

ADAPTAÇÃO NA METODOLOGIA DE DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO DO SOLO¹

Rogério dos Santos Larroque²
Eduardo de Sá Mendonça²

1. INTRODUÇÃO

Grande parte das determinações de carbono orgânico em análises de rotina ou pesquisa de solo tem sido feita por meio da metodologia de Walkley - Black (3) ou por adaptação desta. Este método baseia-se na redução do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ por compostos que contêm carbono orgânico e a subsequente titulação de oxirredução do excesso de dicromato com Fe^{2+} . Muitas adaptações têm sido feitas nesta metodologia (2, 5, 6), contudo todas apresentam o problema de contar com o sentido visual para se verificar o ponto exato em que todo o dicromato reage com o Fe^{2+} , acarretando mudança de coloração da solução. Sendo assim, o ponto de viragem pode ser influenciado pelo índice de luminosidade do local de análise e pelo teor de matéria orgânica da amostra. Desse modo, as variações na detecção do ponto de viragem podem acarretar considerável erro nos resultados de análise do carbono orgânico do solo.

RAVEH e AVNIMELECH (4) propuseram a determinação do ponto de viragem por meio da medição do potencial redox da solução. Contudo, eles trabalharam com apenas uma amostra de solo e não compararam o resultado com o do método-padrão. Dessa forma, este trabalho visa testar a eficiência da determinação potenciométrica do ponto de viragem, por meio da medição do potencial redox da solução, como alternativa de análise de carbono orgânico em solos brasileiros.

¹ Aceito para publicação em 23.02.1996.

² Departamento de Solos, Universidade Federal de Viçosa, 36571-000 Viçosa, MG.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para avaliação dos métodos foram utilizadas 29 amostras de solos com diferentes teores de carbono orgânico, recebidas pelo laboratório de análises de rotina do Departamento de Solos da Universidade Federal de Viçosa.

O teor de carbono das amostras foi analisado pelo método de Walkley-Black (3), como utilizado no laboratório de rotina da Universidade Federal de Viçosa, com adaptações durante a titulação potenciométrica do bicromato (1) e através da medição do potencial redox da solução.

O experimento foi distribuído no delineamento inteiramente casualizado, com três repetições. O efeito dos tratamentos foi testado por análise de variância, por meio do teste F, a 5% de probabilidade. Foi intercalada uma amostra em branco entre as repetições.

Para facilitar o manuseio e alcançar rigor comparativo entre os métodos, os materiais de solo foram separados em seis baterias de cinco amostras cada, sendo estas analisadas ao mesmo tempo e com a mesma preparação de reagentes para os dois métodos, evitando-se, assim, distorções entre análises.

Os métodos comparados têm os seguintes processos e características:

2.1. Método Walkley-Black (WB)

- Reagentes: solução de bicromato de potássio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$; ácido sulfúrico concentrado, p.a. Para solos salinos, pela presença de Cl^- , adicionaram-se 15 g de Ag_2SO_4 por litro de ácido; ácido ortofosfórico concentrado, p.a.; fluoreto de sódio, p.a.; difenilamina indicador; sulfato ferroso amoniacal $0,25 \text{ mol L}^{-1}$; e sulfato de prata.

- Determinação da matéria orgânica: colocaram-se em béquer de 250 ml 0,5 g de TFSA, 10 ml de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e, aproximadamente, 20 ml de K_2SO_4 concentrado. Mediante agitação manual, misturaram-se o solo e a solução. Deixou-se a mistura em repouso por 30 minutos e, ao mesmo tempo, foi realizado ensaio em branco. Adicionaram-se ao béquer aproximadamente 50 ml de H_2O destilada, 10 ml de H_3PO_4 concentrado, 0,2 g de NaF e 10 gotas de difenilamina. Na titulação ocorre mudança de coloração na mistura, que, inicialmente, é verde-escura, passando para azul-turva e verde-brilhante (branco) ou verde-clara opaca (com amostra).

