



Quantificação do carbono orgânico total do solo: uma comparação entre métodos.

Karla Nascimento Sena⁽¹⁾; Adriana Avelino dos Santos⁽²⁾; Kátia Luciene Maltoni⁽³⁾; Marcelo Andreotti⁽⁴⁾.

⁽¹⁾ Mestranda em Agronomia; UNESP/Faculdade de Engenharia-Campus de Ilha Solteira; Ilha Solteira, São Paulo; karlla_senna@hotmail.com; ⁽²⁾ Adriana Avelino Santos; doutora em Agronomia; UNESP/Campus de Ilha Solteira; ⁽³⁾ ⁽⁴⁾ Docente, UNESP/Faculdade de Engenharia, Campus de Ilha Solteira; Ilha Solteira, SP.

RESUMO: A maioria das pesquisas em solos demandam a determinação do carbono orgânico total (COT), devido ao envolvimento deste em muitos processos. O método mais comum para determinação é a oxidação química, conhecido como Walkley-Black. Este, no entanto, produz resíduos indesejáveis (Cr^{6+} e Ácido Sulfúrico). Outra metodologia para determinação do Carbono Orgânico é a perda de massa por ignição (PMI), que pode ser conduzida em mufla ou em analisadores automatizados. O objetivo deste trabalho foi avaliar qual a melhor combinação entre as variáveis tempo de queima, temperatura, granulometria e massa da amostra para determinação do Carbono Orgânico Total (COT) e comparar este método com o tradicional Walkley Black e com a PMI realizada em micro analisador de carbono. Os resultados mostram que os testes do método de PMI em mufla indicaram temperatura de 400°C , 8h, 2mm e amostras de 2g, para solos com menores conteúdos de carbono orgânico. O método PMI na mufla superou os resultados apresentados pelos métodos WB e PMI em micro analisador automatizado.

Termos de indexação: Metodologia, Perda de Massa por Ignição.

INTRODUÇÃO

A maioria das pesquisas, envolvendo questões relativas à química, física e biologia do solo, demanda a determinação do carbono orgânico, pois este tem envolvimento em muitos processos (Šimanský et al., 2008; Sá et al., 2009; Creamer et al., 2013).

O método, rotineiramente utilizado nos laboratórios de análise de fertilidade, para determinação do carbono orgânico do solo é o da oxidação química (Walkley & Black, 1934), também conhecido como Walkley-Black (WB) modificado (Embrapa, 2011; Raij et al., 2001).

Este método é de execução simples, tem boa precisão e baixo custo (Tedesco et al., 1995; Sato, 2013). No entanto, subestima os valores do carbono orgânico do solo (De Vos et al., 2007; Gatto et al., 2009 e Avramidis et al., 2015).

De Vos et al. (2007) comparam os valores determinados pelo método WB, com valores obtidos por combustão via seca, em analisador

automatizado e indicam maior precisão na combustão por via seca.

As variações observadas no método WB têm sido associadas às interferências devido à oxidação ou redução de alguns constituintes do solo, como o Cl^- , Fe^{2+} e MnO_2 (Nelson & Sommers, 1996).

Esta metodologia (WB), além das variações citadas, produz resíduo contendo Cr (cromo) devido ao uso do dicromato com ácido sulfúrico (De Vos et al., 2007).

O tratamento e a correta destinação deste resíduo são necessários. Para evitar problemas ambientais é preciso promover no resíduo a redução do Cr^{6+} para Cr^{3+} , o qual apresenta baixa toxicidade (Sato, 2013). Isto tem motivado a substituição do método WB por outros (Brunetto et al., 2006).

O método da perda de massa por ignição (PMI), tem como princípio a combustão do carbono orgânico por via seca. Mostra-se como uma boa opção, para evitar qualquer contaminação do material e do meio (Ben-dor & Banin, 1989; Combs; Nathan, 1998; Cambardella et al., 2001; Konen et al., 2002; Sato, 2013).

A PMI é também realizada em analisadores de carbono automatizados. Nesta, as amostras são analisadas sólidas, sem o uso de qualquer tipo de extrator, o que elimina variações na quantificação do carbono orgânico e resíduos químicos.

