



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM PRODUÇÃO VEGETAL



DENI RAFAELA SILVA BARROS

**MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS DE
ALAGOAS**

Rio Largo – Alagoas – Brasil
Fevereiro, 2016

DENI RAFAELA SILVA BARROS

MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS DE
ALAGOAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia (Produção Vegetal), do Centro de Ciências Agrárias, da Universidade Federal de Alagoas, como requisito para obtenção do título de Mestre em Agronomia.

Orientador: Stoécio Malta Ferreira Maia

Coorientador: Gilson Moura Filho

Rio Largo – Alagoas – Brasil
Fevereiro, 2016

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecário Responsável: Valter dos Santos Andrade

B277m Barros, Deni Rafaela Silva.
Métodos para determinação do carbono orgânico em solos de Alagoas /
Deni Rafaela Silva Barros.– 2016.
45 f. : il.

Orientador: Stoécio Malta Ferreira Maia.
Coorientador: Gilson Moura Filho.
Dissertação (Mestrado em Agronomia: Produção Vegetal) – Universidade
Federal de Alagoas. Centro de Ciências Agrárias. Rio Largo, 2016.

Bibliografia: f. 37-40.
Apêndice: f. 41-45.

1. Carbono. 2. Matéria orgânica - Solos. 3. Colorimétrico. I. Título.

CDU: 633.4

TERMO DE APROVAÇÃO

DENI RAFAELA SILVA BARROS

(Matrícula 14130240)

**MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO EM SOLOS DE
ALAGOAS**

Dissertação apresentada e avaliada pela banca examinadora em dezessete de fevereiro de 2016, como parte dos requisitos para obtenção de Mestre em Agronomia, área de concentração em Produção Vegetal do Programa de Pós-Graduação em Agronomia "Produção Vegetal" da Unidade Acadêmica Centro de Ciências Agrárias da UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS.



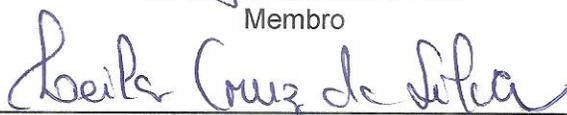
Prof. Dr. Stoécio Malta Ferreira Maia

Presidente



Prof. Dr. Gilson Moura Filho

Membro



Profª. Drª. Leila Cruz da Silva

Membro

RIO LARGO – AL
Fevereiro/2016

Dedico e ofereço este trabalho à meu bondoso Deus, aos meus pais Darcy e Renato, aos meus irmãos, cunhado, cunhada e sobrinhos queridos.
Ao meu esposo Vagner, pelo apoio, companheirismo e paciência durante essa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à meu bom Deus por estar comigo durante toda essa caminhada.

Aos meus pais, Darcy e Renato, por toda as vezes que precisei, sempre estiveram disponíveis para me dar atenção, carinho, conforto e me acalmarem nos momentos de estresse. Obrigada por apoiarem as minhas decisões e pela confiança em mim depositada.

Ao meu esposo, Vagner, por estar sempre ao meu lado me apoiando e incentivando a nunca desistir. Agradeço por entender os momentos de estresse e minhas ausências durante todo o mestrado.

Ao meu orientador, Prof^o Dr. Stoécio Malta Ferreira Maia, por aceitar me orientar na elaboração da dissertação. Agradeço pela confiança, paciência, apoio e todo aprendizado que adquirir.

Ao Prof^o Dr. Gilson Moura Filho, pela oportunidade de permanecer no grupo de pesquisa, pelo estágio docência na disciplina de Física e Classificação do Solo, por ter estado ao meu lado durante o momento que mais precisei nesses dois anos de mestrado. Obrigada professor e amigo pelo aprendizado, conselhos dados e por todos os momentos de descontração.

A minha grande amiga Prof^a Dr^a Leila Cruz da Silva por sempre se fazer presente e me ajudar a superar todos os obstáculos que enfrentei no mestrado. Agradeço, por você fazer parte de mais uma conquista minha.

A toda equipe do LABSAP, Adriano, Wendel, Vincent, Carlos, Manoel, Leopoldo, João Paulo, João Batista, Kelvin, Lucas, Gilvan, Erica, Amanda, Francyslaine e Deusdeth, a todos o meu muito obrigada.

Ao Centro de Ciências Agrárias – CECA e ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia Produção Vegetal por todos os serviços oferecidos, acervo bibliotecário, laboratórios para aulas práticas, dias de campo, participação em eventos, etc, os quais contribuíram para aprimorar ainda mais minha formação profissional.

Aos professores Mauro Wagner, Vilma Marques, Leila Rezende, Gilson Moura, Paulo Vanderlei, Lígia Sampaio e ao Dr. Nelson, que fizeram parte da minha formação, como Mestre em Agronomia, durante o curso de pós-graduação. Muito obrigada por todo o conhecimento transmitido.

A todo o colegiado da Pós-Graduação, em especial aos professores Eurico, Laurício, Leonaldo, João, Vilma, Gaus e Sonia pelo apoio durante uma fase conturbada que enfrentei durante o mestrado.

À Capes pela bolsa de Pós-Graduação concedida.

A Dr^a Tâmara, pesquisadora da EMBRAPA Tabuleiros Costeiros, por disponibilizar o laboratório do setor para realização de análises de solos. Obrigada por todo o apoio, atenção e carinho.

As amigadas que permaneceram da graduação e as que construí durante toda essa nova trajetória: Mayara, Taciana, Tatiana, Inajal, Letice, Polyana, Karolina, Jailma, Sebastião, Marcos, Macsoel, Gustavo, Geraldo, Gil e Michele.

*“Você não sabe o quanto eu caminhei
Pra chegar até aqui
Percorri milhas e milhas antes de dormir
Eu não cochilei
Os mais belos montes escalei
Nas noites escuras de frio chorei,...
Meu caminho só meu Pai pode mudar...”*

A Estrada, Cidade Negra,

*“Nada poderá me abalar. Nada poderá me derrotar.
Pois minha força e vitória tem um nome, é Jesus.
Quero viver Tua palavra. Quero ser cheio do Teu espírito.
Mas só te peço, livra-me do mal”.*

Força e Vitória, Padre Marcelo Rossi.

“Meu Senhor e meu Deus, eu creio, mas aumentai a minha fé”

RESUMO

Atualmente diferentes metodologias para a determinação do carbono orgânico em solos têm sido utilizadas sem, no entanto, levar em consideração os riscos que possam oferecer ao meio ambiente e o alto custo de execução de suas análises. Diante da necessidade em adotar um método alternativo que seja menos poluente, de baixo custo, prático e eficiente, alguns procedimentos estão sendo testados. Os objetivos desse trabalho foram 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 e a Análise Elementar (método padrão). Adicionalmente, devido ao seu amplo uso, o método de Walkley & Black modificado também foi considerado como padrão, e comparado com os demais. O trabalho foi realizado com solos de mata nativa das regiões do Sertão, Agreste e Litoral Alagoano. Foram coletadas 48 amostras compostas na camada de 0 – 20 cm. Sendo uma amostra composta a junção de dez amostras simples. Os teores de carbono no solo foram determinados pelos métodos de combustão úmida – Walkley & Black modificado e Colorimétrico, e combustão seca – Análise Elementar e Gravimétrico. 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 Gravimétrico apresentou identidade com a Análise Elementar. Embora não tenha sido observada identidade na comparação entre o Colorimétrico e os demais métodos, nota-se elevados valores para seu coeficiente de correlação indicando a possibilidade de sua utilização para substituir os métodos Walkley & Black modificado e Análise Elementar.

Palavras-chave: Carbono. Matéria orgânica. Colorimétrico.

ABSTRACT

Currently, different methods of soil organic carbon determination have been used without taking into account the risks they can provide to the environment and the high cost of the analyzes. Faced with the need to adopt an alternative method that is less polluting, cheap, and efficient, some procedures are being tested. The objectives of this study were to determine the carbon content and soil organic matter by different methods, to apply descriptive statistical to data, correlating the methods and determine the similarity or difference between the alternative methods and Elemental Analysis (standard method). Additionally, due to its widespread use, the method of modified Walkley & Black was also considered as standard and compared with others. The experiment was conducted in areas of native forest in the regions of the Alagoas Backcountry, Agreste and Coastal. Forty-eight (48) composite soil samples were collected at 0 - 20 cm of depth. The carbon content in the soil was determined by the methods of wet combustion - modified Walkley & Black, Colorimetric and dry combustion - Elemental Analysis and Gravimetric analysis. Data were analyzed using descriptive statistical analysis, determination coefficients and correlation of the curve and the F Graybill test, t test for the medium error and linear correlation coefficient compared to the average error analysis. The Colorimetric methods and modified Walkley & Black tend to underestimate the organic carbon content, respectively in 55.44 and 16.27%, respectively, while the Gravimetric tends to overestimate the total carbon content with 15.02%, compared with the Elemental Analysis. The Gravimetric method presented identity with the Elemental Analysis. Although it was not observed identity when the Colorimetric method compared with the other methods, the high values for the coefficient of correlation indicate the possibility of using more environmentally and financially viable methods in routine laboratory analysis.

Key-word: Carbon. Organic matter. Colorimetric analysis.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Etapas do método Walkley & Black modificado..... | 24 |
| Figura 2 – Etapas do método Colorimétrico..... | 25 |
| Figura 3 – Curva padrão com solução de glicose..... | 25 |
| Figura 4 – Etapas do método Gravimétrico..... | 26 |
| Figura 5 – Etapas do método de Análise Elementar..... | 27 |
| Figura 6 – Comparação dos teores de carbono determinados por meio dos métodos Walkley & Black modificado, Colorimétrico e Gravimétrico, em função do método de Análise Elementar (CNHS)..... | 31 |
| Figura 7 – Comparação dos teores de carbono determinados por meio dos métodos, Análise Elementar (CNHS), Colorimétrico e Gravimétrico, em função do método Walkley & Black modificado..... | 34 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 – Regiões e município alagoanos, nos quais foram coletas as amostras de solos..... | 23 |
| Tabela 2 – Regra de decisão para comparação de métodos analíticos..... | 28 |
| Tabela 3 – 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..... | 29 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|-----------------|--------------------------------------------|
| BIO | Biomassa Microbiana |
| C | Carbono |
| CI | Carbono Inorgânico |
| CNHS/O | Carbono, Nitrogênio, Hidrogênio e Oxigênio |
| CO | Carbono Orgânico |
| CO ₂ | Dióxido de Carbono |
| COT | Carbono Orgânico Total |
| CH ₄ | Metano |
| CTC | Capacidade de Troca de Cátions |
| GEE | Gás de Efeito Estufa |
| MO | Matéria Orgânica |
| MOS | Matéria Orgânica do Solo |
| NIR | Near Infrared |
| PPI | Perda de Peso por Ignição |
| QMR | Quadrado Médio do Resíduo |
| SnH | Substâncias Não Húmicas |
| SH | Substâncias Húmicas |