2.2. Adaptação do Método de Walkley-Black (AWB)

O princípio do método é o mesmo, havendo apenas adaptação na titulação do dicromato com sulfato ferroso amoniacal, que é feita com a utilização de potenciômetro, com eletrodo de platina combinado.

- Reagentes: foram utilizados os mesmos reagentes do método anterior, com exceção do ácido ortofosfórico, do fluoreto de sódio e da difenilamina. Foi incluída a solução-padrão (para 100 ml): $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (ICO), $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}(\text{NH}_4)_2 (\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (OSO) e $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ - 98%.

- Determinação da matéria orgânica: após a oxidação da matéria orgânica, adicionaram-se no béquer aproximadamente 50 ml de H_2O . O potenciômetro foi regulado com solução-padrão, atingindo 475 mV ($\pm 5\text{mV}$), para a temperatura ambiente, com 98 a 100% de sensibilidade. Colocou-se o eletrodo na solução a ser analisada. A titulação foi iniciada quando o potencial estava estabilizado na faixa de 1.120 a 1.130 mV. Titulou-se com sulfato ferroso amoniacal $0,25 \text{ mol L}^{-1}$. A total titulação do excesso de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ foi indicada pela queda do potencial. A cada 10 medições, o aparelho foi regulado, e após cada uma o eletrodo foi limpo com água e seco com papel, impedindo, assim, a contaminação entre amostras.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi observada uma pequena variação entre os resultados dos métodos (Figura 1), não sendo, contudo, estatisticamente significativa. Ao se avaliar a exatidão da adaptação proposta em relação ao método de rotina pelo cálculo do fator de diferença (f) (Quadro 1), nota-se tendência de a adaptação proposta subestimar o valor de carbono orgânico com relação ao método de referência.

A adaptação apresenta o mesmo desvio-padrão do método de rotina (2, 37), indicando a mesma precisão, o que demonstra confiabilidade na adaptação proposta do método de referência, na qual a determinação do ponto em que todo o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ da solução reagiu com o Fe^{2+} foi realizada por meio da queda do potencial redox. Contudo, o método de referência apresenta o inconveniente da visualização do ponto de viragem com a mudança de cor da solução. Essa mudança pode variar com o grau de percepção do laboratorista, com a luminosidade incidente na solução e com o teor de matéria orgânica.

Obteve-se um valor médio no início da titulação de 1.130 a 1.140 mV para todas as amostras. À medida que a titulação se processa, ocorre quebra do poder-tampão da solução até um patamar em que há queda brusca irreversível, decorrente da quebra desse poder, indicando o ponto em que o excesso de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ foi titulado. Segundo RAVEH e AVNIMELECH (4), uma mudança de cor da suspensão próximo do ponto final serve como indicador de segurança na titulação. Contudo, observou-se pequena tendência nos dados de Eh, no ponto de virada, se reduzirem

