração e uma conseqüente oxigenação para a respiração da biota ali vivente; no aumento da capacidade de retenção de água pelo solo; no aumento da capacidade de troca catiônica (CTC) e aniônica (CTA); na disponibilização dos macros e micronutrientes, principalmente, N, P, K e S, após a sua mineralização, bem como dos materiais húmicos, que com o tempo também se mineralizam; na produção de substâncias ativadoras e ou inibidoras do crescimento de microorganismos; na participação dos processos

pedogenéticos, devido a suas propriedades de peptização, coagulação e queilação.

O conhecimento dos teores de matéria orgânica nos solos é fundamental devido a todos os fatores mencionados.

Diversos métodos têm sido utilizados para a determinação do teor de matéria orgânica do solo. Porém, há uma carência de informações consistentes quanto à definição e recomendação do método mais adequado para obtenção de resultados confiáveis e satisfatórios, principalmente para solos com elevados teores de matéria orgânica. A quantificação da matéria orgânica do solo é feita a partir da determinação, em laboratório, do conteúdo de carbono orgânico do solo. Considera-se que a matéria orgânica humificada existente nos solos contém, em média, 58% de carbono e, assim, conhecendo-se a quantidade de carbono existente na amostra, estima-se a quantidade de matéria orgânica<sup>2</sup>:

$$\begin{array}{l} 100\text{g de Mat. Org.} \rightarrow 58\text{g de Carbono} \\ X \text{ g de Mat. Org.} \leftarrow 1\text{g de Carbono} \end{array}$$

$$X = 1 \times 100 \div 58 = 1,72$$

Portanto, para cada 1g de carbono existente na amostra, haverá 1,72g de matéria orgânica, ou seja:

$$\text{Mat. Org.} = \text{Carbono} \times 1,72 \text{ (fator de Van Bemmelen)}^2$$

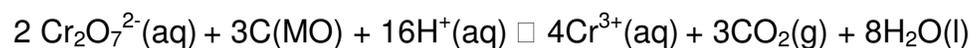
Apesar de sua ampla aplicação, esse fator varia conforme determinadas características do solo. Resultados encontrados na literatura indicam valores variando da 1,55 a 2,13 (Jackson, 1982)<sup>7</sup>. Avaliações feitas por Broadbent

(1953)<sup>11</sup> indicam valores de 1,9 para amostras superficiais de solos e 2,5 para subsolos.

Os métodos propostos para a determinação da matéria orgânica do solo, estimada através do carbono orgânico do solo, podem ser por oxidação da matéria orgânica por via seca (Young & Lindbeck, 1964), por via úmida, onde se destacam os métodos preconizados de Schollenberger (1927, 1945) e de Walkley & Black. (1934), por cromatografia (Dean, 1974 ); gravimetria por incineração em mufla (Ball, 1964, Jackson, 1982, Bem-Dor & Banin, 1984 ) e termogravimetria (Wendlant, 1986, Beltrán et al., 1988 .

Nas análises de rotina, de grande parte dos laboratórios de análise do solo, o método de determinação de matéria orgânica, através do carbono orgânico, mais utilizado é o método Walkley-Black modificado. Esse método consiste na oxidação do carbono orgânico por uma solução de dicromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) em presença de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) em temperatura elevada (cerca de 150 °C) e deixada em repouso por 30 minutos. Em seguida titula-se o excesso de dicromato com a solução de sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )<sup>5</sup>.

Ocorre a redução do  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  pelos compostos de carbono, segundo a equação:



Como o dicromato de sódio é colocado em excesso, parte dele não sofre redução. Este excesso, posteriormente, é determinado com sulfato ferroso onde é reduzido e o ferro II oxidado a ferro III, como mostra a equação abaixo:

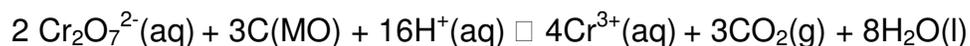


Este é considerado um dos métodos mais convenientes para este tipo de análise, no entanto, no decorrer dos anos ocorreu uma demanda voltada a realização de estudos comparativos dos métodos existentes de determinação da matéria orgânica do solo quanto a sua eficiência e diferenças, pois há uma carência de informações consistentes quanto à definição e recomendação do método mais adequado para a obtenção de resultados confiáveis e satisfatórios, principalmente para solos com elevados teores de matéria orgânica.