Embora os analisadores de carbono produzam resultados de maior precisão, apresentam uma limitação de uso relacionada ao custo do equipamento e demais suprimentos (Kimble et al., 2001).

O método da PMI faz a determinação gravimétrica do C transformado em CO_2 , o qual é estimado a partir da massa volatilizada de uma amostra de solo seco submetido à elevada temperatura (Schulte & Hopkins, 1996).

Entretanto a PMI, bem como o WB, possuem alguns problemas inerentes ao seu princípio, uma vez que a temperatura elevada acima de 350°C pode provocar perdas de água estrutural em minerais como a goethita (Silva et al., 1999) superestimando o carbono orgânico do solo.

Muitos resultados de pesquisa mostram respostas positivas para o uso da PMI, no entanto apresentam grandes variações quanto à temperatura utilizada, tempo de queima, tamanho e granulometria das amostras (Davies, 1974; Ben-Dor;



Banin, 1989; Silva et al., 1999; Miyazawa et al., 2000; Sato et al., 2013).

Estas variações na metodologia justificam a necessidade de novos estudos, de modo a testar e adaptar a PMI aos solos tropicais (Carvalho Júnior et al., 1997).

O presente trabalho tem como objetivo diagnosticar a melhor combinação entre as variáveis tempo de queima, temperatura, granulometria e massa da amostra para determinação do Carbono Orgânico Total (COT) do solo por PMI.

MATERIAL E MÉTODOS

Para avaliação do teor de carbono orgânico total (COT) em amostras de solo foram utilizados três métodos: WB - Walkley Black modificado (Raij et al., 2001), PMI - perda de massa por ignição (Ben-Dor & Banin, 1989) e PMI em micro analisador de carbono automatizado (Elementar Vario micro CHNS Analyser da German Elementar Company, 2015).

Três amostras de solo, pré-selecionadas por seu teor de carbono, obtidos a partir de metodologia padrão (Raij et al., 2001), com alto (39,6 mg g⁻¹), médio (12,3 mg g⁻¹) e baixo (5,6 mg g⁻¹), conteúdos de carbono orgânico total (COT) foram analisadas. O micro analisador automatizado foi considerado como referência.

O método WB foi conduzido em análise de rotina no laboratório de fertilidade do solo (Departamento de Fitossanidade, Engenharia Rural e Solos da FEIS-Unesp), com 04 repetições.

O método PMI com micro analisador automatizado (Museu de História Natural, de Londres) foi conduzido, com 10 repetições, seguindo o protocolo definido para o equipamento (10 mg de amostra, seca a 105 °C por 12h, passada em peneira de 0,25 mm).

O método PMI realizado em mufla, com 4 repetições e amostra previamente seca a 105°C, utilizando duas temperaturas (375 e 400 °C); três tempos de ignição (4h, 8h e 17h); dois tamanhos de amostra (2 e 4 g) e duas granulometrias (2 e 0,25 mm).

Os resultados foram analisados por meio de análise de variância e as médias comparadas pelo teste Tukey (P<0,05), utilizando o SISVAR (Ferreira, 2011).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliando os resultados para PMI em mufla observa-se variação no padrão de resposta para os diferentes conteúdos de COT (**Tabela 1**), onde os solos com menores conteúdos de COT (12,3 e 5,6 mg g⁻¹) não apresentaram diferenças para granulometria da amostra, indicando que as amostras com 2mm são adequadas para determinação do COT em mufla. No entanto, o solo com 39,6 mg g⁻¹ COT apresenta maior valor de COT

quando se utiliza granulometria de 0,25mm. Se há interesse em padronizar a determinação, o mais adequado é utilizar amostras com granulometria de 0,25mm, pois atende às duas situações.

Com relação às temperaturas avaliadas, 400 °C produziu os maiores valores para COT (**Tabela 1**), indicando esta temperatura como adequada para determinação do COT dos solos, independente da faixa de conteúdo de carbono.

Tabela 1. Valores médios para carbono orgânico total (COT), valores de F e coeficiente de variação (CV).