SUMÁRIO

| | | |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 | INTRODUÇÃO | 13 |
| 2 | REVISÃO DE LITERATURA | 16 |
| 2.1 | Matéria Orgânica do Solo | 16 |
| 2.2 | Metodologias para Determinação de Carbono do Solo | 18 |
| 2.2.1 | Método Walkley & Black modificado..... | 19 |
| 2.2.2 | Método colorimétrico..... | 20 |
| 2.2.3 | Método gravimétrico ou perda de massa por ignição..... | 21 |
| 2.2.4 | Método da análise elementar (CNHS/O)..... | 21 |
| 3 | MATERIAL DE MÉTODOS | 23 |
| 3.1 | Amostras de Solo | 23 |
| 3.2 | Determinação de Carbono do Solo | 23 |
| 3.2.1 | Walkley & Black modificado..... | 23 |
| 3.2.2 | Colorimétrico..... | 25 |
| 3.2.3 | Gravimétrico ou perda de massa por ignição..... | 26 |
| 3.2.4 | Análise elementar (CNHS)..... | 26 |
| 3.3 | Análises Estatísticas | 27 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 29 |
| 4.1 | Teores de Carbono do Solo | 29 |
| 4.2. | Comparação entre os Métodos Alternativos em função do Método Padrão (CNHS) | 31 |
| 4.3. | Comparação entre os Métodos Alternativos em função do Método Walkley & Black modificado | 33 |
| 5 | CONCLUSÕES | 36 |
| | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 37 |
| | APÊNDICE | 41 |

1 INTRODUÇÃO

Por apresentar a capacidade de reter nutrientes e compostos de origem orgânica e mineral, a matéria orgânica do solo (MOS) tem importante relevância no manejo do solo, contribuindo significativamente para manter a estabilidade de suas propriedades físicas, químicas e biológicas. Com isso, o solo torna-se capaz de cumprir suas funções de regular os fluxos de água no ambiente; estocar e promover a ciclagem de elementos; servir como meio de crescimento as plantas; funcionar como um tampão na formação, atenuação, e degradação de compostos prejudiciais ao ambiente. Por isso a MOS é considerada um fator de extrema importância na manutenção do potencial produtivo do solo, comportando-se como o principal componente de sua fertilidade (VEZZANI et al., 2008; BENACI, 2010).

A matéria orgânica afeta diretamente os processos biológicos do solo, pois atua como fonte de carbono (C) e nutrientes para o crescimento e desenvolvimento dos macro e microrganismos presentes no ambiente edáfico. Estes organismos atuam na decomposição dos resíduos orgânicos e nas transformações dos elementos nas suas diferentes formas químicas. Assim tornam-se os principais agentes responsáveis pela movimentação dos fluxos, dentre outros elementos, do carbono dentro do sistema solo e entre este e a atmosfera, hidrosfera e biosfera (BAYER; MIELNICZUK, 2008).

O efeito da MOS sobre os microrganismos pode ser avaliado a partir da biomassa e atividade microbiana, parâmetros que representam uma integração de efeitos desta sobre as condições biológicas do solo. Nos processos biológicos do solo, a matéria orgânica (MO) além de ser fonte de energia também é doadora de elétrons da grande maioria dos organismos, o que evidencia sua importância para que a biota desempenhe corretamente as funções no sentido de promover a qualidade do solo (SILVA; MENDONÇA 2007; BAYER; MIELNICZUK, 2008; VEZZANI et al., 2008).

Durante o processo da fotossíntese, o dióxido de carbono (CO_2) é assimilado pelas plantas, e por meio de algumas transformações químicas, na presença de água e sais minerais, irá fazer parte da biomassa vegetal. Na decomposição dos resíduos de plantas e animais, pelos organismos do solo, parte do carbono é reciclado para a atmosfera na forma CO_2 e parte é armazenado na matéria orgânica do solo. Para Resck et al. (2008) a estocagem desse elemento pela MOS, consiste no processo fundamental do sequestro de carbono.

Como o solo desempenha uma importante função no ciclo do C, um ponto bastante em foco atualmente é capacitá-lo para elevar seu potencial no sequestro de carbono através de um

sistema de manejo apropriado. Para tal, há a necessidade de manter níveis adequados de matéria orgânica nesse solo. Desta forma, a correta determinação do C e posterior quantificação do teor de MOS torna-se de extrema importância para se conhecer se este solo apresenta um teor adequado ou deficiente de matéria orgânica. Dentre os principais métodos utilizados para a determinação do carbono no solo destacam-se as técnicas por combustão úmida (Walkley & Black modificado e Colorimetria) e por combustão seca (Análise Elementar e Gravimetria).

O método Walkley e Black modificado realiza a oxidação do carbono com dicromato de potássio (K) em meio ácido, fazendo uso de uma fonte externa de calor e em seguida determina o teor de CO por titulação. Na Colorimetria a oxidação ocorre com dicromato de sódio (Na), usando como fonte de calor a diluição do ácido sulfúrico concentrado, sendo a determinação do carbono orgânico (CO) por espectrofotometria. Na Análise Elementar a determinação de C se dá pela combustão do solo que libera CO₂ que é posteriormente convertido no percentual do elemento. Na Gravimetria a estimativa do teor de C ocorre por diferença de peso antes e após a calcinação do solo em mufla (YEOMANS; BREMNER, 1988; GUERRA; SANTOS, 2008; EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2009; SATO, 2013).

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 (PEREIRA et al., 1006; ESCOSTEGUY, et al., 2007; GATTO et al., 2009; COSER et al., 2012; 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 matéria orgânica, 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.

Diante do exposto, o método de determinação que melhor estime o teor de matéria orgânica do solo, deverá abranger características como: não oferecer risco à saúde humana e ao ambiente, baixo custo, rapidez e eficácia (CARMO, 2011). Neste sentido, o método Colorimétrico se destaca por se tratar de um método que utiliza menor quantidade de reagentes, tornando-se menos poluentes, em comparação ao Walkley & Black modificado, além de apresentar manipulação fácil e rápida quando confrontada com os métodos de Análise Elementar e Gravimétrico, sendo também mais barato comparativamente ao método padrão. O

método Gravimétrico também ganha um destaque especial, pois de acordo com estudos realizados por alguns autores, o mesmo apresenta resultados semelhantes a Análise Elementar, podendo ser utilizado em análises de rotina, em substituição ao padrão CNHS (CONCEIÇÃO et al., 1999; CARMO; SILVA, 2012).

Sendo assim, a hipótese deste trabalho é que o método Colorimétrico apresente semelhança com a Análise Elementar (método padrão) e/ou com o método Walkley & Black modificado no que diz respeito à precisão na determinação do carbono do solo e, assim possa ser adotado em rotinas de laboratório.

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 e Oliveira (2002).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Matéria Orgânica do Solo

A MOS é uma mistura complexa, formada por todas as substâncias orgânicas do solo, sejam de origem animal ou vegetal, submetidas a diferentes estágios de decomposição. Também faz parte dessa mistura os microrganismos do solo e substâncias produzidas por estes (CHAN et al., 2005; GATTO, 2005; SILVA; MENDONÇA, 2007).

A composição da MOS é formada, basicamente, pelas substâncias não húmicas (SnH), que apresentam um curto tempo de vida e correspondem aos compostos (aminoácidos, carboidratos, proteínas, ácidos orgânicos, etc.) de degradação mais fácil pelos microrganismos; e pelas substâncias húmicas (SH), que são o produto final dos restos orgânicos após decomposição biológica e podem contribuir com aproximadamente 90% do carbono orgânico total (COT) (SEGNINI, 2007; SILVA; MENDONÇA, 2007; GUERRA et al., 2008; BENACI, 2010).

Para um melhor entendimento sobre a dinâmica da MOS torna-se necessário conhecer a sua função e as influências que a mesma exerce sobre as propriedades do solo. Essa dinâmica é resultante da interação de fatores que determinam os fluxos de entrada (acúmulo) e saída (perda) da MOS e que governam o tamanho de seus compartimentos não protegidos: representados principalmente pela biomassa microbiana (BIO), que inclui materiais parcialmente decompostos, resíduos microbianos, células vivas e produtos da transformação, os quais apresentam um tempo de ciclagem mais curto; e compartimentos protegidos: que correspondem a fração não-viva da MOS, representada especialmente pelas frações orgânicas estabilizadas na forma de substâncias húmicas, que podem estar quimicamente protegidas (proteção coloidal) ou fisicamente protegidas (proteção estrutural) (SILVA; MENDONÇA, 2007; MOREIRA; SIQUEIRA, 2006).

Apesar de sua pequena proporção em relação à massa total de solos minerais tropicais, compondo menos de 5% da fase sólida da maioria dos solos, a MOS é considerada o principal indicador da qualidade do solo. Sendo esta, a aptidão do solo em realizar suas funções nos ecossistemas naturais, através das interações que ocorrem no sistema solo – planta – ambiente edáfico (VEZZANI et al., 2008; BENACI, 2010). Portanto, a MOS apresenta uma alta capacidade de interagir com os demais componentes do solo, alterando de forma benéfica as propriedades físicas, químicas, e biológicas do mesmo (MELLO et al., 1985; SILVA; MENDONÇA 2007; BAYER; MIELNICZUK, 2008).

Dessa maneira, a matéria orgânica do solo pode ser considerada como um dos principais elementos envolvidos na capacidade dos solos em exercer sua produtividade. Isso é possível devido a contribuição significativa de seus efeitos nos processos de infiltração e retenção de água, agregação, estabilidade da estrutura, aeração, redução da vulnerabilidade do solo à compactação, à erosão e à desertificação, retenção de cátions, complexação de metais, disponibilidade de nutrientes, capacidade de troca de cátions (CTC) e acidez do solo, e atividade da biomassa microbiana (MELLO et al., 1985; VEZZANI et al., 2008). Com isso, a MOS passa ser um fator de extrema importância para o potencial produtivo de solos em ambientes tropicais e subtropicais, comportando-se como o principal componente da fertilidade do solo (BAYER; MIELNICZUK, 2008; BENACI, 2010; SILVA; MENDONÇA 2007).

Em se tratando do papel da MOS no meio ambiente, é essencial entender o comportamento do seu principal constituinte, o carbono. Este elemento representa aproximadamente 58% da MOS, participa da composição química de substâncias orgânicas e inorgânicas, influenciando principalmente no armazenamento e na ciclagem de nutrientes. Na decomposição de tais substâncias, parte do C é reciclado para a atmosfera como CO₂, durante o ciclo biológico do C, e parte será armazenado na MOS. Esse é o processo básico de sequestro de C no solo (RESCK et al., 2008; BAYER; MIELNICZUK, 2008; SILVA; MENDONÇA, 2007).

