

Capítulo **3**

**Análises de fertilizantes  
minerais, organominerais  
e corretivos**

Waldir Vieira  
Fábio Cesar da Silva



## 1. Introdução

O controle da qualidade de fertilizantes e corretivos utilizados na agricultura é hoje uma medida de suma importância para a classe produtora rural. Esse controle, cada vez mais necessário, atualmente é executado quase totalmente pelo Serviço Público e possui características singulares no que se refere às atividades de fiscalização. Surge, assim, uma exigência cada vez maior de os laboratórios se adequarem para atender às reais necessidades de nossa época.

A metodologia oficial para análise de fertilizantes e corretivos atende com boa segurança à exatidão dos resultados das análises, mas deixa muito a desejar quanto aos aspectos de economicidade e rapidez de resultados. Para atender a essa grande e crescente demanda, os laboratórios têm, muitas vezes, que lançar mão de artifícios que acelerem os resultados e, entre eles, estão os métodos simplificados, que muito podem auxiliar nos processos de análise. Esses métodos são muito mais rápidos e econômicos, mas exigem bastante atenção porque, por serem muito sensíveis, qualquer descuido pode resultar em erros (ALCARDE, 1979, 1982, 1992, 1993). Para trabalhar com segurança, é preciso fazer a análise primeiramente por métodos simplificados e só então usar o método oficial nas análises que porventura fiquem fora das garantias e tolerâncias estabelecidas na legislação em vigor.

Conseqüentemente, a metodologia para análise de fertilizantes e corretivos compõe-se de dois grupos:

Metodologia oficial – Confere maior segurança, mas é demorada e exige mais reagente. É semelhante às adotadas por outros países – principalmente à norte-americana –, com adaptações para o Brasil.

Metodologia simplificada – Ganha espaço a cada dia por sua rapidez e economia de tempo e de reagentes (ALCARDE, 1982). Atualmente, é mais utilizada nas determinações de nitrogênio, fósforo, potássio, boro e enxofre, já que os métodos oficiais para os demais elementos são mais rápidos.

No presente capítulo, optou-se pela apresentação dos métodos oficiais para preparo e análises de fertilizantes minerais, organominerais e corretivos de solo que atendam às legislações vigentes do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2004a, b).

## 2. Preparação da amostra para a análise

### 2.1 Redução da quantidade da amostra

#### Por quarteação manual

Colocar a amostra sobre um papel limpo e homogeneizar com espátula para formar um monte de base circular. Com o auxílio de uma régua, dividir o monte em 4 partes iguais (em cruz) e tomar 2 partes opostas. Repetir a operação até obter mais ou menos 125 g da amostra.

#### Por quarteador tipo Jones (8 vãos de 15 mm de largura)

Homogeneizar o máximo possível a amostra ainda na embalagem de coleta. Transferi-la para um recipiente do quarteador, sem encher até a borda (se o volume for excessivo, proceder à redução manual antes de levar para o quarteador). Jogar a amostra sobre o quarteador, virando o recipiente segundo seu eixo maior, que deverá se manter paralelo ao eixo maior do quarteador. Desprezar o material coletado em um dos recipientes do quarteador e repetir o processo até que a quantidade da amostra esteja próxima a 250 g.

## 3. Preparo da amostra para corretivos de solo

Após homogeneizar toda a amostra e, se necessário, reduzir por quarteação até obter uma quantidade de aproximadamente 250 g, tomar toda a amostra e transferir para vidro de relógio grande. Levar para a estufa e secar a 110 °C até peso constante.

Pesar toda a amostra com precisão de 0,1 g (P), secar em estufa à temperatura de 105 °C a 110 °C, até massa constante (P<sub>1</sub>). Calcular o teor de umidade pela expressão

$$U = (P - P_1) \times 100/P$$

Dividir a amostra seca em duas frações iguais: uma, destinada à análise granulométrica, não deve sofrer nenhum preparo; a outra se destina à análise química e deve ser reduzida por quarteação a aproximadamente 20 g, que devem ser totalmente moídos e passados em peneira com abertura de malha de 0,3 mm (ABNT n° 50). Homogeneizar e armazenar em recipiente hermeticamente fechado.

## 4. Fertilizantes

### 4.1 Fertilizantes minerais sólidos

Após homogeneizar toda a amostra e, se necessário, reduzir por quarteação até obter uma quantidade de aproximadamente 250 g, dividir essa quantidade, por quarteação, em duas frações iguais. Uma delas será utilizada na análise granulométrica. A outra fração, destinada à análise química, deve ser moída e passada totalmente em peneiras com aberturas de malha de 0,84 mm (ABNT n° 20) para fertilizantes simples ou mistura úmida e de 0,42 mm (ABNT n° 40) para fertilizantes secos com tendência a segregar. Para fosfatos reativos, fritas e materiais que as contenham, moer e passar em peneira com abertura de malha 0,15 mm (ABNT n° 100). Homogeneizar e, se necessário, armazenar em recipiente hermeticamente fechado.

