

# FORUM ABISSOLO 09

DIFICULDADES ANALÍTICAS E SOLUÇÕES PARA  
DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO E CTC EM  
FERTILIZANTES ORGÂNICOS E ORGANOMINERAIS

PROF. ARNALDO ANTONIO RODELLA

DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS

ESALQ/USP  
14 de Abril 2009

**Piracicaba, 24 de Setembro de 2008**

A

ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA "LUIZ DE QUEIROZ"

Ilmo. Prof. Dr. Arnaldo Antônio Rodella

Departament

Ref. PR  
ORGÃ

A AB

Organominerais, B  
possui entre suas

organominerais. Algumas delas estão alegando que existe uma grande diferença nos resultados encontrados para Determinação de Carbono em diferentes laboratórios (oficiais e privados), levando-nos à hipótese de que o método descrito na Instrução Normativa Nº 28 de 27 de Julho de 2007, pode apresentar falhas para a aferição de garantias e controle de qualidade dos produtos orgânicos e organominerais, especialmente dos produtos líquidos ou fluidos.

Gostaríamos de reportar ao senhor com frequência, demonstrando a possibilidade das análises sendo assertivas, como verificado na Câmara de Fertilizantes.

Preocupada com esse problema, e no sentido de nossas associadas junto ao Ministério da Agricultura solicitar sua ajuda na elucidação de alguns problemas denunciados de associadas e comprovados pelo Conselho de Fertilizantes da Associação sob a coordenação do professor Alcarde.

...o método oficial descrito na Instrução Normativa Nº 28 de 27 de Julho de 2007, pode apresentar falhas para a aferição de garantias e controle de qualidade dos produtos orgânicos e organominerais, especialmente dos produtos líquidos ou fluidos.



tem ocorrido com o método orgânico não estarem sendo verificados pelo BISOLO.

eventuais problemas encontrados através de análises realizadas pela

## ANÁLISE DE FERTILIZANTES ORGÂNICOS

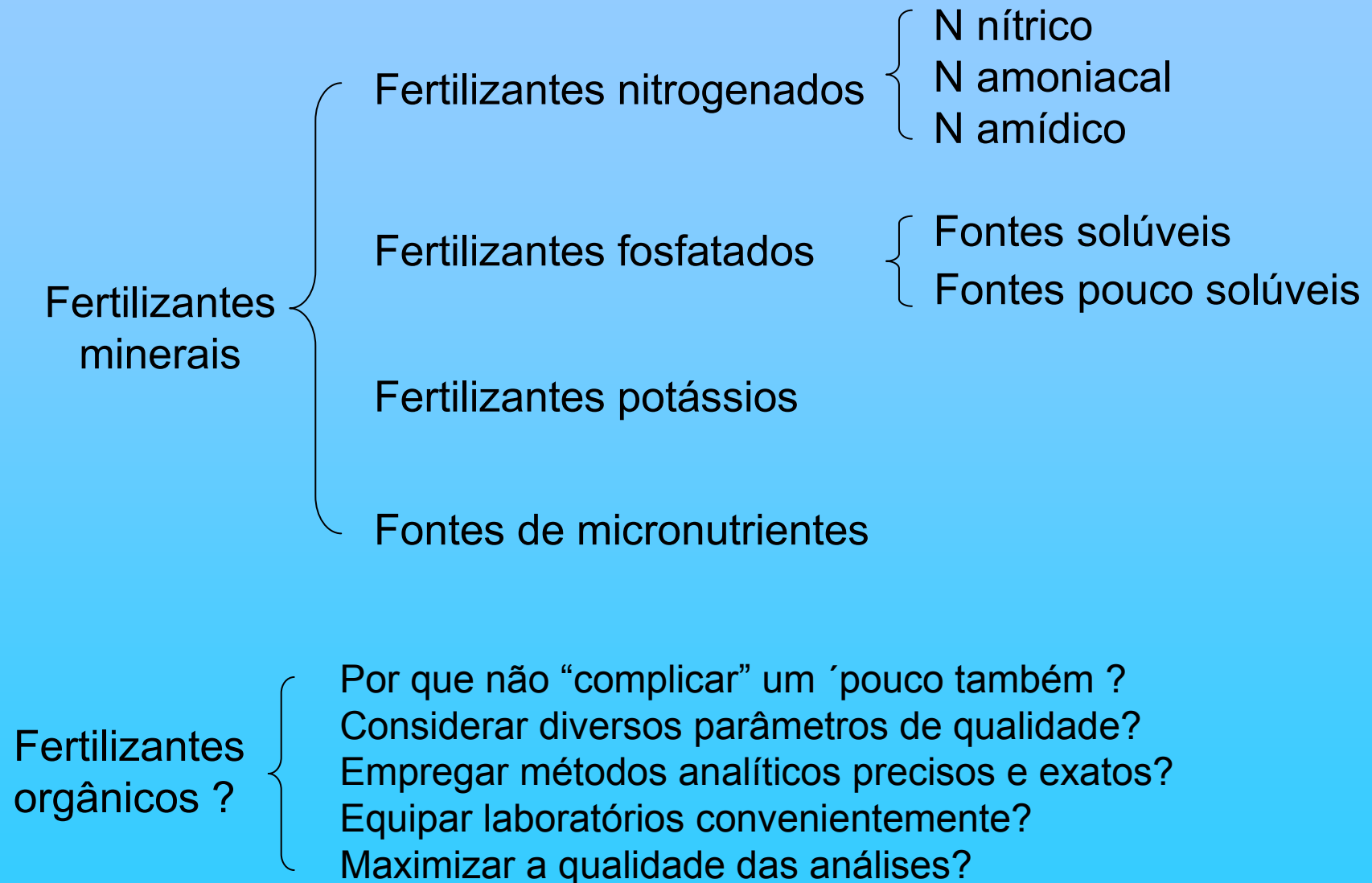
Fertilizantes minerais são controlados por uma gama de determinações analíticas, sendo várias delas relativamente complicadas e morosas.

