

MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS DE ALAGOAS

DENI RAFAELA SILVA BARROS¹; GILSON MOURA FILHO²; LEILA CRUZ DA SILVA
CALHEIROS³; ADRIANO BARBOZA MOURA⁴; ÉRICA VALÉRIA SILVA TEIXEIRA^{*5}

¹Estudante de Pós-Graduação em Produção Vegetal, CECA/UFAL, Rio Largo-AL,
denirafa20102010@hotmail.com;

²Professor de Solos e Nutrição de Plantas, CECA/UFAL, Rio Largo-AL, gmf.ufal@yahoo.com.br;

³Professor de Solos e Nutrição de Plantas, CECA/UFAL, Rio Largo-AL, leila.ufal@yahoo.com.br;

⁴Estudante de Pós-Graduação em Produção Vegetal, CECA/UFAL, Rio Largo-AL, adriano.moura@ceca.ufal.br;

⁴Estudante de Graduação em Agronomia, CECA/UFAL, Rio Largo-AL, ericavdutra@gmail.com

Apresentado no
Congresso Técnico Científico da Engenharia e da Agronomia – CONTECC'2018
21 a 24 de agosto de 2018–Maceió-AL, Brasil

RESUMO: Os objetivos desse trabalho foram determinar os teores de carbono do solo por meio de diferentes metodologias; correlacionar os métodos e determinar a semelhança ou diferença entre os métodos alternativos e a Análise Elementar (método padrão). O trabalho foi realizado com solos de mata nativa das regiões do Sertão, Agreste e Litoral Alagoano. Os teores de carbono foram determinados pelos métodos de combustão úmida e combustão seca. Os dados foram avaliados através da análise estatística descritiva, dos coeficientes de determinação e correlação da curva e pelos testes F de Graybill, teste t para o erro-médio e teste da análise do coeficiente de correlação linear em comparação ao erro-médio. Os métodos Colorimétrico e Walkley & Black modificado tendem a subestimar os teores de carbono orgânico, respectivamente em 55,44 e 16,27%, enquanto que o Gravimétrico tende a superestimar os teores de carbono total em 15,02%, comparativamente a Análise Elementar. O método Colorimétrico mostrou-se eficiente para a determinação de carbono orgânico do solo com potencial para substituir os métodos Walkley & Black modificado e Análise Elementar.

PALAVRAS-CHAVE: Matéria orgânica; Método colorimétrico; Método Walkley & Black

METHODS FOR DETERMINATION OF ORGANIC CARBON IN SOILS OF ALAGOAS.

ABSTRACT: The objective of this work was to determine soil carbon and organic matter by using different methods, correlate the methods and determine the similarity or difference between alternative methods and Elementary Analysis (standard method). The work was carried out with native forest soils of the Sertão, Agreste and Litoral Alagoano regions. Soil carbon content were determined by wet combustion and dry combustion. The data were evaluated through the descriptive statistical analysis, the coefficients of determination and correlation of the curve and Graybill's F tests, t-test for the mean error and the test of the analysis of the linear correlation coefficient in comparison to the mean-error. The modified Colorimetric and Walkley & Black methods tend to underestimate organic carbon, respectively, at 55.44 and 16.27%, while Gravimetric tends to overestimate total carbon contents by 15.02% compared to Elementary Analysis. The Gravimetric method presented identity with the Elementary Analysis. Although no identity was observed in the comparison between the colorimetric and the other methods, high values for its correlation coefficients were noted indicating the possibility of use to replace the modified Walkley-Black and Elementary Analysis methods.

KEYWORDS: Organic matter, Colorimetric Method, Walkley & Black's method

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica (MO) afeta diretamente os processos biológicos do solo, pois a tua como fonte de carbono (C) e nutrientes para o crescimento e desenvolvimento dos macro e microrganismos.