A remoção líquida do CO₂ da atmosfera para os reservatórios tais como vegetação e solo tem a intenção de minimizar seus impactos no ambiente, já que trata-se de um gás de efeito estufa (GEE). A principal finalidade do sequestro de C é conter e/ou reverter o crescente acúmulo de CO₂ atmosférico, visando a diminuição do efeito estufa antrópico. Dentre os ambientes que realizam o sequestro de C, o solo ocupa o topo do ranking, seguido das florestas, especialmente as tropicais (GATTO, 2005; RENNEN, 2004).

Os processos de oxidação e redução são os responsáveis pelo controle do ciclo do C e, determinam sua entrada nos resíduos orgânicos e sua saída destes para a atmosfera na forma de CO₂ e gás metano (CH₄) (MOREIRA; SIQUEIRA, 2006). De acordo com Segnini (2007, p. 321) “tais processos controlam os fluxos e determinam os ganhos e as perdas, representando fonte e dreno de C entre o solo e a atmosfera, sendo esses fluxos também denominados sequestro (dreno) e emissão (fonte) de C do solo para a atmosfera”.

A interação de diversos fatores, tais como: clima, tipo de solo, qualidade e quantidade do material orgânico regulam o resultado entre a entrada de CO₂, fixado na fotossíntese

(sequestro de C via florestas), e as perdas, via decomposição da MOS (quando a qualidade do solo é baixa, o mesmo torna-se fonte de C) (GATTO, 2005).

Diante do exposto, sobre a importância da MO no sequestro de C pelo solo e sobre o papel significativo que a mesma apresenta na manutenção de sua produtividade, contribuindo, respectivamente para reduzir as taxas de CO₂ atmosférico e melhorar a estrutura e fertilidade do solo, torna-se de extrema importância a realização de estudos sobre a MOS, a fim de compatibilizar as inter-relações do sistema solo-planta-atmosfera. Para tal, deve-se realizar uma correta determinação do teor de carbono orgânico, inorgânico ou total do solo, por meio de procedimentos analíticos e, conseqüentemente, em seguida estimar o teor de MOS.

2.2 Metodologias para Determinação do Carbono do Solo

O C total do solo é o somatório do C orgânico (polissacarídeos, ácidos graxos, aminoácidos, polifenóis, etc.) e do C inorgânico (CI) (carbonato, bicarbonato e dióxido de carbono). A MOS é constituída, em sua maior parte por CO, enquanto que o CI é encontrado nos minerais carbonados (calcita e dolomita). Nos solos tropicais, o CO é a forma predominante. Na realidade, os solos tropicais com caráter ácido e de baixa fertilidade natural apresentam o teor de CI insignificante. Assim, para estes tipos de solos, determina-se o C total do solo assumindo-se que este seja o CO (YEOMANS; BREMNER, 2005; GUERRA; SANTOS, 2008).

Os procedimentos analíticos para determinação do C total do solo recuperam todas as formas de CO a partir da conversão destas para CO₂ por combustão seca ou úmida, em seguida determina-se o CO₂ extraído empregando-se diferentes métodos, tais como a gravimétrica, titulométrica, volumétrica, colorimétrica, espectrofotométrica ou cromatográfica (GUERRA; SANTOS, 2008; SILVA et al., 1999).

Os métodos que utilizam a combustão por via seca baseiam-se na oxidação do carbono e na decomposição de minerais carbonatos com uso do aquecimento de uma mistura solo-catalisador em um forno de resistência ou com circulação do gás O₂. O emprego de dicromato de K e dicromato de Na em meio ácido na combustão por via úmida, diferem na fonte e quantidade de calor usados na reação. Quando se aplica uma fonte externa de calor é necessário realizar o controle da temperatura, sendo que o valor da mesma não é tão crítico, desde que o procedimento seja padronizado (YEOMANS; BREMNER, 2005; GUERRA; SANTOS, 2008).

O conhecimento do teor de MOS é de extrema importância para diversas áreas da ciência do solo, em especial para a Fertilidade do Solo (SATO, 2013). Dentre os métodos mais

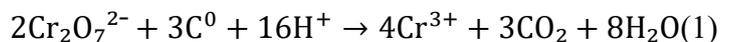
empregados na determinação desse teor, será dado ênfase aos seguintes procedimentos: oxidação da MO por via úmida, Walkley & Black modificado e Colorimétrico; e, oxidação por via seca, Análise Elementar (CNHS/O) e Gravimetria por incineração em mufla.

2.2.1 Método Walkley & Black modificado

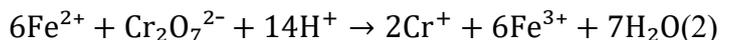
O procedimento Walkley & Black modificado (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2009), o qual utiliza uma fonte de calor externo, é aplicado em amostras com teores de carbono inferiores a 20 g kg⁻¹. Para este teor utilizar 10 mL de dicromato de K (K₂Cr₂O₇). Para teores acima, deve-se utilizar quantidades crescentes de dicromato de potássio, (20, 30, 40 ou 50 mL), até que a coloração da solução permaneça alaranjada/amarela, sem indícios da cor verde; realizar a fervura e, após o resfriamento, diluir a solução de 1:5, ou seja, para volumes de 100, 150, 200 ou 250 mL, respectivamente. Tomam-se uma alíquota de 50 mL para titular com sulfato ferroso amoniacal, após diluir com mais 50 mL de água destilada. Para o caso de amostras de solo em que 50 mL da solução de K₂Cr₂O₇ são insuficientes para oxidar o carbono, usar 0,25 g de amostra. Nesse caso, o resultado obtido deverá ser multiplicado por 2 (VETTORI, 1969; GUERRA; SANTOS, 2008; EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2009).

Considerando-se que, em média, a MOS apresenta 58% de C, estima-se o teor de MOS multiplicando o teor de C pelo fator de van Bemmelen, 1,724 (100/58) (YEOMANS; BREMNER, 2005).

A reação relativa à determinação do CO empregando à oxidação com o dicromato em meio ácido, onde o Cr⁶⁺ oxida a MOS a CO₂, enquanto sofre redução a Cr³⁺, é apresentada na reação do Cr₂O₇ com o CO (equação 1):



O excesso de Cr₂O₇²⁻ é titulado com uma solução de Fe²⁺. Usa-se normalmente uma solução de sulfato ferroso amoniacal, Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ (sal de Mohr) de acordo com a reação do Fe²⁺ com Cr₂O₇²⁻ (equação 2):



A utilização do cromo, no seu estado de oxidação trivalente (Cr³⁺), é considerado um elemento essencial e até mesmo benéfico aos seres vivos. No entanto, quando se encontra na forma hexavalente (Cr⁶⁺) é considerado tóxico e tem causado problemas de ordem ambiental,

por isso alguns pesquisadores têm estimulado a substituição do procedimento, que faz uso principalmente do dicromato de K, por outros que gerem menor quantidade de resíduos potencialmente tóxicos (MACHADO et al., 2003; ESCOSTEGUY et al., 2007; BENACI, 2010).

Gatto et al., (2009) comparando métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto, na região Centro Leste de Minas Gerais, observaram que o método Walkley & Black tendeu a uma subestimativa dos teores de C do solo, em relação ao método elementar (CNHS).

Dias e Lima (2004), em estudos para determinação de matéria orgânica em amostras ambientais, por meio de diferentes métodos, concluíram que o método Walkley & Black é o mais apropriado quando comparado a gravimetria que superestima os teores de matéria orgânica, por provocar perdas em altas temperaturas, de componentes inorgânicos voláteis e substâncias orgânicas contidas na amostra.

2.2.2 Método colorimétrico

Método alternativo para se determinar diretamente a quantidade de íons Cr^{3+} , por meio da leitura colorimétrica da intensidade da cor esverdeada produzida por esses íons em solução. Nesse método, o procedimento ocorre da mesma forma que na oxidação por dicromato de K, porém a determinação final do CO é feita por espectrofotometria e não por titulação (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2009; SATO, 2013).

A colorimetria também difere do método Walkley & Black modificado, por utilizar o dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) no lugar do dicromato de potássio, devido a maior solubilidade do primeiro. Além disso, a oxidação da MO é feita a frio, apenas agitando-se o solo em uma solução contendo dicromato de sódio e ácido sulfúrico, ou seja, não se faz uso de uma fonte externa de calor. A determinação por colorimetria, normalmente usada em rotina, requer a montagem de uma curva padrão de calibração. Essa curva pode ser feita com uma série de amostras de solo, nas quais o teor de MO é determinado por titulação, ou ainda utilizando diferentes concentrações de glicose (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2009; SATO, 2013).

Sato (2013) em seus estudos de determinação do carbono orgânico em solos do Cerrado, verificou que o método Colorimétrico apresenta elevada eficiência na determinação de C, apresentando elevado coeficiente de determinação e valores próximos ao método Walkley & Black.

2.2.3 Método gravimétrico ou perda de massa por ignição

A perda de massa por ignição (gravimetria) trata-se de uma metodologia para determinação do carbono através da combustão por via seca. Baseia-se na perda de massa do solo por aquecimento e incineração à alta temperatura. O teor de C é calculado levando-se em consideração a diferença do peso inicial e do peso computado após a incineração da amostra (CONCEIÇÃO et al., 1999; SATO, 2013).

Diferentes autores têm testado diferentes temperaturas e tempo de aquecimento para incineração da MOS, obtendo-se resultados diferenciados. Silva et al. (1999) utilizaram em seus experimentos temperaturas de 250 °C por 5 h e 500 °C por 5 h após prévia secagem a 105 °C para ambas as temperaturas de incineração e observou que a incineração a 250 °C extrai menos MO que a incineração a 500 °C. Conceição et al. (1999) observaram que a perda de massa determinada por incineração em mufla a 400 °C durante a noite e 600 °C durante 6 h apresentaram comportamento semelhante ($R^2 = 0,960$ e $R^2 = 0,968$, respectivamente). Para Carmo e Silva (2012) uma secagem prévia (105 °C durante 24 h) seguida de uma temperatura de 550 °C por 3 h é suficiente para que as amostras sejam incineradas e o teor de MO por gravimetria seja verificado. Já para Escosteguy et al. (2007) as temperaturas de 105 °C por 2 h seguida de 360 °C por 2 h são suficientes para obtenção da MO por gravimetria, enquanto que para Dias e Lima (2004) este feito pode ser alcançado utilizando um aquecimento prévio de 105 °C por 16 h e posteriormente uma temperatura de 360 °C por 2 h.

