

# BRAGANTIA

*Boletim Científico do Instituto Agrônômico do Estado de S. Paulo*

Vol. 27

Campinas, agosto de 1968

N.º 23

## DETERMINAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA EM SOLOS — ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS (1)

FLÁVIO VERLENGIA e HERMANO GARGANTINI, *engenheiros-agrônomos, Seção de Fertilidade do Solo, Instituto Agrônômico*

### SINOPSE

São comparados diversos métodos de determinação de matéria orgânica do solo para verificar o mais preciso e capaz de apresentar maior rapidez nas determinações. Compararam-se quatro métodos conhecidos. Verificou-se que os preconizados por Frattini e Kalckman e por Reid e Copeland foram os que melhores resultados apresentaram, encontrando-se coeficientes de correlação de 0,996 e 0,998, respectivamente, com o método padrão de combustão seca.

### 1 — INTRODUÇÃO

A importância da determinação da matéria orgânica em solos, pode ser avaliada pelo grande número de trabalhos sobre o assunto, que tem sido desenvolvido através dos anos.

A matéria orgânica dos solos apresenta compostos de origem vegetal, animal e microbiana. Tem marcada influência sobre as propriedades físicas e químicas dos solos, sendo comumente responsável por grande parte da capacidade de troca dos solos. É também parcialmente responsável pela estabilidade dos agregados. Além disso, fornece energia e condições à vida microbiana nos solos.

Os métodos comumente usados na determinação da matéria orgânica envolvem combustão por via seca e por via úmida, empregando-se os mais variados processos; mede-se o CO<sub>2</sub> desprendido, que pode ser avaliado por volume, peso ou titulação. O carbono orgânico pode ser expresso na forma elementar ou como matéria orgânica.

(1) Recebido para publicação em 1.º de dezembro de 1967.

O método por via seca não faz distinção entre o carbono orgânico e o proveniente de carbonatos. É, porém, bem mais rápido e tem sido utilizado, por essa razão, preferivelmente aos métodos por via úmida.

Nos métodos por via úmida a matéria orgânica é oxidada por um agente oxidante adicionado, em excesso, ao solo. Segue-se a titulação ou determinação colorimétrica do excesso de agente oxidante.

De acôrdo com o método de Schollenberger (8) a matéria orgânica do solo é oxidada pelo ácido crômico em presença de excesso de  $H_2SO_4$ , com aquecimento externo; o excesso de ácido crômico é titulado com solução de sulfato ferroso amoniacal. Por êsse método, o carbono proveniente de carbonatos, bem com as várias formas de carbono elementar, não interfere.

Degtjareff (3) modificou o método de Schollenberger (8) adotando como oxidantes  $H_2O_2$  e ácido crômico, sem uso de calor externo.

Walkley e Black (11) verificaram que as modificações introduzidas por Degtjareff (3) conduzem a resultados fictícios. Walkley e Black (11) e Walkley (10) introduziram modificações no método de Schollenberger (8), não fornecendo calor externo, mas valendo-se apenas do calor de diluição de  $H_2SO_4$ . Dêsse modo, menos matéria orgânica é oxidada, o que para muitos pesquisadores é uma vantagem, pois a matéria orgânica menos ativa não é determinada. Êsse menor aquecimento permite diferenciar melhor a matéria orgânica húmica do solo da de outras fontes de matéria orgânica.

Enquanto o método de combustão por via seca inclui todo o carbono elementar, o método de Walkley e Black (11) exclui quase todo.

Allison (1) fez pequenas modificações no método de Schollenberger (8) e, citando um exemplo com um solo, confirmou a assertiva de que com o uso de ácido crômico obtém-se discriminação entre matéria orgânica do solo e carbono nas formas de cinzas e carvão.

Walkley (9) estudou e estabeleceu as condições de variação dos resultados obtidos pelo método do ácido crômico, devido à diferença nas condições de digestão e a diferenças na concentração dos reagentes.

Graham (5), usando o método por via úmida, determinou a matéria orgânica do solo por meio de um colorímetro fotoelétrico, mostrando a vantagem de maior rapidez que os métodos titulométricos. O método estima o excesso de cromato (não reduzido) em solução.

Carolan (2) introduziu pequena modificação (filtração) no método colorimétrico de Graham (5), tornando-o mais rápido e eliminando a possibilidade de erro devido à turbidez do sobrenadante.

