

**Influência dos métodos de determinação da fração de carbono orgânico em solos nos estudos de qualidade da água subterrânea e de avaliação de risco**

Patrícia F. Silvério<sup>1</sup>; Cristina Gonçalves<sup>2</sup>

**Resumo**

Fração de carbono orgânico (fCO) é a porção de carbono orgânico total presente na matéria orgânica do solo. Esta permite estimar a capacidade do solo de adsorver ou se ligar quimicamente a contaminantes, influenciando, desta forma, na disponibilidade do contaminante do solo para a água subterrânea, e, conseqüentemente, na qualidade das mesmas. Ainda, os resultados analíticos de fCO influenciam nos resultados dos estudos de avaliação de risco realizados para uma área contaminada sob investigação.

Desta forma, os métodos analíticos para determinação de fCO devem ser capazes de medir representativamente o seu teor no solo. Porém, muitos deles são semi-quantitativos, embora venham sendo usados largamente por laboratórios. Adicionalmente é comum ocorrer dúvidas na utilização dos dados fornecidos pelos laboratórios e os técnicos que trabalham com avaliação de risco acabam entrando com dados incorretos de fCO no modelo.

Um levantamento realizado com alguns laboratórios do Estado de São Paulo permitiu constatar que os métodos mais utilizados são de combustão a úmido, com peróxido de hidrogênio, titulação com dicromato de potássio e perda por ignição. Este trabalho discute a limitação destes métodos analíticos e a influência do uso dos resultados obtidos a partir dos mesmos em estudos de investigação de áreas contaminadas.

---

<sup>1</sup> Consultoria Paulista de Estudos Ambientais: Rua Henrique Monteiro, 90 – 13º. Andar, Tel: 40823200, Fax: 3819-2815, e-mail: patricia.silverio@cpeanet.com

<sup>2</sup> Consultoria Paulista de Estudos Ambientais: Rua Henrique Monteiro, 90 – 13º. Andar, Tel: 40823200, Fax: 3819-2815, e-mail: cristina.goncalves@cpeanet

## **Abstract**

Organic carbon fraction (fOC) is the measurement of total organic carbon present in the soil organic matter. It allows estimating soil capacity of adsorbing or chemically binding a contaminant, influencing, in this way, in the availability of contaminant migration from soil to groundwater, and, consequently, affecting ground waters quality. Moreover, fOC analytical data influences on risk assessment evaluation carried out in a contaminated area under investigation.

Therefore, analytical methods for determining fOC should be capable of measuring its content in soils representatively. However, most of them are semi-quantitative, although have been largely used by laboratories. Additionally, it is usual to find doubts of how to use (fOC) and organic matter data provided by laboratories and technicians who work with risk assessment input incorrect data in fOC model.

A study carried out with some laboratories located in São Paulo State led the authors of this paper to conclude that the most largely used methods are wet combustion, with hydrogen peroxide, dichromate titration and ignition loss. This work discusses the limitation of these methods and the impact of using of the results obtained by them on investigation of contaminated areas.

**Palavras-Chave** – métodos de determinação, fração de carbono orgânico no solo, água subterrânea.

## **INTRODUÇÃO**

Os solos são constituídos de uma complexa mistura de compostos derivados de minerais e matéria orgânica. As razões de cada componente podem variar muito, dependendo do tipo de solo que está sendo investigado. A matéria orgânica (MO) do solo é um termo utilizado por agrônomos para descrever a porção orgânica total presente no solo e é derivada da decomposição de plantas, microorganismos e resíduos de animais. O processo de decomposição pode criar biopolímeros complexos, de peso molecular elevado (ex. ácidos húmicos), bem como compostos orgânicos mais simples (lignina ou celulose em decomposição). Apenas os compostos orgânicos mais simples contribuem para a fração de carbono orgânico (fCO) (Toscano, 2007). Portanto, o parâmetro fCO corresponde a porção de carbono orgânico presente na matéria orgânica total do solo.