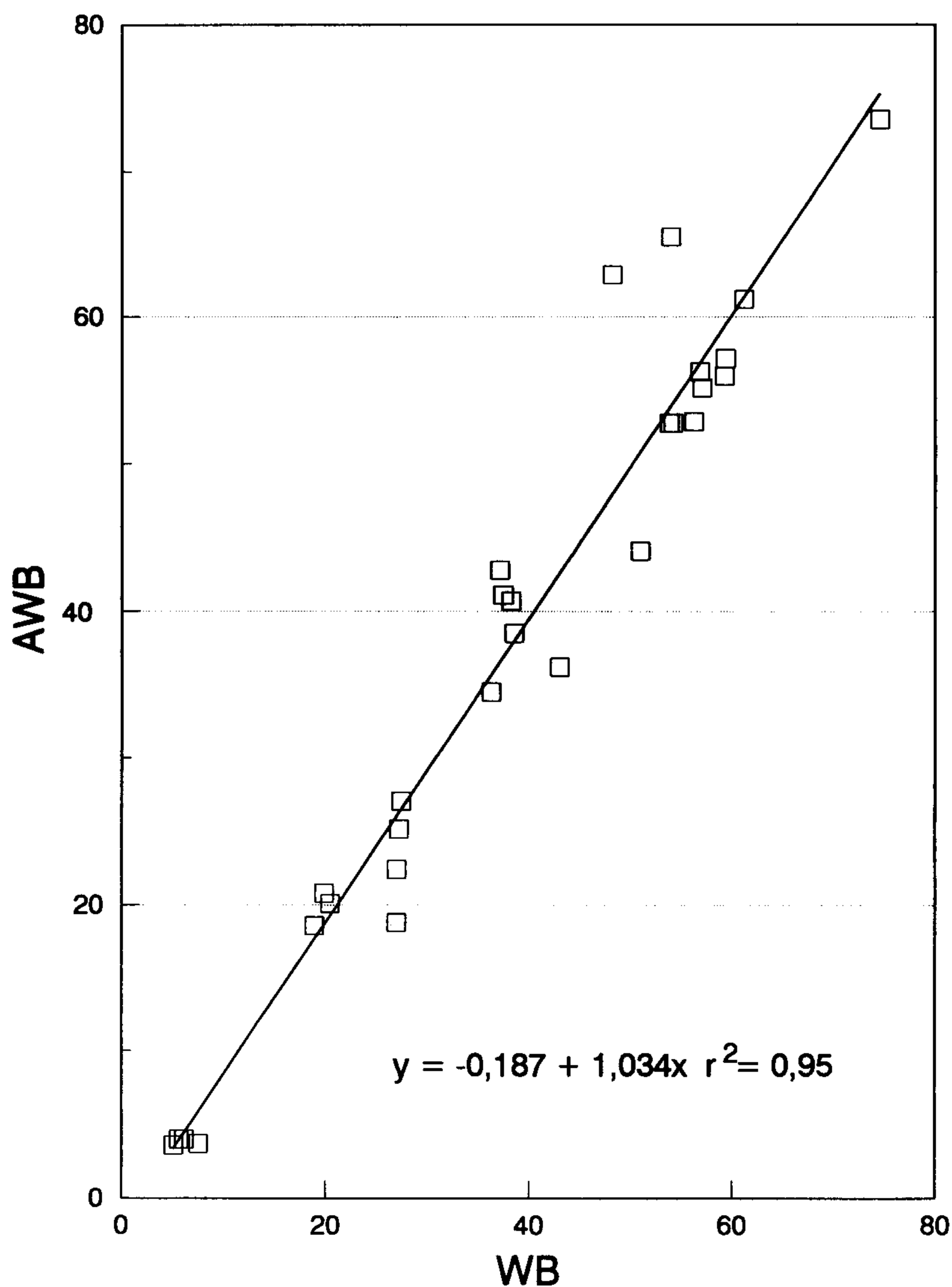


FIGURA 1 - Relação dos valores de carbono orgânico (g/kg) obtidos para 29 amostras de solos pelo método de referência (WB) e pela adaptação proposta (AWB).

QUADRO 1 - Valor médio do fator de diferença entre os métodos (AWB e WB)

Número de Amostras	Amplitude dos Valores de Carbono Orgânico (g/kg)	Fator de Diferença
29	3,6 a 74,6	0,967

com o aumento no teor de carbono, obtendo-se uma amplitude verificada no ponto de viragem entre 1.027 e 938 mV (Figura 2). A queda brusca que ocorre no ponto de viragem deve servir como referência no método, decorrente da sua fácil percepção.