Durante a decomposição dos resíduos de plantas e animais, pelos organismos do solo, parte do C é reciclado para a atmosfera na forma CO₂ e parte é armazenado na matéria orgânica do solo (MOS). Para Resck et al. (2008) a estocagem desse elemento pela MOS, consiste no processo fundamental do sequestro de C. Como o solo desempenha uma importante função no ciclo do carbono, um ponto bastante em foco atualmente é capacitá-lo para elevar seu potencial no sequestro de C através de um sistema de manejo apropriado. Para tal, há a necessidade de manter níveis adequados de MO nesse solo. Desta forma, a correta determinação do carbono e posterior quantificação do teor de matéria orgânica do solo torna-se de extrema importância para se conhecer se este solo apresenta um teor adequado ou deficiente de MO. Dentre os principais métodos utilizados para a determinação do C no solo destacam-se as técnicas por combustão úmida (Walkley & Black modificado e Colorimetria) e por combustão seca (Análise Elementar e Gravimetria) (Yeomans & Bremner, 1988; EMBRAPA, 2009).

Vários pesquisadores vêm trabalhando na comparação desses métodos para determinação do carbono em diferentes tipos de solos sob áreas de cultivo, nas regiões Sul, Sudeste, Centro-Oeste e Nordeste do território Brasileiro (Sampaio et al., 2012; Sato et al., 2014). No entanto, ainda existe uma necessidade de realização desses mesmos estudos em áreas de mata nativa, visto que estas representam potencial para serem cultivadas futuramente. Nesse contexto, como o território do Estado de Alagoas apresenta uma grande diversidade de classes de solos, dos mais pobres (Neossolos) aos mais ricos (Organossolos) em MO, localizados em áreas não antrópicas, torna-se o local ideal para dar início aos estudos de comparação de métodos de determinação de C do solo em áreas de mata nativa.

Visando a necessidade de estudos do teor de carbono em áreas de mata nativa. Este trabalho teve como objetivos determinar os teores de carbono e matéria orgânica do solo por diferentes métodos; aplicar estatística descritiva aos dados; correlacionar os métodos e determinar a semelhança ou diferença entre os métodos alternativos com o Analisador Elementar e Walkley & Black modificado, por meio do teste estatístico proposto por Leite & Oliveira (2002).

MATERIAL E MÉTODOS

Foram coletadas quarenta e oito amostras compostas de solo na profundidade de 0 – 20 cm em locais de mata nativa, em municípios das regiões Litorânea, Agreste e Sertão do Estado de Alagoas, com auxílio de um trado holandês de aço inox. Sendo uma amostra composta o resultado da junção de 10 amostras simples. As amostras foram identificadas e secas a 30 °C em estufa de ventilação forçada de ar por quatro dias. Em seguida foram passadas em peneira de 10 mesh e acondicionadas em sacos plásticos para posterior realização das análises.

A determinação do carbono do solo pelos diferentes métodos foi realizada no Laboratório de Nutrição de Plantas do CECA-UFAL e no Laboratório Multifuncional da Unidade de Execução de Pesquisa da Embrapa Tabuleiros Costeiros em Rio Largo - AL, utilizando três repetições. Os métodos adotados foram: Walkley & Black modificado (EMBRAPA, 2009), Colorimétrico (Sato et al., 2014), Gravimétrico ou perda de massa por ignição (Carmo & Silva, 2012) e Análise elementar (CNHS) (Sato et al., 2014).

Os dados foram submetidos ao procedimento estatístico proposto por Leite e Oliveira (2002) a 1% de probabilidade, o qual avalia a identidade de métodos analíticos, comparando duas variáveis dependentes quantitativas, resultando na combinação de três testes: o teste F(H₀) de Graybill, teste t para o erro-médio (t \bar{e}) e o teste da análise do coeficiente de correlação linear (r_{yjy1}) em comparação ao erro-médio (Leite & Oliveira, 2002). Avaliou-se os resultados também via análise estatística descritiva e por meio dos coeficientes de determinação (R²) e correlação (r_{yjy1}) da curva.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes a análise descritiva dos teores de carbono orgânico (CO) determinados pelos métodos Walkley & Black modificado, Gravimétrico, Análise Elementar(CNHS) e Colorimétrico, são apresentados na Tabela 1. Em relação ao método de referência (CNHS) os métodos Walkley & Black modificado e Colorimétrico, tenderam a subestimar os teores de CO em 16,27 e 55,44%, respectivamente. Para Silva et al. (1999), essa subestimação de teores de C ocorre porque o K₂Cr₂O₇ possui baixa capacidade de oxidar formas de C mais estáveis/recalcitrantes. Assim as formas protegidas por frações minerais, tais como parte da humina, C inorgânico, carbonatos e carvão, são atacadas apenas parcialmente durante a digestão ácida (Silva et al., 1999; Segnini et al., 2008; Coser et al., 2012).