A determinação de carbono orgânico está para fertilizante orgânico assim como a determinação de fósforo está para fertilizantes fosfatado

Antes de 2004 os fertilizantes orgânicos eram caracterizados pela determinação da matéria orgânica por incineração

O teor de carbono era então estimado dividindo-se o teor de matéria orgânica por 1,8

# CONTROLE DE QUALIDADE DE FERTILIZANTES ORGÂNICOS



# DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO POR OXIDAÇÃO PELO ION DICROMATO

É um método clássico; suas bases foram estabelecidas para determinação de carbono em amostras de solo

Aplicado na determinação de carbono orgânico em torta de filtro, por Gloria e Santa Ana na década de 70 do século passado

O método foi adaptado para análise de amostras de água, resíduos, fertilizantes orgânicos, entre outros.

É o método usado para determinação da demanda química de oxigênio (DQO)

O método consta das normas da ABNT para determinação de carbono em fertilizantes (Método de Walkley-Black)

## PRINCÍPIO DO MÉTODO

- oxidação do carbono por excesso de íon dicromato



- titulação do íons dicromato remanescente



- cálculo do teor de carbono admitindo-se que cada mol de íon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  consumido porque reagiu com 18 g de C

## PODER DE NEUTRALIZAÇÃO (PN) EM CALCÁRIO

Amostra de calcário

+ HCL em excesso conhecido

Ebulição 5 min

Completar volume a 250 mL

Pipeta uma alíquota 50 mL

Titular HCl em excesso com  
solução de NaOH padronizada

PN < 65, amostra reprovada

## CARBONO ORGÂNICO EM FERTILIZANTES

Amostra de fertilizante orgânico

+ dicromato em excesso conhecido

Ebulição 30 min

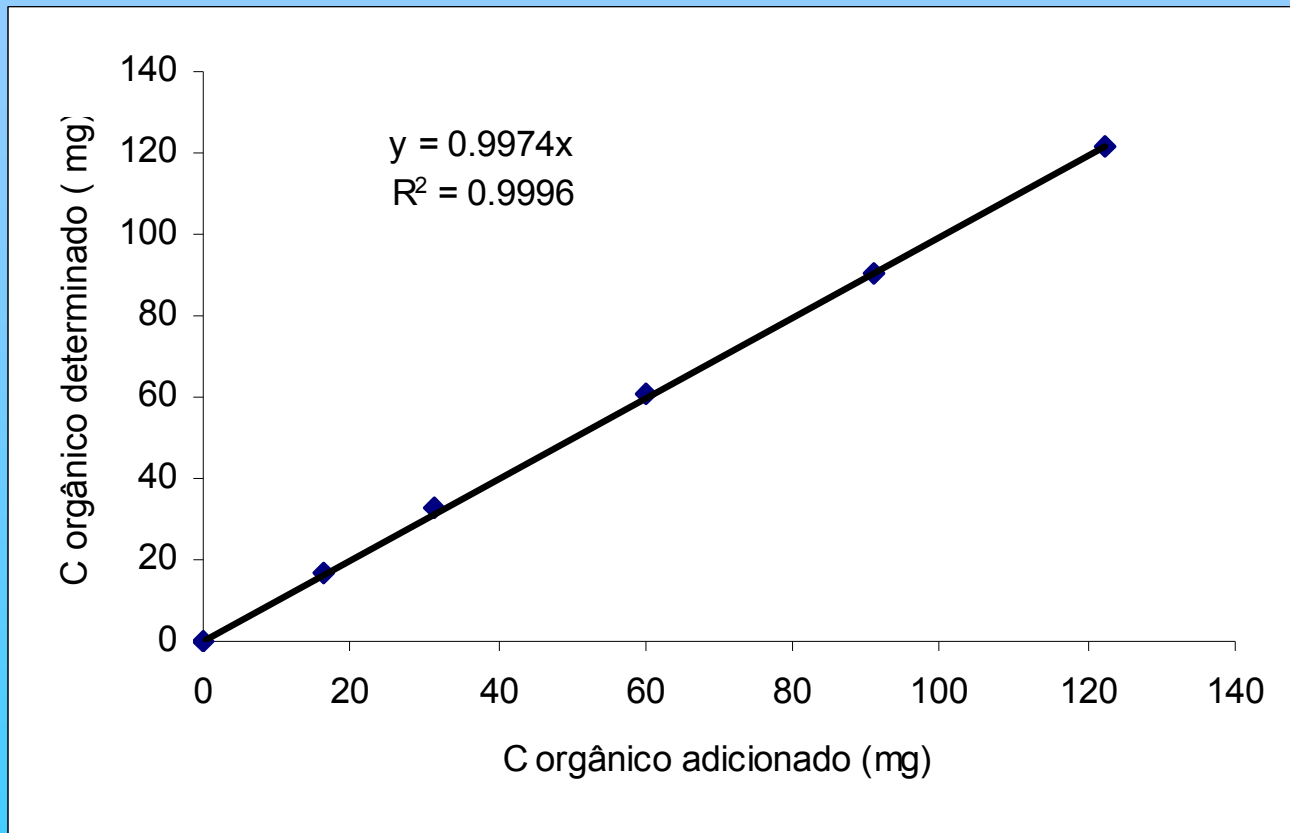
Completar volume a 250 mL

Pipeta uma alíquota de 10 mL

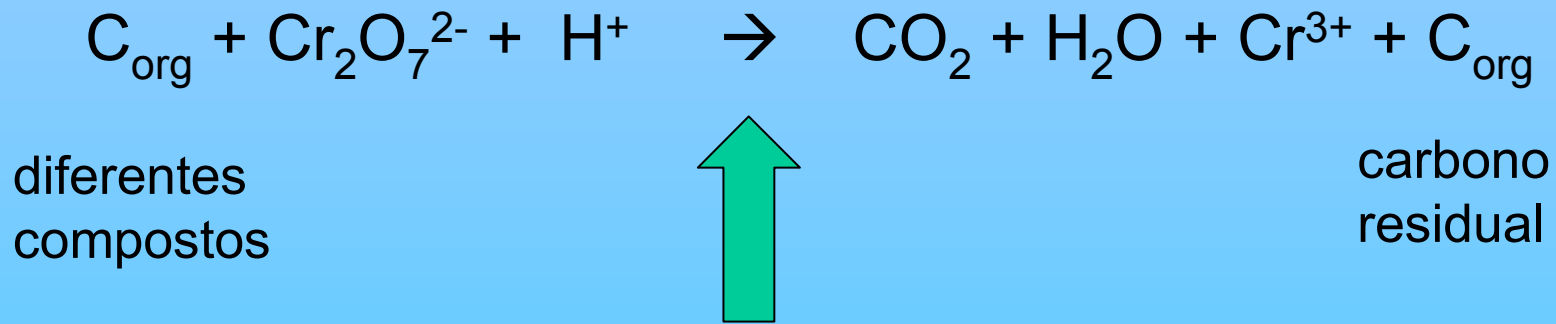
Titular excesso de dicromato com  
solução de Fe<sup>2+</sup> padronizada

