



Determinação espectrofotométrica do Cr^{3+} para estimar carbono orgânico do solo

Mario Miyazawa ⁽¹⁾; **Karen Mayara Vieira** ⁽²⁾; **Cezar Francisco Araujo-Junior** ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Pesquisador da Área de Solos do IAPAR. Rod. Celso Garcia Cid, km 375. 86047-970. Londrina PR. miyazawa@iapar.br; ⁽²⁾ Estudante; Universidade Norte do Paraná (UNOPAR).

RESUMO: A matéria orgânica, MO, é um indicador da qualidade agrônômica e ambiental do solo, influi nas propriedades químicas, físicas e biológicas. A manutenção e/ou aumento de teor da MO é fundamental na sustentabilidade da agricultura conservacionista na agricultura tropical. O teor de C orgânico é monitorado através da análise do solo. O método mais utilizado é Walkley-Black, baseado na oxidação do C orgânico com Cr^{6+} , apresenta excelente qualidade analítica (sensibilidade, precisão exatidão, velocidade), a inconveniência é o alto custo de tratamento do descarte devido presença de Cr. O objetivo deste trabalho foi reduzir ao mínimo uso de reagentes tóxicos, sem comprometer qualidade analítica na determinação do C orgânico do solo.

O método proposto foi Walkley-Black modificado, reduzindo para 4% em uso de reagentes ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e H_2SO_4) e peso de amostras. O C orgânico do solo foi estimado pela quantidade de Cr^{3+} produzido na oxidação de C. A quantidade de Cr^{3+} foi determinada por espectrofotometria a $\lambda = 650 \text{ nm}$. A curva padrão de C orgânico foi preparada através de C da sacarose, para estimar teor de C do solo foi utilizada índice de 77% da eficiência na oxidação do C orgânico do solo. O método apresentou linear entre 0,2 a 1,5 mg de C em 10 mL da solução, isso equivale a 5 a 48,7 g/kg de C orgânico no solo e correlacionou positivamente com o método Walkley-Blak. O erro relativo nestas concentrações de C orgânicos foram 2,7 a 7,2%, média de 4,3%. E o consumo de reagente Cr^{6+} reduziu para 4% do método original.

Termos de indexação: agricultura conservacionista; matéria orgânica; Walkley-Black.

INTRODUÇÃO

As maioria das argilas dos solos brasileiros são predominantemente caulinita, óxidos de Fe e de Al, apresentando baixa CTC. Nestes solos, a matéria orgânica, MO, representa até 70% do CTC. Para manter produtividade ou recuperar solos degradados, antes de tudo é necessário aumentar teor da matéria orgânica. Ela é um indicador da qualidade do solo e indispensável na sustentação da agricultura conservacionista

(Karlen et al, 1997). O efeito químico da MO no solo são: além do aumento de CTC, atenua toxicidade de Al^{3+} e metais pesados pela complexação, aumenta poder tampão e fonte de N e S. E os efeitos físicos são: atenua aquecimento, reduz evaporação da água, mantém umidade, aumenta porosidade e aeração, reduz compactação e erosão pela água da chuva. Por isso, é fundamental a manutenção dos resíduos vegetais na superfície e aumento de teor das substâncias húmicas dos solos. Isso requer monitoramento da concentração da matéria orgânica através da análise de solos. As maiorias dos laboratórios determinam a matéria orgânica por método "Walkley-Black" (Walkley & Black, 1934). O método consiste na oxidação do carbono da MO do solo por $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ em meio H_2SO_4 concentrado, transformando-se em CO_2 e H_2O . Este método apresenta excelente características analíticas: precisão, exatidão, sensibilidade, velocidade analítica e baixo custo. Entretanto, esta técnica gera enorme quantidade de resíduo que contem cromo (metal tóxico), cerca de 0,50 g por amostra. O problema está na destinação do resíduo, a legislação impede que seja lançado ao ambiente sem tratamento e a técnica de recuperação e/ou tratamento do Cr é de alto custo.

Há alguns métodos analíticos que não produzam resíduos tóxicos, tais como: análise elemental TOC (alto custo do equipamento, torno de U\$ 50.000,00 e material de consumo), espectroscopia de fluorescência Laser (LIFT, apresenta potencial aplicação, mas ainda requer ajuste no método), ignição (interferência de água) e outros.

Uma das alternativas é diminuir quantidade de reagentes para análise de solos. O C orgânico do solo pode ser estimado pela determinação espectrofotométrica do Cr^{3+} formado no método Walkley-Black, em vez de titular excesso de Cr^{6+} por Fe^{2+} (Quaggio & van Raij, 1979). O princípio da reação é:

$$3\text{C}^0 + 2\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 16\text{H}^+ \rightarrow 3\text{CO}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{Cr}^{3+}$$

o íon Cr^{3+} absorve luz na região de $\lambda = 650 \text{ nm}$.