No laboratório de análise de solos, da empresa CIDASC (Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina), foram comparados três métodos para a determinação do teor de matéria orgânica nos solos: o método da oxidação por solução sulfocrômica, seguido de análise por fotocolorímetro ( método de rotina ), o método do digestor e o método PPI ( Perda de peso por Ignição ) ou método da Mufla.

O método da Solução sulfocrômica consiste na oxidação do carbono orgânico por uma solução de dicromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), chamada de solução sulfocrômica, em temperatura ambiente. A amostra fica em solução por um período aproximado de 18 horas ( período de digestão ), depois uma alíquota do sobrenadante é retirada e analisada em um

fotocolorímetro devidamente calibrado por uma curva padrão feita através do método Walkley-Black modificado<sup>5</sup>. Essa análise é feita devido à mudança de cor da solução de dicromato de sódio, na qual tem absorvância máxima em 645nm, causada pela reação:



O método do digestor é um método semelhante ao método da solução sulfocrômica, mas alterando-se a cinética da reação de oxi-redução através de um aparelho digestor, esse procedimento consiste na aplicação de calor externo, o controle da temperatura é importante, pois a temperatura não pode ser muito alta para que não ocorra perda de reagentes por evaporação e a oxidação de outros componentes da amostra, com a temperatura mais alta o tempo de reação diminui e a precisão deve aumentar significativamente .

O método PPI, ou seja, perda de peso por ignição, é um método que está consolidado nos laboratórios de rotina de certos estados dos EUA. Esse método consiste na determinação gravimétrica do CO<sub>2</sub> (i.e., massa da amostra que é volatilizada), quando uma amostra se solo seco é submetida à alta temperatura de ignição. Esse método permite determinar diretamente o teor de matéria orgânica do solo utilizando-se de muflas em altas temperaturas<sup>3</sup>.

O uso da solução de dicromato levanta as questões ambientais, pois o resíduo líquido resultante desta solução contém cromo, na forma tri e/ou

hexavalente. A presença desse metal nos efluentes laboratoriais é preocupante, pois esses não têm sido tratados antes de serem lançados no ambiente e mesmo que o  $\text{Cr}^{6+}$  fosse neutralizado (reduzido-o a  $\text{Cr}^{3+}$  e, posteriormente, precipitando esse metal) isso resultaria em um resíduo sólido considerado perigoso a saúde da população. De acordo com a norma técnica brasileira de sólidos (NBR 1004 da ABNT), resíduos contendo cromo são considerados perigosos (classe 1). Conforme estabelece a legislação ambiental, o responsável pelo tratamento do resíduo de classe 1 é o gerador.

## **2. Objetivos**

### **2.1 Objetivo Geral**

Correlacionar o método PPI com os métodos da solução sulfocrômica e do digestor no interesse de se obter o método mais adequado para a determinação do teor de matéria orgânica nos solos, na análise de rotina, do laboratório de análise de solo da empresa CIDASC (Companhia Integrada de Desenvolvimento Agrícola de Santa Catarina).

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Minimizar possíveis erros de análise do teor de matéria orgânica nos solos pelo método de oxi-redução, causado por interferentes, através do método PPI (perda de peso por ignição).
- Testar as três metodologias empregando solos da região oeste de Santa Catarina.

### **3. Experimental**

#### **3.1. Reagentes**

Dicromato de sódio (Merck), ácido sulfúrico concentrado (Lab. Interquímica Alpha Tec), Sulfato Ferroso (Merck), difenilamina (Merck) foram de tratamento analítico.

#### **3.2. Equipamentos**

As medidas de absorvância em 645 nm das soluções contendo as amostras foram efetuadas com um fotocolorímetro, modelo 8CA T2 (ALFAKIT).

#### **3.3 Solução de dicromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )**

O dicromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) é um agente oxidante mais fraco do que o permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ), porém a principal vantagem em usa-lo é que o  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  é um padrão primário. Além disso, as soluções de dicromato de sódio são estáveis por longo período em meio ácido e não se decompõe com a luz.

Foi utilizada uma solução de dicromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )  $0,57 \text{ mol.L}^{-1}$  para as análises.