Para as análises químicas de farinha de ossos, fosfatos naturais moídos, termofosfato e escórias de desfosforação, as amostras não devem sofrer nenhum preparo. Homogeneizar esmeradamente com espátula e transferir para frasco com tampa, devidamente numerado.

### 4.2 Fertilizantes organominerais

- Homogeneizar toda a amostra sólida e reduzi-la por quarteação (manual ou com quarteador) a mais ou menos 200 g.
- Retirar cerca de 25 g para a determinação do pH.
- Colocar o restante em uma cápsula de porcelana ou bandeja tarada, pesar e anotar a massa ( $G_1$ ). Colocar em estufa, regulada para temperatura de 65 °C, por 16 horas ou até peso constante, verificado de hora em hora após o transcurso das 16 horas.
- Retirar da estufa, esfriar em dessecador, pesar e anotar a massa ( $G_2$ ).
- Homogeneizar e, por quarteação, dividir em duas partes iguais. Reservar uma delas para a análise granulométrica, quando couber, e moer a outra, passando em peneira com abertura de malha de 0,5 mm (ABNT n°35).

**Nota:** amostras líquidas não sofrem nenhuma preparação, apenas agitação manual de maneira a promover sua completa homogeneização.

## 4.3 Fertilizantes Fluidos

Essas amostras devem ser agitadas, até completa homogeneização, apenas no momento da tomada da alíquota para pesagem.

Amostras em embalagens com vazamento devem ser rejeitadas.

# 5. Análises químicas de fertilizantes e corretivos

## 5.1 Análises de fertilizantes minerais

### 5.1.1 Análise granulométrica

1 – Para especificação granulométrica de fertilizantes farelado grosso, farelado, microgranulado, pó, granulado, mistura de grânulos, mistura granulada, termosfosfatos e escórias de desfosforação, fosfato natural, fosfato natural reativo, termofosfato magnésiano, termofosfato magnésiano grosso e multifosfato.

#### Equipamento

- Peneiras com aro de 20 cm de diâmetro, 5 cm de altura e aberturas de malha de: 4,8 mm (ABNT n° 4); 4,0 mm (ABNT n° 5); 3,36 mm (ABNT n° 6); 2,8 mm (ABNT n° 7); 2 mm (ABNT n° 10); 1,0 mm (ABNT n° 18); 0,84 mm (ABNT n° 20); 0,5 mm (ABNT n° 35); 0,3 mm (ABNT n° 50); 0,15 mm (ABNT n° 100) e 0,075 mm, (ABNT n° 200), limpas, secas e taradas com aproximação de 0,1 g, com fundo tarado e tampa.
- Agitador mecânico de peneiras.

#### Procedimento

- Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,1 g, e transferi-la sobre as peneiras, encaixadas uma sobre a outra, em ordem crescente de abertura de malha – a de malha maior acima –, observando as aberturas conforme o caso (Tabela 1).

**Tabela 1.** Especificação das peneiras conforme a natureza física do fertilizante.

Natureza física do fertilizante	Peneiras (mm)	ABNT (nº)
Farelado grosso	4,8 e 1,0	4 e 18
Farelado	3,36 e 0,5	6 e 35
Granulado, mistura de grânulos, mistura granulada	4,0 e 1,0	5 e 18
Pó	2,0; 0,84 e 0,3	10, 20 e 50
Termosfosfatos e escórias de desfosforação	0,15	100
Microgranulado	2,8 e 1,0	7 e 18
Termofosfato magnésiano grosso	0,84	20
Fosfato natural	0,075	200
Fosfato natural reativo	4,8 e 2,8	4 e 7
Multifosfato magnésiano	2,8 e 0,5	7 e 35

- Tampar, fixar as peneiras no agitador e agitar durante 10 minutos, na intensidade de vibração máxima. Pesquisar cada peneira e o fundo e calcular a fração neles retida. Em seguida, calcular o percentual do material passante em cada peneira, pelas expressões:

$$\% \text{ da amostra passante na 1ª ou única peneira} = 100 - \frac{R_1 \times 100}{G}$$

$$\% \text{ da amostra passante na 2ª peneira} = 100 - \frac{(R_1 + R_2) \times 100}{G}$$

$$\% \text{ da amostra passante na 3ª peneira} = 100 - \frac{(R_1 + R_2 + R_3) \times 100}{G}$$

em que:

G = massa (g) da amostra analisada;

R<sub>1</sub> = massa (g) da fração retida na 1ª ou única peneira especificada;

R<sub>2</sub> = massa (g) da fração retida na 2ª peneira especificada;

R<sub>3</sub> = massa (g) da fração retida na 3ª peneira especificada.