Fontes de Variação		Solo 1	Solo 2	Solo 3
		COT (mg g ⁻¹)		
Massa (g)	2g	6,42a	26,77a	127,81b
	4g	5,68b	19,66b	134,50a
G (mm)	2 mm	6,04	22,89	127,63b
	0,25 mm	6,06	23,54	134,68a
T (h)	4h	5,87	21,68b	121,99c
	8h	6,01	25,30a	131,14b
	17h	6,27	22,67b	140,32a
TPT (°C)	375°C	5,62b	21,43b	125,71b
	400°C	6,48a	25,00a	136,59a
Valores de F				
Massa		9,13**	141,23**	13,92**
G		0,01 ^{ns}	1,21 ^{ns}	15,48**
T		0,93 ^{ns}	13,04**	34,88**
TPT		12,40**	35,55**	36,80**
CV%		17	11	6

Solo1=46 mg dm⁻³; Solo2= 16 mg dm⁻³; Solo 3= 8 mg dm⁻³. G= granulometria; T= tempo; TPT= temperatura. Médias seguidas de mesma letra, na coluna, por fonte de variação, não diferem estatisticamente entre si pelo teste Tukey (P,0,05). ^{ns} não significativo, * e ** significativos a 5 e 1 %, respectivamente.

Os solos com menores conteúdos de COT indicaram que 2g são suficientes para adequada determinação do COT. No entanto, o solo com maior COT acarretou em maior valor em amostras de 4g, criando um diferencial para determinação do PMI em mufla, em que os solos com maiores conteúdos de COT demandam uma amostra maior (4g).

Com relação aos tempos de permanência na mufla, verifica-se que, para o solo com menor COT, não há influência do tempo. Nos solos com maiores conteúdos, 8h foi o tempo que produziu os maiores resultados, indicando o uso de 8h para amostras com conteúdo de COT na faixa das amostras analisadas (39,6 a 5,6 mg g⁻¹).

De acordo com Sato (2013), o método gravimétrico apresentou maiores médias de carbono orgânico no solo do que o método Walkley-Black, resultado confirmado por Brunetto et al. (2006) em solos da Serra Gaúcha (RS) e que corroboram os dados obtidos.

Os valores para COT obtidos neste trabalho



sugerem que o método WB subestima os valores (**Tabela 2**) como descrito por Sato (2013); Miyazawa et al., (2000), que se justifica ao fato da oxidação da matéria orgânica não ser completa pelo WB, atingindo 72 a 75%, justificando os valores subestimados (Rajj et al., 2001; Segnini et al., 2008)

O método utilizado nos laboratórios brasileiros (Walkley Black) subestima os conteúdos de matéria orgânica do solo, respectivamente em 50%, 45%, 50% para LE, LV e LH, quando comparado com o micro analisador de COT automatizado, pois segundo Nelson & Sommers (1996), frações orgânicas resistentes como carvão e parte da humina não são oxidados pelo dicromato. Estas observações também foram feitas por McGreehan & Naylor (1988).

Diversos trabalhos têm testado temperaturas de aquecimento para PMI com resultados diferenciados, variando a de 250° a 600°C (Silva et al, 1999; Dias & Lima, 2004), justificando a necessidade de estudos para adaptar essa metodologia aos solos tropicais (Carvalho Júnior et al., 1997).

Tabela 2. Valores médios para carbono orgânico total (COT), valores de F e coeficiente de variação (CV).

	SOLO1	SOLO2	SOLO3
Tratamento	756,59**	679,42**	1837,59**
CV (%)	4	3	3
WB	5,77b	12,30d	39,63d
CHNS	2,43d	17,36c	55,77c
PMI1	4,85c	20,81b	162,85a
PMI2	6,61a	33,74a	143,20b

Solo1= 46 mg dm⁻³; Solo2= 16 mg dm⁻³; Solo3= 8 mg dm⁻³. WB: Walkley-Black; CHNS- micro analisador automatizado; PMI- amostra com 2g e PMI2- amostra com 4g, ambas com granulometria de 0,25mm, por 8 horas à 400°C. Médias seguidas de mesma letra, na coluna, por fonte de variação, não diferem estatisticamente entre si pelo teste tukey (P,0,05). ns não significativo, * e ** significativos a 5 e 1 %, respectivamente.