#### **3.4. Solução digestora de Matéria Orgânica (solução sulfocrômica)**

A solução sulfocrômica é uma solução preparada a partir de 1,0 L de solução de dicromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )  $0,57 \text{ mol.L}^{-1}$ , adicionado 1,0 L de uma solução  $5,00 \text{ mol.L}^{-1}$  de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) em um balão volumétrico de 2,0 L.

### **3.5. Solução de Difenilamina**

Solução 1% (m/v) de difenilamina foi preparada dissolvendo o indicador em água destilada e empregada no método Walkley-Balck.

### **3.6. Preparação das amostras.**

No laboratório de rotina de análise de solo, cada amostra recebida é identificada com um número e registrada em livro de controle de amostras. Este número é também colocado na ficha de informações para posterior consulta, se necessário.

A secagem das amostras foi feita em estufa, onde as amostras permaneceram por 48 horas à temperatura de 50°C. Depois do solo já seco, este foi triturado em um moedor de solos peneirado numa peneira de polietileno com 2mm de malha. Este solo assim preparado é chamado de terra fina seca ao ar (TFSA). O material peneirado e homogeneizado foi devidamente estocado. Foram utilizadas nove amostras de solos provenientes da região oeste de Santa Catarina para o estudo comparativo. Estas amostras foram indicadas com uma numeração pertencente à série de rotina 11191 a 11199.

### 3.7. Curva de calibração do Fotocolorímetro

Para a construção da curva de calibração do fotocolorímetro foi utilizado o método da oxidação do carbono orgânico por via úmida, o método Walkley – Black com várias amostras de solo. Esse método consiste na oxidação do carbono orgânico por uma solução de dicromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) em presença de ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) em temperatura elevada (cerca de  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Esse método seguiu, o seguinte procedimento:

- Prova em branco:

Foi pipetado 10 mL da solução de dicromato de sódio ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )  $0,57\text{ mol.L}^{-1}$  e transferido para um erlenmeyer de 250 mL; em seguida foi adicionado com proveta, 20 mL de ácido sulfúrico concentrado; agitou-se manualmente a mistura e deixada em repouso por 30 minutos. Adicionou-se 100 mL de água destilada, 10 mL de ácido ortofosfórico concentrado ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) e 6 gotas da solução de difenilamina 1 %; em seguida foi titulado com sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )  $1,0\text{ mol.L}^{-1}$ . A viragem foi observada no surgimento da cor azul-escuro para verde; o volume de sulfato ferroso gasto foi anotado; e assim foi encontrada a concentração total do cromo não reduzido em solução.

Medindo com um cachimbo de  $1,5\text{ cm}^3$  as amostras de TFSA, foi repetido as mesmas operações do item prova em branco, foi realizado triplicata para cada amostra. O excesso de dicromato de sódio foi titulado com sulfato ferroso e, por diferença de concentração de cromo não

reduzido, obteve-se a quantidade de carbono orgânico presente em cada amostra. Usando o fator 1,72 (fator de Bemmelen)<sup>2</sup> foi construída uma curva de calibração relacionando absorvância por porcentagem de matéria orgânica, assim a equação da reta foi memorizada no fotocolorímetro.

### **3.8. Método da Solução Sulfocrômica**

- Análise da amostra:

Foi medido 1,5 cm<sup>3</sup> de cada amostra de solo, e colocado em erlenmeyer de 50,0 mL (bateria de erlenmeyer de 50 mL), em seguida foi adicionado 15 mL de solução sulfocrômica, e agitado por 5 minutos em agitador mecânico; em seguida foi adicionado 15,0 mL de água destilada; deixou-se em repouso por 18 horas; no dia seguinte foi retirado uma alíquota de 5,0 mL (tendo cuidado para evitar turvação); adicionou -se 5,0 mL de água destilada; assim foi efetuada a leitura no fotocolorímetro, devidamente calibrado, em 645 nm<sup>5</sup>.

### **3.9. Método do digestor**

O método do digestor é o método da solução sulfocrômica, mas com a alteração da cinética da reação de oxi-redução através de um aparelho digestor.

- Análise da amostra:

Foi pesado 0,5000 g de cada amostra de solo; transferido a massa pesada de cada amostra para nove tubos de vidro, de 10,0 mL, com tampa de teflon, e adicionado uma solução sulfocrômica 50 %; em seguida os tubos foram inseridos

no digestor a uma temperatura de 85 °C por cinco minutos; foram pipetados 5,0 mL do sobrenadante de cada amostra, diluindo-se com 5,0 mL de água destilada e logo após foi feito à leitura no fotocolorímetro.