## 2 – Para fosfatos naturais moídos

### Equipamento

- Peneira com aro de 20 cm de diâmetro, 5 cm de altura e abertura de malha de 0,075 mm (ABNT nº 200) limpa, seca e tarada com aproximação de 0,1 g.

### Procedimento

- Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,1 g. Transferir totalmente a amostra para a peneira com abertura de malha de 0,075 mm. Lavar com água de torneira com um fluxo moderado até que a água que passa através da peneira esteja límpida. Tomar cuidado para evitar perda da amostra por respingos.
- Secar sob temperatura de 105 °C a 110 °C, até massa constante (aproximadamente 30 minutos), pesar e calcular a fração retida na peneira. Calcular o percentual de material passante na peneira, pela expressão

$$\% \text{ da amostra passante pela peneira} = 100 - R \times 100/G$$

em que:

R = massa (g) da fração retida na peneira;

G = massa (g) da fração da amostra analisada.

## 3 – Para fosfatos naturais moídos contendo argila coloidal e para fosfatos naturais moídos e granulados

### Reagentes

- Solução do agente dispersante – Dissolver 36 g de hexametáfosfato de sódio p.a. e 8 g de carbonato de sódio p.a. em água e completar o volume a 1 litro.

### Equipamento

- Peneira com aro de 20 cm de diâmetro, 5 cm de altura e abertura de malha de 0,075 mm (ABNT nº 200), limpa, seca e tarada com aproximação de 0,1 g.
- Agitador mecânico de peneiras.
- Agitador de haste ou magnético.



## Procedimento

- Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,1 g. Transferir para um copo com 50 mL de solução do agente dispersante e 450 mL de água destilada. Agitar, durante cinco minutos, evitando que o material fique retido na haste do agitador e nas paredes do copo. Transferir a solução para a peneira especificada. Lavar com um fluxo moderado de água de torneira até a água tornar-se límpida. Tomar cuidado para evitar perda da amostra por respingos. Secar a fração retida na peneira, sob temperatura de 105 °C a 110 °C, até massa constante (aproximadamente 30 minutos) e pesar. Calcular a fração retida na peneira. Calcular o percentual de material passante na peneira, pela expressão

$$\% \text{ da amostra passante pela peneira} = 100 - R \times 100/G$$

em que:

R = peso (g) da fração retida na peneira.

G = peso inicial (g) da amostra analisada.

## 5.1.2 Análise química

### 5.1.2.1 Nitrogênio total

#### a) Micrométodo da liga de Raney

##### Princípio

- O método fundamenta-se na amoniação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida numa quantidade em excesso de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com ácido padronizado. A amoniação, em meio ácido, do nitrogênio nítrico é feita por redução deste pela liga de Raney, enquanto a amoniação das formas orgânicas é realizada por oxidação com ácido sulfúrico.

##### Equipamento

- Conjunto microdigestor–destilador para nitrogênio.

## Reagentes

- Indicador verde de bromocresol  $1 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar  $0,1 \text{ g}$  de indicador, triturar em almofariz com  $2,8 \text{ mL}$  de  $\text{NaOH } 0,05 \text{ M}$ , transferir para um balão volumétrico de  $100 \text{ mL}$  e completar o volume com água destilada.
- Indicador vermelho de metila  $0,1 \text{ g L}^{-1}$  – Dissolver  $0,1 \text{ g}$  de vermelho de metila em álcool etílico e transferir para um balão volumétrico de  $100 \text{ mL}$ . Completar o volume com álcool etílico.
- Indicador alaranjado de metila  $1 \text{ g L}^{-1}$  – Dissolver  $0,1 \text{ g}$  do indicador em água destilada, completar a  $100 \text{ mL}$ , com água.
- Mistura de indicadores – Misturar 1 volume de vermelho de metila  $1 \text{ g L}^{-1}$  e 10 volumes de verde de bromocresol  $1 \text{ g L}^{-1}$ .
- Ácido bórico,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $20 \text{ g L}^{-1}$  com mistura de indicadores – Pesar  $20 \text{ g}$  de ácido bórico p.a. e dissolver em água destilada morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de  $1 \text{ L}$ . Acrescentar  $20 \text{ mL}$  da mistura de indicadores e completar o volume.
- Hidróxido de sódio,  $\text{NaOH}$ ,  $450 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar  $450 \text{ g}$  de  $\text{NaOH}$  p.a., dissolver em água destilada e transferir para um balão volumétrico de  $1 \text{ litro}$ . Esfriar e completar o volume.
- Ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  p.a.
- Liga ou pó catalítico de Raney ( $50 \% \text{ Al} - 50 \% \text{ Ni}$ ).
- Solução de ácido sulfúrico,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,025 \text{ M}$  – Diluir  $14 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  p.a. em  $1.000 \text{ mL}$  com água destilada. Transferir  $100 \text{ mL}$  dessa solução para um balão de  $1.000 \text{ mL}$  e completar o volume com água destilada.