Perrier e Kellogg (6) modificaram o método do dicromato, determinando, após diluição, o excesso de íons dicromato pela adição de *s*-difenilcarbazida, e medindo a absorção do complexo de coloração violeta resultante.

Frattini e Kalckman (4), comparando o método colorimétrico preconizado pela Universidade de Wisconsin (utilizando solução digestora de dicromato de sódio e  $H_2SO_4$  e aquecimento em estufa a  $90^\circ C$ ) com o método de combustão seca e com o método de Schollenberger modificado, concluíram pela vantagem daquele, em análises de rotina, por ser prático e rápido.

Reid e Copeland (7), na Divisão de Análise de Solos, do Departamento de Agricultura de Carolina do Norte, adotam, com bons resultados, método colorimétrico, usando dicromato de sódio e  $H_2SO_4$ , sem aquecimento externo.

Com a finalidade de poder contar com um método eficiente e mais rápido na determinação da matéria orgânica do solo, de modo a permitir ao laboratório de análise de solo, na Seção de Fertilidade do Solo, do Instituto Agronômico, um grande número de análises diárias, é que se faz neste trabalho o estudo de três métodos de determinação colorimétrica de matéria orgânica do solo, comparados com o método de combustão por via seca, considerado neste caso como padrão.

## 2 — MATERIAL E MÉTODOS

Foram escolhidas 41 amostras de solo do Estado de São Paulo, procurando obter grandes variações nos teores de matéria orgânica dessas amostras. O quadro 1 mostra a que grande grupo de solo pertencem as amostras, assim como suas procedências.

As amostras foram preparadas por tamisações sucessivas através de peneira 100 mesh até que todo o material passasse por ela.

A determinação do carbono no solo foi feita por quatro processos diferentes:

**Método I** — Combustão sêca — Feito em um trem de combustão (Harry W. Dietert Co. Detroit-Michigan — U.S.A.), oxidando a matéria orgânica a 850°C.

Métodos colorimétricos por combustão úmida:

**Método II** — É o método descrito por Perrier e Kellogg (10), no qual 0,5 g de solo em tubo de ensaio é atacado com 10 ml de  $K_2Cr_2O_7$  e 5,5 ml de  $H_2SO_4$  em banho-maria por 5 minutos, transferindo para proveta de 1 L. Tomar 1 ml em balão de 100 ml, 3,3 ml de  $H_2SO_4$  6 N e 1 ml de s-difenilcarbazida e completar volume. Leitura dentro de 10 minutos em fotocolorímetro com filtro 540 m $\mu$ .

**Método III** — Método preconizado pela Universidade de Wisconsin e descrito por Frattini e Kalckman (4), que consiste em pesar 1,5 g de solo em um Erlenmeyer de 50 ml, adicionar 10 ml de solução digestora que contenha dicromato de sódio 3 N e ácido sulfúrico 10 N. Colocar a suspensão em estufa a 90°C por hora e meia, retirar, adicionar 25 ml de água destilada, misturar completamente e deixar descansar por três horas. Tomar alíquota de 10 ml retirada do líquido sobrenadante, passar para tubo colorimétrico e deixar em repouso durante toda uma noite. A intensidade de côr é lida em um colorímetro Klett-Summerson, com filtro 660 m $\mu$ .

**Método IV** — Método adotado na Divisão de Análise de Solos, do Departamento de Agricultura de Carolina do Norte — U.S.A. (7).

Consiste em tomar 1,5 g de solo em copo de 200 ml, fôrma alta. Sob uma capela adicionar 20 ml de dicromato de sódio 4 N e 20 ml de  $H_2SO_4$ . Repouso durante 40 minutos. Adicionar 100 ml de água e deixar em repouso durante a noite. Pipetar cerca de 10 ml de sobrenadante em tubo colorimétrico e ler em colorímetro Klett-Summerson, com filtro vermelho, a 650 m $\mu$ .

### 3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados analíticos dos quatro métodos usados para determinar a matéria orgânica dos solos são apresentados no quadro 2 e representam a média de quatro repetições.

Pelo método I (padrão) a relação usada para calcular a porcentagem de matéria orgânica foi  $1,72 \times$  % carbono dos solos.

Para os métodos II e III relacionaram-se as leituras colorimétricas (unidades Klett) com as porcentagens de matéria orgânica dos solos obtidas pelo método padrão.

Pelo método IV a porcentagem de matéria orgânica foi obtida a partir de curva padrão, usando-se convenientes alíquotas de sulfato ferroso amoniacal 0,4 N (7).