### **3.10. Método da PPI (perda de peso por ignição)**

O método da PPI é o método da queima da matéria orgânica em mufla a 650 °C. A diferença da massa antes e depois da queima é considerada matéria orgânica.

- Análise da amostra:

Foram calcinados nove cadinhos de porcelana a 500 °C por uma hora. Depois cada cadinho foi pesado em uma balança analítica e anotado a sua massa, foram colocados, com um cachimbo de 1,5 cm<sup>3</sup>, as nove amostras em cada cadinho, devidamente numerados, e novamente pesados e anotados os valores, obtendo-se assim a massa da amostra. Os cadinhos com as amostras foram colocados na mufla a 150 °C por uma hora, depois foram colocados no dessecador por 15 minutos e novamente pesados. Cumprida esta etapa, os cadinhos com as amostras foram novamente colocados na mufla, agora em 650 °C, por duas horas, depois deixados esfriar por 30 minutos no dessecador e novamente pesados. Os cálculos de porcentagem de matéria orgânica foram realizados de acordo com a relação:

$$\% = \frac{MB - MC}{MA} \times 100$$

MB = Massa do cadinho com amostra a 650 °C.

MC = Massa do cadinho com amostra a 150 °C.

MA = Massa da amostra.

#### 4. Resultados e Discussão.

Os resultados da análise de matéria orgânica nas amostras de solo empregando os três métodos propostos são apresentados na tabela 2.

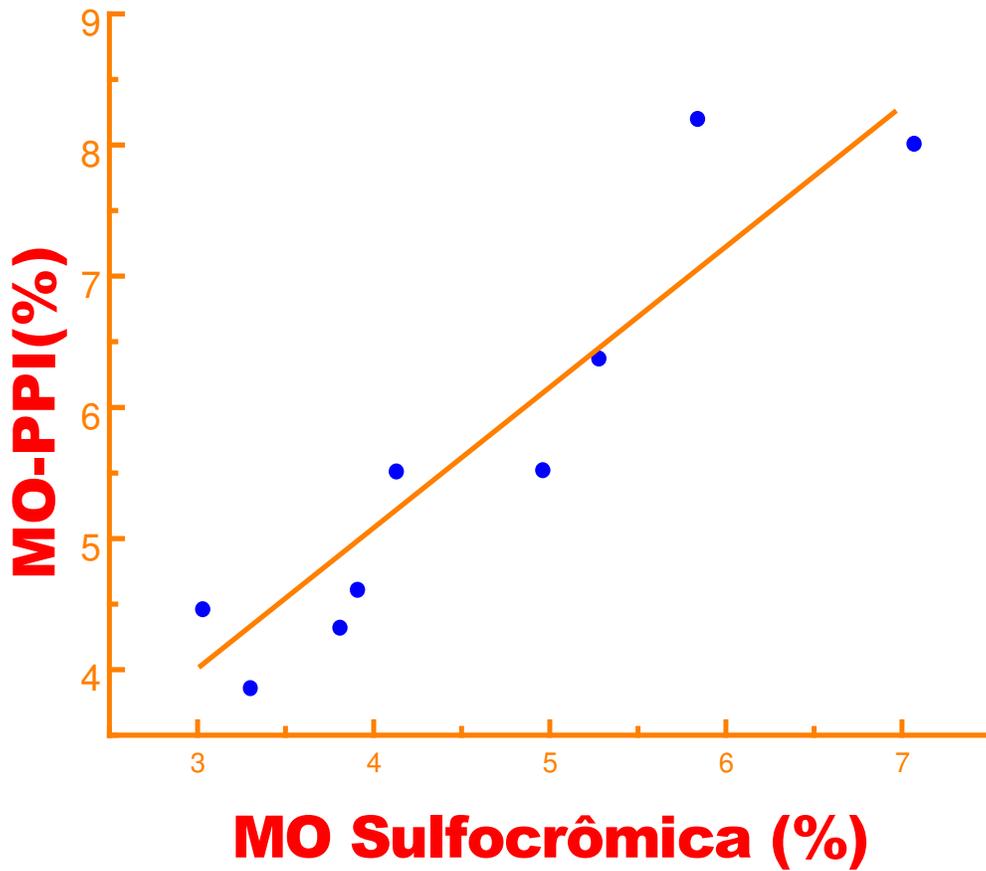
**Tabela 2. Resultados das análises de matéria orgânica empregando os resultados: Método da Solução Sulfocrômica, método do digestor e método da PPI.**

