

### 6.3.1.1.2. Ácido sulfúrico e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

- (1) Pesar 100 mg de material vegetal e transferir para balão volumétrico de 25 ml;
- (2) Adicionar 2 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado e deixar em repouso por 15 minutos;
- (3) Colocar na chapa de aquecimento ainda fria e elevar a temperatura até aproximadamente 200°C;
- (4) Após o aparecimento de um líquido escuro retirar o balão, esfriar e adicionar 0,5 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (100 volumes);
- (5) Aquecer novamente até o extrato ficar incolor, passando em seguida para uma coloração amarela;
- (6) Retirar o balão, esfriar e adicionar 5 gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;
- (7) Colocar o balão na chapa, ajustar a temperatura a 260-280°C e digerir até coloração clara definitiva;
- (8) Adicionar algumas gotas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> caso persista a coloração amarelada;
- (9) Transferir para balão de 100 ml e completar o volume com água destilada (Extrato A<sub>2</sub>).

### 6.3.1.2. Digestão nítrico-perclórica (Fósforo - P; Potássio - K; Cálcio - Ca; Magnésio - Mg; Enxofre - S; Cobre - Cu; Ferro - Fe; Manganês - Mn; Zinco - Zn; Níquel - Ni; Alumínio - Al; Sódio - Na)

- (1) Passar 500 mg de material seco e moído para tubo de digestão;
- (2) Adicionar 6 ml de uma mistura de HNO<sub>3</sub> e HClO<sub>4</sub> na proporção de 2:1 (v/v);
- (3) Levar para bloco digestor aumentando gradativamente a temperatura até atingir 160°C e deixar nessa temperatura até o volume ser reduzido à metade (cerca de 40 minutos). Aumentar a temperatura para 210°C e deixar nesta temperatura até se obterem fumos brancos de HClO<sub>4</sub> e o extrato apresentar-se incolor (cerca de 20 minutos);
- (4) Esfriar, transferindo o extrato para balão volumétrico de 50 ml, com porções de água deionizada;

- (5) Completar o volume dos balões volumétricos com água deionizada (Extrato B).

**OBSERVAÇÃO:** a digestão ácida pode também ser feita em forno de microondas em condições determinadas.

### 6.3.2. Digestão por via seca (incineração) (Boro - B; Cobalto - Co; Molibdênio - Mo; Alumínio - Al)

## 6.4.2. Fósforo

### 6.4.2.1. Colorimetria do metavanadato (fósforo total)

#### A. Princípio do método

O método baseia-se na formação de um composto amarelo do sistema vanadomolibdofosfórico em acidez de 0,2 a 1,6 N.



A cor desenvolvida é medida em fotolorímetro ou em espectrofotômetro utilizando-se um filtro de cor complementar à da amostra, medindo-se a porcentagem de transmissão (%T) ou de absorbância (A) ou a densidade óptica (D.O.).

Na Figura 6-1 é apresentado um esquema simplificado de um fotolorímetro.

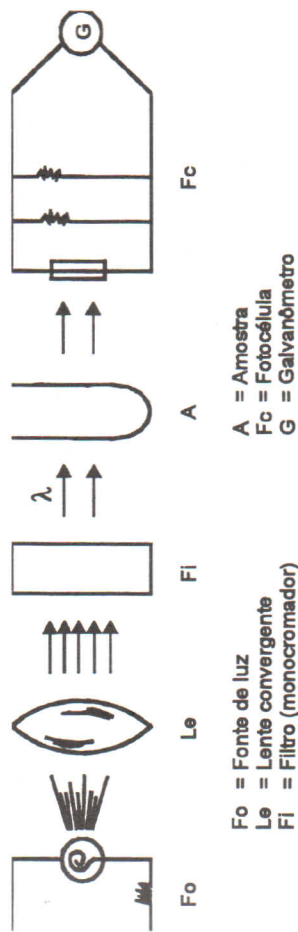


Figura 6-1. Esquema simplificado de um fotolorímetro.

Os métodos colorimétricos sempre utilizam como filtro uma cor complementar (cor absorvida) em relação à cor da solução, conforme simplificado na Tabela 6-2.

Na Tabela 6-3 está apresentada a tabela de cores complementares segundo Gibbs, citado por EWING (1972).

Tabela 6-2. Escolha da cor do filtro de acordo com a solução.

Número do filtro	Cor do filtro	$\lambda$ (nm)	Coloração das soluções
42	Azul	400-465	Vermelho, laranja Amarelo, verde, turbidez
54	Verde	500-570	Vermelho, púrpura Laranja, azul
66	Vermelho	640-700	Azul, verde, amarelo

Tabela 6-3. Cores complementares.