Como observado na Tabela 1, os altos valores para os coeficientes de variação ($CV > 150\%$) indicam que os teores de CO, apresentam elevada heterogeneidade tendo em vista à alta variabilidade ambiental das amostras de solo coletadas. Neste sentido, os dados não apresentaram distribuição normal, conforme constatado pelo teste de Kolmogorov-Sminorv a 5% de probabilidade.

Tabela 1. Valores mínimo (Mín), máximo (Máx), média, mediana (Md), desvio padrão (s), coeficientes de variação (CV), assimetria (C_{Ass}), curtose (C_{Curt}) e teste de normalidade de Kolmogorov-Smirnov (K-S) dos teores de carbono do solo obtidos por diferentes métodos

Métodos	Valores		Média	Md	s	Coeficientes			K-S
	Mín	Máx				CV	C_{Ass}	C_{Curt}	
C WB									
modificado	0,61	236,07	30,77	18,17	52,38	170,23	3,58	11,81	0,3958*
C Gravimétrico	0,29	324,13	39,95	19,59	70,05	175,34	3,51	11,58	0,3917*
C CNHS	0,60	281,81	36,94	21,48	58,19	157,53	3,54	12,12	0,3403*
C Colorimétrico	0,10	125,58	14,65	8,05	27,31	186,42	3,60	12,11	0,3547*

Nota: *significativo a 5% de probabilidade.

Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) e correlação (r), assim como também as equações da reta e os resultados do teste de Leite e Oliveira (2002) para as comparações dos métodos analíticos de determinação de carbono, utilizando como método padrão o CNHS, encontram-se na Figura 1.

No caso das relações entre os métodos Walkley & Black modificado e Colorimétrico em função da Análise Elemental (Figuras 1A e 1B), tem-se, respectivamente, os valores de $F(H_0) = 24,26^{**}$ e $1878,12^{**}$, significativos a de 1% de probabilidade, dessa maneira b_0 e b_1 são diferentes de 0 e 1, ou seja, os teores de carbono para os métodos alternativos em função do padrão não são coincidentes. Em relação ao teste do erro médio através do valor de $t_{\bar{e}}$, obteve $t_{\bar{e}} = -6,19^{**}$ e $-38,05^{**}$, significativos a 1% de probabilidade, indicando que as diferenças entre os métodos testados não são causadas aleatoriamente. Por fim, valores de 0,843 e 0,344 foram encontrados nas expressões $(1 - | -0,1567 |)$ e $(1 - | -0,6557 |)$, que são menores que as correlações $r_{y|y1} = 0,986$ e $r_{y|y1} = 0,988$. Ambos os resultados (Figura 1A e 1B) se enquadram no caso 7 do teste de identidade de modelos de Leite e Oliveira (2002), ou seja, não se constatou identidade entre os métodos alternativos e o método padrão.