Solos contêm uma extensa diversidade de compostos orgânicos, desde simples açúcares a ácidos orgânicos complexos. A matéria orgânica do solo apresenta importantes características em virtude da composição da matéria húmica, que além de conter compostos fenólicos e nitrogenados, também é constituída por compostos dos grupos funcionais carboxilas, carbonilas, fenilhidroxilas,

aminas, imidazoles, sulfidrilas e sulfônicos, provenientes de plantas e produtos microbianos. Há sítios na matéria orgânica do solo para sorção de contaminantes por meio de forças de van der Waals, pontes de hidrogênio, interações dipolo-dipolo, troca iônica e ligações covalentes. Como resultado destas características, a determinação de carbono orgânico total do solo é uma parte essencial de qualquer caracterização de uma área contaminada sob investigação, visto que sua presença ou ausência pode influenciar significativamente na forma como os contaminantes podem interagir com o solo (Kearney e Roberts, 1998; Tan, 1995). A forma em que o contaminante interage com a matéria orgânica influencia diretamente na disponibilidade deste contaminante para os receptores, portanto, os resultados de fCO são importantes dados de entrada nos modelos de avaliação de risco.

A fração de carbono orgânico (fCO) pode ser definida como a porção da matéria orgânica (MO) que está disponível para adsorver os contaminantes orgânicos preocupantes. Quanto maior o teor de carbono orgânico presente no solo, maior a capacidade deste solo em adsorver contaminantes orgânicos e menor a disponibilidade destes para a água subterrânea. Nos estudos de avaliação de risco é importante que a fCO seja levantada para a área, por meio de análise química, e que não seja utilizada opção de *default* dos softwares, uma vez que este parâmetro influencia no resultado da avaliação de risco e conseqüentemente na tomada de decisão.

Dada a importância da fração de carbono orgânico (fCO), também chamada, segundo USEPA (2000), de carbono orgânico total (COT), é fundamental que a metodologia analítica utilizada seja representativa do solo amostrado. Se o intuito for obtenção do teor de matéria orgânica, esta é obtida multiplicando-se a concentração de COT pelo fator de van Bemmelen (1,724), com base no pressuposto de que a matéria orgânica contém 58% de carbono orgânico. É importante ressaltar que não há um fator de conversão universal e que este varia de solo para solo, de horizonte para horizonte dentro do mesmo solo, e varia dependendo do tipo de matéria orgânica presente no solo. Segundo Nelson e Sommers, (1996) e o documento Soil Survey Laboratory Methods Manual (US DA, 1992), os fatores de conversão podem variar de 1,724 a 2,5. Broadbent (1953) recomendou o uso de 1,9 e 2,5 como fator de conversão para solos de superfície e de sub-superfície, respectivamente.

Dentre as técnicas disponíveis para análise de COT, destacam-se:

1. Perda por ignição a seco (ASTM D2974-00);
2. Digestão com peróxido de hidrogênio;
3. Titulação com dicromato de potássio (Walkley-Black e modificações);
4. Método Hach 10128;
5. Analisador automático;

6. Termogravimetria (TAG).
7. Extração por pirofosfato de sódio.

Segundo Segnini e colaboradores (*no prelo*), o método de Walkley-Black é o mais empregado devido a sua simplicidade e baixo custo, porém apresenta problemas analíticos e ambientais, pelo uso de cromo VI, enquanto que os métodos de perda por ignição e digestão com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> estão sendo abandonados devido à baixa velocidade analítica e dificuldade de automação nos laboratórios. Medição por equipamentos automáticos de análise elementar é a técnica mais recomendável, pois permite análises rápidas e confiáveis; contudo, é pouco utilizada pelos laboratórios pelo alto custo da análise e da manutenção dos equipamentos.

Ainda, de acordo com Schumacher (2002), os métodos gravimétricos (perda por ignição a seco e digestão com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) são semi-quantitativos, fornecendo apenas uma estimativa da matéria orgânica total presente nos solos.

O método de extração por pirofosfato de sódio foi desenvolvido por Defelipo (1981). A metodologia é similar a de Walkley-Black, com algumas variações. Aplicável a solos ricos em matéria orgânica (acima de 3%).