$\lambda$ (nm)	Cor	Cor complementar (cor absorvida)
400-435	Violeta	Verde-amarelado
430-480	Azul	Amarelo
480-490	Azul-esverdeado	Laranja
490-500	Verde-azulado	Vermelho
500-560	Verde	Púrpura
560-580	Verde-amarelado	Violeta
580-595	Amarelo	Azul
595-610	Laranja	Azul-esverdeado
610-750	Vermelho	Verde-azulado

### B. Reagentes

- a. Solução aquosa de molibdato de amônio a 5% ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ): em becker de 1.000 ml colocar cerca de 400 ml de água destilada quente. A seguir, acrescentar aos poucos e agitando até dissolver 25 g de molibdato de amônio. Esperar esfriar e passar para balão volumétrico de 500 ml, lavando o becker com porções de água destilada fria até completar o volume do balão e homogeneizar. Guardar esse reativo em frasco âmbar.
- b. Solução de metavanato de amônio a 0,25% ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ): em becker de 1.000 ml contendo cerca de 400 ml de água destilada quente adicionar 1,25 g de  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  e agitar até dissolver. Acrescentar 175 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado e esfriar. Passar para balão volumétrico de 500 ml, lavando o becker com porções de água destilada fria até completar o volume. Guardar em frasco âmbar.

c. Reativo misturado: misturar partes iguais de molibdato de amônio 5% com metavanadato de amônio a 0,25%, homogeneizar e guardar em refrigerador.

**OBSERVAÇÃO:** De preferência deve-se misturar o reativo um pouco antes de utilizá-lo, pois em refrigerador tem a duração aproximada de uma semana.

**SUGESTÃO:** Preparar a quantidade de reativo em função do número de amostras.

Exemplo: 50 amostras = 2 ml reativo/amostra = 100 ml do reativo.

- d. Solução-estoque de fósforo (80 ppm de P): em balão volumétrico de 1.000 ml contendo cerca de 300 ml de água destilada e 10,0 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 N (280 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado/1) adicionar 0,3509 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (fosfato monobásico ou biácido de potássio) seco em estufa por 2 horas a 70-80°C e resfriado em dessecador. Agitar e completar o volume com água destilada.
- e. Soluções-padrão de fósforo: em balões volumétricos de 100 ml adicionar através de uma bureta: 0,0, 5,0, 10,0, 15,0, 20,0 e 25,0 ml da solução-estoque de P (80 ppm), 4,0 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 N, completar o volume com água destilada e homogeneizar. Essas soluções contêm, respectivamente, 0,0, 4,0, 8,0, 12,0, 16,0 e 20,0 ppm de P.

### C. Marcha analítica

a. Obtenção da curva-padrão

- (1) Pipetar 5,0 ml dos padrões para tubo de colorímetro;
  - (2) Adicionar 2,0 ml do reativo misturado e homogeneizar;
  - (3) Deixar em repouso por 5 minutos e ler em colorímetro utilizando filtro azul, ou seja,  $\lambda = 420$  nm, sendo que essa leitura pode ser feita até 30 horas após a adição do reativo colorido;
  - (4) Colocar em eixos coordenados, sendo as concentrações de fósforo na abscissa (0, 20, 40, 60, 80 e 100  $\mu\text{g P}/5$  ml) e na ordenada as leituras obtidas (absorbância = A).
- b. No extrato vegetal
- (1) Pipetar 1,0 ou 2,0 ml do extrato nítrico-perclórico (Extrato B) para tubo de colorímetro;



- (2) Adicionar 4,0 ou 3,0 ml de água destilada, 2,0 ml do reativo colorido e homogeneizar;
- (3) Daqui por diante prosseguir conforme o descrito para a curva-padrão.

#### D. Cálculos

a. Quantidade de matéria seca (MS) utilizada, supondo ter-se utilizado 1,0 ml do extrato nítrico-perclórico (0,5 g MS/50 ml).

$$0,5 \text{ g MS} \frac{\text{-----}}{\text{X}} \frac{\text{-----}}{\text{-----}} \frac{50 \text{ ml}}{1 \text{ ml}}$$

$$\text{X} = 0,01 \text{ g MS}$$

$$\text{b. } 0,01 \text{ g MS} \frac{\text{-----}}{100 \text{ g MS}} \frac{\text{-----}}{\text{-----}} \frac{\text{C} (\mu\text{g P}/5,0 \text{ ml})}{\% \text{P}}$$

$$\% \text{P} = \frac{10^2 \times \text{C} \times 10^{-6}}{10^{-2}}$$

$$\% \text{P} = 0,01 \times \text{C}$$

C = Concentração de fósforo no extrato ( $\mu\text{g P}/5 \text{ ml}$ ) determinada através de curva-padrão.