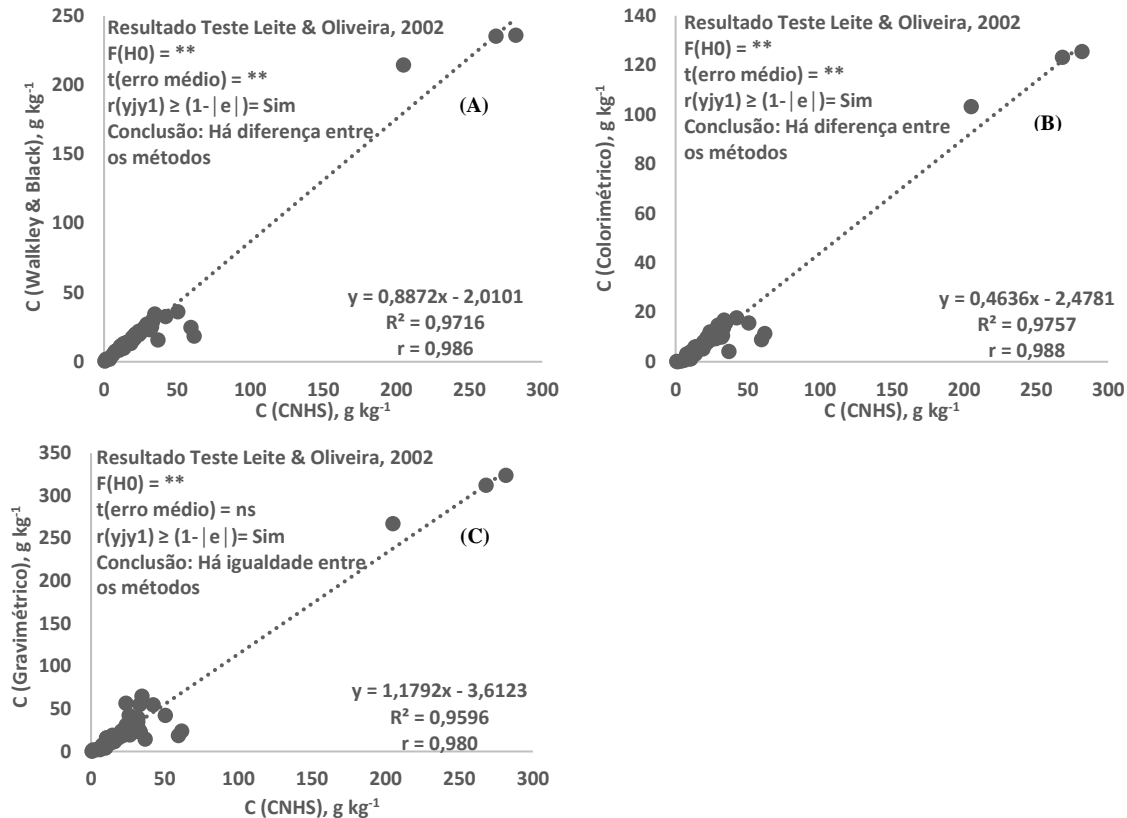
Muito embora não tenha sido detectado identidade estatística entre os métodos Colorimétrico e CNHS (Figura 1B) pelo teste de Leite e Oliveira (2002), a determinação de C por oxidação com dicromato de sódio (Na) possui viabilidade de uso, quando se analisa, os altos coeficientes de determinação ($R^2 = 0,956$) e correlação ($r = 0,988$) existentes na comparação entre os métodos alternativo e padrão (CNHS).

Analisando a comparação entre o método Gravimétrico e o CNHS (Figura 1C), observa-se um valor de $F(H_0) = 13,67^{**}$, significativo a 1% de probabilidade, indicando que b_0 e b_1 são diferentes de 0 e 1, sendo, portanto, os teores de C determinados pelos dois métodos diferentes. Obteve-se o valor de $t_{\bar{e}} = 0,39^{ns}$, não significativo. Além disso, um valor de 0,977 foi encontrado para a expressão $(1 - | 0,0231 |)$, que é menor que a correlação $r_{y|y1} = 0,980$. Os resultados se enquadram no caso 5 do teste de Leite e Oliveira (2002). Isso indica que os métodos de determinação de carbono do solo (Perda de Massa por Incineração e CNHS) proporcionaram resultados estatisticamente semelhantes, ou seja, há identidade entre os métodos, de acordo como teste de Leite e Oliveira (2002).