## **OBJETIVO**

Este trabalho tem como objetivo apresentar os métodos adotados por alguns laboratórios comerciais de análises ambientais localizados no Estado de São Paulo, discutindo suas limitações quanto exatidão e precisão analítica, de forma a avaliar as conseqüências associadas ao uso dos resultados obtidos pelas técnicas utilizadas nos estudos de avaliação de áreas contaminadas.

## **MATERIAS E MÉTODOS**

Foi realizada uma avaliação dos métodos analíticos utilizados para determinação de fCO ou COT em sete laboratórios localizados no Estado de São Paulo. Três destes laboratórios são vinculados a institutos de pesquisa (denominados A, B e C) e os demais são laboratórios comerciais direcionados ao mercado de análises ambientais (denominados D, E e F).

A metodologia utilizada para esta avaliação foi a consulta dos métodos analíticos adotados em cada laboratório para determinação de COT. Estas consultas foram realizadas por correio eletrônico e por telefone, para esclarecimentos técnicos adicionais, referente aos padrões de controle de qualidade adotados pelo laboratório (branco do método, materiais de referência, padrões de checagem).

A Tabela 1 apresenta os métodos utilizados para análise de COT em solos pelos laboratórios consultados.

Tabela 1. Métodos analíticos utilizados pelos laboratórios consultados para determinação de COT

Método	Identificação do laboratório	% de laboratórios que aplicam o método
Perda por ignição	A, G	29
Digestão com peróxido	B	14
Titulação com dicromato	C, D, E	43
Hach 10128	F	14

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Verificou-se que os sete laboratórios consultados utilizam quatro diferentes métodos analíticos, que são discutidos a seguir:

### 1 Perda por ignição

A perda por ignição envolve a destruição de toda matéria orgânica por aquecimento a 350-450°C (ASTM, 2000). A temperatura não deve ser superior a 440°C para evitar destruição de qualquer carbonato inorgânico presente na amostra. Por esta técnica, alguns argilo-minerais perdem a água estrutural ou grupos hidroxila, induzindo a uma superestimativa da matéria orgânica na amostra (Schumacher, 2002).

Este método determina o teor de C total, incluindo o C inorgânico, o qual pode ser substancial em solos calcáreos. No entanto, segundo Schumacher (2000), se um pré-tratamento for aplicado para remover o teor de C inorgânico, a combustão a seco é mais rápida e mais confiável que o método Walkley-Black na determinação do teor de C orgânico total.

É importante ressaltar que a utilização deste método implica em um resultado estimado da matéria orgânica total presente no solo e a utilização deste resultado analítico diretamente nos estudos de avaliação de risco não é correta. Neste caso, deve ser feita a conversão para a fração total de matéria orgânica.

Em CETESB (2001) é indicado um fator de conversão de 58%, porém, como discutido anteriormente neste trabalho, não há um fator de conversão universal, pois a fCO varia de solo para solo e mesmo de horizonte para horizonte dentro do mesmo solo, e também varia dependendo do tipo de matéria orgânica presente no solo.

Além disso, é importante que o técnico que utilizará este dado tenha em mente as limitações da utilização desta metodologia analítica.

### 2 Digestão com peróxido de hidrogênio

O método de digestão com peróxido de hidrogênio destrói a matéria orgânica por oxidação. A amostra é aquecida a 90°C durante a adição de peróxido e então é seca a 105°C. Este método tem

inúmeras limitações, particularmente porque a oxidação da matéria orgânica é incompleta e a extensão da oxidação varia de acordo com o tipo de solo (Schumacher, 2000; Silva et al, 1999).

Os resultados obtidos pela utilização deste método são reportados em fCO, ou seja, um laudo analítico que apresenta resultados obtidos com este método deve ser utilizado diretamente como dado de entrada na avaliação de risco, sem que seja feita a conversão indicada em CETESB (2001).

Porém é importante que o técnico que utilizará este dado tenha em mente as limitações da utilização desta metodologia analítica.

### 3 Titulação com dicromato (Walkley-Black)

Este método de combustão a úmido consiste de duas etapas: (1) reação de oxirredução do dicromato com a matéria orgânica do solo, em meio de ácido sulfúrico e (2) titulação do dicromato remanescente com uma solução de Fe(II). O Departamento de Gestão Ambiental de Indiana (IDEM) utiliza-o em amostras de solo de sub-superfície (Toscano, 2007). No entanto, alguns autores (Toscano, 2007; Schumacher, 2002) ressaltam que o aquecimento provocado pela adição de ácido sulfúrico é insuficiente para completa oxidação da matéria orgânica, sendo necessário aplicar um fator de correção de 1,33 quando nenhum aquecimento adicional ao método original é incluso ao método.