Amostra	% de matéria orgânica Solução Sulfocrômica	% de matéria orgânica Digestor	% de matéria orgânica PPI
11191	3,30 ± 0,07	3,45 ± 0,09	3,86 ± 0,18
11192	3,81 ± 0,16	4,05 ± 0,25	4,32 ± 0,26
11193	3,91 ± 0,27	4,04 ± 0,30	4,61 ± 0,08
11194	7,07 ± 0,14	7,40 ± 0,18	8,01 ± 0,20
11195	5,84 ± 0,30	6,25 ± 0,15	8,20 ± 0,21
11196	5,28 ± 0,29	5,76 ± 0,10	6,37 ± 0,13
11197	4,96 ± 0,26	5,02 ± 0,40	5,42 ± 0,25
11198	3,03 ± 0,03	3,22 ± 0,17	4,46 ± 0,21
11199	4,13 ± 0,03	4,66 ± 0,03	5,51 ± 0,13

Foi possível observar que os valores encontrados do teor de matéria orgânica pelos métodos testados apresentaram diferença considerável. O método do digestor é um método que foi criado a partir do método da solução Sulfocrômica, mas com aplicação do calor externo, assim diminuindo o tempo de reação. De acordo com estudos já realizados, acredita-se que o método da solução Sulfocrômica é capaz de oxidar de 77 a 83 % do carbono orgânico no solo, é possível que a oxidação do carbono orgânico pelo método do digestor consiga uma oxidação mais completa do mesmo explicando a diferença entre os resultados.

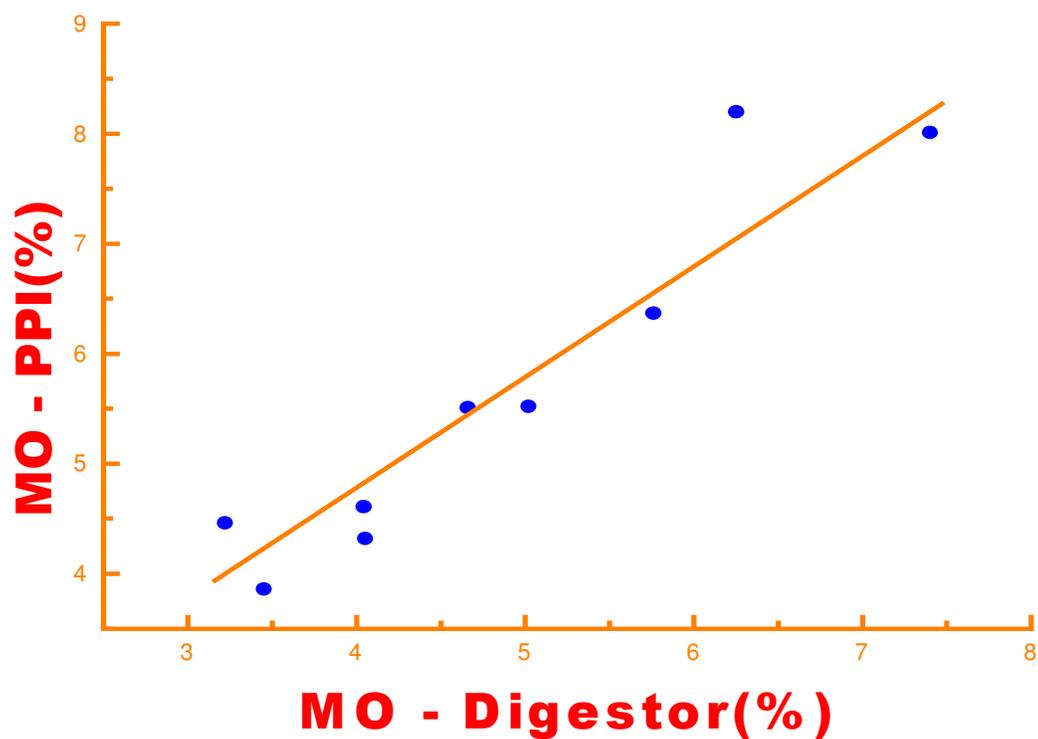
O método da PPI foi o método que apresentou resultados com mais alto teor de matéria orgânica, nas amostras estudadas. Esse método, por analisar diretamente a matéria orgânica deve apresentar melhores resultados. Levando em conta as diluições realizadas nos métodos utilizando solução sulfocrômica e os fatos de que a oxidação do carbono não é completa e o uso do fator de Van Bemmelen, os resultados apresentados pela PPI seriam esperados.