Os objetivos do trabalho foram: a) reduzir ao mínimo uso de reagentes tóxicos, sem perder qualidade analítica na determinação do C orgânico do solo. b) otimizar método espectrofotométrica do Cr^{3+} na determinação da MO do solo.

MATERIAL E MÉTODOS

Curva analítica de Cr^{3+}

Solução padrão estoque 0,1 N- foi transferido 4,9 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ para frasco de 1000 mL, adicionou-se 200 mL de H_2O , 50 mL de H_2SO_4 concentrado, adicionou-se lentamente ácido ascórbico (reduzir Cr^{6+} para Cr^{3+}) até desaparecimento da coloração amarela, após temperatura ambiente completou-se o volume do frasco com água.

Solução padrão diluída- a partir da solução estoque foram preparadas soluções com seguintes concentrações de Cr^{3+} : 0,0; 0,05; 0,10; 0,20; 0,50; 0,75 e 1,00 mEq/L em solução de H_2SO_4 0,75 M e efetuou-se leitura no espectrofotômetro a $\lambda = 650$ nm.

Curva analítica de C

Solução padrão de estoque de 500,0 mg/L C-transferiu-se 1,1885 g de sacarose para frasco de 1000 mL, adicionou-se 10 mL de H_2SO_4 conc. e completou-se o volume com água.

Solução padrão de trabalho- a partir da solução estoque de 500 mg/L, foi construído curva analítica de C nas seguintes concentrações: 0,0; 0,10; 0,20; 0,50; 0,70; 1,00; 1,20 e 1,50 mg em frasco de 10 mL. Adicionou-se 0,40 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1667 M e 0,4 mL de H_2SO_4 conc. Após frio, completou-se o volume para 10 mL com água, e efetuou-se leitura no espectrofotômetro a $\lambda = 650$ nm.

Comparação de métodos

O C orgânico dos solos foi determinado em 64 amostras com ampla variação nos teores e diferentes características químicas e físicas. As amostras foram secadas a 60°C e passadas peneira de 0,50 mm.

Procedimento

Foi transferida 40 mg de amostra para tubo de ensaio de 30 mL, adicionou-se 0,40 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,1667 M e 0,4 mL de H_2SO_4 conc. Após frio, completou-se o volume para 10 mL com água. O Cr^{3+} formado foi determinado por espectrofotometria a $\lambda = 650$ nm e o C orgânico foi estimada pela curva analítica do C de sacarose, com fator de correção de 77% da eficiência da oxidação C orgânico do solo por Cr^{6+} .

Os resultados obtidos foram comparados com os valores de C orgânico determinado por Walkley-Black.

Precisão do método-

O C orgânico foi determinado seis vezes em três amostras de solos, contendo torno de 5; 15 e 30 g/kg, por método proposto.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Curva analítica de Cr^{3+} . A leitura das soluções padrões do Cr^{3+} esta apresentada na tabela 1, mostrando linearidade neste intervalo de concentrações de 0,0 a 1,00 mEq/L de Cr^{3+} , a equação da reta foi: $y = 0,168x + 4e-5$, $R^2 = 0,9998$.

Curva analítica de C. A leitura da curva analítica de C da sacarose está apresentada figura 1. A curva foi linear 0 até 1,5 mg/10 mL de C. Isso equivale a 48,7 g/kg de C do solo. Para cálculo do C orgânico do solo foi utilizado valor médio de 77% da eficiência na oxidação por Cr^{6+} (figura 1)

Comparação de métodos. Os valores de C orgânico determinados de 64 amostras de solos por método proposto e por Walkley-Black estão apresentados na figura 2. As concentrações de C orgânicos variaram entre 4,3 e 35,1 g/kg. Os valores de C orgânico determinados por dois métodos apresentaram alta correlação, a equação da reta foi: $y = 2,58 + 0,800x$, $R^2 = 0,929$.

O erro relativo na determinação de C orgânico das três amostras de solos com oito repetições por método proposto foram: $5,97 \pm 0,43$; $13,33 \pm 0,36$ e $30,86 \pm 0,97$, e os erros relativos foram: 7,2%; 2,7% e 3,1%, respectivamente e média de 4,3%.

Comentário. Até o momento, não foi desenvolvido um método que supera qualidade analítica do método Walkley-Black na determinação de C-orgânico do solo para fins de fertilidade, quanto à precisão, exatidão, velocidade, sensibilidade, custo analítico e equipamento. A única inconveniência é alto custo do tratamento do descarte devido presença de Cr.

O método proposto é Walkley-Black modificado, em vez de titular o excesso de Cr^{6+} com Fe^{2+} , determina-se Cr^{3+} formado na oxidação do C-orgânico por espectrofotometria. O método espectrofotométrico não requer grande volume de amostra como na titulação, isso permite reduzir massa de amostra em menos de 5%, e mesma proporção para todos reagentes ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e H_2SO_4). Outras vantagens são: menor etapa analítica (pesagem da amostra e completação do volume final da solução) diminui erro analítico. Se acoplar balança analítica e espectrofotômetro ao PC para estimar C-orgânico, o erro fica restrito somente no ajuste do volume da amostra.