Adicionalmente, há questionamentos se o dicromato é forte o suficiente para oxidar toda a matéria orgânica presente de forma a refletir o teor de C orgânico total. Segundo Barlett (1988), o dicromato tem baixo poder de oxidação, sendo que o titulante mais adequado deveria ser o permanganato. Desta forma, o autor desenvolveu método de análise colorimétrica utilizando  $KMnO_4$ , com medição a 495nm. Uma comparação entre os métodos de dicromato e permanganato foi feita por Duda e pesquisadores (2005), os quais constataram que a precisão analítica é maior com o método colorimétrico, embora não venha sendo utilizado pelos laboratórios consultados.

Os resultados obtidos pela utilização deste método são reportados em COT, ou seja, fCO; sendo assim, um laudo analítico que apresenta resultados obtidos com este método deve ser utilizado diretamente como dado de entrada na avaliação de risco, sem que seja feita a conversão indicada em CETESB (2001).

### 4 Método Hach

O método consiste na oxidação da matéria orgânica por persulfato em meio ácido. O dióxido de carbono formado reage com um indicador de pH, que muda de cor; que é medida por espectrofotometria de visível. Este método está susceptível a interferência de componentes naturalmente presentes no solo como alumínio, ferro, cobre, magnésio, manganês e sulfato. Ainda, o método tem aplicação limitada a solos calcáreos, por interferência de carbonatos (Hach, 2008).

Os resultados obtidos pela utilização deste método são reportados em fCO, ou seja, um laudo analítico que apresenta resultados obtidos com este método deve ser utilizado diretamente como dado de entrada na avaliação de risco, sem que seja feita a conversão indicada em CETESB (2001). Porém é importante que o técnico que utilizará este dado tenha em mente as limitações da utilização desta metodologia analítica.

## COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS ANALÍTICOS

Vários estudos de comparação já foram realizados para avaliar a eficiência dos métodos de determinação de COT. Nelson e Sommers (1996) compararam o método Walkley-Black tradicional (1924) com o modificado proposto por Mebius (1960), o qual inclui aquecimento da amostra durante etapa de oxidação com dicromato e ácido sulfúrico. Os autores observaram que os valores de COT obtidos pelo método modificado eram 30% superiores; ainda, partindo de amostras de concentração conhecida de COT, verificaram que pelo método de Walkley-Black a recuperação variava de 73-119%, enquanto que com a aplicação do método modificado, a recuperação variava de 88 a 106%, garantindo uma maior precisão.

Soon e Abboud (1991) compararam o método de Walkley-Black com o modificado proposto por Mebius, ASTM D2974-00 (perda por ignição) e por analisador instrumental de COT. O método de perda por ignição apresentou a menor precisão e demonstrou não ser confiável para baixas concentrações de COT; o método de Walkley-Black necessitou de um fator de 1,40 ao invés de 1,33; o método modificado por Mebius apresentou ligeira subestimação da concentração de COT. O analisador instrumental de COT foi o mais preciso.

Em uma comparação entre as técnicas de titulação por dicromato, analisador de COT e termogravimetria em amostras de latossolos, Segnini e pesquisadores (*em prelo*) observaram que os resultados obtidos pelo analisador de COT e por termogravimetria foram similares; no entanto, os resultados pelo método Walkley-Black foram de até 23% mais baixos, deixando claro que este último não é capaz de oxidar as formas de carbono do solo que se encontram mais protegidas ou complexadas com a fração mineral do solo, ocorrendo apenas uma oxidação parcial da matéria orgânica. Silva e colaboradores (1999) testaram comparativamente cinco métodos: Walkley-Black, pirofosfato, analisador elementar, calcinação a 250°C e calcinação a 500°C e os resultados corroboram os estudos realizados por outros pesquisadores: os métodos de calcinação (mufla a 250 e 500°C) superestimam os teores de matéria orgânica do solo; o método Walkley-Black subestima os teores de matéria orgânica; o método do pirofosfato foi adequado para amostras com teores de

matéria orgânica acima de 29,5 g kg<sup>-1</sup> - para amostras com teores de matéria orgânica mais baixos, este método tende a superestimar os resultados.