A correlação linear entre o método da Solução sulfocrômica e o da PPI é ilustrado pela figura 1.



**Figura 1. Correlação entre teores de matéria orgânica (MO) determinada pelo método PPI e o método da solução sulfurômica.**

A correlação linear entre o método PPI e o método do digestor é apresentado na figura 2.



**Figura 2. Correlação entre teores de matéria orgânica (MO) determinada pelo método da PPI e o método do digestor.**

A correlação linear entre o método do digestor e o método da solução sulfocrômica esta apresentada na figura 3.

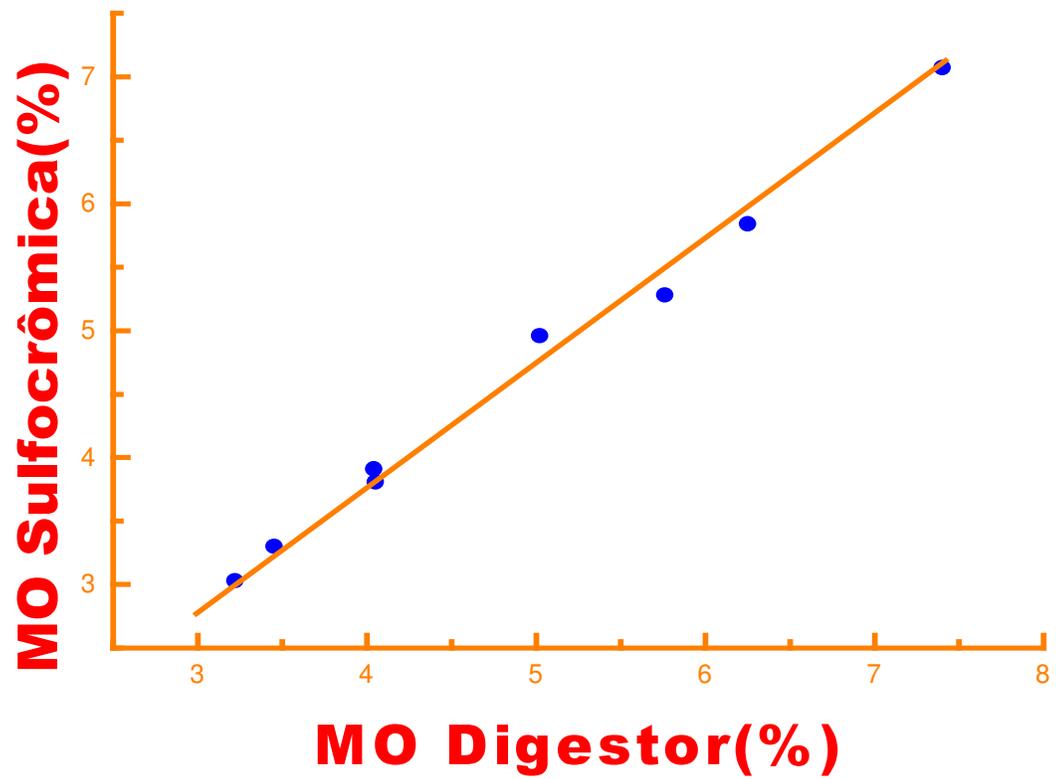


Figura 3. Correlação entre teores de matéria orgânica (MO) determinada pelo método do digestor e o método da solução sulfocrômica modificado.

As curvas lineares de correlação resultaram nas seguintes equações:

$$\text{PPI: sulfocrômica: } y = 0,4700 + 1,1282x \text{ (R = 0,9317)}$$

$$\text{PPI: Método do Digestor: } y = 0,3526 + 1,0875x \text{ (R = 0,9477)}$$

$$\text{sulfocrômica - Método do Digestor: } y = 0,037 + 0,94177x$$

$$\text{(R = 0,99387).}$$

Foi observado que o método da solução sulfocrômica e do digestor apresentaram uma boa correlação (0,99387), enquanto o método da PPI - método da solução sulfocrômica (0,9317) e o PPI – Digestor (0,9477), tiveram uma correlação pobre. A boa correlação entre os dois últimos métodos é atribuída à oxidação da matéria orgânica com o mesmo agente oxidante ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

## 5. Conclusão.

Através dos estudos realizados comparando os dois métodos já existentes e o terceiro método desenvolvido, para determinação da matéria orgânica, foi possível notar a baixa correlação entre os métodos que se utilizam a solução sulfocrômica e o método gravimétrico.