Temperaturas no intervalo de 150 a 280 °C proporcionam a perda de massa associada à decomposição dos grupos funcionais carboxílicos e fenólicos dos ácidos húmicos, fúlvicos e hidrocarbonetos. Já temperaturas que estejam na faixa de 380 a 530 °C causam a perda de massa correspondente à perda de água de constituição de hidróxidos metálicos (Fe, Al, Mn e outros), podendo influenciar, principalmente, solos altamente intemperizados (SATO, 2013).

Silva et al. (1999) estudando a eficiência de métodos na determinação da quantidade de matéria orgânica em Argissolo, Organossolo e Latossolos, na região Centro Sul de Minas Gerais, verificaram que o método da incineração em mufla superestima os teores de matéria orgânica em amostras de solo, quando comparado ao método da Análise Elementar.

2.2.4 Método da análise elementar (CNHS/O)

De acordo com Carmo (2011) o método de análise elementar por combustão seca é considerada como padrão mundial de determinação de carbono. No entanto, além do C, também

podem ser quantificados de forma simultânea, H, N, S e O de amostras orgânicas e inorgânicas, a depender das configurações do equipamento e da necessidade do laboratório (SATO, 2013). O equipamento não distingue CO do CI. A combustão da amostra (que ocorre em temperaturas elevadas, entre 900 °C a 1000 °C) culmina com a emissão de uma mistura de gases (N₂, CO₂, H₂O e SO₂), que são separados por uma “coluna cromatográfica e detectados através de um sensor de termocondutividade, gerando sinal elétrico proporcional à quantidade do gás, que posteriormente são convertidos em teores percentuais dos elementos” (SATO, 2013, p. 13).

Esse método apresenta como vantagem ser pouco poluente, já que faz uso de reagentes analíticos de redução/oxidação certificados e de elevada pureza, resultando na baixa geração de resíduos potencialmente tóxicos, o que elimina possíveis influências dessas substâncias sobre os teores de carbono total (CARMO, 2011). De acordo com este autor, outras vantagens estão aliadas a este método: determinação confiável e rápida do C (12 min/amostra, para o caso do equipamento utilizado no presente trabalho) além de facilidade na automatização do equipamento. Porém, o custo para aquisição, manutenção do equipamento e realização das análises, ainda limita sua utilização em grande parte dos laboratórios brasileiros (SATO, 2013).

O uso desse método na determinação do carbono em solos com elevados teores de matéria orgânica, torna-se o mais recomendável, porém deverá ser obtido um fator de conversão do carbono determinado por este método com o carbono determinado pelo método Walkley & Black modificado (CARMO, 2011).

Coser et al. (2012) trabalhando com a recuperação de carbono em frações da matéria orgânica de Latossolo, sob consórcio milho-forrageira, na região do Cerrado, observaram que o método Walkley & Black modificado apresentou menores valores de carbono orgânico total em relação ao método de Análise Elementar.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Amostras de Solo

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 (Tabela 1), 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 4 dias. Em seguida foram passadas em peneira de 10 mesh e acondicionadas em sacos plásticos para posterior realização das análises.

Tabela 1 – Regiões e município alagoanos, nos quais foram coletas as amostras de solos

| Regiões | Municípios |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Litorânea | Marechal Deodoro, Barra de São Miguel, Igreja Nova, Capela, São Luís do Quintude, Jacuípe, Coruripe, São Miguel dos Campos, Viçosa, Rio Largo, Joaquim Gomes, Campo Alegre, Penedo e Maceió |
| Agreste | Traipu, Girau do Ponciano, Maribondo, Arapiraca, São Sebastião, Palmeira dos Índios, Limoeiro de Anadia, Taquarana, Lagoa da Canoa e Quebrangulo |
| Sertão | Mata Grande, Jaramataia, Olho D'Água do Casado, Delmiro Gouveia, Água Branca, Piranhas, Major Isidoro, Poço das Trincheiras, Canapi, Monteirópolis, Belo Monte, Santana do Ipanema, Olho D'Água das Flores, Inhapi e Batalha |

Fonte: Elaborada pela autora.

3.2 Determinação de Carbono do Solo

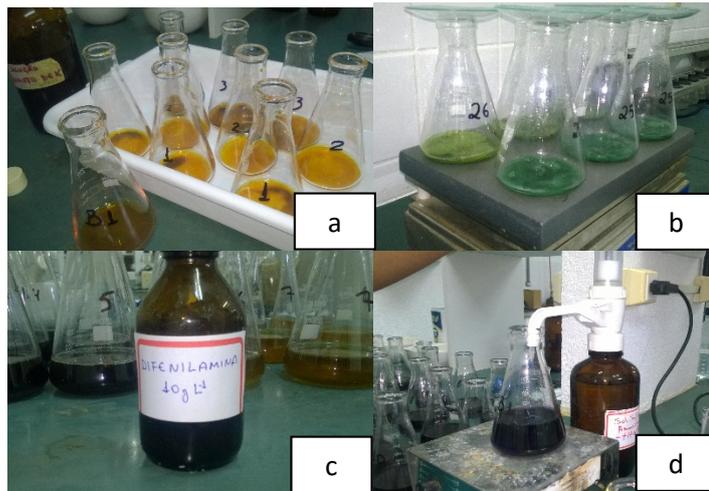
A determinação do carbono do solo pelos diferentes métodos foi realizada no Laboratório de Nutrição de Plantas do CECA-UFAL e no Laboratório Multifuncional da Unidade de Execução de Pesquisa da Embrapa Tabuleiros Costeiros em Rio Largo - AL, utilizando três repetições.

3.2.1 Walkley & Black modificado

Pesou-se 0,5 g de amostra de solo triturada e passada em peneira de 80 mesh (0,177 mm). Transferiu-se para erlenmeyer de 250 mL. Em seguida adicionou-se, 10 mL da solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,2 mol L⁻¹. Após essas fases, foram realizadas as seguintes etapas: a) aquecimento em placa elétrica até fervura branda, durante 5 min; b) após esfriamento, adicionou-se 80 mL

de água destilada, 1 mL de ácido ortofosfórico (H_3PO_4 85%) e 3 gotas de indicador difenilamina (1 g de difenilamina em 100 mL de H_2SO_4 concentrado – 10 g L^{-1}); c) titula-se com solução de sulfato ferroso amoniacal ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $0,05 \text{ mol L}^{-1}$). Foi feita a prova em branco para padronizar a solução de Fe (Figuras 1a, 1b, 1c e 1d) (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2009).

Figuras 1a, 1b, 1c e 1d – Etapas do método Walkley & Black modificado



Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com a metodologia proposta pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (2009), na determinação por titulação, a quantidade de CO é obtida pela diferença entre a quantidade de Fe^{2+} gasta na titulação da prova em branco e aquela gasta na titulação do dicromato que restou após a oxidação do C da amostra. A percentagem de CO existente na amostra é dada pela expressão (equação 3):

$$C(\text{g kg}^{-1}) = 0,06 \times V(40 - V_a \times f) \quad (3)$$

Onde:

V = volume de dicromato de potássio empregado;

V_a = volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra;

f = 40/volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da prova em branco;

0,06 = fator de correção, decorrente das alíquotas tomadas;

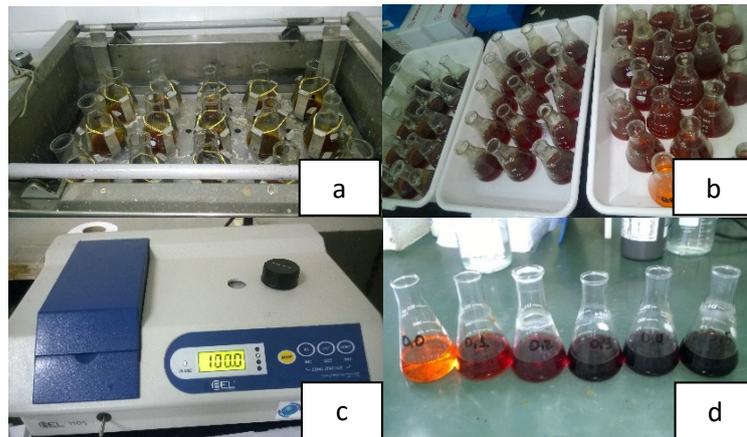
A quantidade de MO existente na amostra é calculada pela expressão (equação 4):

$$\text{MO}(\text{g kg}^{-1}) = C(\text{g kg}^{-1}) \times 1,724 \quad (4)$$

3.2.2 Colorimétrico

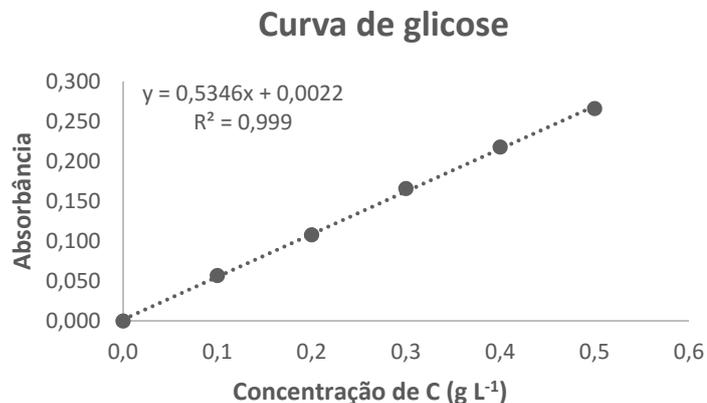
Foi pesado 1g de solo passado em peneira de 0,177 mm de abertura de malha e colocado em erlenmeyer de 125 mL. Em seguida adicionou-se 10 mL de solução de dicromato de sódio ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) em ácido sulfúrico. Agitou-se em mesa agitadora por 10 min com velocidade de 180 rpm. Deixou-se as amostras em repouso de 1 h, e posteriormente foram adicionados 50 mL de água destilada. Aguardou-se um repouso de uma noite. Após a decantação, afim de evitar agitar a solução, transferiu-se o sobrenadante, com auxílio de uma micropipeta automática, para a cubeta do espectrofotômetro, com filtro de transmitância de 660 nm. Acertar o zero do aparelho com a prova em branco completa (Figuras 2a, 2b, 2c e 2d). A partir da curva padrão com solução de glicose e valores de absorbância foram determinados os teores de carbono orgânico do solo (Figura 3) (SATO et al., 2014). As concentrações de Carbono para a obtenção da curva foram de 0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5 g L^{-1} , a base de glicose anidra.