## Padronização

- Pesar exatamente  $1,0000 \text{ g}$  de carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , padrão primário, secado por 2 horas sob temperatura de  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $290 \text{ }^\circ\text{C}$  em estufa, resfriado e mantido em dessecador.
- Transferir para um balão volumétrico de  $100 \text{ mL}$ , completar com água destilada e agitar.
- Transferir  $5 \text{ mL}$  da solução de carbonato de sódio para erlenmeyer de  $125 \text{ mL}$ .
- Adicionar  $50 \text{ mL}$  de água destilada e 5 gotas do indicador alaranjado de metila  $1 \text{ g L}^{-1}$ .

- Titular com a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a padronizar até a variação de cor do indicador em relação a uma referência (usar como referência uma solução de 80 mL de água fervida por 2 minutos, acrescida de 3 gotas de alaranjado de metila). Anotar o volume gasto.
- Interromper a titulação e ferver por 2 ou 3 minutos, esfriar e prosseguir a titulação até nova variação de cor do indicador em relação à referência; anotar o volume e somar com o volume anterior.
- Repetir o procedimento de titulação por três vezes e calcular o volume médio gasto (V).
- Calcular a molaridade da solução pela expressão

$$M = \frac{0,4712}{V}$$

em que V = média dos volumes (mL) da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gastos nas titulações.

**Nota:** a solução 0,025 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pode ser preparada a partir de uma solução padronizada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  adquirida pronta no comércio.

## Procedimento

- 1) Extração/digestão
  - Pesar 1 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, transferir para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada.
  - Agitar manualmente por 5 minutos e deixar em repouso por mais 30 minutos.
  - Digestão em microdigestor: retirar uma alíquota do extrato que contém de 5 mg a 15 mg de N (Tabela 2) e colocar no tubo de vidro do microdigestor.

**Tabela 2.** Alíquota de nitrogênio conforme a garantia do elemento.

Alíquota	Garantia (em % de N)
25 mL da amostra	Até 5
20 mL da amostra	6 a 10
10 mL da amostra	11 a 25
5 mL da amostra	Acima de 26

- Acrescentar 0,7 g de liga de Raney, elevar o volume a 25 mL com água destilada e adicionar 5 mL de  $H_2SO_4$  p.a., nessa ordem.
- Aquecer no microdigestor até a temperatura de 300 °C, esperar secar ou ficar com a coloração verde-clara cremosa. Esfriar.

## 2) Digestão em copo

- Retirar uma alíquota do extrato que contém de 5 mg a 15 mg de N (Tabela 2) e transferir para um copo de 100 mL.
- Acrescentar 0,7 g de liga de Raney, elevar o volume a 25 mL com água destilada e adicionar 5 mL de  $H_2SO_4$  p.a., nessa ordem.
- Aquecer em chapa aquecedora promovendo a secura da amostra. Esfriar.
- Adicionar 20 mL de água destilada e ferver novamente até dissolver todo o conteúdo digerido.
- Esfriar e transferir para o tubo de destilação do microdestilador.

## 3) Determinação

- Adaptar ao microdestilador, já aquecido, o tubo com a amostra digerida e um erlenmeyer de 125 mL para receber o destilado, contendo 10 mL de  $H_3BO_3$  20 g  $L^{-1}$  com mistura de indicadores e 40 mL de água destilada.
- Adicionar 20 mL de NaOH 450 g  $L^{-1}$  ao tubo.
- Colocar o microdestilador em funcionamento e aguardar que ele execute a destilação da amostra até a obtenção de um volume total de 100 mL.
- Retirar, da amostra do microdestilador, e titular o destilado no erlenmeyer com  $H_2SO_4$  0,025 M padronizado ( $V_a$ ).
- Preparar uma prova em branco ( $V_b$ ).
- Calcular a porcentagem de nitrogênio total presente na amostra pela expressão

$$\% N = \frac{700,35M(V_a - V_b)}{A \times G}$$

em que:

$V_a$  = volume (mL) da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação da amostra.

$V_b$  = volume (mL) da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação da prova em branco.

M = molaridade da solução de ácido sulfúrico.

A = alíquota analisada (mL).

G = peso inicial da amostra (g).

### Cuidados especiais

- O pó catalítico ou liga de Raney reage com água ou umidade, formando alumina. Evitar, portanto, o contato prolongado com água ou umidade do ar durante a estocagem ou uso.
- Adicionar o ácido sulfúrico cuidadosamente, para evitar reação violenta.
- Vistoriar periodicamente o aparelho do destilador para evitar a perda de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.
- Manusear ácidos e bases fortes utilizando os EPI's adequados.