Além dos aspectos legais e ambientais, é possível citar três fontes possíveis de erros, nas determinações do teor de matéria orgânica nos solos, pelos métodos que se utilizam, de solução sulfocrômica: interferência de constituintes inorgânicos nos solos, condições de digestão e a utilização do fator de Van Bemmelen, e da composição variável da própria matéria orgânica.

Os cloretos, se presente, reduzem o  $\text{Cr}^{6+}$  e conduzem aos resultados mais elevados, para solucionar este problema seria preciso adicionar uma solução de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) na solução de digestão, para a precipitação do cloreto, o que aumentaria consideravelmente o custo da análise. A presença de  $\text{Fe}^{2+}$  conduz também aos resultados elevados, mas ao secar o solo durante a preparação da amostra o solo oxida normalmente o  $\text{Fe}^{2+}$  ao  $\text{Fe}^{3+}$ . A presença de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  pode competir com o  $\text{Cr}^{6+}$  para a oxidação da matéria orgânica, conduzindo aos resultados mais baixos, mas geralmente este não é um erro sério.

O método da PPI pode ser considerado um dos métodos mais exato na determinação do teor da matéria orgânica nos solos em comparação com os métodos de oxi-redução, mas tem a desvantagem, pois devido a umidade presente e a água dos minerais de argila presente na amostra, esta é uma análise não recomendada para solos de baixo teor de matéria orgânica.

Todos os métodos possuem suas vantagens e desvantagens. Pode-se dizer que as análises feitas para a determinação do teor de matéria orgânica nos solos, nos laboratórios de rotina, está longe de uma boa exatidão, é necessário mais investigação empregando outros métodos como a termogravimetria e até mesmo análise de CHN.

## 6. Referências Bibliográficas.

1. LUCHESE, E.B.; FÁVERO, L.O.B.; e LENZI, E. Fundamentos da Química do Solo. Rio de Janeiro: Freitas Bastos, 2001.
2. TOMÉ Jr, J.B. Manual para Interpretação de Análise de Solo. Guaíba : Agropecuária, 1997.
3. CANTARELLA, H.; Quaggio, JÁ. Controle de Qualidade dos resultados analíticos. In: Silva, F.C. (org.) Manual de análises química dos solos, plantas e fertilizantes. Brasília: Embrapa Comunicação para Transferência de Tecnologia, 1999.
4. BETJTIN, A. Curso de Mineralogia traduzido, Traduzido do Russopor L. Vládov. 3<sup>a</sup> ed. Moscou: Editorial Mir, 1977.739 pp.
5. EMBRAPA. Manual de Métodos de análise de Solos. Rio de Janeiro: SNLCS – Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos, 1979. Não paginado
6. HUHEEY, J.E. Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. London: Harper e Roco, 1975.737 pp.
7. JACKSON, M.L. Soil Chemical Analysis. New Jersey, USA: Prentice-Hall, inc, Englewood Cliffs, 1964.
8. BALL, D.F. Loss-on-ignition as an estimate of organic matter and organic carbon in non calcareous soils. Journal of Soil Science, Osney Mead, v. 15, p.84-92,1964.
9. BLTRAN, V.; BLASCO, A.; ESCARDINO, A; NEGRE, F. Formation of Black core during the firing of floor and wall tiles. Interceram, Freiburg, v. 37, p. 15-21,1988.
10. BEM-DOR, E.; BANNIN, <sup>a</sup> Determination of organic matter content in arid-zone soils using a simple “Loss-on-ignition”method. Comunicatios in Soil Science and Plant Analysis, New York, v. 20, p. 1675-1695,1984.
11. BROADBENT, F, E. The Soil organic fraction. Advances in Agronomy, New York, v.5, p.153-183,1953.
12. McBRIDE, M.B. Environmetal Chemistry of Soils. New York: Oxford University Press, 1994. 406pp.