

BRAGANTIA

Boletim Técnico da Divisão de Experimentação e Pesquisas
INSTITUTO AGRONÔMICO

Vol. 13

Campinas, outubro de 1954

N.º 24

AÇÃO DA ÁGUA OXIGENADA SOBRE A MATÉRIA ORGÂNICA DO SOLO (*)

F. DA COSTA VERDADE

Engenheiro agrônomo, Secção de Agrogeologia, Instituto Agronômico de Campinas

RESUMO

Diversos tipos de análise de solo exigem a destruição prévia da matéria orgânica, sendo a água oxigenada o oxidante mais usualmente empregado. Neste trabalho a ação da água oxigenada sobre o carbono e o nitrogênio do solo foi estudada com pormenores, para esclarecer alguns pontos relativos à oxidação.

A água oxigenada não destrói totalmente a matéria orgânica, qualquer que seja a concentração empregada. Em virtude da solubilidade de alguns produtos de oxidação do carbono e da remoção de resíduos vegetais não decompostos, a lavagem do solo com água destilada, após os tratamentos com aquele oxidante, produz maiores perdas de carbono que nos tratamentos sem lavagem. O nitrogênio só é eliminado em porcentagens altas quando o solo é lavado; caso contrário, a sua porcentagem aumenta ou permanece no mesmo nível que a do solo original. A relação C/N acompanha as variações do carbono e nitrogênio segundo o tipo de tratamento feito.

A concentração da água oxigenada pouca influência exerce na remoção do carbono e nitrogênio do solo; essa remoção depende da quantidade de água oxigenada adicionada.

A adição do volume total de água oxigenada necessária para produzir o máximo de oxidação é menos trabalhosa que a adição sucessiva de frações dêsse total, porém os resultados só são iguais quando os solos são pobres em carbono e nitrogênio. Para solos ricos nesses elementos, o parcelamento do volume total de oxidante é mais eficiente.

1 - INTRODUÇÃO

A destruição da matéria orgânica do solo pela água oxigenada é uma operação preliminar em diversos tipos de análises de solo, variando a sua finalidade de acôrdo com a análise em vista. Assim, na análise textural, tem por fim remover os colóides orgânicos e facilitar a dispersão de argila (7); na análise termo-diferencial, destruir as substâncias carbonosas que dão reações exotérmicas (1); na análise mineralógica, eliminar a camada de matéria orgânica que recobre os minerais (3), etc.

A destruição da matéria orgânica pela água oxigenada foi ainda proposta como medida do grau de humificação (8), como determinação quantitativa

(*) Recebido para publicação em 3 de julho de 1954

da matéria orgânica (4), e para o estudo de troca de bases dos colóides orgânicos (5).

Em virtude do largo emprêgo dêsse oxidante na destruição da matéria orgânica do solo, estudou-se a sua aplicação com pormenores, determinando : o grau de destruição por êle produzido ; a sua ação na fração nitrogenada ; a eliminação produzida pela lavagem do solo após o tratamento com água oxigenada ; a concentração do oxidante que produz melhores resultados e o processo mais adequado para se usar a água oxigenada.

Os resultados obtidos nêste trabalho podem ser aplicados em qualquer processo onde se torne necessária tal oxidação.

2 - MATERIAIS E MÉTODOS

Foram empregados solos : turfoso de baixada (perfil 368a) ; terra roxa legítima (perfil 499a, usada para uma única série de experimentos) ; massapé-salmourão (perfil 530a) ; e arenito Bauru (perfil 538a).

No quadro 1 estão indicados os dados analíticos dêsses solos, que são de interêsse no presente trabalho.

QUADRO 1. — Alguns dados analíticos dos solos estudados

Perfil	Carbono em T.F.S.E.	Nitrogênio em T.F.S.E.	Relação C/N
	%	%	
368a	7,84	0,457	17,2
499a	2,73	0,239	11,4
530a	1,47	0,145	10,1
538a	0,37	0,037	10,0

As dosagens do carbono (pelo qual é expressa a matéria orgânica) e do nitrogênio, nos vários tipos de solos, foram feitas de acôrdo com Paiva e outros (6). A água oxigenada foi usada em soluções de 6, 9 e 12% (partes em pêso por 100 de volume), na relação 1:1 (pêso de solo para volume de água oxigenada).