### b) Macrométodo da liga de Raney

#### Princípio

- O método fundamenta-se na amoniação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio, seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida numa quantidade em excesso de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com ácido sulfúrico padronizado. A amoniação – em meio ácido – do nitrogênio nítrico é feita por redução deste pela liga de Raney, enquanto a amoniação das formas orgânicas é realizada por oxidação com ácido sulfúrico. O método é aplicável a todos os tipos fertilizantes, inclusive os orgânicos.

#### Equipamento

- Conjunto macrodigestor–destilador tipo Kjeldhal equipado com regulador de potência.

#### Reagentes

- Pó catalítico de Raney p.a. (50 % de Ni e 50 % de Al).
- Ácido sulfúrico, p.a.,  $H_2SO_4$  (93 %–98 %).

- Sulfato de cobre, p.a.,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .
- Sulfato de potássio, p.a.,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .
- Pérolas de vidro ou zinco granulado 8 mesh, p.a.
- Solução de ácido sulfúrico–sulfato de potássio – Acrescentar, vagarosamente e com cuidado, 200 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 625 mL de água destilada e misturar. Sem esfriar, juntar 107 g de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  e continuar a agitação até dissolver todo o sal. Diluir a quase 1 L e agitar. Esfriar, diluir para 1 L com água destilada e homogeneizar.
- Solução de sulfeto ou tiosulfato – Dissolver em água 40 g de  $\text{K}_2\text{S}$  e completar a 1 L. Soluções de 40 g de  $\text{Na}_2\text{S}$  ou 80 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  por litro podem ser usadas.
- Solução de hidróxido de sódio  $450 \text{ g L}^{-1}$ , indicador verde de bromocresol  $1 \text{ g L}^{-1}$ , indicador vermelho de metila  $1 \text{ g L}^{-1}$ , indicador alaranjado de metila  $1 \text{ g L}^{-1}$  e mistura de indicadores (1+10) – conforme descritos no micrométodo da liga de Raney.
- Ácido bórico,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $40 \text{ g L}^{-1}$  com indicadores – Pesar 40 g de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  p.a., dissolver em água destilada morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1.000 mL. Acrescentar 20 mL da mistura de indicadores e completar o volume com água.
- Solução padronizada de ácido sulfúrico 0,25 M (ou 0,05 M quando a quantidade de nitrogênio for pequena – usar o procedimento anterior para padronizar o 0,025 M).

### **Padronização da solução $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,25 M**

- Pesar exatamente 3,0000 g de carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , padrão primário, secado por 2 h sob temperatura de  $280 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $290 \text{ }^\circ\text{C}$  em estufa e esfriado em dessecador. Transferir para um balão volumétrico de 100 mL e completar com água destilada. Homogeneizar e guardar em refrigerador.
- Tomar 25 mL da solução de carbonato de sódio e transferir para erlenmeyer de 125 mL, adicionar 50 mL de água destilada e 5 gotas do indicador alaranjado de metila a  $1 \text{ g L}^{-1}$  em água.
- Titular com a respectiva solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a padronizar até a variação de cor do indicador em relação a uma referência (usar como referência uma solução de 80 mL de água fervida por 2 minutos acrescidos de 3 gotas de alaranjado de metila).

- Interromper a titulação e ferver por 2 ou até 3 minutos, esfriar e prosseguir a titulação até a variação de cor do indicador.
- Repetir a titulação três vezes e anotar o volume médio gasto (V).
- Calcular a molaridade da solução pela expressão

$$M = \frac{7,0756}{V}$$

em que V = média dos volumes (mL) da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gastos na titulação.

**Nota:** soluções padrão e padronizadas podem ser preparadas a partir de soluções padrão concentradas adquiridas prontas no mercado.

## Procedimento

### 1) Extração

- Transferir uma quantidade de amostra (0,2 g a 2,0 g) para frasco Kjeldahl de 800 mL.

**Nota:** o peso inicial da amostra não deve conter mais de 42 mg de nitrogênio nítrico.

- Juntar 1,7 g de pó catalítico de Raney e 150 mL de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se houver mais de 0,6 g de matéria orgânica, juntar 2,5 mL de solução ácida para cada 0,1 g da matéria orgânica que exceder a 0,6 g.
- Misturar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl, e colocá-lo sobre o aquecedor frio ou que esteja desligado por 10 minutos, no mínimo. Ligar o aquecedor previamente regulado para o teste de 5 minutos. Quando iniciar a fervura, reduzir o aquecimento, regulando o digestor para teste de digestão de 10 minutos.

**Nota:** testes de 5 minutos e de 10 minutos equivalem a uma intensidade de aquecimento necessário para levar à ebulição 250 mL de água em balão de Kjeldahl de 800 mL, respectivamente em 5 minutos e em 10 minutos.

- Depois de 10 minutos, suspender o frasco na posição vertical e juntar 1,0 g de sulfato de cobre p.a. e 15 g de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p.a.

