

Estado atual da determinação do carbono no solo

I. Em solos contendo de 0,2 a 4,0% de carbono (+)

R.A. CATANI, V.C. DE BITTENCOURT e L.E. BARRICHELLO (++)

**Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", USP
Piracicaba, São Paulo**

(+) Trabalho executado com auxílio da Fundação Rockefeller e Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo.
(++) Estudante da ESALQ.

1 — INTRODUÇÃO

O carbono pode ocorrer no solo em diversas formas. Assim, pode-se apresentar desde a forma elementar até a de constituinte de moléculas orgânicas complexas como a da celulose, lignina, proteínas, etc., em restos de tecidos vegetais e no humus.

Ainda, certos minerais primários e secundários (calcita, dolomita, etc.) podem conter carbono na forma do íon carbonato (CO_3^{-2}), que poderá se transformar em íon bicarbonato (HCO_3^-), passando para a solução do solo.

Finalmente, a fase aquosa e a fase gasosa do solo contêm um teor variável de CO_2 .

Em resumo, as formas de ocorrência do carbono no solo são complexas e variadas e a sua determinação não constitui um problema de fácil solução.

Os métodos de determinação do carbono do solo são numerosos, envolvendo as técnicas mais variadas (JACKSON, 1958).

No presente trabalho vão ser mencionados apenas os métodos de determinação do carbono orgânico do solo, aceitáveis sob o ponto de vista da química analítica quantitativa.

Em primeiro lugar, podem ser citados todos os métodos que se fundamentam na conversão do carbono orgânico em CO_2 e a determinação posterior do dióxido de carbono por qualquer uma das variações: gravimétrica, alcalimétrica e volumétrica.

A conversão do carbono em CO_2 pode ser conduzida por via úmida, que emprega ácidos e substâncias oxidantes (ARCHER, 1954; VANSLIKE, 1954; JACKSON, 1958). Quando a conversão do carbono é feita por via seca, o aparelhamento usado é constituído por forno provido de tubo de combustão, purificadores de oxigênio e de dióxido de carbono, etc. A determinação final do CO_2 , executada por gravimetria, foi descrita por JACKSON (1958).

Um outro grupo de métodos tem por base a oxidação do carbono em condições não tão severas como os métodos anteriores, em que se avalia o carbono através de sua conversão em CO_2 . O oxidante empregado é o dicromato de potássio

ou de sódio em presença de ácido sulfúrico. Uma parte do dicromato é reduzida pelas substâncias orgânicas e o excesso é determinado por método volumétrico de óxido-redução (SCHOLLENBERGER, 1931 e 1945; WALKLEY & BLACK, 1934; WALKLEY, 1947; PAIVA NETTO, CATANI e outros, 1946; CATANI, GALLO & GARGANTINI, 1955).

Alguns autores (GRAHAM, 1948; CAROLAN, 1948), avaliaram o carbono por método fotocolorimétrico, determinando a densidade ótica da solução esverdeada resultante da redução do cromo.

Em resumo, os métodos mais importantes de determinação do carbono do solo são os que foram descritos.

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar sob o aspecto estatístico a precisão de dois métodos de determinação do carbono orgânico do solo; o método de combustão total por via seca, associado à volumetria de gases, e o método de oxidação por via úmida, baseado no uso de solução de dicromato de potássio, titulando-se o excesso de oxidante por iodometria.

2 — MATERIAL E MÉTODOS

O material estudado constituiu-se de dez amostras de terras cujas características constam do quadro 1.

Os métodos empregados foram os seguintes:

Determinação do carbono por combustão or via seca e volumetria de gases

Pesou-se de 0,200 a 1,000 g de amostra, transferiu-se para a barquinha de porcelana e colocou-se no tubo de combustão do aparelho Ströhlein, provido de bureta de 0 a 1,5% de C, a 550-600°C. Passou-se o oxigênio através da amostra, os gases foram recolhidos na bureta e procedeu-se a análise após a absorção do CO₂ pela solução de KOH, contida no vaso de absorção. Feita a correção de pressão e temperatura, calculou-se a porcentagem de carbono.

Determinação do carbono pelo método de oxidação com K₂Cr₂O₇, a quente e titulação do excesso de oxidante por iodometria

Pesou-se de 0,500 a 1,000 g da amostra e transferiu-se

QUADRO 1

Características químicas dos solos empregados para o estudo da determinação do carbono por combustão por via seca e por oxidação com dicromato de potássio.