Com relação à análise de custos, o método da rotina apresenta maior gasto com reagentes, decorrente do uso de ácido fosfórico, fluoreto de sódio e difenilamina, que corresponde a um custo adicional aproximado por amostra de US\$0,17. A adaptação deste método via queda de potencial redox não tem este custo por amostra de solo, contudo necessita de uma solução-padrão (US\$0,13) que representa um gasto irrisório, devido à possibilidade de utilização para um grande número de amostras. Se essa solução for utilizada e estocada adequadamente, sua validade pode ser de um período de seis meses. Requer também um potenciômetro com eletrodo combinado de platina, com durabilidade média de 10 anos. Contudo, o aparelho já consta como importante item para laboratórios de análise de solo, visto que pode efetuar várias análises, reduzindo o custo efetivo. Dessa forma, o método de queda de potencial redox torna-se economicamente viável pela diversidade que o aparelho encontrado no mercado oferece em nível de análise, pelo menor gasto com reagentes e pelo bom nível de precisão e exatidão que ele proporciona.

Adicionalmente, a adaptação do método da rotina via queda de potencial redox, não apresentou as interferências características do método da rotina, quanto à determinação do ponto final de titulação, mas exigiu cuidado especial no momento em que ocorreu a queda de mV no aparelho para o patamar de 600 a 700 milivolts (mV). O aparelho deve ser aferido durante as análises, para que haja maior precisão.

4. CONCLUSÃO

Para trabalhos de laboratório de rotina de análise de solo, a adaptação do método de Walkley-Black, por meio da medição da variação do potencial redox e da reação de redução de dicromato, apresentou boa

