

## Otimização da determinação espectrofotométrica da matéria orgânica do solo como alternativa ao método titrimétrico de Walkley-Black

Roberto Carlos G. Santos<sup>1</sup> (TC)\*, Diego M. Souza<sup>1</sup> (TC), Ivã Matsushige<sup>1</sup> (TC), Wesley Gabriel de O. Leal (TC)<sup>1</sup> e Beáta E. Madari<sup>1</sup> (PQ), robertoc@cnpaf.embrapa.br

<sup>1</sup>EMBRAPA, Centro Nacional de Pesquisa de Arroz e Feijão, GO 462, Km 12, Sto. Antônio de Goiás/GO, 75375-000

Palavras Chave: análise de solo, walkley-black, espectrofotometria, operacionalidade, resíduo.

### Introdução

A matéria orgânica do solo (MOS) desempenha diversas funções, estando ligada a: processos de ciclagem e retenção de nutrientes, agregação do solo, dinâmica da água, além de ser fonte energética para a atividade biológica. A determinação deste importante parâmetro de fertilidade do solo, MOS, é realizado principalmente pelo método de Walkley-Black. Nesta metodologia a matéria orgânica do solo é oxidada pela ação de dicromato de potássio em meio ácido. Após a reação, o excesso de dicromato é titulado com solução de  $\text{Fe}^{2+}$  e a MOS é determinada indiretamente, onde o ponto de viragem é perceptível por ação do ácido fosfórico e indicador, difenilamina ou ferroína.<sup>1</sup>

Apesar do método de Walkley-Black demandar pouco investimento, ele é pouco operacional e gera grande quantidade de resíduo sulfocrômico, cerca de 280 mL/amostra. Estas desvantagens são críticas em típicos laboratórios de fertilidade, como o Laboratório de Análise Agroambiental (LAA) da Embrapa Arroz e Feijão que realizou em 2010 cerca de 5000 mil determinações de MOS, gerando 1400 litros de resíduo. Por isto, métodos alternativos têm sido propostos, como o espectrofotométrico<sup>1</sup>. Com a preocupação de operacionalizar e gerar menos resíduo, otimizou-se as condições experimentais da determinação de MOS por espectroscopia na região do visível (VIS), avaliando se esta forneceria um resultado estatisticamente equivalente ao método titrimétrico de Walkley-Black. Para isto, foi estudada qual a região de maior exatidão do método espectroscópico através da curva de Ringbom e avaliado a recuperação do método proposto através da análise de uma amostra de [MOS] conhecida.

### Resultados e Discussão

A substituição do método de Walkley-Black pelo espectrofotométrico ajustado, reduziu a quantidade de amostra de 0,5g para 0,2g, diminuindo o consumo de: 20,0 mL para 4,0 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , de 10,0 mL para 4,0 mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0,167 mol.L<sup>-1</sup>. Além disso, o volume final de resíduo/amostra diminuiu de 280,0 mL para 12,0 mL, pois para leitura espectrofotométrica é necessário apenas a adição de mais 4,0 mL de água deionizada. Nesta determinação foi utilizado um Espectrofotômetro Hach 2400 VIS, caminho óptico de 16 mm, em 590

nm, contido na região de absorção do  $\text{Cr}^{3+}$  de cor verde, que é formado na reação de oxi-redução entre o  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e as substâncias orgânicas do solo. A curva de calibração por ajuste linear ( $r^2$  0,994) foi construída a partir de solos com concentração determinada pelo método de Walkley-Black.

Considerando o volume final de 12,0 mL, através da curva de Ringbom escolheu-se a massa de amostra como 0,200g, pois assim, a maior parte dos teores encontrados na rotina do LAA estarão na região linear do método espectroscópico. Através do teste *t* e teste *F*, ao nível de 95% e com 4 graus de liberdade, não foi observado diferença estatística entre os teores médios de MOS, e a variância do método de Walkley-Black foi maior (menor precisão) para amostra de solo argiloso, tabela 1. Na análise da amostra de referência, fornecida pelo Programa de Análise Qualidade de Laboratórios de Fertilidade – PAQLF, a recuperação foi melhor pelo método espectrofotométrico, tabela 1. Além disso, como foram utilizadas individualmente as cubetas, contribuindo ainda mais para operacionalidade do método proposto, a produtividade de um analista subiu de 40 para 120 determinações diárias.

**Tabela 1.** Paralelo entre os métodos avaliados

Amostra de solo	MOS por espectroscopia VIS			MOS por titrimetria (Walkley-Black)		
	Média (g/kg)	$\sigma$	R	Média (g/kg)	$\sigma$	R
Arenoso	11,55	1,12	-	11,54	0,82	-
Argiloso	24,38	1,73	-	23,81	4,10	-
Referência	41,17	-	98,49	39,15	-	93,66

$\sigma$ , desvio padrão amostral; R, recuperação de MOS

### Conclusões

O método espectrofotométrico ajustado para determinação de MOS apresentou resultado estatisticamente equivalente ao Walkley-Black, além de maior exatidão e precisão. Por isso, esse foi implantado na rotina do LAA a partir 2011, aumentando a produtividade do laboratório e diminuindo, o consumo de reagentes em 60 a 80%, e o volume de resíduo líquido em 95%.

<sup>1</sup> Pansu, M.e Gautheryrou, J. *Handbook of soil analysis: Mineralogical, organic and inorganic methods*. Maur des Fossés: Springer, 2003.