

*Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Solos
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*

Manual de Métodos de Análise de Solo

3ª edição revista e ampliada

*Paulo César Teixeira
Guilherme Kangussu Donagemma
Ademir Fontana
Wenceslau Geraldes Teixeira*
Editores Técnicos

Embrapa
Brasília, DF
2017

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Solos

Endereço: Rua Jardim Botânico, 1024. Jardim Botânico

CEP: 22460-000 - Rio de Janeiro, RJ

Fone: + 55 (21) 2179-4500

Fax: + 55 (21) 2179-5291

<https://www.embrapa.br>

<https://www.embrapa.br/fale-conosco/sac/>

Unidade responsável pelo conteúdo e edição

Embrapa Solos

Comitê de Publicações da Embrapa Solos

Presidente: *José Carlos Polidoro*

Secretária-Executiva: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Membros: *Ademar Barros da Silva, Adriana Vieira de C. de Moraes, Alba Leonor da Silva Martins, Enyomara Lourenço Silva, Evaldo de Paiva Lima, Joyce Maria Guimarães Monteiro, Luciana Sampaio de Araujo, Maria Regina Laforet, Maurício Rizzato Coelho, Moema de Almeida Batista, Wenceslau Geraldes Teixeira*

Supervisão editorial: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Normalização bibliográfica: *Luciana Sampaio de Araujo*

Editoração eletrônica: *Jacqueline Silva Rezende Mattos*

Capa: *Eduardo Guedes de Godoy*

Revisão de texto: *André Luiz da Silva Lopes e
Marcos Antônio Nakayama*

3ª edição

Publicação digitalizada (2017)

Todos os direitos reservados.

A reprodução não autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Embrapa Solos

Manual de métodos de análise de solo / Paulo César Teixeira ... [et al.], editores técnicos. – 3. ed. rev. e ampl. – Brasília, DF : Embrapa, 2017.

574 p. : il. color.

ISBN 978-85-7035-771-7

1. Análise do solo. 2. Física do solo. 3. Química do solo. 4. Matéria orgânica. 5. Mineralogia. I. Teixeira, Paulo César. II. Donagemma, Guilherme Kangussu. III. Fontana, Ademir. IV. Teixeira, Wenceslau Geraldes. V. Embrapa Solos.

CDD 631.40202

— Capítulo 1 —

CARBONO ORGÂNICO

Ademir Fontana

David Vilas Boas de Campos

1.1 Introdução

O carbono no solo pode ser encontrado principalmente como componente mineral, em estruturas de carbonatos (CaCO_3 , MgCO_3 etc.) ou em estruturas orgânicas, componente de resíduos de animais e plantas em diversas fases de transformação ou como carvão (carbono pirogênico) proveniente de eventos naturais de incêndios ou aplicado ao solo como biochar ou biocarvão.

Na determinação do carbono orgânico (C org) em solo via úmida pela oxidação com o dicromato de potássio, apenas aquele proveniente de materiais orgânicos facilmente oxidáveis ou decomponíveis é quantificado, sendo discriminado o oriundo de compostos carbonáticos ou recalcitrantes como o carvão (Walkley; Black, 1934).

1.2 Princípio

No método via úmida, a matéria orgânica do solo é oxidada com uma mistura de dicromato de potássio. O calor desprendido do ácido sulfúrico concentrado e de uma fonte externa (como o aquecimento em placa aquecedora ou bloco digestor) é usado como fonte de energia para catalisar a reação de oxidação. Durante a oxidação da matéria orgânica,

assume-se que o dicromato reduzido na reação equivale ao carbono orgânico da amostra. Como se trata de uma reação de oxirredução, a estequiometria contabiliza o número de elétrons transferidos, a valência média da matéria orgânica do solo é próxima a zero e, ao final da reação, todo o carbono oxidável será transformado em CO_2 (valência +4).

A determinação do C org ocorre indiretamente em função da reação do carbono presente nos compostos orgânicos com o dicromato de potássio. O cálculo do teor de C org é efetuado pelo volume de dicromato de potássio utilizado na oxidação da matéria orgânica, o qual é obtido pela diferença entre o volume de uma prova em branco e da amostra pela titulação com a solução de sulfato ferroso amoniacal.

1.3 Material e Equipamentos

- Capela de fluxo contínuo.
- Chapa aquecedora com regulação de temperatura (até 250 °C).
- Agitador magnético.
- Gral e pistilo.
- Peneira de 80 mesh.
- Balão volumétrico de 100 mL, 1 L e 2 L.
- Balança com precisão de 0,001 g.
- Provetas de 50 mL e 100 mL.
- Espátulas e conta-gotas.
- Bureta volumétrica ou digital.
- Pipetas volumétricas de 1 mL, 5 mL e 10 mL ou pipeta automática regulável.
- Erlenmeyer de 250 mL.
- Dedos frios.