O tratamento do solo que se denominou *sem lavagem*, consistiu em adicionar 20 ml de oxidante a 20 g de solo num copo de 300 ml, deixar em repouso até cessar a reação, secar em banho-maria, esfriar e adicionar nova quantidade de água oxigenada, continuando e repetindo a marcha anterior até atingir a oxidação desejada, que é indicada pelo conteúdo em carbono. O tratamento *com lavagem*, após cessar a reação da H_2O_2 , continua da seguinte maneira : diluir com água destilada até 300 ml, adicionar algumas gotas de solução de $CaCl_2$ a 10% para auxiliar a precipitação da argila, deixar em repouso durante a noite, aspirar com trompa à água o líquido sobrenadante (coletando também os restos de raízes, etc.), secar em banho-maria e repetir o tratamento até a oxidação desejada.

Em ambos os casos anteriores, no final do processo, secar a amostra em banho-maria, moer o material solo em almofariz, dosar a umidade, o carbono,

o nitrogênio, referindo-os em porcentagem da amostra seca na estufa a 105-110° C (T.F.S.E.).

3 - RESULTADOS OBTIDOS

3.1 - DESTRUÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Para cada tipo de solo e para cada concentração de oxidante foram estabelecidas duas séries de amostras, correspondendo uma ao tratamento **sem lavagem** e outra ao **com lavagem**. As amostras de cada série receberam tratamentos de 20 ml de água oxigenada, em números crescentes, de modo a existir amostras com todos os graus de oxidação da matéria orgânica (o processo empregado e as análises feitas já foram referidos anteriormente).

Os resultados obtidos estão indicados nas figuras 1 e 2. O perfil 538a não se acha representado nessas figuras porque o sentido da decomposição foi semelhante ao do perfil 530a.

A destruição da matéria orgânica não é total, havendo sempre um resíduo de carbono que não é destruído por novas adições de oxidante, qualquer que seja a sua concentração. Tal fenômeno confirma as observações de Hosking (2) e McLean (4). Como os solos usados têm diferentes origens e os resultados confirmam os de outros autores, o fenômeno deve ser geral para todos os solos.

O fato da amostra ser ou não lavada após o tratamento com a água oxigenada, afeta o teor de carbono residual, como se verifica pelas figuras 1A, 2A e 2B e quadro 2.

QUADRO 2. — Destruição máxima de matéria orgânica do solo (em % de T.F.S.E.) por meio da água oxigenada a várias concentrações

Perfil	Sem lavagem			Com lavagem		
	6%	9%	12%	6%	9%	12%
	%	%	%	%	%	%
368a -----	60,0	60,0	59,0	80,0	82,0	80,0
499a -----	61,0	-----	-----	77,0	-----	-----
530a -----	77,0	64,0	69,0	86,0	84,0	81,0
538a -----	85,0	84,0	77,0	94,0	89,0	85,0

Duas causas são responsáveis pela maior diminuição do carbono na série lavada : 1) as raízes, constituindo material resistente à oxidação, são aspiradas e a sua remoção tende a diminuir o conteúdo de carbono do solo ; 2) em consequência da ação do oxidante, são produzidas substâncias orgânicas solúveis na água (mas não voláteis) que são eliminadas na aspiração.

Uma amostra de solo que sofreu somente lavagem para a remoção das raízes e restos vegetais não decompostos, foi trabalhada na expectativa de se controlar o carbono realmente oxidado pela H₂O₂. Não se conseguindo por êsse processo remover eficientemente os restos vegetais não decompostos,

foi impossível controlar os dois fatores, isto é, remoção de raízes e matéria orgânica solubilizada. Daí aceitar-se que ambos produzem a diminuição de carbono do solo que sofreu lavagem.