% C < 8%, amostra reprovada

# OXIDAÇÃO DE SACAROSE



# OXIDAÇÃO DE MISTURAS DE DIFERENTES COMPOSTOS ORGÂNICOS



tempo de reação  
temperatura  
concentração de reagentes

O teor determinado de carbono depende das condições experimentais

## PRINCIPAL INTERFERÊNCIA EM FERTILIZANTES

Íon cloreto proveniente dos KCl nos fertilizantes organominerais

### **Lavagem com água**

processo complicado e que pode promover perdas de material orgânico

não funciona com organominerais fluidos

### **Determinação do teor de cloreto**

exige determinação adicional que não interessa

### **Precipitação de cloreto como AgCl**

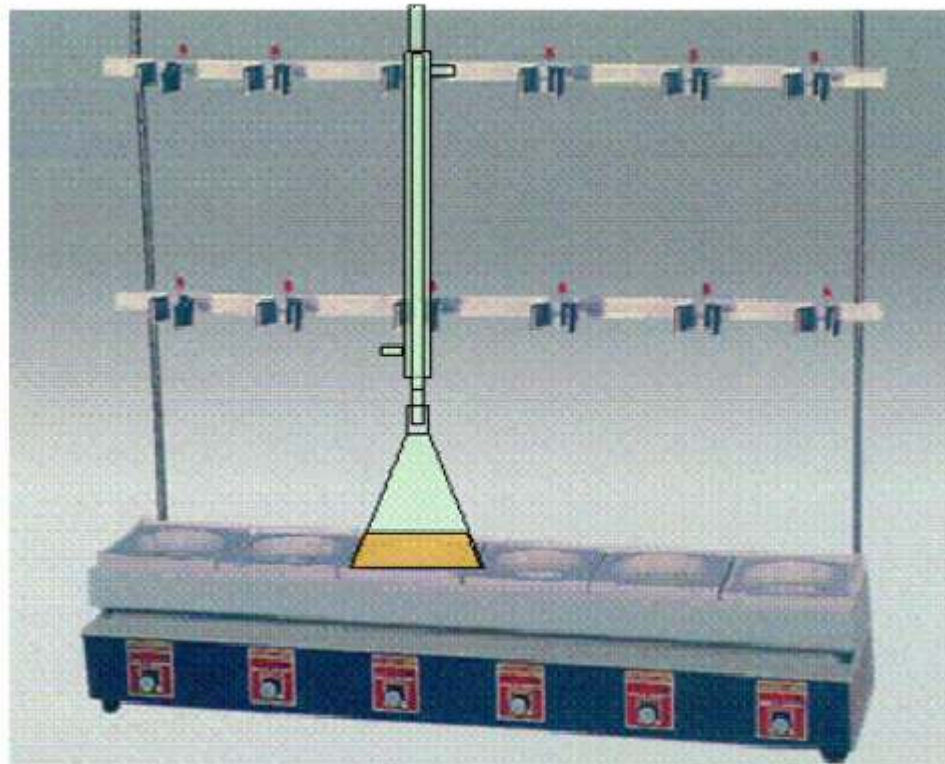
é a melhor opção

RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. **Scientia Agricola**, v. 51, n. 3, p. 556 - 562, 1994.

50 mL solução  $0,208 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (**3,06 g**) + **50** mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
Aquecimento por 30 min à ebulição **sob refluxo**

completar volume a 250 mL em balão volumétrico

titular 10 mL de extrato com solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$



ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Fórum Nacional de Normalização. Águas - determinação da demanda química de oxigênio (DQO): NBR 10357, 1988, 11p.

TENTATIVA DE COMPARAÇÃO ENTRE LABORATÓRIOS NO INÍCIO DA DÉCADA DE 90 .....DO **SÉCULO PASSADO!!!**

Amostra	ESALQ	IAC	PRIVADO
<b>CARBONO ORGÂNICO (%)</b>			
1	8.54	7.97	9.38
2	23.76	21.36	24.20
3	8.03	8.39	7.04
4	15.99	15.70	13.42
5	9.43	9.16	8.46
6	5.07	5.35	4.22
7	14.47	14.70	12.90
Média	12.18	11.80	11.37

# MÉTODO OFICIAL ATUAL DO MAPA

amostra contendo entre 40 e 150 mg de carbono orgânico transferida para Erlenmeyer de 300 mL

50 mL da solução 0,20 M de  $K_2Cr_2O_7$  + 50 mL de  $H_2SO_4$  concentrado

ebulição por 30 minutos em erlenmeyer **tampado com o vidro de relógio para uma chapa aquecedora** e, levando a temperatura a cerca de 140°C (evitar que ultrapasse 160 °C).

completar volume a 250 mL em balão volumétrico

titular 50 mL de extrato com solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup>

# DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO EM AMOSTRAS DE ASSOCIADAS A ABISSOLO

32 amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais, sólidos e fluidos, enviadas por oito indústrias

## MÉTODOS EMPREGADOS

Rodella, A. A.; Alcarde, J. C. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. **Scientia Agricola**, v. 51, n. 3, p. 556 - 562, 1994.