Ao realizar um levantamento sobre os métodos disponíveis para COT, Schumacher (2002) concluiu que o analisador de COT é o mais indicado para análises quantitativas devido a fatores tais como: ausência de etapa adicional de preparação da amostra, além de remoção de sua umidade, garantia de destruição de todas as formas de carbono devido a alta temperatura aplicada, curto tempo de análise (5 a 7 minutos por amostra), maior precisão dos sistemas automatizados quando comparados aos manuais.

Considerando os métodos analíticos utilizados pelos laboratórios consultados neste trabalho, a titulação com dicromato (Walkley-Black) pode ser considerada como a metodologia mais adequada, porém deve ficar claro que a análise de fCO por meio de analisador instrumental de COT é a metodologia mais precisa.

## **UTILIZAÇÃO DOS RESULTADOS DE fCO NOS ESTUDOS DE AVALIAÇÃO DE RISCO**

O valor de COT (ou fCO) é utilizado nos modelos de avaliação de risco, permitindo avaliar a capacidade do solo de reter contaminantes orgânicos, e conseqüentemente, o grau de lixiviação destes compostos para água subterrânea. Assim, além dos métodos analíticos empregados, o gestor ambiental deve verificar as seguintes informações antes de inserir o dado de fCO no modelo de avaliação de risco:

### **1. Número de réplicas utilizadas pelo laboratório**

A quantidade de amostra de solo é pequena (não superior a 1 grama). Com esta massa, dificilmente obtém-se um resultado representativo do solo. Humberto (2007) recomenda análise em triplicata para se estimar a precisão da medida.

### **2. Resultados expressos em fCO ou M.O.**

Ao avaliar os resultados de um laudo analítico, o gestor ambiental deve verificar se os resultados estão expressos em %fCO ou em %M.O., pois o dado de entrada no modelo de avaliação de risco é a fração de carbono orgânico. É importante que seja realizada a conversão de forma correta, ainda que não exista um fator de conversão universal.

### **3. Resultados expressos em base seca ou base úmida**

Os ensaios de COT são geralmente realizados na amostra *in natura*, ou seja, em base úmida. O laboratório deve realizar o ensaio de teor de umidade em uma alíquota de solo a parte e incluir o valor obtido no cálculo final de COT, de forma a apresentar os dados em base seca, da mesma forma que os resultados analíticos dos compostos orgânicos são reportados.

#### 4. Triagem da amostra

Durante a amostragem, alguns materiais orgânicos que não fazem parte da composição do solo, como raízes, gravetos, etc, são coletados em conjunto. É importante que o laboratório passe a amostra por peneira de 2mm e remova materiais estranhos à composição do solo anterior à análise, evitando, resultados falsamente mais altos de COT.

#### 5. Amostras de controle de qualidade

Os autores deste trabalho avaliaram os relatórios de ensaio dos laboratórios consultados e verificou que três deles apresentam resultados de branco do método e apenas um deles apresenta resultado de amostra de controle de qualidade, a qual foi preparada a partir de uma solução de biftalato de sódio. É importante mencionar que as matrizes de solo são mais complexas que a amostra sintética de laboratório. Desta forma, deve-se consultar com o laboratório a ser contratado se o método analítico aplicado está validado com amostras de solo de referência, conforme recomenda a norma NBR ISO/IEC 17025 (ABNT, 2005).

### CONCLUSÕES

O método analítico mais utilizado pelos laboratórios investigados é o da oxidação a úmido com dicromato, o qual tende a subestimar os valores de carbono orgânico total. Um dos laboratórios aplica uma adaptação do método Hach 10128, elaborado para amostras aquosas; no entanto, não foram encontradas publicações quanto a sua aplicabilidade a solos. Diversos estudos realizados por pesquisadores demonstram que o método mais conveniente é análise instrumental por analisador de TOC; porém, este método não vem sendo aplicado por nenhum dos laboratórios consultados, muito provavelmente devido ao seu alto custo de aquisição e manutenção do equipamento.

