

# DETERMINAÇÃO DE CARBONO ORGÂNICO EM FERTILIZANTES ORGÂNICOS E ORGANOMINERAIS.

## 1. INTRODUÇÃO

O método descrito a seguir baseia-se na oxidação por via úmida do carbono orgânico por dicromato de potássio, na presença de ácido sulfúrico, sob aquecimento externo, adotando em linhas gerais o que prescreve a determinação da demanda química de oxigênio em águas (DQO), norma NBR 10357 (ANBT, 1989). O aquecimento é conduzido sob refluxo para condensar os vapores e evitar a concentração das soluções reagentes e, conseqüentemente, impedir que a temperatura de ebulição aumente. Minimiza-se assim a decomposição térmica do ânion  $Cr_2O_7^{2-}$ .

As condições operacionais do presente método determinam a quantidade de carbono determinada pelo mesmo. Considera-se que o tempo de aquecimento de 30 minutos sob ebulição da mistura de reagentes e amostra seja adequado para incluir a maior parte do carbono orgânico dos materiais analisados. Chega-se assim mais próximo de um teor de *carbono orgânico total*, do que ao se utilizar apenas o calor fornecido pela diluição do ácido sulfúrico concentrado, no método tradicional de Walkey-Black (ABNT, 1989).

## 2. PREPARO DA AMOSTRA

Os materiais orgânicos são analisados após secagem em estufa a 65°C até peso constante. Os produtos após secagem são moídos para passar em peneira de 0,5 mm de abertura de malha.

## 3. EQUIPAMENTOS

- chapa aquecedora tipo Sebeling para 6 provas com controle individual de aquecimento (Figura 1);
- Erlenmeyer de 250 mL com boca esmerilhada, junta fêmea 24/40;
- condensador reto, ou condensador de Liebig, de 40 cm com junta macho 24/40.

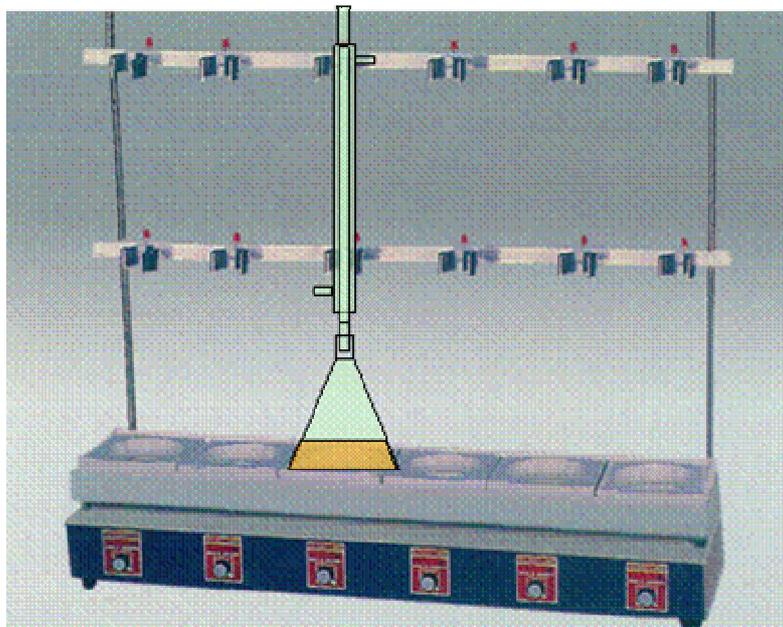


Figura 1. Conjunto aquecedor usado no aquecimento sob refluxo durante a oxidação de carbono orgânico pelo dicromato

#### 4. REAGENTES

Solução padrão de  $K_2Cr_2O_7$   $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ : Dissolvem-se em água destilada 5,8836 g do sal padrão primário, seco a  $110-120^\circ\text{C}$  por 2 horas e completa-se o volume a 1000 mL.

Solução de sulfato ferroso amoniacal aproximadamente  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ : Dissolvem-se 39,2 g do sal  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em água destilada, juntam-se 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e completa-se o volume a 1000 mL. Manter a solução em frasco escuro.

Solução de difenilaminasulfonato de bário: Dissolvem-se 0,16g do sal em água destilada, adiciona-se 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado e completa-se o volume a 100 mL com água destilada. Decanta-se para usar o sobrenadante.

Solução  $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : Dissolveram-se 58,8 g do sal em água destilada, completando-se o volume a 1000 mL. Para esta solução o sal não necessita ter a qualidade de padrão primário.

Solução de ácido fosfórico (1+3): misturar com cuidado 250 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado a cerca de 500 mL de água destilada e completar o volume a 1000 mL em balão volumétrico.