- Recolocar o frasco Kjeldahl na posição inclinada e aumentar o aquecimento, regulando para o teste de digestão de 5 minutos (caso haja formação de espuma, suspender o Kjeldahl ou diminuir a intensidade de aquecimento). Aquecer, com aquecedor regulado para teste de digestão de 5 minutos, até os densos fumos brancos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tornarem límpido o bulbo do frasco. A digestão está completa para amostras contendo somente N amoniacal, nítrico e amídico. Para outras formas de nitrogênio, agitar – por rotação – o frasco e continuar a digestão por 30 minutos.
- Esfriar, juntar 250 mL de água destilada e 25 mL de solução de tiossulfato de sódio ou de sulfeto de potássio e homogeneizar.

## 2) Determinação

- Juntar 10 pérolas de vidro ou 3–4 grânulos de zinco 8 mesh, inclinar o frasco Kjeldahl e adicionar 105 mL de solução de NaOH a  $450 \text{ g L}^{-1}$ , sem agitar o frasco.
- Conectar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação com a ponta do condensador já mergulhada no erlenmeyer de 500 mL que contém 50 mL de ácido bórico  $40 \text{ g L}^{-1}$  com a mistura de indicadores.
- Agitar o conteúdo e aquecer para destilar até que se obtenha no mínimo 150 mL de destilado.
- Retirar o frasco de erlenmeyer e lavar a ponta do condensador.
- Titular com solução de ácido sulfúrico padronizado 0,25 M ou 0,05 M e anotar o volume ( $V_1$ ).
- Fazer uma prova em branco ( $V_2$ ).
- Calcular o teor de nitrogênio na amostra pela expressão

$$\% \text{ N} = \frac{2,8014M(V_1 - V_2)}{G}$$

em que:

$V_1$  = volume (mL) do ácido gasto na titulação da amostra.

M = molaridade do ácido.

$V_2$  = volume (mL) do ácido gasto na titulação da prova em branco.

G = peso inicial (g) da amostra.



### Cuidados especiais

- O pó catalítico de Raney reage com água ou umidade, formando alumina. Evitar contato prolongado com água ou umidade do ar durante a estocagem ou uso.
- Adicionar ácido sulfúrico cuidadosamente, para evitar reação violenta.
- Vistoriar periodicamente o aparelho destilador para evitar perdas de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.
- Manusear todos os ácidos fortes com auxílio de EPI's.

### c) Método do cromo metálico

#### Princípio

- Este método fundamenta-se na amoniação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio, seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida numa quantidade excedente de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com ácido sulfúrico padronizado. A amoniação – em meio ácido – do nitrogênio nítrico é feita por redução deste pelo cromo metálico, enquanto a amoniação das formas orgânicas de nitrogênio é realizada por oxidação catalítica com ácido sulfúrico. É aplicável a todos os tipos de fertilizantes, inclusive os orgânicos.

#### Equipamento

- Macrodigestor e destilador tipo Kjeldahl com regulador de potência.

#### Reagentes

- Cromo metálico em pó (100 mesh).
- Solução de ácido sulfúrico 11 M – Adicionar 625 mL de  $H_2SO_4$  p.a., a 325 mL de água destilada (vagarosamente).
- Ácido clorídrico p.a.
- Sulfato de potássio p.a.
- Sulfato de cobre p.a.
- Solução de sulfeto ou tiosulfato – Dissolver 40 g de  $K_2S$  ou 80 g de tiosulfato de sódio,  $(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O)$ , em água destilada e completar a 1 litro.

- Solução de hidróxido de sódio 450 g L<sup>-1</sup>.
- Solução de ácido sulfúrico 0,25 M – Conforme descrito para o macrométodo da liga de Raney.
- Indicador vermelho de metila a 1 g L<sup>-1</sup>.
- Indicador verde de bromocresol a 1 g L<sup>-1</sup>.
- Ácido bórico a 20 g L<sup>-1</sup> com mistura de indicadores.

## Procedimento

### 1) Extração

- Pesquisar uma quantidade de amostra que contenha no máximo 60 mg de nitrogênio e transferir para balão Kjeldahl de 800 mL.
- Juntar 1,2 g de cromo em pó e 35 mL de água destilada. Deixar em repouso por 10 minutos, agitando ocasionalmente. Juntar 7 mL de HCl p.a. e deixar em repouso por no mínimo 30 segundos e no máximo, por 10 minutos.
- Colocar o Kjeldahl no digestor pré-aquecido, regular para o teste de 7–7,5 minutos e aquecer durante 3 ou até 5 minutos. Retirar do aquecedor e deixar esfriar. Aquecer em chapa elétrica por 4 minutos (teste 7 minutos). Esfriar.

**Nota:** o teste de aquecimento de 7–7,5 minutos equivale a uma intensidade de aquecimento necessária para levar à ebulição 250 mL de água destilada à temperatura ambiente e em balão Kjeldahl de 800 mL num intervalo de 7 minutos a 7,5 minutos.