Figuras 2a, 2b, 2c e 2d – Etapas do método Colorimétrico



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 3 – Curva padrão com solução de glicose

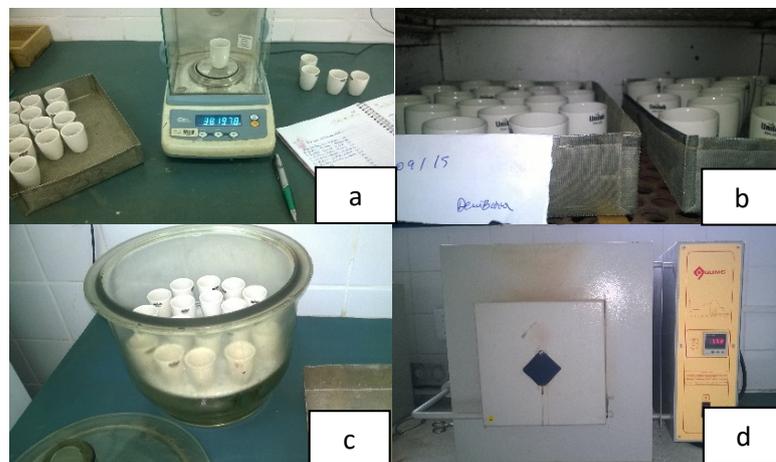


Fonte: Elaborada pela autora.

3.2.3 Gravimétrico ou perda de massa por ignição

Foram pesados 4 g de solo, passados em peneira de 2 mm (10 mesh) e colocados em cadinhos de cerâmica devidamente tarados. O conjunto (cadinho + solo) foi encaminhado para estufa onde permaneceu a 105 °C durante 24 h. Em seguida deixou-se as amostras em dessecador até que atingissem temperatura ambiente. As amostras foram pesadas e levadas para a mufla, onde permaneceram por 3 h após atingir a temperatura de 550 °C. Posteriormente, as amostras foram para o dessecador até atingir temperatura ambiente e foram novamente pesadas. (Figuras 4a, 4b, 4c e 4d) (CARMO; SILVA, 2012).

Figuras 4a, 4b, 4c e 4d –Etapas do método Gravimétrico



Fonte: Elaborada pela autora.

O teor de MO em percentagem foi determinado pela seguinte fórmula (equação 5):

$$MO(\%) = (P1 - P2)/P2 \times 100 \quad (5)$$

Onde:

P1 = peso da amostra após aquecida a 105 °C/24 h, retirando-se a tara do cadinho;

P2 = peso da amostra após aquecida a 550 °C/3 h, retirando-se a tara do cadinho;

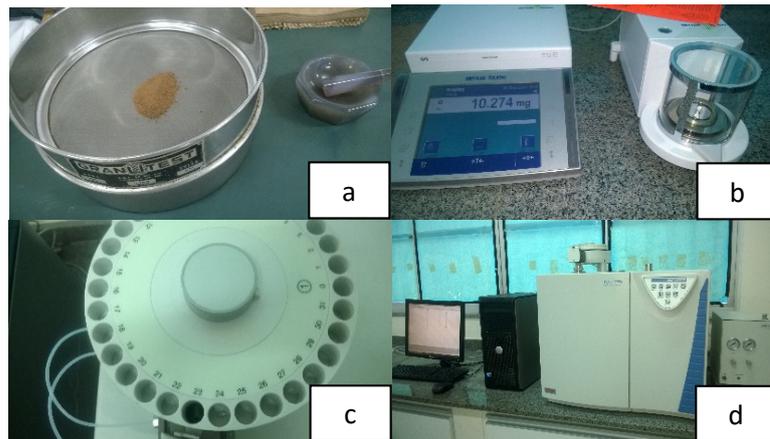
Para transformar a porcentagem em g kg⁻¹ de MO, multiplica-se por 10, e para obter o teor de C, divide-se por 1,724.

3.2.4 Análise elementar (CNHS)

Foram pesados aproximadamente 10 mg de solo homogeneizados e macerados em almofariz de ágata e posteriormente passados em peneira de 0,149 mm (100 mesh). As amostras

foram colocadas em cápsulas de estanho taradas e a digestão do material foi feita em câmara de combustão em temperatura de 900 °C. Os gases foram detectados por um sensor de termocondutividade e convertidos em percentagem de carbono, em um analisador automático modelo Flash 2000 – Organic Elemental Analyzer, CNHS Analyzer (Figuras 5a, 5b, 5c e 5d) (SATO et al., 2014).

Figuras 5a, 5b, 5c e 5d – Etapas do método de Análise Elementar



Fonte: Elaborada pela autora.

3.3 Análises Estatísticas

Para efetuar a comparação dos teores de carbono, determinados pelos métodos Walkley & Black modificado, Colorimétrico, Gravimétrico e Análise Elementar, utilizou-se além do teste estatístico proposto por Leite e Oliveira (2002) a 1% de probabilidade, avaliou-se os resultados também via análise estatística descritiva e por meio dos coeficientes de determinação (R^2) e correlação ($r_{y_jy_1}$) da curva.

O procedimento estatístico proposto por Leite e Oliveira (2002) avalia a identidade de métodos analíticos, comparando duas variáveis dependentes quantitativas, resultando na combinação de três testes: o teste $F(H_0)$ de Graybill, para verificar simultaneamente se os estimadores do modelo de regressão linear b_0 e b_1 são iguais a 0 e 1, respectivamente, para o caso dos valores do coeficiente de determinação e coeficiente de correlação estiverem próximos de 1 (um); o teste t para o erro-médio ($t_{\bar{\epsilon}}$), avalia se existe alguma tendência entre os métodos e está relacionado à precisão do teste estatístico proposto em relação ao método padrão, e; o teste da análise do coeficiente de correlação linear ($r_{y_jy_1}$) em comparação ao erro-médio (LEITE; OLIVEIRA, 2002; MENDONÇA et al., 2007; BAZONI, et al., 2013).

Com base nessas informações estatísticas, é proposta uma regra de decisão (Tabela 2) para o teste de hipóteses de identidade entre dois métodos analíticos ou dois vetores quaisquer, isso é, grupos de dados quantitativos, representados por Y_j e Y_1 (LEITE; OLIVEIRA, 2002). Onde j indica o método alternativo e 1 o método padrão. Haverá igualdade entre os métodos quando os resultados para os três testes forem:

$$(a) F(H_0) = ns; t\bar{e} = ns; [ryjy1 \geq (1 - |\bar{e}|)] = sim$$

$$(b) F(H_0) = **; t\bar{e} = ns; [ryjy1 \geq (1 - |\bar{e}|)] = sim$$

Tabela 2 – Regra de decisão para comparação de métodos analíticos

| Situação | F(H ₀) | t \bar{e} | r _{yjy1} | Decisão |
|----------|--------------------|-------------|------------------------------|----------------|
| 1 | ns | ns | $ryjy1 \geq (1 - \bar{e})$ | $Y_j = Y_1$ |
| 2 | ns | ns | $ryjy1 \leq (1 - \bar{e})$ | $Y_j \neq Y_1$ |
| 3 | ns | ** | $ryjy1 \geq (1 - \bar{e})$ | $Y_j \neq Y_1$ |
| 4 | ns | ** | $ryjy1 \leq (1 - \bar{e})$ | $Y_j \neq Y_1$ |
| 5 | ** | ns | $ryjy1 \geq (1 - \bar{e})$ | $Y_j = Y_1$ |
| 6 | ** | ns | $ryjy1 \leq (1 - \bar{e})$ | $Y_j \neq Y_1$ |
| 7 | ** | ** | $ryjy1 \geq (1 - \bar{e})$ | $Y_j \neq Y_1$ |
| 8 | ** | ** | $ryjy1 \leq (1 - \bar{e})$ | $Y_j \neq Y_1$ |

Fonte: Leite e Oliveira, 2002.

ns e * correspondem, respectivamente a não significativo e significativo a 1% de probabilidade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Teores de Carbono do Solo

Os resultados referentes a análise descritiva dos teores de carbono orgânico determinados pelos métodos Walkley & Black modificado, Gravimétrico, Análise Elementar (CNHS) e Colorimétrico, são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – 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* |

Fonte: Elaborada pela autora.

Nota: *significativo a 5% de probabilidade.

Em relação ao método de referência (CNHS) os métodos Walkley & Black modificado e Colorimétrico, tenderam a subestimar os teores de carbono orgânico em 16,27 e 55,44%, respectivamente. Silva et al. (1999), Segnini et al. (2008) e Coser et al. (2012) também encontraram em seus trabalhos valores de C orgânico e/ou matéria orgânica, determinados pelo método Walkley & Black, menores que aqueles encontrados pelo método da Análise Elementar. De acordo com estes autores essa subestimação de teores de C ocorre porque o $K_2Cr_2O_7$ possui baixa capacidade de oxidar formas de C mais estáveis/recalcitrantes. Assim as formas protegidas por frações minerais, tais como parte da humina, CI, carbonatos e carvão, são atacadas apenas parcialmente durante a digestão ácida. Acredita-se que essa mesma justificativa possa ser adotada para a subestimação encontrada no método Colorimétrico do presente trabalho, pois o $Na_2Cr_2O_7$ além de usar menor quantidade de ácido na sua diluição, também não faz uso de uma fonte externa de calor durante a oxidação da MO.

Conceição et al. (1999) trabalhando com métodos de determinação da MO em solos orgânicos do Estado do Rio de Janeiro, encontraram teores médios de carbono para os métodos Walkley & Black e Análise Elementar de 118,2 e 140,8 g kg⁻¹, respectivamente. Os autores acreditam que esta diferença pode estar relacionada à operacionalidade das análises, no caso do método Walkley & Black, tais como ajustes a quantidade de amostras e diluições a serem

processadas, juntamente com o tempo de aquecimento e zona de viragem durante a titulação. Gatto et al. (2009) utilizando como método de referência o CNHS, também obtiveram uma subestimação para os teores de CO encontrados tanto nas camadas superficiais como nas profundas pelo método Walkley & Black. Sato et al. (2014) em seus estudos de determinação de CO em solos do Cerrado brasileiro, através do uso de diferentes métodos, encontraram teores médios de 22,9; 15,5; 16,4 e 51,2 g kg⁻¹ de CO, para os métodos Análise Elementar, Walkley & Black, Colorimétrico e Gravimétrico, respectivamente. Assim estes autores obtiveram as mesmas conclusões encontradas para o presente trabalho, ou seja, enquanto os métodos Walkley & Black modificado e Colorimétrico tendem a subestimar os teores de CO, o método Gravimétrico tende a superestimar o carbono total em 15,02%, comparativamente a Análise Elementar.