A eficiência dos tratamentos **com** e **sem lavagem** pode ser verificada pelo quadro 2.

Os dados apresentados no quadro 2 indicam que a decomposição da matéria orgânica depende do tratamento, do tipo de solo e, em alguns casos, da concentração da água oxigenada. O tratamento **sem lavagem** é eficiente na remoção de 59 a 85% da matéria orgânica ao passo que **com lavagem** permite uma eliminação de 77 a 94%. O grau de destruição obtido no tratamento **com lavagem** é semelhante ao observado por Hosking (2). Esse autor não estudou as perdas no tratamento **sem lavagem**.

3.2 - FRAÇÃO NITROGENADA

O efeito da água oxigenada na fração da matéria orgânica que contém nitrogênio está indicado nas figuras 1A e 2C e no quadro 3. A água oxigenada ataca essas frações produzindo a solubilização em água dos compostos nitrogenados. Se o solo for lavado, há eliminação do nitrogênio e sem a lavagem ele fica retido. O método usado para dosar o nitrogênio total não inclui os nitratos. O tratamento **sem lavagem** aumenta o teor de nitrogênio do solo porque não houve formação daquele aniônio; caso contrário ele não seria dosado e a porcentagem do nitrogênio do solo deveria diminuir. Pode-se afirmar, portanto, que nenhuma ou pequena parcela de nitrogênio é oxidada a NO_3^- .

A água oxigenada leva um pouco de nitrogênio mas não é responsável pelo enriquecimento do solo no tratamento sem lavagem. O nitrogênio da água oxigenada só afeta os resultados nos solos pobres nesse elemento.

As curvas de eliminação do nitrogênio não apresentam a regularidade que foi observada nas do carbono, principalmente nos tratamentos **sem lavagem**. Julga-se que tais diferenças são devidas às variações no desenvolvimento da oxidação.

O quadro 3 apresenta as porcentagens de eliminação do nitrogênio nos tratamentos **com lavagem**, não se indicando o outro tratamento porque sempre houve aumento do teor original.

QUADRO 3. — Remoção máxima de nitrogênio do solo (em % de T.F.S.E.) nos tratamentos **com lavagem**

Perfil	H_2O_2		
	6%	9%	12%
368a	% 82,0	% 85,0	% 87,0
499a	88,0		
530a	79,0	87,0	72,0
538a	81,0	100,0	81,0