O método II tem a vantagem de eliminar a interferência dos íons crômicos, por diluição, sendo o excesso de dicromato complexado pelo s-difenilcarbazida, do que resulta uma coloração violeta (6).

Elevadas quantidades de molibdênio, mercúrio, ferro e vanádio dão coloração com s-difenilcarbazida, porém as reações não são sensíveis em  $H_2SO_4$  0,2 N, que é a concentração final da solução (6).

O método II permite a determinação em solos com até 10% de matéria orgânica, sem necessidade de reduzir a amostra (0,5 g).

O coeficiente de correlação encontrado foi  $r = 0,986$ , porém o método II é de uso pouco prático em laboratórios onde é feito elevado número de determinações diárias, por ser um tanto moroso.

O método III apresentou coeficiente de correlação  $r = 0,996$ . Permite, com precisão, determinações em solos com até 3% de matéria orgânica, sem necessidade de redução da amostra (1,5 g). Graham (5), utilizando processo semelhante, verificou que o método foi preciso para solos com até 2,5% de matéria orgânica e menos preciso para solos com até 4,5%.

O método IV tem a vantagem de permitir determinações em solos com até 14% de matéria orgânica, sem redução da amostra (1,5 g). O coeficiente de correlação encontrado foi  $r = 0,998$ .

Os resultados do presente trabalho mostram que os métodos III e IV apresentam vantagens na determinação de matéria orgânica em solos, notadamente em laboratórios, onde se efetua elevado número de análises diárias.

#### ORGANIC MATTER DETERMINATION IN SOIL: COMPARATIVE STUDY OF METHODS

#### SUMMARY

A comparison of four different methods (dry combustion and three colorimetric methods) to determine organic matter content in soils was made in order to check their precision and speed.

The colorimetric methods developed by Reid & Copeland (7) and by Frattini & Kalckman (4) presented the best results. They permit to handle a large number of samples in a relatively short period with high precision (coefficients of correlation were 0.998 and 0.996, respectively), as compared with the dry combustion method.

#### LITERATURA CITADA

1. ALLISON, L. E. Organic soil carbon by reduction of chromic acid. *Soil Sci.* 40:311-320, 1935.
2. CAROLAN, R. Modification of Graham's method for determining soil organic matter by colorimetric analysis. *Soil Sci.* 66:241-247, 1948.
3. DEGTJAREFF, W. T. Determining soil organic matter by means of hydrogen proxide and chromic acid. *Soil Sci.* 29:239-245, 1930.
4. FRATTINI, C. T. A. & KALCKMAN, R. E. Correlação entre alguns métodos de determinação de carbono. (Trabalho apresentado no XI Congresso Brasileiro de Ciência do Solo, Piracicaba, 1965)
5. GRAHAM, E. R. Determination of soil organic matter by means of photoelectric colorimeter. *Soil Sci.* 65:181-183, 1948.
6. PERRIER, E. R. & KELLOGG, M. Colorimetric determination of soil organic matter. *Soil Sci.* 90:104-106, 1960.
7. REID, P. H. & COPELAND, C. Tentative analytical methods used for the testing of farmers samples by the Soil Testing Division, North Carolina Department of Agriculture. Raleigh, 1966.
8. SCHOLLENBERGER, C. J. A rapid approximate method for determining soil organic matter. *Soil Sci.* 24:65-68, 1927.

- 
9. 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 Sci* 63:251-264, 1947.
  10. —————. An examination of methods for determining organic carbon and nitrogen in soils. *J. agric. Sci.* 25:598, 1935.
  11. ————— & 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.
  12. WINTERS JR., E. & SMITH, R. S. Determination of total carbon in soils. *Industr. Engng Chem. (Anal.)* 1:202-204, 1929.