O método da PMI superestimou os resultados quando comparados ao WB e ao micro analisador de COT automatizado (CHNS/O) (**Tabela 2**).

A determinação do COT pelo método WB subestimou os valores do carbono, em comparação com os obtidos em PMI-mufla. No entanto, diferem da literatura e dos resultados obtidos por meio da PMI-micro analisador (CHNS/O) automatizado, pois foram ainda menores que os obtidos pelo método WB, indicando valores de COT subestimados.

Uma das possíveis causas deste comportamento pode estar associada ao tamanho das amostras utilizadas neste micro analisador, que não devem exceder a 10 mg.

Durante a ignição (termogravimétrica) a perda de massa dos componentes da matéria orgânica esta associada às diferentes faixas de temperatura (Miyazawa et al., 2000; Segnini et al., 2008). Entre 150°C e 280°C a perda de massa está associada à decomposição dos grupos funcionais carboxílicos e fenólicos dos ácidos húmicos, fúlvicos e hidrocarbonetos. Enquanto que na faixa de 380 a

530°C a perda de massa corresponde à perda de água de constituição de hidróxidos metálicos (Fe, Al, Mn e outros), podendo influenciar principalmente os solos altamente intemperizados. Miyazawa et al. (2000) e Escosteguy et al. (2007) encontraram em seus estudos correlação positiva entre o método gravimétrico e o WB.

Ao comparar os dados obtidos em PMI-mufla, PMI- micro analisador automatizado e WB, confirmam-se as afirmativas de que o método WB subestima os valores de COT (**Tabela 2**). Os valores obtidos para PMI- micro analisador automatizado também foram subestimados, quando comparados como os obtidos em PMI-mufla, com 400 °C.

CONCLUSÕES

Os testes do método de PMI em mufla permitem indicar 400°C, 8 horas, granulometria de 2mm e amostra de 2g para os solos com menores conteúdos de COT.

Solos com conteúdos de COT da ordem 39,6 mg g⁻¹ demandam mais estudos para definição do melhor tamanho de amostra.

O método PMI na mufla superou os resultados apresentados pelos métodos WB e PMI em micro analisador automatizado.

REFERÊNCIAS

AVRAMIDIS P., ILIOPOULOS, G., KONTOPOULOS, N., et al. Depositional environments, sediment characteristics, palaeoecological analysis and environmental assessment of an internationally protected shallow Mediterranean lagoon, Gialova Lagoon – Navarino Bay, Greece. *Earth and Environmental Science Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, 3:105, 2015.

BEN-DOR, E. & BANIN, A. Determination of organic matter content in arid-zone soils using a simple “loss-on-ignition” method. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 20:1675-1695, 1989.

BRUNETTO, G.; MELLO, G. W.; KAMINSKI, J.; et al.. Avaliação do método de perda de peso por ignição na análise de matéria orgânica em solos da Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. *Ci. Rural*, 36:1936-1939, 2006.

CAMBARDELLA, C.A.; GAJDA, A.M.; DORAN, J.W.; et al. Estimation of particulate and total organic matter by weight loss-on-ignition. In: LAL, R.; KIMBLE, J.M.; FOLLET, R.F. et al. *Assessment methods for soil carbon*. Advances in Soil Science. Boca Raton, CRC Press, 2001. p.349-359.

CARVALHO JÚNIOR, J.; BRAGANÇA, R.; RIBEIRO, E.; et al. Comparação entre métodos de determinação de carbono orgânico do solo e das frações húmicas. In: Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, 26, Rio de Janeiro, 1997. Informação, Globalização Uso de Solo. Trabalhos. Rio de Janeiro: SBSC/ EMBRAPA, 1997.