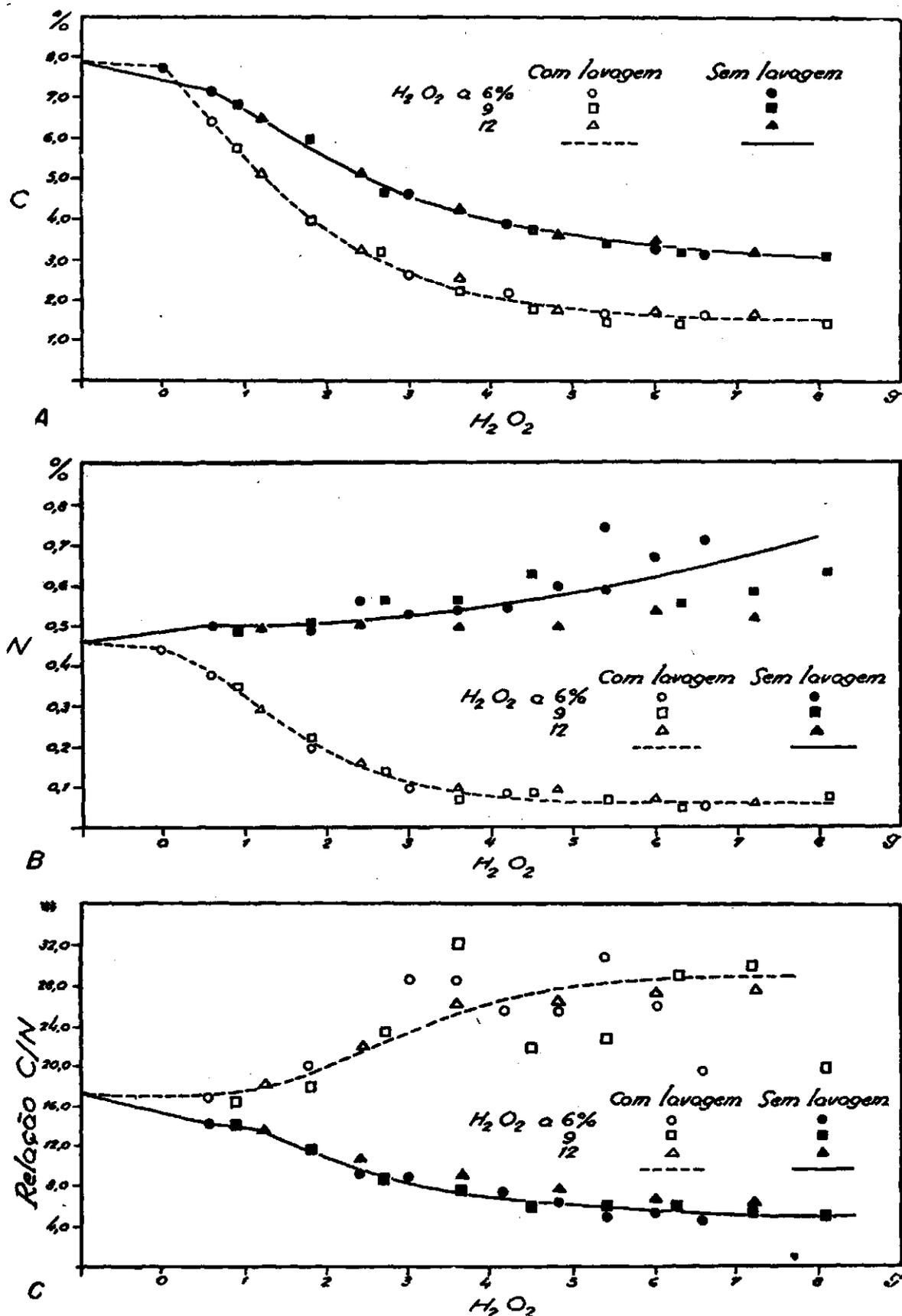


FIGURA 1. — Influência da quantidade de H₂O₂ a diversas concentrações e do tipo de tratamento do solo (perfil 368 a) em: A — carbono residual; B — nitrogênio; C — relação C/N.

A remoção do nitrogênio do solo foi muito eficiente, sendo maior que a do carbono em solos ricos de matéria orgânica, e menor ou igual em solos pobres. Estes resultados contradizem os obtidos por Hosking (2) que achou perdas maiores para o carbono que para o nitrogênio.

A relação C/N acompanha os efeitos dos tratamentos no teor de carbono e nitrogênio. Nos tratamentos **com lavagem**, a relação C/N aumenta, e nos tratamentos **sem lavagem** diminui. Nos primeiros a relação C/N indica maior solubilização da fração nitrogenada, com as restrições feitas acima para o caso do nitrogênio dos solos pobres. Portanto, com tratamento adequado pode-se fazer variar a relação C/N do solo, que poderá, talvez, ser usada para estudo da nitrificação.

3.3 - CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE H_2O_2 E EFEITOS NA MATÉRIA ORGÂNICA

As figuras 1 e 2 mostram ainda as relações existentes entre as diversas concentrações da água oxigenada na eliminação do carbono e nitrogênio do solo.

Dos dados obtidos nos tratamentos **com lavagem** infere-se que a concentração da água oxigenada não importa na destruição do carbono e nitrogênio quando o solo for rico em matéria orgânica. Nos solos pobres o rendimento da oxidação pelas soluções mais concentradas é menor. Provavelmente maior quantidade de água oxigenada é cataliticamente decomposta pelo solo, sem atacar o carbono. É preferível, contudo, trabalhar com água oxigenada mais concentrada porque economiza trabalho.