- Juntar 22 g de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1 g de CuSO<sub>4</sub>, 40 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 11 M e 10 pérolas de vidro.
- Levantar ao aquecimento com aquecedor regulado para o teste de 5 minutos (caso haja a formação de espuma, reduzir temporariamente o aquecimento) até a liberação dos fumos brancos. Retirar e deixar esfriar.

### 2) Determinação

- Juntar ao Kjeldahl 25 mL da solução de tiosulfato ou sulfeto e 300 mL de água destilada e agitar manualmente até dissolver.
- Adaptar o frasco ao destilador, que já possui na outra extremidade um erlenmeyer de 500 mL contendo 50 mL de ácido bórico 40 g L<sup>-1</sup> com mistura de indicadores.
- Juntar 105 mL de hidróxido de sódio 450 g L<sup>-1</sup> ao frasco Kjeldahl e conectar imediatamente ao destilador.

- Aquecer e destilar pelo menos 150 mL. Interromper a destilação e retirar o erlenmeyer.
- Titular com a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  padronizada e anotar o volume em mL ( $V_1$ ) gasto.
- Fazer uma prova em branco ( $V_2$ ).
- Calcular o teor de nitrogênio na amostra pela expressão

$$\% \text{ N} = \frac{2,8014M(V_1 - V_2)}{G}$$

em que:

$V_1$  = volume do ácido sulfúrico padronizado (mL) gasto na titulação da amostra.

$V_2$  = volume do ácido sulfúrico padronizado (mL) gasto na titulação da prova em branco.

M = molaridade do ácido sulfúrico.

G = peso inicial (g) da amostra.

### 5.1.2.2 Fósforo

#### 5.1.2.2.1 Fósforo total

##### a) Método colorimétrico do ácido molibdovanadofosfórico

###### Princípio

- Fundamenta-se na solubilização ácida e a quente da amostra visando a extrair desta o fósforo total presente. Em seguida, procede-se à formação de um complexo colorido entre o fosfato e os reagentes vanadato e molibdato de amônio, de cor amarela, cuja absorvância é medida a 400 nm. Aplica-se a todos os fertilizantes, com exceção de escória básica e de materiais que produzam soluções coloridas ou soluções que contenham íons diferentes do ortofosfato e que também formem complexos coloridos com o molibdovanadato.

###### Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

## Reagentes

- Solução vanadomolibdica – Dissolver 20 g de molibdato de amônio em 200 mL– 250 mL de água destilada em temperatura de 80 °C a 90 °C e deixar esfriar. Dissolver 1 g de metavanadato de amônio em 120 mL–140 mL de água destilada em 80 °C– 90 °C, esperar esfriar e adicionar 180 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado. Adicionar a solução de molibdato à de metavanadato, aos poucos e com agitação. Transferir para um balão volumétrico de 1.000 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Solução padrão de 500 ppm de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Transferir 0,9600 g de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, secado por 2 h a 105 °C, para um balão volumétrico de 1.000 mL. Dissolver com água destilada, completar o volume e homogeneizar.

Essa solução contém 0,5 mg de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> por mL (500 ppm).  
Conservar em geladeira.

- Ácido perclórico, HClO<sub>4</sub>, p.a.

## Procedimento

### 1) Extração

- Transferir 0,5 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, para copo de 250 mL, adicionar 30 mL de ácido nítrico, 5 mL de ácido clorídrico e cobrir com vidro de relógio.
- Ferver até destruir toda a matéria orgânica (os fumos tornam-se brancos).

**Nota:** para fertilizantes orgânicos, ferver a amostra, suavemente, por 30–45 minutos com 20 mL–30 mL de HNO<sub>3</sub>, até a oxidação parcial da matéria orgânica. Esfriar. Adicionar de 10 mL a 20 mL de ácido perclórico p.a., HClO<sub>4</sub>. Ferver novamente até o completo clareamento da solução. Nunca deixar a amostra secar completamente.

- Adicionar 40 mL–50 mL de água destilada, ferver durante 3–5 minutos, esfriar, transferir para balão volumétrico de 250 mL, lavar bem o copo e completar o volume.
- Centrifugar, ou filtrar em papel faixa branca de porosidade média, uma porção do extrato que seja suficiente para a determinação, desprezando os primeiros 20 mL–30 mL.

### Preparo da curva de calibração

- Em 5 balões volumétricos de 50 mL, pipetar 2,0 mL, 2,5 mL, 3,0 mL, 3,5 mL e 4,0 mL da solução padrão de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  que contém 500 mg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  por litro (500 ppm).
- Adicionar a cada balão:
  - 20 mL de água destilada.
  - 15 mL de solução vanadomolibdica.
- Agitar, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Deixar em repouso por 10 minutos e determinar a absorbância das soluções a 400 nm. Essas soluções contêm respectivamente 20 ppm, 25 ppm, 30 ppm, 35 ppm e 40 ppm de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
- Preparar uma curva de calibração, mensalmente, calculando a equação de regressão.

