

# Modificações no Método de Walkley-Black para a Determinação da Matéria Orgânica em Solos.

Andrea Oliveira<sup>1\*</sup> (PG), Eduardo Almeida Neves<sup>1</sup> (PQ)

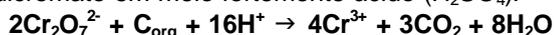
<sup>1</sup>Universidade Federal de São Carlos – Departamento de Química, Caixa Postal 676, 13565-905, São Carlos – S.P.

\*e-mail: apoquimica@yahoo.com.br

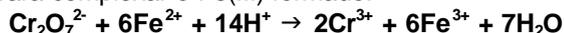
Palavras Chave: matéria orgânica (MO), potenciometria, dicromato

## Introdução

Entre as metodologias propostas para a determinação da matéria orgânica (MO) em solos<sup>1-2</sup> a mais empregada é a proposta por Walkley-Black baseada na oxidação da MO a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O por íons de dicromato em meio fortemente ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):



Nesta reação, considera-se o dicromato consumido equivalente ao carbono orgânico existente na amostra de solo, tendo o dicromato de potássio como padrão. O excesso de dicromato não consumido é titulado com solução padronizada de sulfato ferroso. Nestas titulações a indicação visual do ponto final é detectada precariamente empregando-se o indicador redox de difenilamina, juntamente com ácido fosfórico para complexar o Fe(III) formado:



No presente trabalho algumas modificações deste método foram feitas como o emprego da titulação potenciométrica em substituição à visual, variação no volume de ácido adicionado, do convencional 2:1 (ácido:solução aquosa) para 1:1. Usou-se como branco o número de elétrons de oxidação do biftalato, experimental, sendo o teórico, Ze = 30,00.

## Resultados e Discussão

Através das modificações realizadas verificou-se que a titulação feita pelo método potenciométrico além de ser mais precisa, detectou dois pontos de equivalência, ao contrário do esperado, que deveria ser somente um ponto equivalente, correspondente a titulação do excesso de dicromato não reagido. Comprovou ser este segundo ponto, proveniente da redução por íons Fe(II) do contaminante íon nitrato em equilíbrio com sua forma anidra NO<sub>2</sub><sup>+</sup> (cátion nitronio), presentes no ácido sulfúrico 98%. Na indicação visual, não há como se detectar este segundo ponto, e então o valor obtido para o volume final pode não ser exato. Várias marcas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% foram analisadas e verificou-se que todas elas contêm certo teor de nitrato em seus respectivos ácidos. Para estas determinações, uma alíquota de 20,00 mL de ácido 98% foi adicionada a 12,00 mL de água e titulado potenciometricamente, com solução padrão de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, empregando um eletrodo indicador de grafite combinado a um eletrodo de referência

Ag/AgCl, KCl sat.. O gráfico abaixo mostra uma curva potenciométrica derivativa típica do nitrato.

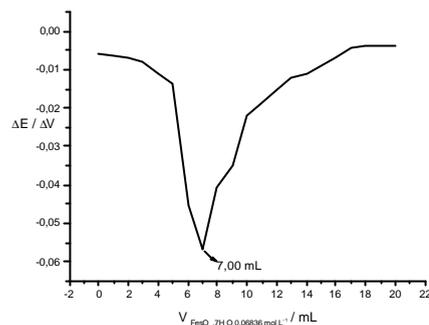


Figura 1. Curva potenciométrica derivativa (ΔE/ΔV) vs volume de solução padrão de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 0,06836 mol L<sup>-1</sup>, titulando íons nitrato.

É importante mencionar que ao se usar a proporção convencional 2:1 (Vácido:Vsolução), ocorre um significativo decréscimo no valor do número de elétrons, Ze do teórico 30,00 para o biftalato, caindo para 26e. Este valor funciona como o branco da titulação, introduzido em programas computacionais, para análise dos dados experimentais de titulação, dispensando-se o uso do branco convencional como proposto no método de Walkley-Black. Neste caso a proporção usual 2:1 de ácido:solução, contém maiores teores de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> presentes no meio reacional, condição em que íons nitrato podem também oxidar a MO. Isto reduz o efeito de oxidação por íons dicromato, de que resulta em um baixo valor experimental de Ze, o que não ocorre com a relação 1:1, proposta.

## Conclusões

A titulação para a determinação do teor de MO deve ser feita potenciometricamente a fim de se obter exatamente o ponto estequiométrico da titulação, e a proporção 1:1 (ácido:solução), já é suficiente para a completa oxidação da MO. O valor experimental de Ze para o padrão de biftalato funciona adequadamente como branco da titulação.

## Agradecimentos

Suporte financeiro CNPq, CAPES e FAPESP.

<sup>1</sup> Walkley, A. e Black, I.A. Soil Science, 1934, 37, 29-38.

*Sociedade Brasileira de Química ( SBQ)*

<sup>2</sup> Greenberg, A. E.; Clesceri, L. S e Eaton, A. D. "Standard Methods – For the Examination of Water and Wastewater", ed. 18<sup>th</sup>, Washington, **1992**, 5-6.