Nos tratamentos **com lavagem** há independência entre a concentração da água oxigenada e a destruição da matéria orgânica, mas os resultados dependem da quantidade do oxidante adicionado ao solo.

QUADRO 4. — Resultados obtidos com o parcelamento da quantidade máxima de H_2O_2 para a oxidação da matéria orgânica

Perfil	Tratamento	Parcelamento do volume de H_2O_2 a 12%	T.F.S.E.		Relação C/N
			C	N	
368a	sem lavagem	4 vezes 20 ml -----	3,12	0,513	6,1
		2 vezes 40 ml -----	3,05	0,497	6,1
		1 vez 80 ml -----	3,24	0,535	6,1
	com lavagem	4 vezes 20 ml -----	1,64	0,061	26,9
		2 vezes 40 ml -----	2,53	0,091	27,8
		1 vez 80 ml -----	3,10	0,199	15,6
530a	sem lavagem	4 vezes 15 ml -----	0,40	0,148	2,7
		2 vezes 30 ml -----	0,40	0,137	2,9
		1 vez 60 ml -----	0,42	0,122	3,5
	com lavagem	4 vezes 15 ml -----	0,32	0,033	9,8
		2 vezes 30 ml -----	0,29	0,073	3,9
		1 vez 60 ml -----	0,30	0,052	5,8