Assim como para este trabalho, Benaci (2010) encontrou um alto valor para o desvio padrão dos teores de C determinados pelo método Gravimétrico, indicando que ocorre uma alta variação na aplicação desse método. Silva et al. (1999), Brunetto et al. (2006) e Dias e Lima (2004) também confirmaram em seus experimentos que teores de MO determinados por incineração em mufla, apresentam tendência a superestimação, comparativamente aos métodos CNHS e Walkley & Black. Estes autores acreditam que esta superestimação se deve ao fato de que em temperaturas muito elevadas toda a gibbsita e parte da caulinita presente na fração argila do solo são também calcinados, além de perdas de água estrutural, o que leva à grande variação de perda de massa. Para os solos de Alagoas, possivelmente não há ocorrência de gibbsita, a causa provável dessa superestimação se deve a calcinação da caulinita e de água de constituição. Desta maneira, a desnaturação ou degradação dessas substâncias inorgânicas são computadas como MO, o que superestima a massa perdida durante a temperatura de incineração, resultando em erro na determinação do C total e CO.

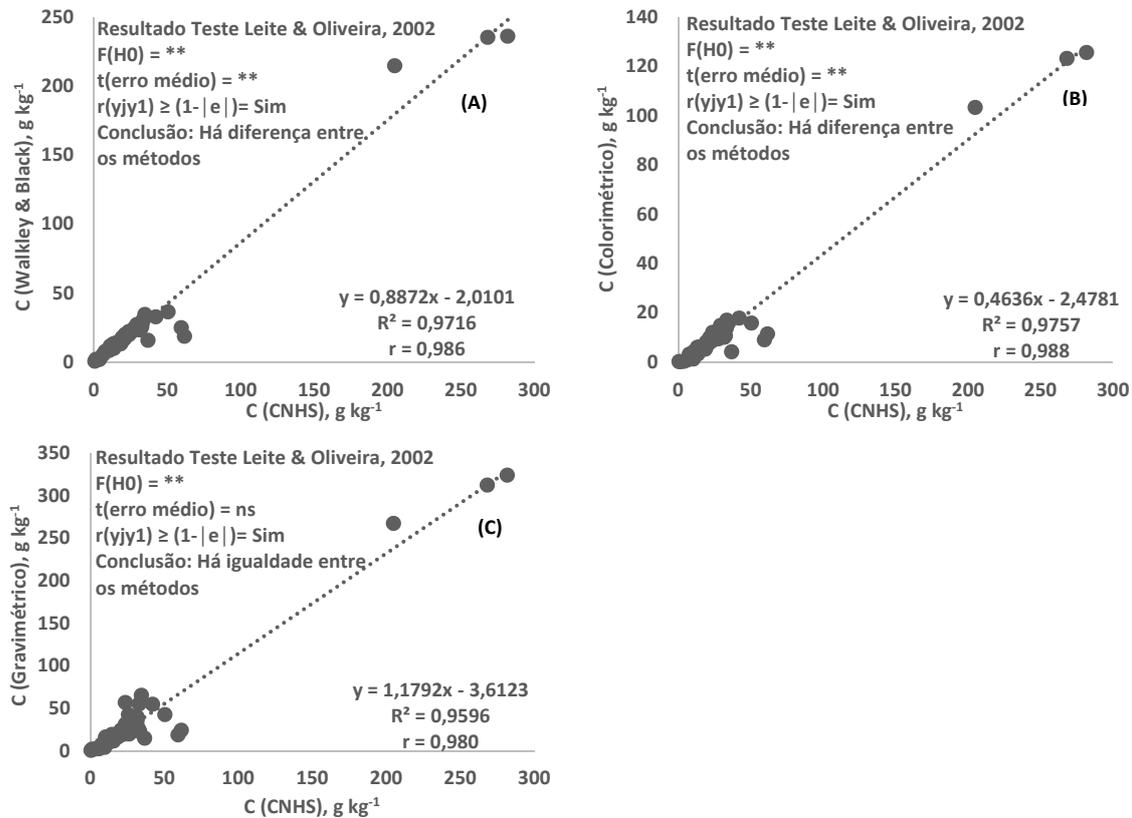
Como observado na Tabela 3, os altos valores para os coeficientes de variação (CV > 150%) indicam que os teores de CO, determinados pelos métodos Walkley & Black modificado, Gravimétrico, Colorimétrico e Análise Elementar, apresentam elevada heterogeneidade tendo em vista à alta variabilidade ambiental das amostras de solo coletadas. Neste sentido, os dados não apresentaram distribuição normal, conforme constatado pelo teste de Kolmogorov-Sminov a 5% de probabilidade.

Os valores da média e mediana, bem como os coeficientes de assimetria e curtose para os teores de CO, dos métodos em questão, evidenciam uma tendência a distribuições assimétricas à direita de frequência platicúrticas (Tabela 3).

4.2 Comparação entre os Métodos Alternativos em função do Método Padrão (CNHS)

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 encontram-se na Figura 6.

Figura 6 – Comparação dos teores de carbono determinados por meio dos métodos Walkley & Black modificado, Colorimétrico e Gravimétrico, em função do método de Análise Elementar (CNHS)



Fonte: Elaborada pela autora.

No caso das relações entre os métodos Walkley & Black modificado e Colorimétrico em função da Análise Elementar (Figuras 6A e 6B), tem-se, respectivamente, os valores de $F(H_0) = 24,26**$ e $1878,12**$, significativos a 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-se $t_{\bar{e}} = -6,19**$ 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 $r_{y_{jy1}} = 0,986$ e $r_{y_{jy1}} = 0,988$. Ambos os resultados (Figura 6A e 6B) se enquadram

no caso 7 (Tabela 2) do teste de identidade de modelos de Leite e Oliveira (2002), em que os valores de $F(H_0)$ e $t_{\bar{\epsilon}}$ são significativos em um nível α de probabilidade e a correlação é maior que 1 - erro médio ($1 - |\bar{\epsilon}|$), indicando que os métodos de determinação de carbono do solo, Walkley & Black modificado e Colorimétrico, proporcionaram valores estatisticamente diferentes, em relação ao método de referência (CNHS). Isso quer dizer que os métodos Walkley & Black modificado e Colorimétrico diferem estatisticamente da Análise Elementar, de acordo com o teste de Leite e Oliveira (2002) a 1% de significância, 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 6B) pelo teste de Leite e Oliveira (2002), a determinação de C por oxidação com dicromato de 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 6C), 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 $t_{\bar{\epsilon}} = 0,39^{ns}$, 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 (Tabela 2) 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 com o teste de Leite e Oliveira (2002). De acordo com Leite e Andrade (2003) quando os resultados se enquadram no caso 5 (Tabela 2), cabe ressaltar que o teste F proposto por Graybill pode se tornar inconsistente quando a correlação $r_{y|y1}$ for muito alta ($>98\%$). Esta inconsistência ocorre pelo fato de o denominador da fórmula ser 2 vezes o Quadrado Médio do Resíduo (QMR). Nestes casos é necessário analisar graficamente a distribuição dos resíduos (LEITE; OLIVEIRA, 2002). Porém, esta inconsistência não ocorreu para a situação em questão (Figura 6C), pois como observado o valor de $r_{y|y1} = 0,980$ (Figura 6C).

Farine et al. (2011) compararam os procedimentos analíticos Colorimétrico e MAB-Peróxido (que baseia-se na digestão total da MOS através da adição de peróxido de H 30% e secagem em estufa a 110 °C, transformando a MO em $CO_2 + H_2O$, e posterior determinação gravimétrica), por meio do teste de Leite e Oliveira (2002), para a determinação do teor de CO presente no solo, e obtiveram um valor de 0,74 para o coeficiente de correlação. Porém, de

acordo com teste de identidade de Leite e Oliveira (2002) não ocorreu semelhança estatística entre os procedimentos.

Bazoni et al. (2013) avaliaram a comparação dos teores de C orgânico pelos métodos Colorimétrico e Espectroscopia do Infravermelho Próximo (NIR - Near Infrared) e observaram que existe identidade entre os métodos pelo teste de Leite e Oliveira (2002) o que inicialmente é muito animador tendo em vista o volume de reagentes utilizados com o método de Walkley & Black. Desta maneira, o procedimento analítico por colorimetria pode ser uma alternativa eficiente em substituição a esse método, em análises de rotina nos laboratórios.

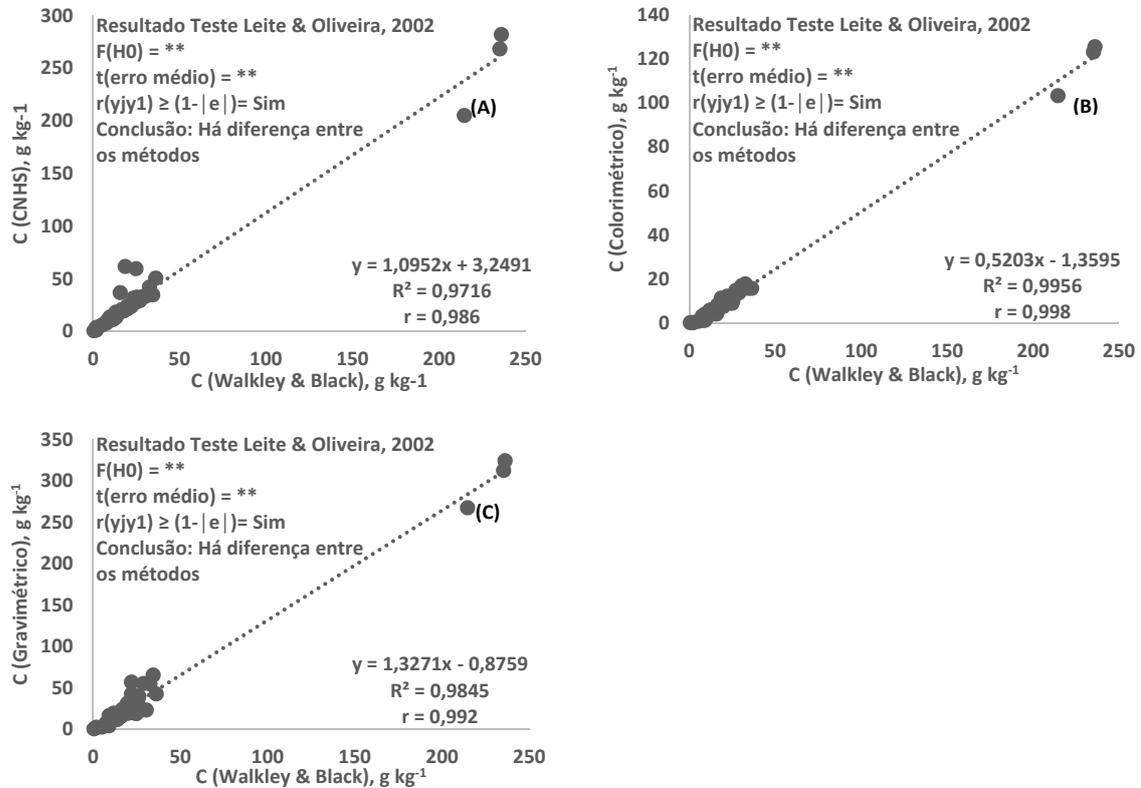
Assim como para o presente trabalho, diferentes autores também encontraram regressões lineares com altos coeficientes de determinação na comparação do método Colorimétrico em função do CNHS. R^2 de 0,852 (SATO et al., 2014), 0,8989 (MACHADO et al., 2003) e 0,936 (FRATTINI; KALCKMANN, 1967), com isso, conclui-se que é possível estimar os teores de C total no solo a partir da determinação dos teores de CO e MO.