1.4 Reagentes e soluções

- **Solução de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) $0,0667 \text{ mol L}^{-1}$** – Dissolver 39,22 g de $K_2Cr_2O_7$ p.a. (previamente seco em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora) em aproximadamente 300 mL de água destilada em balão volumétrico de 2 L. Preparar uma solução de 1 L de ácido sulfúrico concentrado (96%) e 600 mL de água destilada (realizar a mistura com balão sob água corrente, agitar lentamente e não tampar completamente o balão). Juntar a mistura fria à solução com dicromato, agitar bem para dissolver todo o sal em balão, deixar esfriar e completar o volume do balão a 2 L com água destilada. Como essa solução aquecerá o balão, colocar sob água corrente para resfriamento. Evitar o fechamento completo do balão durante todos os procedimentos que envolvam o ácido sulfúrico para evitar o risco de explosão. Quando observar cristais no fundo do balão após o resfriamento completo da solução, deve-se proceder à solubilização com o auxílio de placa agitadora e ímã.
- **Solução de sulfato ferroso amoniacal [$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$] $0,102 \text{ mol L}^{-1}$** – Dissolver 40 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ cristalizado (sal de Mohr) em 500 mL de água destilada contendo 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (96%). Agitar e completar o volume do balão volumétrico a 1 L com água destilada e agitar lentamente. Armazenar essa solução em frasco escuro.
- **Difenilamina 1% (indicador)** – Pesar 1 g de difenilamina e dissolver a 100 mL de ácido sulfúrico concentrado. Deixar esfriar e conservar em frasco escuro.
- **Indicador Ferroin $0,025 \text{ mol L}^{-1}$** – Dissolver 1,465 g de ortofenantrolina mono-hidratada e 0,985 g de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ em água destilada e completar o volume do balão a 100 mL com água destilada. Esse indicador apresenta maior distinção quanto ao ponto de viragem.

- **Sulfato de prata (catalisador)** – Sal puro (Ag_2SO_4).
- **Ácido ortofosfórico (H_3PO_4)** – Concentrado com, no mínimo, 85% de pureza.

1.5 Procedimento

1.5.1 Amostra em branco

- Adicionar 10,00 mL da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,0667 \text{ mol L}^{-1}$ em Erlenmeyer de 250 mL.
- Colocar na boca do Erlenmeyer o dedo frio (funciona como condensador).
- Aquecer em chapa aquecedora (no máximo $150 \text{ }^\circ\text{C}$) até a fervera branda ou durante 5 minutos, visualizando a cor amarelo-castanha.
- Deixar esfriar e juntar 80 mL de água destilada medida com proveta.
- Adicionar 2,0 mL de ácido ortofosfórico e três gotas do indicador.
- Titular com solução de sulfato ferroso amoniacal $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e anotar o volume gasto.

1.5.2 Oxidação da matéria orgânica

- Tomar aproximadamente 20 g de terra fina seca em estufa (TFSE), triturar em gral e passar em peneira de 80 mesh.
- Pesar $0,5 \text{ g}^{(1)}$ da terra peneirada e colocar em Erlenmeyer de 250 mL.
- Adicionar 10,00 mL de solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,0667 \text{ mol L}^{-1(2)}$.

⁽¹⁾ Para solos com alto teor de carbono orgânico, reduzir a massa para 0,25 g.

- Colocar na boca do Erlenmeyer o dedo frio (funciona como condensador).
- Aquecer em chapa aquecedora (no máximo 150 °C) até a fervura branda e/ou durante 5 minutos, visualizando a cor amarelo-castanha⁽³⁾.
- Deixar esfriar e juntar 80 mL de água destilada⁽⁴⁾ medida com proveta.
- Adicionar 2 mL de ácido ortofosfórico e três gotas do indicador.
- Titular com solução de sulfato ferroso amoniacal 0,1 mol L⁻¹⁽⁵⁾ e anotar o volume gasto⁽⁶⁾.

1.6 Cálculo

$$C_{\text{org}} = \frac{0,003 \cdot V_d \cdot (40 - V_a) \cdot \frac{40}{V_b} \cdot 10}{m}$$

Em que:

⁽²⁾ Em caso de solo salino, adicionar uma pitada de sulfato de prata após a adição de dicromato de potássio.

⁽³⁾ Quando observada a cor verde, adicionar ao Erlenmeyer quantidades crescentes de dicromato de potássio no volume de 10,00 mL até que a coloração da solução permaneça amarelo-castanha. Se a soma da solução de dicromato de potássio ultrapassar 50 mL na amostra e ainda assim for insuficiente, considerar massa menor conforme item (1).