N.º	pH	% N	e.mg (1) % PO ₄ ⁻³	K+ e.mg %	Ca+2 e.mg %	Mg+2 e.mg %	H+ e.mg %
1	5,20	0,060	0,03	0,16	0,99	0,34	1,60
2	5,50	0,070	0,01	0,06	1,77	0,51	2,56
3	4,80	0,045	0,01	0,07	0,90	0,24	2,80
4	5,00	0,090	0,07	0,15	0,92	0,18	2,74
5	6,10	0,100	0,03	0,13	1,80	0,20	1,85
6	5,55	0,120	0,11	0,13	1,94	0,34	4,32
7	5,90	0,131	0,10	0,06	1,12	0,30	2,10
8	7,80	0,236	2,00	0,80	21,28	2,20	1,76
9	5,00	0,270	0,16	0,29	1,10	0,37	4,20
10	6,70	0,340	2,20	1,46	12,81	1,05	2,80

(1) Fosfato extraído com solução 0,05 normal em ácido sulfúrico.

para balão volumétrico de 50 ml. Foram adicionados 10 ml de H_2SO_4 e esperou-se dez minutos. Adicionaram-se 5 ml de solução de $K_2Cr_2O_7$, aproximadamente 2N como oxidante, homogeneizou-se e aqueceu-se em banho maria durante 30 minutos.

Deixou-se esfriar, completou-se o volume e homogeneizou-se. Retirou-se uma alíquota de 5 ml, transferiu-se para um frasco de Erlenmeyer de 250 ml e foram adicionados 50 ml de água destilada, 5 ml de solução de H_3PO_4 (1+1). Em seguida homogeneizou-se e foram acrescentados 2 ml de solução de KI a 20%. O iodo foi titulado com solução de tiosulfato de sódio 0,05 normal, usando-se como indicador 2 ml de solução de amido a 0,5%.

Preparou-se uma prova em branco com todos os reativos, seguindo-se a marcha analítica descrita e titulou-se o $K_2Cr_2O_7$ com solução de $Na_2S_2O_3$ 0,05 normal.

O cálculo foi feito admitindo-se que o valor de 1 equivalente miligrama do carbono é igual a 3 miligramas.

Empregando-se os dois métodos descritos, foram executados cinco determinações em cada uma das dez amostras de terra.

3 — RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos na determinação do carbono nas dez amostras de terra são apresentados no quadro 2.

Conforme mostram os dados do quadro 2, os resultados obtidos na determinação do carbono pelo método de oxidação por via úmida pelo dicromato de potássio e titulação iodométrica do excesso do oxidante, foram mais baixos do que os obtidos por combustão por via seca associada a volumetria de gases. Entretanto, tanto o desvio padrão de uma observação como o coeficiente de variação, quando examinados para o conjunto de dados, mostram que os dois métodos praticamente se equivalem quanto à precisão.

Os métodos por via úmida podem apresentar as seguintes fontes de erro:

a) valor variável do equivalente do carbono, de acordo com a natureza do elemento em que está ligado e de conformidade

QUADRO 2

Dados obtidos na determinação do carbono em dez amostras de solo pelo método de combustão por via seca, associado com volumetria de gases e pelo método de oxidação pelo dicromato de potássio e titulação do excesso de oxidante.

Amostra do solo N.º	% de Carbono Média de 5 repetições		Desvio padrão de uma observação		Coeficiente de variação	
	Via seca	Via úmida	Via seca	Via úmida	Via seca	Via úmida
1	0,314 ± 0,007	0,216 ± 0,008	0,015	0,018	4,8	8,5
2	0,542 ± 0,011	0,486 ± 0,006	0,024	0,013	4,4	2,8
3	0,802 ± 0,003	0,716 ± 0,008	0,007	0,018	0,8	2,6
4	0,886 ± 0,015	0,828 ± 0,012	0,015	0,027	3,8	3,2
5	1,006 ± 0,030	0,828 ± 0,012	0,030	0,027	6,7	3,2
6	1,172 ± 0,021	1,068 ± 0,026	0,022	0,050	5,0	4,7
7	1,958 ± 0,021	1,476 ± 0,016	0,021	0,033	2,4	2,2
8	2,732 ± 0,053	2,250 ± 0,004	0,053	0,008	4,3	0,4
9	2,714 ± 0,029	2,232 ± 0,046	0,029	0,103	2,4	4,6
10	4,184 ± 0,045	3,474 ± 0,037	0,045	0,083	2,4	2,4

com a transformação que sofre. Assim, admitindo-se que todos os átomos de carbono de uma molécula orgânica se transformam em CO_2 , o valor do equivalente de um grupo ($-\text{CH}_3$) será diferente do de um grupo ($-\text{C}=\text{O}$) ou $-\text{CH}_2\text{OH}$.



b) influência de certos óxidos de manganês que de acordo com a natureza dos mesmos, quantidade e temperatura, poderiam afetar a determinação.

c) influência de cloretos, que de acordo com a temperatura de trabalho poderia consumir uma certa quantidade de dicromato.