Na Figura 6C observa-se um valor de $r = 0,980$ (correlação positiva e alta), indicado a possibilidade de uso do método Gravimétrico em substituição ao CNHS. Elevados valores para o coeficiente de correlação também foram encontrados por diferentes autores ao compararem estes dois métodos: 0,822 (SATO et al., 2014), 0,984 (CONCEIÇÃO et al., 1999), 0,964 (CARMO, 2011), 0,970 (PEREIRA et al., 2006) e 0,964 (CARMO; SILVA, 2012). Segundo estes autores, um alto valor para o coeficiente de correlação, indica que os métodos em questão, correlacionam-se positiva e significativamente entre si. Desta maneira é possível fazer uso do método da incineração em mufla, em rotinas de laboratório, para determinar os teores de CO e MO e, a partir desse resultado estimar o teor de C total do solo (PEREIRA et al., 2006; CARMO; SILVA, 2012).

4.3 Comparação entre os Métodos Alternativos em função do Método Walkley & Black modificado

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 encontram-se na Figura 7. Nesta segunda situação, será utilizado como método padrão o Walkley & Black modificado, por se tratar, ainda, do método de maior uso na determinação do CO.

Figura 7 – Comparação dos teores de carbono determinados por meio dos métodos, Análise Elemental (CNHS), Colorimétrico e Gravimétrico, em função do método Walkley & Black modificado



Fonte: Elaborada pela autora.

Para as situações observadas (Figura 7A, 7B e 7C) os valores apresentados a seguir, correspondem, respectivamente, aos testes analíticos CNHS, Colorimétrico e Gravimétrico em função do Walkley & Black modificado, comparados pelo teste de Leite e Oliveira (2002). Tem-se o teste F de Graybill [$F(H_0)$] com valores de 15,29**, 6320,95** e 114,46**, 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 $r_{y_{jy1}} = 0,986$, $r_{y_{jy1}} = 0,988$ e $r_{y_{jy1}} = 0,992$.

Dessa maneira, pode-se concluir por meio destes resultados que ambas as situações se enquadram no caso 7 (Tabela 2) 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 Elementar, Colorimétrico e Gravimétrico), proporcionaram valores estatisticamente diferentes, quando comparados ao método de padrão (Walkley & Black modificado). Sendo assim, os métodos alternativos diferem estatisticamente do padrão, de acordo com o teste de Leite e Oliveira (2002) a 1% de significância, ou seja, não foi observada semelhança entre os métodos Análise Elementar, Colorimétrico e Gravimétrico e o método Walkley & Black modificado.

Na comparação do método Gravimétrico em função do Walkley & Black, para determinação da MOS, diferentes coeficientes de correlação podem ser observados, 0,917 (PEREIRA et al., 2006), 0,975 (ESCOSTEGUY et al., 2007), 0,937 (MIYAZAWA et al., 2000), 0,984 (CONCEIÇÃO et al., 1999) e 0,905 (MORAES et al., 2009), isso implica que para todos estes casos e para o presente trabalho, os dois métodos se correlacionam positivamente. Sendo, portanto, o método Gravimétrico, uma alternativa para substituir o Walkley & Black em análises de rotina para a determinação de C, devido a sua facilidade de uso, baixo custo, segurança e saúde do operador, já que não utilizada reagentes com potencial tóxico.

Brunetto et al. (2006) analisando os percentuais de MO da Serra Gaúcha – RS, encontraram uma alta relação entre os teores de MO determinada pelos métodos Walkley & Black e Perda de Peso por Ignição (PPI) e uma pequena dispersão dos pontos em torno da equação da reta, resultando em um $R^2 = 0,96$ e um ajuste matemático expresso pela equação: $MO_{PPI} = 0,8263MO_{Walkley \& Black} + 1,374$. Sendo que, quando a estimativa da MO pelo método Walkley & Black for igual a zero, o valor da mesma será estimado pelo método de PPI e corresponderá a 1,374 e a inclinação da reta igual a 0,8263.

Em seus estudos de comparações de métodos (Colorimétrico em função do Walkley & Black modificado) de determinação de C em solos, Machado et al. (2003) encontraram os seguintes valores de $R^2 = 0,802, 0,920, 0,707$ e $0,808$ para as classes texturais Muito Argilosa, Argilosa, Média e Arenosa, respectivamente. Sampaio et al. (2012) utilizando-se dos mesmos métodos na determinação de C, obtiveram $R^2 = 0,99$ para solo de textura Argilosa, $R^2 = 0,94$ para um solo de textura Média e $R^2 = 0,81$ para um solo de textura Arenosa.

5 CONCLUSÕES

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

O método Gravimétrico apresentou identidade com a Análise Elementar, podendo ser utilizado para determinação de carbono total em amostras de solo. Apesar de se ajustar bem com o CNHS, o método Gravimétrico consome muito tempo, comparado aos demais métodos.

Embora não tenha sido observada identidade na comparação entre o Colorimétrico e os demais métodos, nota-se elevados valores para seu coeficiente de correlação indicando a possibilidade de sua utilização para substituir os métodos Walkley & Black modificado e Análise Elementar.

A substituição do método Walkley & Black modificado pela Colorimetria, se torna ainda mais viável por utilizar menor quantidade de reagentes, ser menos poluentes e apresentar manipulação fácil e rápida.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMARO FILHO, J; ASSIS JÚNIOR, R. N; MOTA, J. C. A. **Física do solo: conceitos e aplicações**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2008. 290 p.
- BAYER, C; MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. 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. 7 – 16.
- BAZONI, C. H. V. et al. Determinação de matéria orgânica em amostras de solo – estudo comparativo de métodos. In: VIII JORNADA ACADÊMICA DA EMBRAPA SOJA, n. 6, 2013. Londrina. **Resumos Expandidos...** Londrina: Embrapa Soja, 2013.
- BENACI, V. **Avaliação de métodos de análises para carbono orgânico em amostras de interesse agrônomo**. 2010. 67 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agrônomo, Campinas, 2010.
- BRUNETTO, G; et al. Avaliação do método de perda de peso por ignição na análise de matéria orgânica em solos da Serra Gaúcha do Rio Grande do Sul. **Ciência Rural**. Santa Maria, v. 36, n. 6, p. 1936 – 1939, nov-dez, 2006.
- CARMO, D. L do. **Quantificação e fator de conversão de carbono em matéria orgânica para resíduos orgânicos**. 2011. 49 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras: UFLA, Lavras, 2011.
- 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.
- CHAN, K. Y; BOWMAN, A; OATES, A. Frações de carbono orgânico oxidável. In: In: MENDONÇA, E de. S; MATOS, E da. S. **Matéria orgânica do solo: métodos de análises**. Viçosa, UFV: Editora Ltda, 2005. p. 14 – 19.
- CONCEIÇÃO, M da; et al. Estudo comparativo de métodos de determinação do teor de matéria orgânica em solos orgânicos do estado do Rio de Janeiro. **Embrapa Solos - Ministério da Agricultura e Abastecimento**, Rio de Janeiro, n. 3, p. 1 -5, ago. 1999.
- 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.
- DIAS, J. C; LIMA, W. N de. Comparação de métodos para a determinação de matéria orgânica em amostras ambientais. **Revista Científica da UFPA**, Belém, v. 4, abr. 2004.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. rev. ampl. Brasília; 2009. 627 p.

ESCOSTEGUY, P. A. V; GALLIASSI, K; CERETTA, C. A. Determinação de matéria orgânica do solo pela perda de massa por ignição, em amostras do Rio Grande do Sul. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Rio Grande do Sul, v. 31, p. 247 – 255, 2007.

FARINE, E. L; et al. Comparação de dois métodos para determinação do teor de carbono orgânico do solo. In: VI JORNADA ACADÊMICA DA EMBRAPA SOJA, n. 6, 2011. Londrina. **Resumos Expandidos...** Londrina: Embrapa Soja, 2011.

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

GATTO, A. **Estoques de carbono no solo e na biomassa de plantações de eucalipto na região de Minas Gerais**. 2005. 73 f. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa: UFV, 2005.

GATTO, A; et al. Comparação de métodos de determinação do carbono orgânico em solos cultivados com eucalipto. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Minas Gerais, v. 33, p. 735 – 740, 2009.

GUERRA, J. G. M; et al. Macromoléculas e substâncias húmicas. In: 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. 19 – 26.

GUERRA, J. M; SANTOS, G. A. Métodos químicos e físicos. In: 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. 185 – 199.

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 e 8, p. 1105 – 1118, 2002.

LEITE, H. G; ANDRADE, V. C. L de. **Importância das variáveis altura dominante e altura total em equações hipsométricas e volumétricas**. *Revista Árvore*, Viçosa, v. 27, n. 3, p. 301 – 310, 2003.

MACHADO, P. L. O; CAMPOS, A. C de; SANTOS, F. S dos. Métodos de preparo de amostras de determinação de carbono em solos tropicais. **Embrapa Solos - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**, Rio de Janeiro, p. 1 – 9, 2003.

MELLO, F de. A. F de; et al. **Fertilidade do solo**. 3. ed. – São Paulo: Nobel, 1985. 400 p.

MENDONÇA, R de. A; et al. Avaliação de funções de afilamento visando a otimização de fustes de *Eucalyptus* sp. para multiprodutos. **Revista Cerne**, Lavras, v. 13, n. 1, p. 71 – 82, 2007.

MIYAZAWA, M; et al. Gravimetric determination of soil organic matter. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, Paraná, v. 43, n. 5, p. 475 – 478, 2000.

MORAES, A. J de; et al. Comparação de metodologias para determinação de matéria orgânica em solos argilosos no oeste do Paraná. **Synergismus scyentifica**, UTFPA, Pato Branco, v. 4, n. 1, 2009.

MOREIRA, F. M de. S; SIQUEIRA, J. O. **Microbiologia e bioquímica do solo**. 2. ed. atual. e ampl. – Lavras: Editora UFLA, 2006. 729 p.

PEREIRA, M. G; et al. Organic carbon determination in histosols and soil horizons with high organic matter content from Brazil. **Revista Ciências Agrárias**, Piracicaba, v. 63, n. 2, p. 187 – 193, 2006.

RENNER, R. M. **Sequestro de carbono e a viabilização de novos reflorestamentos no Brasil**. 2004. 132 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais) – Setor de Ciências Agrárias – Universidade Federal do Paraná. 2004.