O gestor ambiental deve considerar que os resultados obtidos de carbono orgânico por titulação com dicromato podem ser valores subestimados ao incluí-los na avaliação de risco. É interessante consultar o laboratório quanto ao aquecimento durante a etapa de oxidação – caso esta etapa não tenha sido realizada, é necessário verificar se foi seguido o procedimento recomendado pela IDEM (*Indiana Department of Environmental Management*), de utilizar um fator de correção de 1,3 nos resultados analíticos. Independentemente do método selecionado pelo laboratório

contratado para análise de COT, o gestor ambiental deve levar em consideração não somente as limitações do método, mas também se os resultados foram reportados em base seca e se correspondem ao valor de COT, ou seja, a fração de carbono orgânicos (fCO).

## **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), 2005. Requisitos gerais para competência de laboratórios de ensaio e calibração. NORMA BRASILEIRA ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005.

ASTM (2000). Standard Test Methods for Moisture, Ash and Organic Matter of Peat and Other Organic Soils, 4p. Method ASTM D2974-00.

Bartlett, R. J.; Ross, D. S. Colorimetric determination of oxidizable carbon in acid soil solutions. Soil Science Society of America Journal, Madison, v.52, p.1191–1192, 1988.

Defilipo, V. B. Análise Química do Solo. Viçosa:UFV, 1981. 36p.

Duda, G.P.; Monteiro, M.T.; Salviano, A.M.; Guerra, J.G.M. (2005). Comparação entre métodos colorimétrico e titrimétrico para determinação de carbono microbiano - CAATINGA, Mossoró-RN, v.18, n.1, p.52-57, jan./mar. 2005

Mebius, L.J. 1960. A rapid method for the determination of organic carbon in soil. Anal Chim. Acta. 22:120-124.

HACH, 2008. Organic Carbon, Total HR Method 10128. Disponível em:  
[http://www.hach.com/hc/view.file.invoker/PR\\_WAH\\_ORGANIC\\_CARBON\\_TOTAL\\_METHOD\\_10128](http://www.hach.com/hc/view.file.invoker/PR_WAH_ORGANIC_CARBON_TOTAL_METHOD_10128). Acessado em 23 de Junho de 2008.

Schumacher, B.A. (2002) Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments – United States Environmental Protection Agency Environmental - Sciences Division - National Exposure Research Laboratory. NCEA-C- 1282 EMASC-001.

Segnini, A.; Santos, L.M.; Silva, W.T.L.; Martin-Neto, L.; Borato, C.E.; Melo, W.J.; Bolonhezi, D. Estudo comparativo de métodos para a determinação da concentração de carbono em solos com altos teores de Fe (latossolos). *Química Nova*, publicado na web em 3/12/07.

Silva, A.C.; Torrado, P.V.; Abreu Jr. J.S. Métodos de quantificação da matéria orgânica do solo, *R. Un. Alfenas, Alfenas*, 5:21-26,1999.

Soon, Y.K. and S. Abboud. 1991. A comparison of some methods for soil organic carbon determination. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 22:943-954.

Toscano, H. 2007. Determining the Fraction of Organic Carbon Guidance – IDEM (Indiana Department of Environmental Management). Disponível em <http://lists.in.gov/pipermail/idem-risc/2007-October/000017.html>. Acessado em 23 de Junho de 2008.

US DA - U.S.Department of Agriculture. 1992. Soil Survey Laboratory Methods Manual. Soil Survey Investigations Report No. 42, Washington, DC.

US EPA. 2000. Recommendations Regarding the Sampling and Analysis of Fraction Organic Carbon (foc) in Soils. [web.epa.state.oh.us/derr/vap/tdc/0700004.pdf](http://web.epa.state.oh.us/derr/vap/tdc/0700004.pdf)

Walkley, A. and I.A. Black. 1934. An examination of the Degtjareff method for determining organic carbon in soils: Effect of variations in digestion conditions and of inorganic soil constituents. *Soil Sci.* 63:251-263.