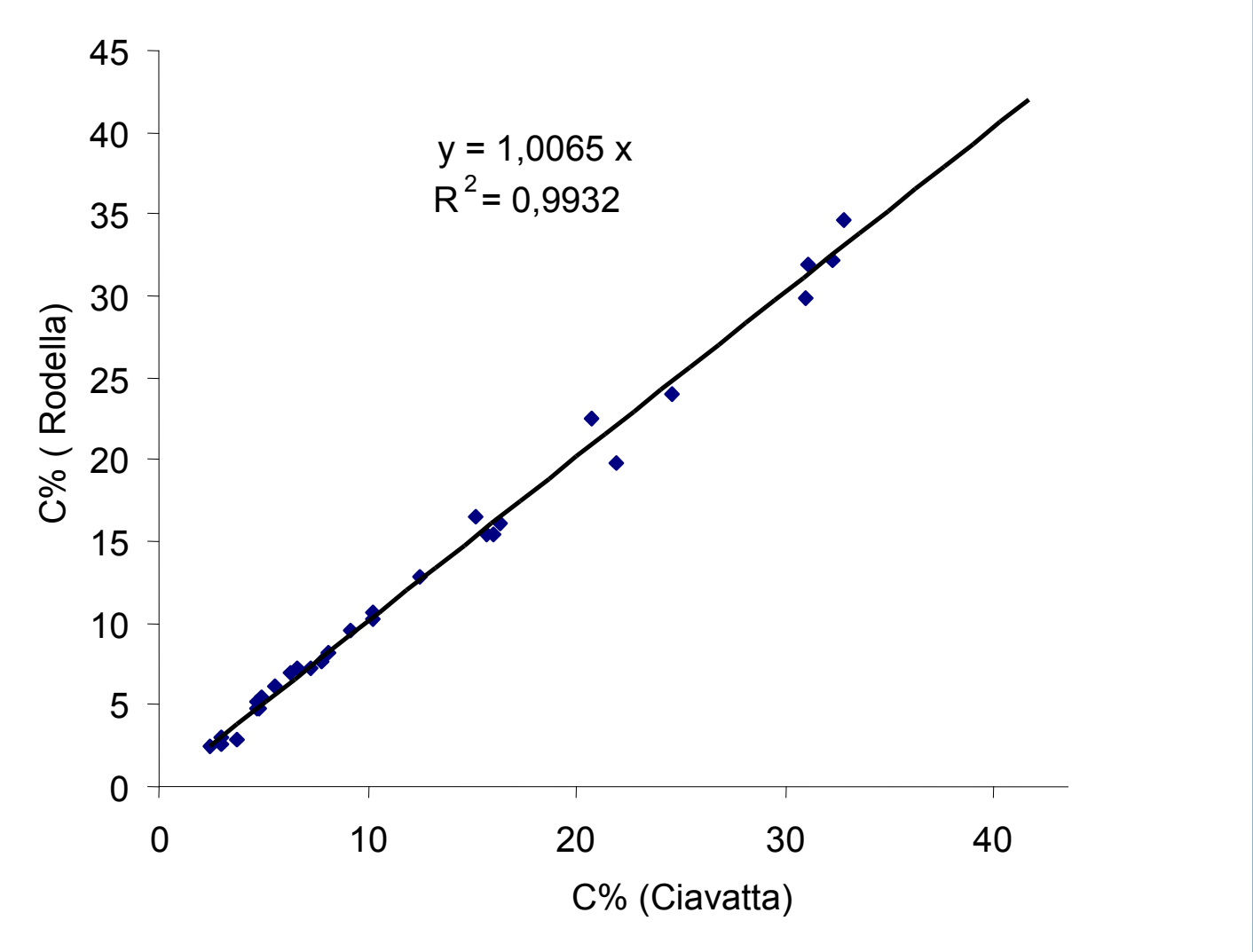
50 mL solução 0,208 mol L<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (**3,06 g**) + **50** mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Aquecimento por 30 min à ebulição sob refluxo