#### 6.4.2.2. Colorimetria do azul de molibdênio (fósforo solúvel em ácido acético)

##### A. Princípio do método

O ânion  $\text{H}_2\text{PO}_4$  em presença do ânion molibdato ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) em meio redutor (estanho metálico, cloreto estanhoso ou ácido ascórbico), origina um complexo de cor azul, cuja intensidade é proporcional à quantidade de fósforo:



##### B. Reagentes

a. Solução de molibdato de amônio a 2,5% (peso/volume) em ácido sulfúrico 10 N (283 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado diluídos a 1 litro com água destilada).

- b. Solução redutora: dissolver 1 g de estanho metálico em 20 ml de HCl concentrado, juntar 4 gotas de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a 4% e guardar em frasco escuro. Preparar diariamente.
- c. Ácido acético (HAc) a 2% (volume/volume).
- d. Água oxigenada ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a 30%.
- e. Solução-padrão de fósforo (contendo 0,01 mg  $\text{PO}_4/\text{ml}$ ): dissolver 1,443 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  p.a. seco em balão volumétrico de 1.000 ml com água destilada. Diluir 5 ml a 500 ml com ácido acético a 2% (1 ml dessa solução contém 0,01 mg de  $\text{PO}_4$ ).

#### C. Marcha analítica

##### a. Obtenção da curva-padrão

- (1) Pipetar 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 e 5,0 ml da solução-padrão de fósforo (0,01 mg  $\text{PO}_4/\text{ml}$ ) para becker de 150 ml. Como prova em branco, pipetar 2,0 ml da solução de HAc a 2%;
  - (2) Juntar 2 gotas de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a 30%;
  - (3) Desidratar em banho-maria até a ebulição e deixar mais 30 minutos para remover totalmente a  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
  - (4) Esfriar e juntar 95 ml de água destilada;
  - (5) Juntar 4,0 ml de solução de molibdato de amônio a 2,5%, misturar, logo em seguida acrescentar 4 gotas da solução de estanho e misturar;
  - (6) Exatamente 8 minutos depois ler em colorímetro fotoelétrico com filtro vermelho (nº 66 do Klett Summerson), acertando o zero com a prova em branco (HAc a 2%); a leitura pode também ser feita em espectrofotômetro a 580 nm;
  - (7) Colocar em eixos coordenados as concentrações de fósforo na abscissa (0, 0,01, 0,02, 0,03, 0,04 e 0,05 mg de  $\text{PO}_4$ ) e na ordenada as leituras correspondentes.
- b. No extrato vegetal
- (1) Colocar 0,100 g de material vegetal moído em erlenmeyer de 50 ml, juntar 25 ml de HAc a 2% e arrolhar;
  - (2) Agitar 3 vezes durante meio minuto, num tempo de 5 minutos;

- (3) Filtrar (papel seco);  
 (4) Pipetar 2 ml do extrato para becker de 150 ml;  
 (5) Daqui por diante prosseguir conforme o descrito para a curva-padrão, a partir do item (2).

D. Cálculos

a. Quantidade de matéria seca (MS) utilizada

$$\frac{0,100 \text{ g}}{X} = \frac{25 \text{ ml}}{2 \text{ ml}}$$

$$X = 0,008 \text{ g}$$

b.  $\frac{0,008 \text{ g MS}}{1 \text{ g MS}} = \frac{C \text{ (mg PO}_4\text{)}}{\text{ppm PO}_4}$

$$\text{ppm PO}_4 = \frac{1,0 \times C \times 10^{-3}}{8 \times 10^{-3}}$$

$$\text{ppm PO}_4 = 0,125 \times C$$

C = Concentração de PO<sub>4</sub> no extrato (mg PO<sub>4</sub>) determinada através de curva-padrão.

6.4.3. Enxofre

6.4.3.1. Gravimetria do sulfato de bário

A. Princípio do método

A determinação gravimétrica baseia-se na precipitação do enxofre pelo cloreto de bário na forma de sulfato de bário. O precipitado é lavado até a eliminação dos outros sais (usando o cloreto como indicador) e pesado.

B. Reagentes

- a. Cloreto de bário (BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O): dissolver 100 g de BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O em água destilada e completar o volume a 1.000 ml.  
 b. Nitrato de prata: dissolver 1 g de AgNO<sub>3</sub> em água destilada e completar o volume a 100 ml.