## 5. PROCEDIMENTO

### 5.1 Padronização da solução $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ Fe}^{+2}$

A solução de  $\text{Fe}^{2+}$  deve ter sua concentração aferida em cada dia de análise. Para tanto, uma alíquota de 10 mL da solução padrão de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $0,02 \text{ mol L}^{-1}$  é transferida para frasco Erlenmeyer de 250 mL, juntando-se 10 mL de solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1+3). Titula-se com solução aproximadamente  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$ , empregando-se solução de difenilaminasulfonato de bário como indicador, até a viragem para cor verde puro. Sendo V o volume em mililitros do titulante gasto, a concentração exata (C) da solução de  $\text{Fe}^{2+}$  em  $\text{mol L}^{-1}$  será:

$$C (\text{mol L}^{-1}) = 10 \cdot 0,02 \cdot 6 / V = 1,2 / V$$

## 5.2 Determinação na amostra

Uma massa  $M$  de material orgânico expressa em gramas, contendo entre 40 e 150 mg de carbono orgânico, é transferida para Erlenmeyer de 250 mL com boca esmerilhada, adicionando-se em seguida 50 mL da solução  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Esses limites determinam uma massa de máximo 500 mg para produtos contendo  $300 \text{ mg C kg}^{-1}$  (30%) e 2000 mg para  $75 \text{ mg C kg}^{-1}$ .

Por meio de proveta, adicionam-se vagarosamente 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , movimentando suavemente o conteúdo do Erlenmeyer, que é então acoplado ao condensador. O conjunto é submetido a aquecimento sob ebulição durante 30 minutos. Uma prova em branco é conduzida omitindo-se a adição de amostra.

Terminado o tempo de reação, o frasco Erlenmeyer é retirado do aquecimento, deixado resfriar e seu conteúdo transferido para balão volumétrico de 250 mL, sendo o volume completado com água destilada.

Uma alíquota de 10 mL da amostra, e outra igual da prova em branco, é transferida para frasco Erlenmeyer de 250 mL, juntando-se 10 mL de solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1+3). Titula-se com solução padronizada de  $\text{Fe}^{2+}$ , empregando-se solução de difenilaminasulfonato de bário como indicador, até a viragem para cor verde puro.

Trabalhando-se com amostra de massa  $M$  gramas, sejam  $V_a$  e  $V_b$  os volumes em mililitros gastos de solução  $C \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{2+}$  nas titulações da amostra e da prova em branco, respectivamente. O cálculo do teor de carbono orgânico é efetuado com base na premissa de que cada mol de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  consumido reagiu com 1,5 mol de carbono orgânico.

$$\text{Carbono orgânico (g kg}^{-1}\text{)} = (V_b - V_a) \cdot C \cdot 1,5 \cdot 12 \cdot 25 / (6 \cdot M) = (V_b - V_a) \cdot C \cdot 75 / M$$

## 6. FERTILIZANTES ORGANOMINERAIS

A principal questão que se coloca para este tipo de fertilizante orgânico é a presença do íon cloreto, pois ele reage com o íon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$  e, assim, causa uma super estimativa do teor de carbono orgânico.

A forma mais racional de superar essa interferência parece ser a determinação do íon  $\text{Cl}^-$  e o desconto da influência do mesmo com base na estequiometria de sua reação com o íon  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ . Embora essa alternativa envolva uma determinação adicional, é mais conveniente que tentar efetuar lavagens para eliminar o íon  $\text{Cl}^-$ . Considerando teores expressos em  $\text{g kg}^{-1}$  a correção será:

$$\text{teor de C corrigido} = \text{teor de C determinado} - 0,084 \text{ teor de Cl}^-$$

A determinação de cloreto pode ser efetuada conforme o descrito nos métodos oficiais brasileiros de análise de fertilizantes (BRASIL, 1988)

## 7- DESCARTE DE RESÍDUOS

Para que uma massa razoável de material seja analisada, possibilitando boa representatividade do material analisado, uma quantidade de dicromato relativamente elevada tem que ser empregada na oxidação da amostra,. Isso, contudo, causa um sério problema de poluição, pois o Cr na forma hexavalente é extremamente tóxico. Deste modo, uma determinação de carbono orgânico pelo procedimento descrito anteriormente, gera uma grande quantidade de resíduo tóxico e exige um trabalho adicional de tratamento antes do descarte.

Uma forma adequada é juntar matéria orgânica a um volume de solução de dicromato que reagiu com a amostra, para se consumir o oxidante residual. Deste modo, se converte Cr hexavalente para a forma trivalente menos tóxica.

Para cada litro de solução de dicromato residual recomenda-se adicionar 4 g de açúcar cristal de uso doméstico, uma fonte barata de carbono orgânico. Deixa-se em repouso por alguns dias, testando-se a reação foi completa titulando-se uma alíquota com solução de  $Fe^{+2}$  como se fosse uma amostra.

Completado o processo, ajusta-se o pH da solução tratada a 7,5-8,0 , com solução concentrada de NaOH. O precipitado obtido é deixado decantar e a solução sobrenadante pode ser descartada. O precipitado seco é reservado para ser depositado num local apropriado para descarte de resíduos sólidos.

Recomenda-se efetuar o tratamento da solução residual de dicromato imediatamente após a análise, para não se armazenar grandes volumes do resíduo, o que torna o tratamento de descarte mais difícil.

## 7. LITERATURA CITADA

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Fórum Nacional de Normatização. Fertilizantes orgânicos - determinação do carbono orgânico - Método de Walkey-Black : MB-3806 , 1989, 2p.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária. Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes: métodos oficiais. Brasília, 1988, 104p.