Ciavatta, C.; Vittori Antisari, L.; Sequi, P. Determination of organic carbon in soils and fertilizers. **Communications In Soil Science And Plant Analysis** v. 20, n.7-8 p.759 - 773, 1989

20 mL solução 0,333 mol L<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (**1,96 g**) + **26** mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Aquecimento durante 10 min sob aquecimento controlado para não exceder 160°C

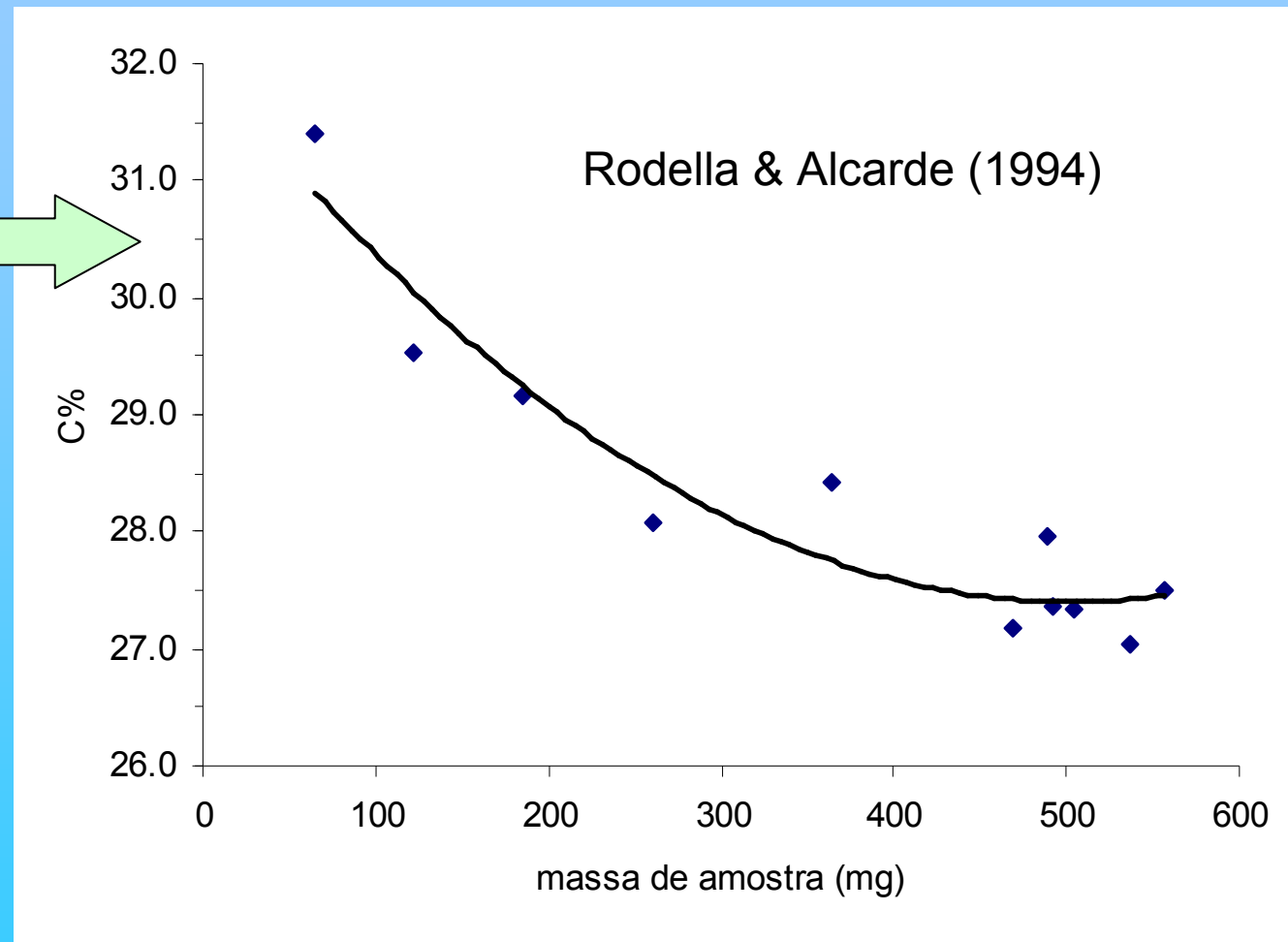
## RESULTADOS OBTIDOS

No.	Estado físico	Tipo	Garantías		C% determinado	
			C%	K <sub>2</sub> O%	Ciavatta	Rodella*
1	Fluido	Concentrado húmico	24,0	-	15,71	15,40
5	Fluido	Concentrado húmico	14,5	3,5	10,24	10,59
9	Sólido	Humato sólido	37,0	17,0	32,31	32,16
13	Fluido	Concentrado húmico	4,0	-	6,27	6,92
16	Sólido	Turfa	15,0	-	24,57	23,99
21	Sólido	Organo mineral	8,0	6,0	2,96	3,03
27	Fluido	Orgânico	14,5	-	21,85	19,83
31	Fluido	Organo mineral	11,5	-	10,26	10,25