CREAMER, C.A.; FILLEY, T.R. & BOUTTON, T.W. Long-term incubations of size and density separated soil



- fractions to inform soil organic carbon decay dynamics. *Soil Biol. Bioch.*, 57:496-503, 2013.
- COMBS, S. M. & NATHAN, M. V. Soil organic matter. In: BROWN, J.R. Ed. North Central Regional. Recommended chemical soil test procedures for the North Central Region. Columbia, Missouri Missouri Agricultural Experiment Station SB 1001, p.53-58, 1998.
- DAVIES, B. E. Loss-on-ignition as an estimate of soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. and Am. Soc. Agr.*, 38:347-353, 1974.
- DE VOS R.C., MOCO S., LOMMEN A., et al. Untargeted large-scale plant metabolomics using liquid chromatography coupled to mass spectrometry. *Nature Protocols*, 2:778–791, 2007.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA — Embrapa. Manual de métodos de análises de solo. 2ª ed. Rio de Janeiro: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 2011. 225 p.
- ESCOSTEGUY, P. A. V.; GALLIASSI, K.; CERETTA, C. A. Determinação de matéria orgânica do solo pela perda de massa por ignição em amostras do Rio Grande do Sul. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 21:247-255, 2007.
- FERREIRA, D. F. Sisvar: a computer statistic analysis system. *Ci. Agrotec.*, 35:1039-1042, 2011.
- GATTO, A.; BARROS, N. F.; NOVAIS, R. F.; et al. Comparação de métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto. *Rev. Bras. Ci. Solo*, 33:735-740, 2009.
- KIMBLE, J. M.; LAL, R. & FOLLETT, R. F. Methods for assessing soil C pools. In: LAL, R.; KIMBLE, J.M.; FOLLETT, R.F. et al. eds. Assessment methods for soil carbon. *Advances in soil science*. Boca Raton, CRC Press, 2001. p.3-12.
- KONEN, M. E.; JACOBS, P. M.; BURRAS, C. L.; et al. Equations for predicting soil organic carbon using loss-on-ignition for North Central U.S. *Soil Science Society of America and American Society of Agronomy*, 66:1878-1881, 2002.
- McGREEHAN, S. L. & NAYLOR, D. V. Automated instrumental analysis of carbon and nitrogen in plant and soil samples. *Soil Sci. Pl. An.*, 21:493-505, 1988.
- MIYAZAWA, M.; PAVAN, M. A.; OLIVEIRA, E. L.; et al. Gravimetric determination of soil organic matter. *Brazilian Arch. Bio. Tec.*, 43:475-478, 2000.
- NELSON, D. W. & SOMMERS, L. E. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: *Methods of Soil Analysis Part 3. Chemical Methods-SSSA Book*. Madison: Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, n.5, p.963-1010, 1996.
- SCHULTE, E. E. & HOPKINS, B. G. Estimation of soil organic matter by weight-loss-on-ignition. In: MAGDOFF F.R.; et al. *Soil organic matter: analysis and interpretation*. SSSA Spec. Publ. 46, Madison, WI. 1996.
- SEGNINI, A.; SANTOS, L.M.; SILVA, W.T.L.; et al. Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (Latosolos). *Quím. Nova*, 31:94-97, 2008.
- RAIJ, B. van.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; et al. *Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais*. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001.
- SÁ, J.C. de M.; CERRI, C.C.; LAL, et al. Soil organic carbon and fertility interactions affected by a tillage chornosequence in a Brazilian Oxisol. *Soil Till. Res.*, 104:56-64, 2009.
- SATO, J. H. Métodos para determinação do carbono orgânico em solos do cerrado. *Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Universidade de Brasília*, 2013, 23p.
- SILVA, A. C.; TORRADO, P. V. & ABREU JUNIOR, J. S. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. *Rev. Unifenas*, 5:21-26, 1999.
- ŠIMANSKÝ, V.; TOBIAŠOVÁ, E. & CHLPÍK, J. Soil tillage and fertilization of Orthic Luvisol and their influence on chemical properties, soil structure stability and carbon distribution in water-stable macro-aggregates. *Soil Till. Res.*, 100:125-132. 2008.
- TEDESCO, M. J.; et al. *Análises de solo, plantas e outros materiais*. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Faculdade de Agronomia 1995. 174p.
- WALKLEY, A. & BLACK, I. A. An examination of the degtjareff method for determining soil organic matter and a proposed modification of the chromic acid titration method. *Soil Sci.*, 37:29–38, 1934.