Os valores dos coeficientes de determinação e correlação, bem como as equações da reta e os resultados do teste de Leite e Oliveira (2002) para as comparações dos métodos analíticos de determinação de carbono, utilizando como método padrão o Walkley & Black, encontram-se na Figura 2. Para as situações observadas (Figura 2A, 2B e 2C) tem-se o teste F de Graybill [$F(H_0)$] com valores de $15,29^{**}$, $6320,95^{**}$ e $114,46^{**}$, respectivamente, significativos a 1% de probabilidade. Com isso pode-se concluir que b_0 e b_1 são diferentes de 0 e 1, respectivamente, ou seja, os teores de carbono do solo determinados pelos métodos alternativos em função do padrão (Walkley & Black modificado) são diferentes. Com relação ao teste t para o erro médio ($t_{\bar{e}}$) foram encontrados os seguintes valores: $4,27^{**}$, $-32,86^{**}$ e $3,56^{**}$, significativos a de 1% de probabilidade, indicando que as diferenças entre os

métodos testados não são causadas aleatoriamente. Finalizando, tem-se os valores 0,736, 0,412 e 0,785 que correspondem aos resultados das expressões $(1 - |0,2642|)$, $(1 - |0,5882|)$ e $(1 - |0,2148|)$, que são menores que os coeficientes de correlação $r_{y_j y_1} = 0,986$, $r_{y_j y_1} = 0,988$ e $r_{y_j y_1} = 0,992$.

Figura 1. Comparação dos teores de carbono determinados por meio dos métodos Walkley & Black modificado, Colorimétrico e Gravimétrico, em função do método de Análise Elemental (CNHS)



Dessa maneira, pode-se concluir por meio destes resultados que ambas as situações se enquadram no caso 7 do teste de identidade de modelos analíticos de Leite e Oliveira (2002), em que os valores de $F(H_0)$ e $t_{\bar{e}}$ são significativos a um nível α de probabilidade e o coeficiente de correlação é maior que o resultado de $1 - |\bar{e}|$, isso implica afirmar que os métodos alternativos de determinação de carbono do solo (Análise Elemental, Colorimétrico e Gravimétrico), quando comparados ao método de padrão (Walkley & Black modificado), proporcionaram valores estatisticamente diferentes, de acordo com o teste de Leite e Oliveira (2002) a 1% de significância, ou seja, não foi observada semelhança entre os métodos Análise Elemental, Colorimétrico e Gravimétrico e o método Walkley & Black modificado.

Embora não tenha sido observada identidade na comparação entre os demais métodos, nota-se elevados valores para seus coeficientes de determinação e correlação indicando a possibilidade de utilização de métodos mais viáveis ambiental e financeiramente em análises laboratoriais.

O método Colorimétrico apresenta altas correlações com os métodos CNHS e Walkley & Black modificado, sendo possível sua utilização em análises de rotina.