# EFEITO DA MASSA DE AMOSTRA ANALISADA

Ciavatta et al.  
30,96 %C  
CV% = 0,27



# OBTER BONS RESULTADOS NA DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO É FÁCIL ?

Avaliação do método na prática:

analistas de indústrias e órgãos públicos

5 grupos, com 4 participantes cada um

análise de 3 amostras com duas repetições

cada grupo preparou seus próprios reagentes



# RESULTADOS OBTIDOS

Parâmetros	Fertilizante fluido	Torta de filtro	Concentrado húmico
média	8,25	14,53	31,25
desvio padrão	0,11	0,37	0,62
Coef. de variação (%)	1,38	2,53	1,99
Resultados ESALQ	8,10	15,17	30,96 CV%=0,27

pesagem de amostra

preparo de soluções padrões

preparo de soluções de análise

pipetagem

ponto de viragem na titulação

# PROBLEMAS DE NÃO CONFORMIDADE

Matéria prima variável

Problemas na formulação do produto

Amostragem do produto

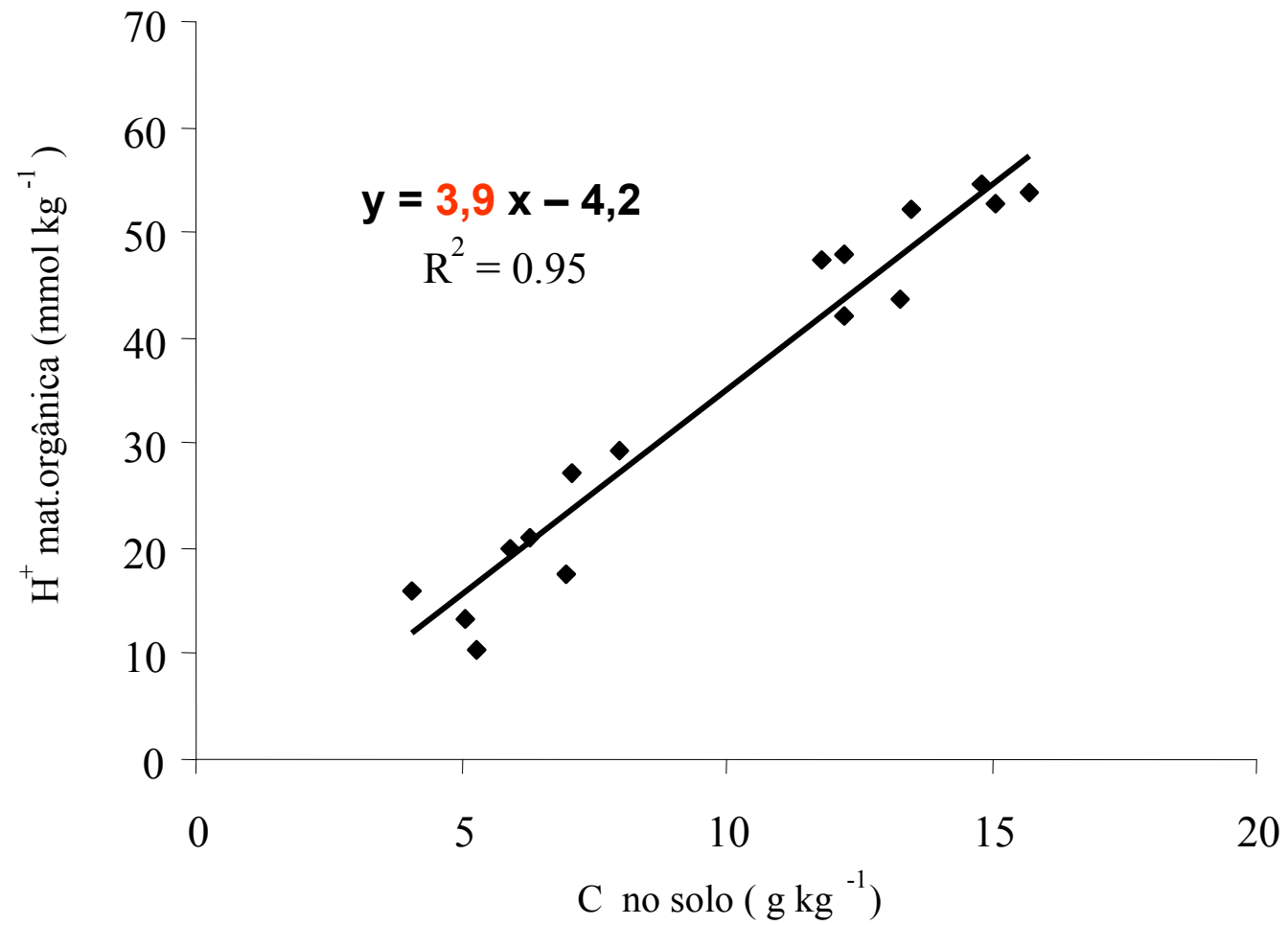
Treinamento de analista

Método analítico .. NÃO !!!!

# CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS – CTC EM MATERIAIS ORGÂNICOS



## CTC E CARBONO ORGÂNICO NO SOLO



# CONTROLE DE QUALIDADE DE FERTILIZANTES ORGÂNICOS

Quantificar o carbono presente

determinar carbono orgânico total

Qualificar o carbono orgânico presente

determinar a CTC

# DETERMINAÇÃO DE CTC EM MATERIAIS ORGÂNICOS

Amostragem de material adaptado ao método de determinação de CTC de 0,5 mm de *CaCl<sub>2</sub>* e *Ca(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>* padronizado pela AOAC

Lavagem do material com HCL para saturação dos sítios de troca com íon H<sup>+</sup>

Eliminação do excesso de HCl por lavagem com água