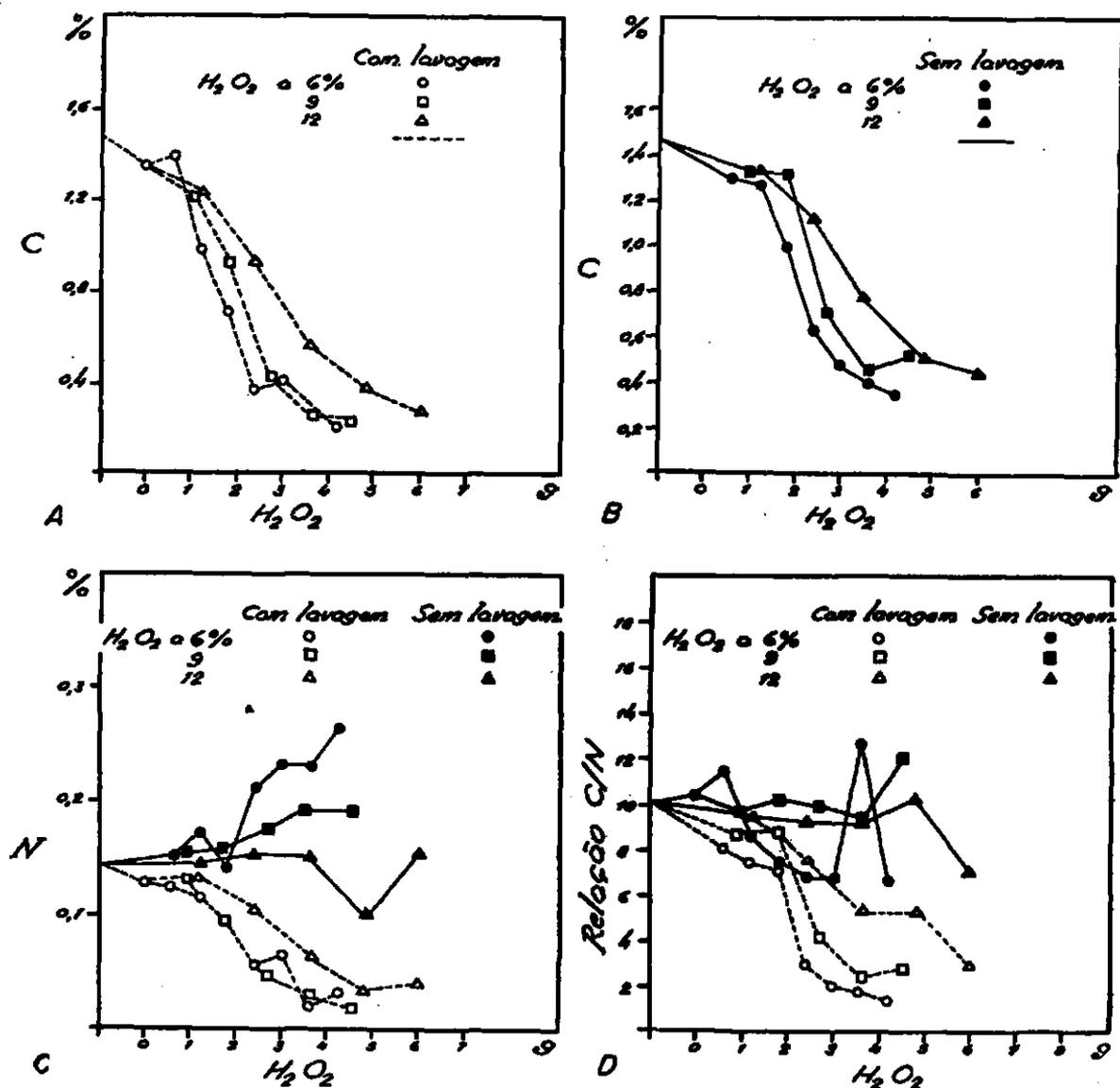


FIGURA 2. — Influência da quantidade de H₂O₂ a diversas concentrações e do tipo de tratamento do solo (perfil 530 a) em: A — carbono residual no tratamento com lavagem; B — idem, sem lavagem; C — nitrogênio; D — relação C/N.

3.4 - PARCELAMENTO DO VOLUME TOTAL DE H₂O₂ REQUERIDO PELO SOLO

Os tratamentos com água oxigenada, na parte já descrita deste trabalho, foram feitos com adições parciais do oxidante na relação 1:1. Vamos agora discutir os resultados obtidos quando se tratou o solo com o volume adequado de água oxigenada a 12%, para a destruição máxima de carbono, parcelando-o em três vêzes. Foram também feitas duas séries: com e sem lavagem. Os resultados estão reunidos no quadro 4.

Verifica-se que o parcelamento do volume total de água oxigenada para a destruição do carbono ou nitrogênio, não é necessário quando não se lava o solo depois dos tratamentos; os resultados são sempre os mesmos.

No processo com lavagem, o parcelamento produziu maior eliminação do carbono e nitrogênio no solo rico em matéria orgânica, enquanto que no solo pobre não afetou o carbono mas diminuiu o nitrogênio.

4 - CONCLUSÕES

A água oxigenada não destroi totalmente a matéria orgânica, deixando sempre um resíduo. A destruição do carbono variou de 59 a 94%.

A lavagem do solo, após o tratamento com oxidante, produz maior eliminação de carbono que as simples adições de H_2O_2 . Admite-se que isso seja causado pela remoção de fragmentos vegetais não decompostos e, também, da matéria orgânica solubilizada pelo oxidante.

O comportamento do nitrogênio é diferente do do carbono. O nitrogênio é acumulado quando não se faz a lavagem do solo. Caso contrário, a sua remoção atinge de 72 a 100%.

A relação C/N do resíduo orgânico do solo depende da lavagem ou não do solo. Se o solo for lavado, a relação C/N é larga; e estreita para os solos não lavados.

A destruição de substâncias orgânicas em solos ricos, como os turfosos, não depende da concentração da solução de água oxigenada empregada, mas da quantidade de H_2O_2 adicionada ao solo. Nos solos pobres em carbono, para as mesmas quantidades de oxidante as soluções de baixa concentração são mais eficientes. É possível que haja decomposição catalítica nas soluções mais concentradas, sem efetuar nenhuma oxidação de carbono.