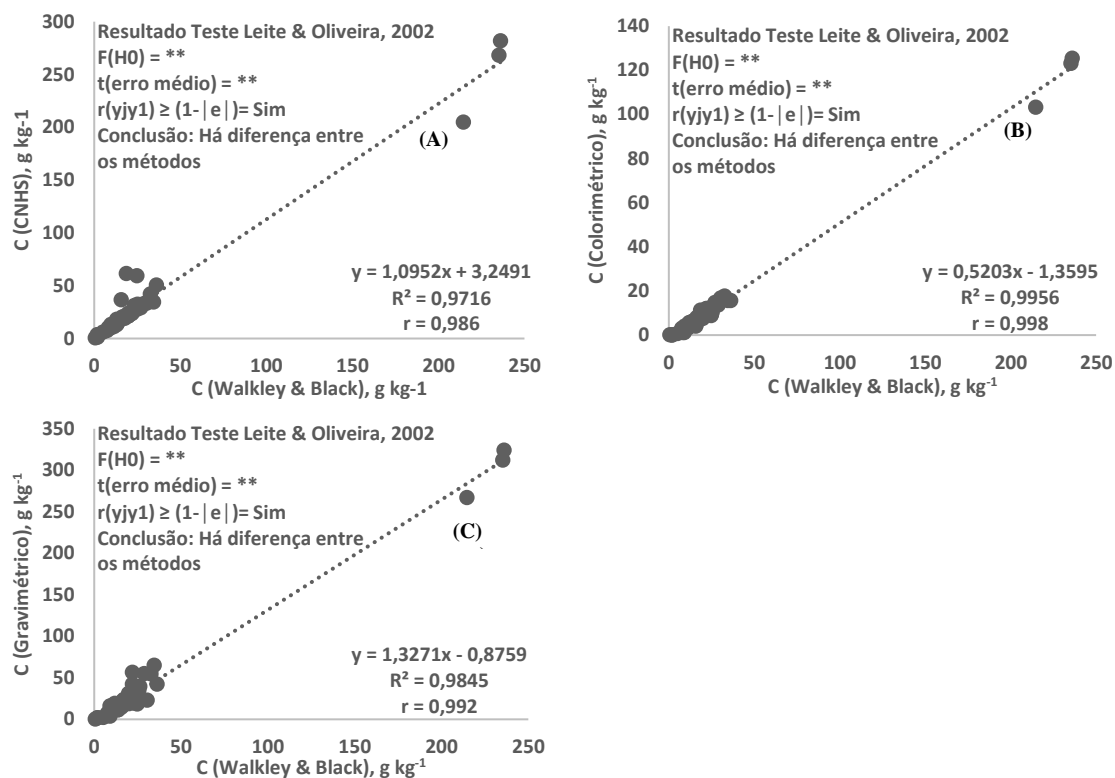
CONCLUSÃO

Os métodos Walkley & Black modificado e Colorimétrico tendem a subestimar os teores de carbono, enquanto o Gravimétrico tende a superestimar, comparativamente a Análise Elemental.

O método Gravimétrico apresentou identidade com a Análise Elemental, podendo ser utilizado para determinação de carbono total em amostras de solo.

O método Colorimétrico apresenta altas correlações com os métodos CNHS e Walkley & Black modificado, sendo possível sua utilização em análises de rotina.

Figura2. Comparação dos teores de carbono determinados por meio dos métodos, Análise Elementar (CNHS), Colorimétrico e Gravimétrico, em função do método Walkley & Black modificado



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Carmo, D. L do; Silva, C. A. Métodos de quantificação de carbono e matéria orgânica em resíduos orgânicos. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Viçosa, v.36, n.4, p.1211–1220, jul-ago, 2012.
- Coser, T. R; et al. Recuperação de carbono obtida por três métodos em frações da matéria orgânica de Latossolo, sob consórcio milho-forrageiras, no Cerrado. *Bioscience Journal*, Uberlândia, v.28, p.91–97, mar. 2012.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes. 2. ed. rev. ampl. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 627 p.
- Leite, H. G; Oliveira, F. H. T de. Statistical procedure to test identity between analytical methods. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, Viçosa, v.33, n.7 e8, p.1105–1118, 2002.
- Resck, D. V. S; et al. Dinâmica da matéria orgânica no Cerrado. In: Santos, G de A; Silva, L. S da; Canellas, L. P; Camargo, F. A. O. Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais. 2. ed. rev. e atual. – Porto Alegre: Metrópole, 2008. p.359–417.
- Sato, J. H; et al. Methods of soil organic carbon determination in Brazilian savannah soil. *Scientia Agricola*, Brasília, v.71, n.4, p.302–308, 2014.
- Sampaio, T. F; et al. Comparação entre métodos para determinação de carbono orgânico em amostras de solo mensuradas por volume ou massa. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Botucatu, v.36, p.517–523, 2012.
- Segnini, A. et al. Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (Latosolos). *Química Nova*, São Paulo, v.31, n.1, p.94–97, 2008.
- Silva, A. C; Torrado, P. V; Abreu Junior, J de. S. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo. *Revista da Universidade de Alfenas*, Alfenas, v.5, p.21–26, 1999.
- Yeomans, J. C; Bremner, J. M. Carbono orgânico total. In: Mendonça, E de. S; Matos, E da. S. *Matéria orgânica do solo: métodos de análises*. Viçosa: UFV: Editora Ltda, 2005. p.7–13.