Lavagem do material com solução de acetato de cálcio para deslocar íons H<sup>+</sup> ligados ao sítios de troca

Determinação por titulação do íon H<sup>+</sup> deslocado

Cálculo da CTC

## ANÁLISE DE MISTURAS DE MATERIAIS ORGÂNICOS CONTRASTANTES

Serragem	Turfa	CTC	C orgânico	CTC/C
%		mmol kg <sup>-1</sup>	g kg <sup>-1</sup>	mmol g <sup>-1</sup>
41	0	54,8	155,5	0,35
33	8	151,2	166,1	0,91
25	16	238,5	166,1	1,44
16	25	332,6	165,7	2,01
8	33	416,6	160,0	2,60
0	41	515,7	152,5	3,38

Fonte : Rodella, 1996

# ANÁLISE DE MATERIAIS ORGÂNICOS DIVERSOS

Material orgânico	C	CTC	CTC/C
	g kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol g <sup>-1</sup>
Bagaço de cana	412	242	0,6
Composto	140	304	2,2
Composto	211	315	1,5
Borra de café	547	425	1,0
Esterco ovelha	389	408	1,0
Esterco de vaca	384	444	1,2
Esterco de galinha	169	403	2,4
Vermicomposto	73	295	4,0
Torta de filtro	422	404	1,0
Lodo ETE	160	789	4,9
Turfa	433	1233	2,8

Fonte : Rodella, 1996

# ANÁLISE DE MATERIAIS ORGÂNICOS DIVERSOS

Lax et al., 1986

Material orgânico	C	CTC	CTC/C
	g kg <sup>-1</sup>	mmol kg <sup>-1</sup>	mmol g <sup>-1</sup>
Resíduo urbano	193	289	1,5
Esterco	173	530	3,1
Turfa	242	1302	5,4
Esterco	268	569	2,1
Resíduo urbano	231	322	1,4
Vermicomposto	167	378	2,3
Resíduo de uva	359	1007	2,8
Lodo de esgoto	183	639	3,5

---

material	CTC mmol kg <sup>-1</sup>	C%	CTC/C mmol g <sup>-1</sup>
turfa	1174.0	23.99	4.9
organomineral	237.7	4.71	5.0
organomineral	249.5	4.84	5.2
organomineral	137.1	5.23	2.6
organomineral	94.0	3.03	3.1
organomineral	113.5	2.92	3.9
organomineral	58.4	2.49	2.3
torta de filtro	364.9	16.54	2.2
torta de filtro	568.6	22.23	2.6

---