⁽⁴⁾ Em amostras com volumes totais de dicromato de 20 mL, 30 mL, 40 mL e 50 mL, adicionar água destilada de 80 mL, 120 mL, 160 mL e 200 mL, com somatório final da solução de 100 mL, 150 mL, 200 mL e 250 mL (razão de 1:5). Pipetar 50 mL em outro Erlenmeyer e titular.

⁽⁵⁾ A cor da viragem poderá ser mascarada dificultando a visualização em solo com alto teor de matéria orgânica e/ou escuro. Proceder à titulação com atenção observando a cor do centro do Erlenmeyer.

⁽⁶⁾ Recolher toda solução após a titulação da amostra e do branco em embalagem especial para posterior tratamento como resíduo químico.

C_{org} – concentração de carbono orgânico no solo, em $g\ kg^{-1}$.

V_d – volume total da solução de dicromato de potássio adicionado na digestão da amostra, em mL.

V_a – volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra, em mL.

V_b – volume da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação do branco aquecido, em mL.

Valor 0,003 – miliequivalente da massa de carbono (peso atômico/valência – 12/4, dividido por 1.000).

Valor 10 – transformação de % para $g\ kg^{-1}$.

m – massa da amostra de solo, em g.

1.7 Observações

O carbono presente em materiais carbonatados ou bicarbonatos não é contabilizado, uma vez que não é oxidável ao dicromato de potássio. Para solos que apresentam materiais orgânicos muito reduzidos (por exemplo: ácidos graxos de cadeia longa, tais como cutina e suberina) ou materiais de difícil oxidação (por exemplo: carvão), pode ocorrer variação na quantidade de dicromato gasto.

A presença de interferentes minerais, como o Fe^{2+} (ambientes hidromórficos) ou cloretos, irá consumir dicromato, resultando numa superestimativa do teor de C org. A secagem do material contendo Fe^{2+} e a adição de Ag_2SO_4 em material contendo cloreto minimizam os efeitos desses interferentes. Entretanto, em solos que apresentam óxido de manganês, este compete com o dicromato, acarretando subestimativa do teor de C org (Guerra; Santos, 2008).

Para solos de composição orgânica, com altos teores de carbono orgânico, é recomendada a determinação por métodos via seca. O ácido ortofosfórico é adicionado para eliminar a interferência do ferro, facilitando a visualização da viragem do indicador.

1.8 Referências

GUERRA, J. G. M.; SANTOS, G. de A. Métodos químicos e físicos. In: SANTOS, G. de A.; SILVA, L. S. da; CANELLAS, L. P.; CAMARGO, F. A. O. (Ed.). **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais & subtropicais**. 2. ed. rev. e atual. Porto Alegre: Metrópole, 2008. p. 185-199.

OLIVEIRA, L. B. de (Coord.). **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, EMBRAPA-SNLCS, 1979.

RAMOS, F. **Método de análise de solos**. Rio de Janeiro: MA-CNEPA, 1949. 66 p. (Boletim do Instituto de Química Agrícola, n. 11).

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro: Ministerio da Agricultura-EPFS, 1969. 24 p. (Brasil. Ministério da Agricultura-EPFS. Boletim técnico, 7).

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 Science**, v. 37, n. 1, p. 29-38, Jan. 1934.

1.9 Literatura recomendada

DONAHUE, R. L. **Laboratory manual for introductory soils**. [S.l.]: Interstate, 1952. 151 p.

FRATTINI, C. T. A.; KALCKAMN, R. E. Correlação entre alguns métodos de determinação do carbono. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 2, p. 259-261, 1967.

JACKSON, M. L. **Soil chemical analysis**. New York: Prentice Hall, 1958. 498 p.

SCHOLLENBERGER, C. J. A rapid approximate method for determining soil organic matter. **Soil Science**, v. 24, n. 1, p. 65-68, Jul. 1927.

SCHOLLENBERGER, C. J. Determination of soil organic matter. **Soil Science**, v. 59, n. 1, p. 53-56, Jan. 1945.

TYURIN, I. V. Comparative study of the methods for the determination of organic carbon in soils and water extracts from soils. In: MATERIALS on genesis and geography of soils, M. L. Academy of Sci USSR (in Russian). [S.l.]: Dokuchaiv Soil Institute, 1935. p. 139-158.

VERDADE, F. C. Influência da matéria orgânica na capacidade de troca de cátions do solo. **Bragantia**, v. 15, p. 35-42, 1956.

WALKLEY, A. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soils: effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. **Soil Science**, v. 63, n. 4, p. 251-264, Apr. 1947.

YEOMANS, J. C.; BREMMER, J. M. A rapid and precise method for routine determination of organic carbon in soil. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 19, n. 13, p. 1467-1476, 1988.