QUADRO 1. -- Unidade de solo e procedência das amostras analisadas

N.º Solo	Unidade de solo	Município
1 .....	Latossolo Roxo .....	Piracununga
2 .....	Solos Podzolizados Lins-Marília .....	Matão
3 .....	Latossolo Vermelho Escuro .....	Penápolis
4 .....	Latossolo Vermelho Escuro .....	Penápolis
5 .....	Solos Podzolizados Lins-Marília .....	Matão
6 .....	Latossolo Vermelho Escuro .....	Penápolis
7 .....	Latossolo Roxo .....	Araraquara
8 .....	Latossolo Vermelho Escuro .....	Itapeva
9 .....	Latossolo Roxo .....	Piracununga
10 .....	Solos Podzolizados Lins-Marília .....	Pindorama
11 .....	Podzólico Vermelho Amarelo .....	Campinas
12 .....	Latossolo Vermelho Escuro .....	Penápolis
13 .....	Latossolo Vermelho Escuro .....	Barretos
14 .....	Latossolo Roxo .....	Nuporanga
15 .....	Podzólico Vermelho Amarelo .....	Indaiatuba
16 .....	Latossolo Roxo .....	Igarapava
17 .....	Latossolo Roxo .....	Nuporanga
18 .....	Solos Aluviais .....	Pindamonhangaba
19 .....	Latossolo Vermelho Amarelo .....	Pindamonhangaba
20 .....	Solos Aluviais .....	Pindamonhangaba
21 .....	Latossolo Roxo .....	Nuporanga
22 .....	Solos Aluviais .....	Pindamonhangaba
23 .....	Solos Aluviais .....	Pindamonhangaba
24 .....	Solos Aluviais .....	Pindamonhangaba
25 .....	Latossolo Vermelho Escuro .....	Itapeva
26 .....	Latossolo Roxo .....	Igarapava
27 .....	Latossolo Roxo .....	Igarapava
28 .....	Solos Aluviais .....	Pindamonhangaba
29 .....	Solos Aluviais .....	Pindamonhangaba
30 .....	Latossolo Roxo .....	Ipauçu
31 .....	Podzólico Vermelho Amarelo .....	Campinas
32 .....	Latossolo Vermelho Escuro .....	Itapeva
33 .....	Solos Aluviais .....	Taubaté
34 .....	Latossolo Roxo .....	Ribeirão Preto
35 .....	Solos Hidromórficos .....	Taubaté
36 .....	Solos Hidromórficos .....	Lorena
37 .....	Solos Hidromórficos .....	São José dos Campos
38 .....	Solos Hidromórficos .....	Taubaté
39 .....	Solos Hidromórficos .....	Pindamonhangaba
40 .....	Solos Hidromórficos .....	Pindamonhangaba
41 .....	Solos Hidromórficos .....	Taubaté

QUADRO 2. — Porcentagem média de matéria orgânica obtida por 4 métodos para os vários solos analisados

Solo N.º	Matéria Orgânica (%)				Solo N.º	Matéria Orgânica (%)			
	Método I	Método II	Método III	Método IV		Método I	Método II	Método III	Método IV
1	0,62	0,76	1,17	0,88	22	4,71	4,37	4,20	4,62
2	1,03	0,89	1,51	1,00	23	4,78	4,82	4,44	4,45
3	1,26	0,93	1,31	1,25	24	4,83	4,37	4,40	4,61
4	1,34	1,24	1,29	1,42	25	4,88	5,58	4,68	4,79
5	1,37	1,24	1,68	1,65	26	5,25	5,23	5,58	5,25
6	1,38	1,38	2,37	1,28	27	5,26	5,57	5,46	5,75
7	1,57	1,86	1,60	1,50	28	5,31	5,09	4,74	5,11
8	1,89	1,55	1,77	1,99	29	5,54	5,06	4,86	5,43
9	1,90	1,07	1,24	0,92	30	5,71	5,64	5,50	6,08
10	1,93	1,55	1,99	2,16	31	6,02	6,47	4,98	6,40
11	2,51	2,41	2,53	2,60	32	6,10	5,92	5,92	6,43
12	2,98	2,68	2,75	2,80	33	6,28	6,36	5,84	5,85
13	3,27	3,34	3,00	3,63	34	7,00	6,81	6,50	6,83
14	3,35	3,03	2,94	3,38	35	7,10	7,05	6,30	6,45
15	3,46	3,34	2,68	3,28	36	7,57	7,74	7,47	7,87
16	3,58	2,96	2,99	3,50	37	7,79	7,14	7,90	7,05
17	3,66	2,58	2,68	3,32	38	11,18	9,77	11,25	11,79
18	3,72	4,34	4,06	3,65	39	11,39	10,35	10,20	11,35
19	4,39	3,58	3,18	4,15	40	11,54	11,59	11,36	11,45
20	4,59	4,40	4,24	4,61	41	34,05	34,86	30,90	33,72
21	4,64	3,51	3,44	4,93	-	---	---	---	---