Finalmente, pode-se afirmar que os métodos por via úmida, baseados na oxidação com $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, não oxidam certas formas do carbono.

Quanto ao método de combustão por via seca, as fontes de erros mais comuns são:

a) presença de carbonatos de cálcio e magnésio, que por decomposição poderiam fornecer CO_2 .

b) presença de cloretos que poderiam ser transformados em cloro, alterando o resultado.

c) presença de enxôfre em moléculas orgânicas, que poderia ser transformado em SO_2 e SO_3 , modificando os dados sobre a porcentagem de carbono.

Entretanto, tanto o método por via úmida como o por via seca (combustão) empregados no presente trabalho, estão até certo ponto, livres da influência dos fatores citados, que atuam como fonte de erros.

No método por via úmida, conforme é descrito, a oxidação da matéria orgânica se desenvolve em temperatura não muito elevada, de maneira que não há condições favoráveis para a ação dos fatores citados, com exceção do que é mencionado no item a), isto é, valor variável do equivalente de carbono.

O mesmo se pode dizer quanto ao método de combustão por via seca. Trabalhando-se à temperatura de $550\text{-}600^\circ\text{C}$, tanto os carbonatos como os cloretos não se decompõem, não sendo portanto, fontes de erro. Quanto ao enxôfre, não se pode afirmar se realmente há ou não interferência na deter-

minação do carbono nas condições do trabalho em aprêço. De qualquer maneira, o uso do MnO_2 no percurso do CO_2 remove os compostos de enxôfre, eliminando assim qualquer interferência.

Comparando os dados obtidos pelos dois métodos, um fato evidente e já citado, é de que o método por via úmida fornece menor porcentagem de carbono do que o por combustão por via sêca. Admite-se que o método por combustão determina tôdas as formas de carbono orgânico do solo e a forma elementar. Por outro lado os métodos por via úmida baseados na titulação do excesso de oxidante, determinam uma parte do carbono elementar e nem todo o carbono orgânico. A fração do carbono elementar e do orgânico determinado pelos métodos por via úmida vai depender das condições do método (maior ou menor severidade) assim como do teor de carbono do solo e da própria natureza do solo.

Calculando-se o carbono determinado por via úmida em função do carbono determinado por combustão, isto é:

$$\frac{\% \text{ C por via úmida} \times 100}{\% \text{ C por combustão}}, \text{ obtem-se os dados}$$

do quadro 3.

QUADRO 3

Porcentagem do carbono determinado por via úmida pelo método de oxidação com dicromato, calculado em função do teor determinado por combustão total por via sêca e volumetria de gases.

Amostra N.º	Carbono por via úmida em função do Carbono por combustão por via sêca
	%
1	68,8
2	89,7
3	89,3
4	93,5
5	82,3
6	91,1
7	75,4
8	82,4
9	82,2
10	83,0

Os dados do quadro 3 evidenciam que o método por via úmida, conforme é descrito no presente trabalho, forneceu 83,8% (média dos dez resultados) do carbono determinado por combustão por via seca.

Finalmente, pode-se afirmar que os dois métodos, conforme foram descritos, são bons, quando se leva em conta as limitações próprias dos métodos baseados na oxidação com dicromato de potássio. Por outro lado, o método baseado na combustão por via seca, associado com a volumetria de gases, conforme é descrito, é muito rápido, e fornece dados de caráter absoluto.

4 — CONCLUSÕES

4.1. A determinação do carbono em solos, contendo de 0,2 a 4% do citado elemento, pelo método de combustão por via seca, associado à volumetria de gases, e pelo método de oxidação por via úmida, com dicromato de potássio a quente (banho maria) e titulação do excesso do oxidante por iodometria, apresentam, praticamente a mesma precisão.

4.2. O método baseado na oxidação por via úmida com dicromato, forneceu, nas dez amostras de solo analisadas, de 68,8 a 93,5% do carbono determinado pelo método de combustão por via seca, associado à volumetria de gases.

4.3. O método baseado na combustão por via seca, conforme é descrito no presente trabalho, é mais rápido do que os baseados na oxidação por via úmida e determina todas as formas de carbono orgânico do solo.