CONCLUSÕES

A determinação espectrofotométrica do Cr^{3+} para estimar C orgânico do solo apresenta alta precisão e os valores obtidos são similares do método Walkley-Black.

O método consome torno de 20 mg de Cr por amostra de solo, isso corresponde a 4% do método Walkley-Black, reduzindo custo de tratamento de descarte da análise.

REFERÊNCIAS

KARLEN, D. L.; MAUSBACH, M. J.; DORAN, J. W.; CLINE, R. G.; HARRIS, R. F.; SCHUMAN, G. E. Soil quality: a concept, definition, and framework for evaluation (a guest editorial). **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 61, n. 1, p. 4—10, jan./feb. 1997.

QUAGGIO, J.A; van RAIJ, B. Comparação de métodos rápidos para a determinação da material orgânica em solos. **Revsta Brasileira de Ciência do solo**. v. 3, p. 184 – 187, 1979.

Walkley, A.; Black, I.A. An examination of Degtjareff method for determining soil organic matter, and proposed modification of the chromic acid titration method. **Soil Science**. 37: 29-38. 1934.

Tabela 1. Absorbância da solução padrão de Cr^{3+} a $\lambda = 650 \text{ nm}$.

----- Cr^{3+} , mEq/L -----						
0,0	0,05	0,10	0,20	0,50	0,75	1,00
----- absorbância, $\lambda = 650 \text{ nm}$ -----						
0,000	0,008	0,017	0,034	0,084	0,125	0,168

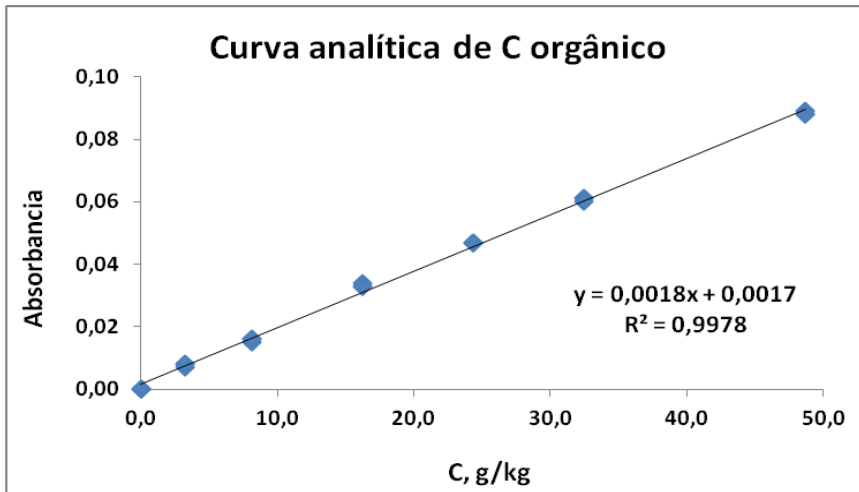


Figura 1. Curva analítica de C orgânico do solo. Esta curva foi construída através da solução de sacarose e calculada em equivalente de C orgânico do solo.

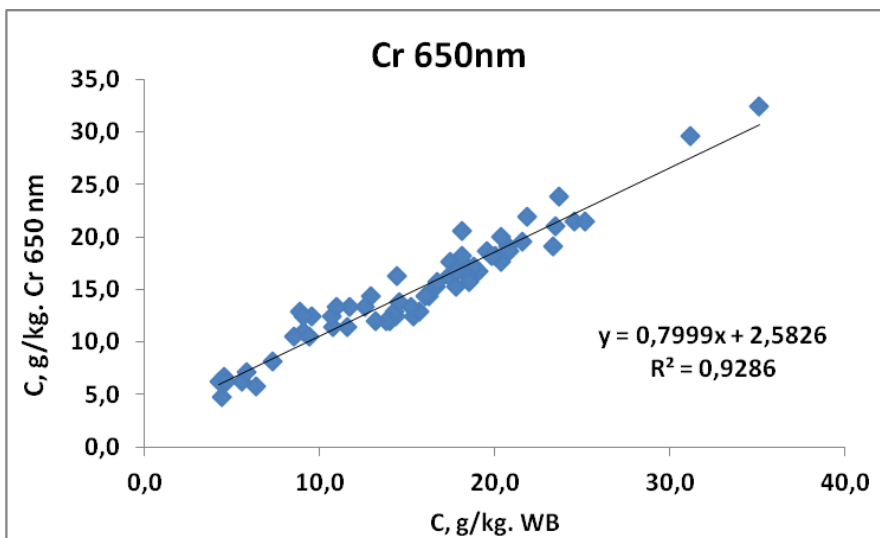


Figura 2. Comparação de métodos na determinação do C orgânicos do solo por Walkley-Black e espectrofotometria a $\lambda = 650 \text{ nm}$ de Cr^{3+} .