A remoção da fração nitrogenada é independente da concentração do oxidante e depende do solo ser ou não lavado.

A adição do volume total da água oxigenada é muito menos trabalhosa que o seu parcelamento, porém os resultados não são iguais. Quando se lavam os solos após o tratamento, a remoção de carbono e nitrogênio nos solos ricos em matéria orgânica é maior que nos pobres. Nêstes últimos e nos solos onde não se fez lavagens, os resultados são os mesmos, quer haja ou não o fracionamento da quantidade total de água oxigenada requerida para oxidação máxima da matéria orgânica.

EFFECT OF HYDROGEN PEROXIDE ON SOIL ORGANIC MATTER

SUMMARY

Several types of soil analysis require pretreatment of samples with hydrogen peroxide for removal of the organic matter. The present work was carried out in order to obtain more specific information about the effect of the hydrogen peroxide treatment on the organic matter in soil samples.

Hydrogen peroxide did not destroy all the organic matter present in the soil samples. Usually from 59 to 94 per cent of it was destroyed, these results varying according to kind of soil, method of treatment, and in some cases with the concentration of the hydrogen peroxide solution used. Samples leached after each treatment with hydrogen peroxide had more carbon removed than unleached samples.

The behavior of soil nitrogen was different from that of carbon. The nitrogen level in treated samples that were not leached was increased or maintained at the same level in relation to their initial content. When the samples were leached, from 72 to 100 per cent of their nitrogen content was removed. The C/N ratio followed closely the removal of carbon and nitrogen. It was wide for leached samples and narrow for the non-leached ones.

The destruction of the organic matter in samples rich in organic carbon was independent of the peroxide concentration, but varied to a certain extent with the amount added. Low concentrations of peroxide solutions gave better results with samples from poor soils than the same amount added in higher concentration. It is believed that some peroxide was decomposed before acting on the organic matter. Removal of the nitrogen fraction was more dependent on leaching the samples after treatment than on the amount or concentration of the reagent.

Repeated treatments of the soil samples with small amounts of hydrogen peroxide gave results different from those given by a single treatment with the same total volume of the reagent. When leaching was employed, the repeated treatments were more effective for removal of carbon and nitrogen from soil samples rich in organic matter than the single treatment. In case of samples with low organic matter content, the method of repeated treatments was more effective than the single treatment only for nitrogen removal. When no leaching was done after treatment, both methods were equally effective.

LITERATURA CITADA

1. DEAN, L. A. Differential thermal analysis of Hawaiian soils. *Soil Sci.* 63:95-105. 1947.
2. HOSKING, J. S. The influence of hydrogen-ion concentration on the decomposition of soil organic matter by hydrogen peroxide. *J. agric. Sci.* 22:92-100. 1932.
3. JEFFRIES, C. D. & JACKSON, M. L. Mineralogical analysis of soils. *Soil Sci.* 68:57-73. 1949.
4. MCLEAN, W. Effect of hydrogen peroxide on soil organic matter. *J. agric. Sci.* 21:251-261. 1931.
5. OLSON, L. C. & BRAY, R. H. The determination of the organic base-exchange capacity of soils. *Soil Sci.* 45:483-496. 1938.
6. PAIVA, J. E. (neto), CATANI, R. A., QUEIROZ, M. S. & KÜPPER, A. Contribuição ao estudo dos métodos analíticos e de extração para a caracterização química dos solos do Estado de São Paulo. *In Reunião Brasileira de Ciência do Solo*, 1.^a, Rio de Janeiro, 1950. *Anais.* p. 79-108.
7. PURI, A. N. *Soils their physics and chemistry.* New York, Reinhold Publ. Corp., 1949. p. 278-279.
8. ROBINSON, G. W. & JONES, J. O. A method for determining the degree of humification of soil organic matter. *J. agric. Sci.* 15:26-29. 1925.
9. ROBINSON, W. O. The determination of organic matter in soil by means of hydrogen peroxide. *J. agric. Res.* 34:339-356. 1927.