5 — RESUMO

O presente trabalho relata os dados obtidos na determinação do carbono por dois métodos diferentes em dez amostras de solo, cujo teor em C variava de 0,2-0,3% a 3,4-4,2%.

Um dos métodos foi o baseado na combustão por via seca, a 550-600°C, associado à volumetria de gases. O outro método fundamentou-se na oxidação do carbono, com solução de dicromato a quente (banho-maria), titulando-se o excesso de oxidante por iodometria.

Foram executadas cinco determinações em cada amostra de terra, pelos dois métodos estudados.

Os dados obtidos evidenciaram que a precisão dos dois métodos foi similar. Entretanto, o método por via úmida forneceu sempre uma porcentagem de carbono inferior à obtida pelo método baseado na combustão por via seca. Assim, nas dez amostras estudadas, o método por via úmida forneceu de 68,8 a 93,4% do carbono determinado por combustão, por via seca.

Finalmente, deve ser salientado que o método de combustão por via seca, associado com volumetria de gases, é muito mais rápido do que o por via úmida e determina tôdas as formas de carbono orgânico do solo.

6 — SUMMARY

This paper describes the data obtained in the determination of the soil carbon by two methods. The dry combustion method, measuring gasometrically the CO_2 in a buret, and the wet oxidation method using chromic acid (from potassium dichromate and sulfuric acid) with subsequent estimation of the excess of chromic acid by titration with sodium thiosulfate (iodometry).

Ten different soils samples of carbon content of 0.2 to 4.0% were analysed by both methods and five determinations were made in each sample.

The data obtained are presented in Table 1:

TABLE I
Soil carbon determined by the dry combustion and by the wet oxidation methods.

Soil Number	Per cent of Carbon Mean of 5 replications	
	dry combustion	wet oxidation
1	0,314 ± 0,007	0,216 ± 0,008
2	0,542 ± 0,011	0,486 ± 0,006
3	0,802 ± 0,003	0,716 ± 0,008
4	0,886 ± 0,015	0,828 ± 0,012
5	1,006 ± 0,030	0,828 ± 0,012
6	1,172 ± 0,021	1,068 ± 0,026
7	1,958 ± 0,021	1,476 ± 0,015
8	2,732 ± 0,053	2,250 ± 0,004
9	2,714 ± 0,029	2,232 ± 0,046
10	4,184 ± 0,045	3,474 ± 0,037

The wet oxidation gave 68.8 to 93.4 per cent recovery of carbon as compared with the dry combustion method.

The dry combustion method, measuring the CO₂ gasometrically in a buret, is very rapid (about 5 minutes) and gives the total soil organic carbon.

7 — LITERATURA CITADA

- ARCHER, E. E., 1954 — A Semi-micro wet combustion method for the determination of carbon. *The Analyst* 79:30-33.
- CAROLAN, R., 1948 — Modification of Graham's Method for Determining Soil Organic Matter by Colorimetric Analysis. *Soil Sci.* 66:241-247.
- CATANI, R. A., J. R. GALLO & H. GARGANTINI, 1955 — Amostragem de solo, métodos de análise, interpretação e indicações gerais para fins de fertilidade. *Boletim n.º 69 do Instituto Agrônomo.* Campinas. 29 pp.
- GRAHAM, E. R., 1948 — Determination of Soil Organic Matter by Means of Protoelectric Colorimeter. *Soil Sci.* 65: 181-183.
- JACKSON, M. L., 1958 — *Soil Chemical Analysis* — 498 pp — Prentice-Hall, Inc., N. Jersey.
- PAIVA NETTO, J. E. R. A. CATANI et al, 1946 — Contribuição ao estudo dos métodos analíticos e de extração para a caracterização química dos solos do Estado de São Paulo. *Rev. Agr. (Piracicaba)* 21:417-458.
- SCHOLLENBERGER, C. J., 1931 — Determination of Soil Organic Matter. *Soil Sci.* 31: 483-486.
- SHOLLENBERGER, C. J., 1945 — Determination of Soil Organic Matter. *Soil Sci.* 59:53-56.
- VAN SLYKE, D. D., 1954 — Wet Carbon Combustion Method and Some of its Applications. *Anal. Chem.* 26: 1706-1712.
- WALKLEY, A. & I. A. BLAK, 1934 — An Examination of the Detjareff Method for Determining Soil Organic Matter and a Proposed Modification of the Chromic Acid Titration. *Soil Sci.* 37: 29-38.
- WALKLEY, A., 1947 — A Critical Examination of a Rapid Method for Determining Organic Carbon in Soils. Effect of Variations in Digestions Conditions and of Inorganic Soil Constituents. *Soil Sci.* 63-251-264.