RESCK, D. V. S; et al. Dinâmica da matéria orgânica no Cerrado. In: 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. **Métodos para determinação do carbono orgânico em solos do Cerrado**. 2013. 90 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade de Brasília / Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária, Brasília, 2013.

SATO, J. H; et al. Methods of soil organic carbono 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. **Estrutura e estabilidade da matéria orgânica em áreas com potencial de sequestro de carbono no solo**. 2007. 131 f. Tese (Doutorado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

SEGNINI, A. et al. Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (latossolos). **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.

SILVA, I. R da; MENDONÇA, E de. S. Matéria orgânica do solo. In: NOVAIS, R. F; ALVAREZ V, V. H; BARROS, N. F de; FONTES, R. L. F; CANTARUTI, R. B; NEVES, J. C. L. **Fertilidade do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p. 276 – 374.

VETTORI, L. **Métodos de análise de solo.** Boletim técnico n. 7. Equipe de pedologia e fertilidade do solo. EPE – Ministério da agricultura. Jul. 1969. 24 p.

VEZZANI, F. M; et al. Matéria orgânica e qualidade do solo. In: 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. 483 – 493.

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.

APÊNDICE

Tabela 1A. Municípios alagoanos e tipos de solo

| AMOSTRAS | SOLO | MUNICÍPIOS | AMOSTRAS | SOLO | MUNICÍPIOS |
|----------|------|-----------------------|----------|------|------------------------|
| 1 | RQ | Marechal Deodoro | 25 | PA | São Sebastião |
| 2 | RQ | Marechal Deodoro | 26 | PV | Palmeira dos Índios |
| 3 | RQ | Marechal Deodoro | 27 | PVA | Jacuípe |
| 4 | RQ | Mata Grande | 28 | SX | Limoeiro de Anadia |
| 5 | RQ | Barra de São Miguel | 29 | LA | Coruripe |
| 6 | SX | Jaramatia | 30 | PV | Santana do Ipanema |
| 7 | RQ | Olho d'água do Casado | 31 | RL | Olho d'água das Flores |
| 8 | RL | Delmiro Gouveia | 32 | LV | Taquarana |
| 9 | CX | Água Branca | 33 | PVA | Maribondo |
| 10 | PVA | Igreja Nova | 34 | PVA | Capela |
| 11 | GX | Capela | 35 | LA | São Miguel dos Campos |
| 12 | SX | Piranhas | 36 | TC | Inhapi |
| 13 | RL | Traipu | 37 | PA | Viçosa |
| 14 | SX | Major Izidoro | 38 | PV | Lagoa da Canoa |
| 15 | CX | Poço das Trincheiras | 39 | LA | Rio Largo |
| 16 | SX | Canapi | 40 | RL | Piranhas |
| 17 | SX | Girau de Ponciano | 41 | PA | Joaquim Gomes |
| 18 | PA | São Luiz do Quitunde | 42 | TC | Batalha |
| 19 | SX | Delmiro Gouveia | 43 | PA | Campo Alegre |
| 20 | RL | Maribondo | 44 | LA | Penedo |
| 21 | RR | Monteirópolis | 45 | ---- | Quebrangulo |
| 22 | RR | Olho d'água do Casado | 46 | O | Maceió |
| 23 | LV | Arapiraca | 47 | O | Maceió |
| 24 | RL | Belo Monte | 48 | O | Maceió |

RQ: Neossolos Quartzrênicos; SX: Planossolos Háplicos; RL: Neossolos Litólicos; CX: Cambissolos Háplicos; PVA: Argissolos Vermelho-Amarelos; GX: Gleissolos Háplicos; PA: Argissolos Amarelos; RR: Neossolos Regolíticos; LV: Latossolos Vermelhos; PV: Argissolos Vermelhos; LA: Latossolos Amarelos; TC: Luvisolos Crômicos; O: Organossolos.

Tabela 2A. Teor de carbono (g kg⁻¹) determinado por diferentes métodos

| AMOSTRAS | MÉTODOS | | | |
|----------|-----------------|---------------|--------------|----------------------|
| | Walkley & Black | Colorimétrico | Gravimétrico | Analizador Elementar |
| 1 | 1,83 | 0,25 | 2,06 | 3,81 |
| 2 | 0,61 | 0,18 | 0,29 | 0,60 |
| 3 | 5,17 | 0,74 | 2,30 | 6,11 |
| 4 | 8,31 | 1,19 | 6,00 | 10,40 |
| 5 | 1,98 | 0,10 | 1,85 | 1,38 |
| 6 | 11,50 | 3,47 | 12,98 | 11,19 |
| 7 | 9,15 | 1,26 | 3,95 | 9,85 |
| 8 | 7,56 | 3,17 | 7,32 | 7,66 |
| 9 | 9,19 | 4,14 | 16,16 | 10,61 |
| 10 | 15,75 | 4,14 | 14,63 | 36,86 |
| 11 | 9,50 | 3,54 | 15,87 | 10,58 |
| 12 | 13,93 | 5,82 | 11,53 | 15,90 |
| 13 | 11,80 | 5,75 | 19,10 | 14,66 |
| 14 | 9,80 | 3,20 | 10,67 | 13,56 |
| 15 | 13,46 | 6,12 | 18,28 | 14,61 |
| 16 | 16,12 | 5,23 | 16,15 | 18,77 |
| 17 | 11,05 | 4,78 | 14,96 | 12,92 |
| 18 | 13,18 | 5,97 | 17,69 | 18,25 |
| 19 | 12,55 | 5,41 | 15,46 | 15,31 |
| 20 | 16,32 | 8,07 | 21,86 | 20,31 |
| 21 | 13,14 | 5,97 | 12,98 | 13,23 |
| 22 | 13,64 | 5,15 | 11,57 | 15,08 |
| 23 | 20,39 | 8,44 | 26,64 | 22,55 |
| 24 | 17,73 | 8,03 | 19,57 | 19,30 |
| 25 | 24,82 | 9,00 | 18,61 | 59,47 |
| 26 | 19,72 | 8,81 | 31,32 | 23,92 |
| 27 | 22,09 | 12,06 | 56,65 | 23,78 |
| 28 | 19,84 | 7,62 | 20,37 | 21,29 |
| 29 | 24,75 | 9,37 | 23,93 | 27,69 |
| 30 | 19,96 | 9,86 | 18,87 | 21,66 |
| 31 | 22,74 | 11,10 | 19,60 | 26,28 |
| 32 | 22,06 | 12,14 | 42,39 | 25,97 |
| 33 | 25,27 | 10,61 | 26,38 | 32,51 |
| 34 | 23,28 | 10,61 | 30,56 | 31,44 |
| 35 | 25,23 | 10,01 | 39,33 | 31,79 |
| 36 | 16,96 | 7,65 | 24,05 | 20,78 |
| 37 | 26,17 | 13,41 | 39,54 | 31,53 |
| 38 | 25,75 | 12,40 | 35,05 | 31,74 |
| 39 | 28,91 | 13,75 | 55,05 | 33,19 |
| 40 | 27,12 | 14,84 | 23,11 | 29,23 |
| 41 | 34,49 | 15,77 | 65,12 | 34,68 |

Continuação...

Tabela 2A. Cont...

| AMOSTRAS | MÉTODOS | | | |
|-----------------|----------------------------|----------------------|---------------------|--------------------------|
| | Walkley & Black | Colorimétrico | Gravimétrico | Análise Elementar |
| 42 | 36,25 | 15,77 | 42,35 | 50,55 |
| 43 | 32,67 | 17,79 | 54,68 | 42,13 |
| 44 | 18,60 | 11,39 | 24,04 | 61,64 |
| 45 | 30,48 | 16,93 | 22,99 | 33,49 |
| 46 | 236,07 | 125,58 | 324,13 | 281,81 |
| 47 | 214,61 | 103,30 | 267,29 | 204,93 |
| 48 | 235,23 | 123,18 | 312,41 | 268,25 |

Cálculo de reagentes gastos nos métodos de determinação de carbono do solo

Para o preparo de 1 L de reagente que será gasto nas análises feitas pelo método Walkley & Black modificado, utiliza-se:

Solução de dicromato de potássio: diluir 19,61 g (R\$ 134,50/kg) em 1 L de ácido sulfúrico (R\$ 55,00/L);

Solução de sulfato ferroso amoniacal: diluir 40 g (R\$ 72,00/kg) em 500 mL de água destilada contendo 10 mL de ácido sulfúrico; completar o volume para 1 L com água destilada;

Indicador difenilamina: diluir 1 g (R\$ 24,00/25 g) em 100 mL de ácido sulfúrico.

Ácido fosfórico: usar 1 mL/amostra (R\$ 46,30/ L).

Fazendo os cálculos para 1 L de solução, tem-se o preparo de 100 amostras/L e um valor, aproximado, de R\$ 1,14/amostra. Como foram feitas 3 repetições/amostra, tem-se um total de R\$ 163,91 gastos para se determinar carbono pelo método Walkley & Black modificado, em 144 análises de solo.

Com relação ao método Colorimétrico, utiliza-se:

Solução de dicromato de sódio: diluir 200 g (R\$ 55,00/kg) em 600 mL de água destilada, adicionar 280 mL de ácido sulfúrico e completar para 1 L com água destilada.

Fazendo os cálculos para 1 L de solução, tem-se o preparo de 100 amostras/L e um valor de R\$ 0,26/amostra. Como tem-se um total de 144 análises, foram gastos um total de R\$ 38,02 nas análises de carbono, pelo método Colorimétrico.

Na Análise Elementar os gastos com reagentes para a montagem da coluna cromatográfica somam um total de R\$ 7000,00. Sendo que com uma coluna é possível a realização de 180 análises de solo. Também são gastos gás oxigênio e gás hélio, sendo que um cilindro de cada é o suficiente para 1000 amostras. A soma dos dois cilindros custa R\$ 3000,00. Assim, tem-se um valor de R\$ 41,89/amostra.

O método Gravimétrico não faz uso de reagentes, então seus gastos são calculados com base na energia elétrica gasta pela estufa e mufla durante o processo de secagem e incineração das amostras. Considerando que R\$ 0,6027 é o preço do kw/h, uma estufa de 2000 watts ligada durante 24 h e a mufla de 7000 watts, com capacidade de incinerar 9 amostras por vez, ficará ligada por 56 h para incinerar as 144 amostras, tem-se um valor de R\$ 3,25/amostra.

Devido a capacidade da mufla e o tempo de incineração utilizado, apenas 18 amostras são calcinadas por dia, assim, essa mesma quantidade de amostras são secas em estufa para

cada dia de trabalho. Sendo, portanto, necessários oito dias para determinar o teor de matéria orgânica pelo método Gravimétrico

Cálculos efetuados com base nos preços tabelados no ano de 2015.