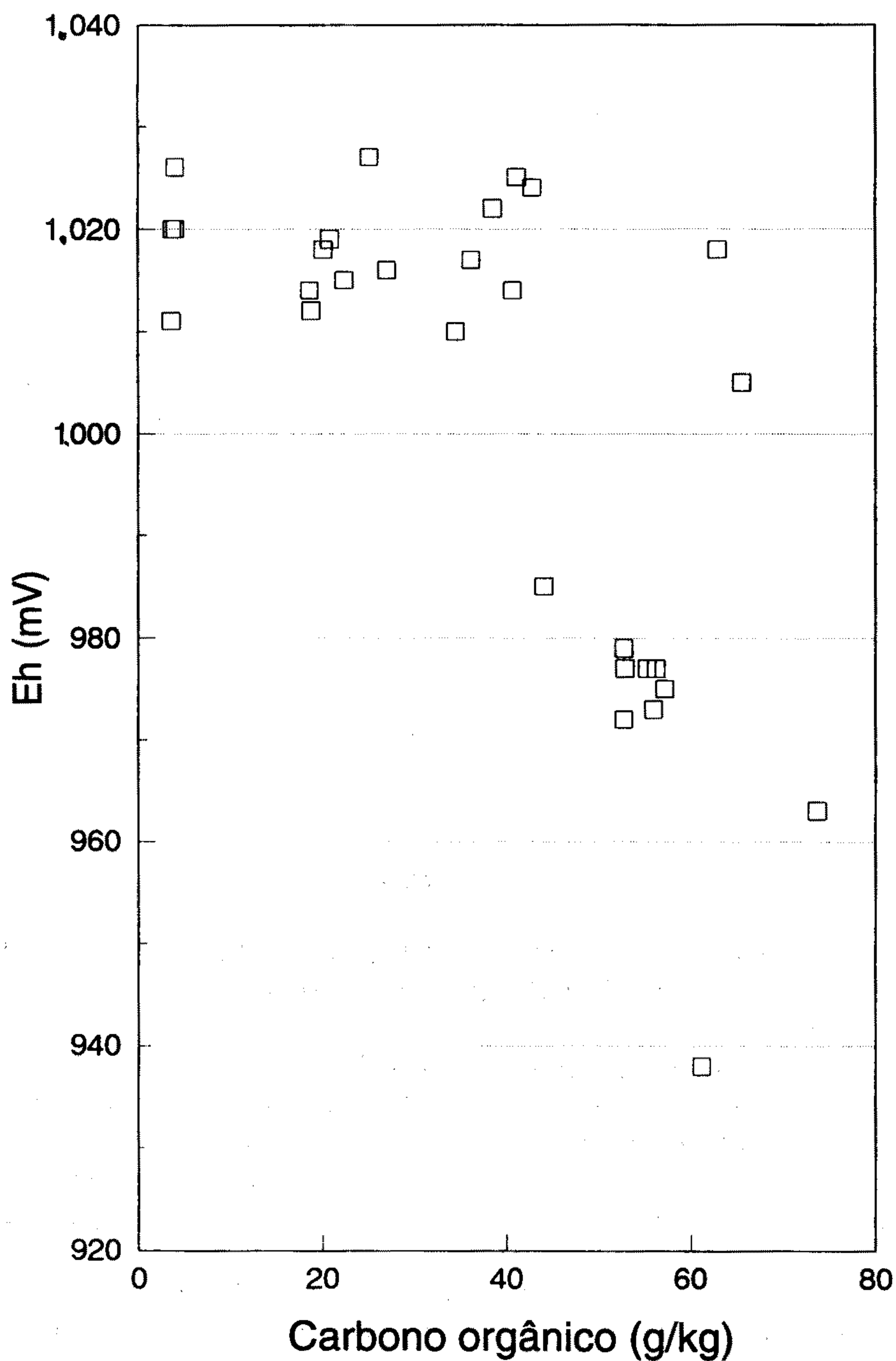


FIGURA 2 - Relação do teor de carbono orgânico e os valores, em mV, do ponto de queda do potencial redox.

confiabilidade, pequeno consumo de reagentes e uma percepção confiável do ponto de viragem da reação. Com estas características, este método mostrou-se adequado e eficiente para emprego nas análises de carbono orgânico em laboratórios de análise de rotina e em pesquisas que necessitam de maior eficiência na determinação de carbono orgânico do solo.

5. RESUMO

Objetivando testar a eficiência da determinação potenciométrica do ponto de viragem, por meio da medição do potencial redox da solução, como alternativa na análise de carbono orgânico, 29 amostras de solo, com diferentes teores de carbono orgânico, foram selecionadas. O método proposto e o de referência apresentaram o mesmo valor de desvio-padrão, 2,37; sendo o fator de correção da diferença entre os métodos de 0,967, indicando a tendência de a adaptação proposta subestimar os valores de carbono orgânico do solo. Contudo, o método de referência apresenta o inconveniente na visualização do ponto de viragem e maior custo de análise. Dessa forma, a adaptação proposta é adequada e eficiente para ser utilizada nas análises de carbono orgânico dos laboratórios de análise de rotina.

6. SUMMARY

(METHODOLOGICAL ADAPTATION FOR DETERMINATION OF ORGANIC CARBON IN SOIL)

A total of twenty-nine soil samples with different amounts of organic carbon were selected to test the efficiency of the potentiometric determination of the end point by measuring the redox potential of the solution, as an alternative to the organic carbon analysis. The same standard deviation value of 2.37 was obtained by both the proposed and the reference methods. The difference correction factor between the methods was 0.967 showing that the proposed method tends to underestimate the amount of organic carbon in soil. However, the reference method has the disadvantage of a poor visual determination of the end point and a higher cost per analysis. The methodological adaptation proposed is therefore recommended for routine soil analyses.

7. LITERATURA CITADA

1. DEFELIPO, B.V. & RIBEIRO, A.C. *Análise química do solo*. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 1981. 17p. (Boletim de Extensão, 29).
2. DIAS, L.E., JUCKSCH, I., RICCI, M.S.F. & ALVAREZ, V.H. Comparação de diferentes métodos de determinação de carbono orgânico em amostras de solo. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 15:157-162, 1991.
3. JACKSON, M.L. *Análise química de suelos*. 3. ed. Barcelona, Ediciones Omega, 1976. 662p.
4. RAVEH, A. & AVNIMELECH, Y. Potentiometric determination of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 36:967, 1972.
5. TEDESCO, M.J., VOLKWEISS, S.J. & BOHNEN, H. *Análise de solo, plantas e outros materiais*. Porto Alegre, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1985. 188p. (Boletim Técnico de Solos, 5).
6. YEOMANS, J.C. & BREMNER, J.M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 19:1467-1476, 1988.