### 2) Determinação

- Transferir, para balão volumétrico de 50 mL, uma alíquota (A) do extrato que contenha de 1,0 mg a 2,0 mg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $50/\text{Gg} \leq A \leq 100/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem).
- Adicionar a cada balão:
  - 25 mL de água destilada.
  - 15 mL de solução vanadomolibdica.
- Completar o volume com água destilada e agitar.
- Esperar 10 minutos e ler a absorbância das soluções, em espectrofotômetro a 400 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 ppm de  $\text{P}_2\text{O}_5$  (zerar o aparelho com essa solução).
- Calcular a concentração em ppm de  $\text{P}_2\text{O}_5$  na solução de leitura, pela curva de calibração ou pela equação de regressão.
- Calcular a porcentagem de  $\text{P}_2\text{O}_5$  total na amostra pela expressão

$$\% \text{P}_2\text{O}_5 = \frac{2,5C}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de  $P_2O_5$  na alíquota analisada.

A = alíquota (mL) tomada do extrato.

G = peso inicial (g) da amostra.

## b) Método gravimétrico do quimociac

### Princípio

- Consiste na solubilização do fósforo da amostra em meio ácido e posterior precipitação do íon ortofosfato como fosfomolibdato de quinolina, o qual é filtrado, secado e pesado.

### Equipamento

- Cadinho de placa porosa (vidro sinterizado) de 30 mL, de porosidade média (nº 3) a fina (nº 4).
- Frasco kitassato de 1.000 mL.
- Bomba de vácuo para filtração.

### Reagentes

- Ácido nítrico,  $HNO_3$ , p.a.
- Ácido clorídrico,  $HCl$ , p.a.
- Ácido perclórico,  $HClO_4$ , p.a.
- Reagente quimociac – Dissolver 70 g de molibdato de sódio,  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ , em 150 mL de água destilada. Dissolver 60 g de ácido cítrico cristalizado,  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , em uma mistura de 85 mL de ácido nítrico p.a. e 150 mL de água destilada. Esfriar e adicionar aos poucos, com agitação, a solução de molibdato à mistura de ácidos cítrico e nítrico. Dissolver 5 mL de quinolina sintética,  $C_9H_7N$ , em uma mistura de 35 mL de ácido nítrico e 100 mL de água destilada. Adicionar essa solução, aos poucos, à solução de molibdato, ácido cítrico e ácido nítrico. Homogeneizar e deixar em repouso durante 24 horas. Filtrar, juntar 280 mL de acetona, completar a 1 litro com água destilada e homogeneizar. Guardar esta solução em frasco de polietileno.

## Procedimento

1) Extração aplicável a todos os fertilizantes

- Transferir 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para copo de 250 mL.
- Adicionar 25 mL de ácido nítrico p.a. e ferver, suavemente, durante 30–45 minutos para oxidar toda a matéria orgânica.
- Esfriar, adicionar 10 mL–20 mL de ácido perclórico e ferver com muito cuidado até a solução ficar quase incolor e desprender densos vapores de  $\text{HClO}_4$ . Porém, não deixar secar, pois isso pode provocar explosão (**cuidado**). Amostras com elevadas quantidades de matéria orgânica devem ser mantidas em ebulição no mínimo por 1 hora após o início de desprendimento de vapores de ácido perclórico. Se necessário, repor esse ácido durante a ebulição. Deixar esfriar parcialmente e então adicionar 50 mL de água, ferver por 5 minutos. Esfriar.
- Transferir o líquido para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Filtrar através de papel de filtro faixa branca (porosidade média), seco. Desprezar os primeiros 20 mL–30 mL e em seguida separar um volume de filtrado límpido suficiente para a determinação.

2) Extração aplicável a fertilizantes com baixa quantidade de matéria orgânica

- Transferir 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para copo de 250 mL, adicionar 30 mL de ácido nítrico e 5 mL de ácido clorídrico. Ferver até destruir toda a matéria orgânica. Adicionar 50 mL de água destilada e ferver por 5 minutos. Esfriar.
- Transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Filtrar através de papel de filtro faixa branca (porosidade média) ou equivalente, seco. Desprezar os primeiros 20 mL–30 mL e separar um volume de filtrado límpido suficiente para a determinação.

3) Determinação

- Pipetar uma alíquota (A) do extrato que contenha de 10 mg a 25 mg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $500/\text{Gg} \leq A \leq 1.250/\text{Gg}$ , em que G é o peso da

amostra em gramas, e g é a garantia em porcentagem) e transferir para copo de 400 mL. Ajustar o volume a 50 mL com água destilada e aquecer até o início de fervura.

- Adicionar 50 mL de reagente quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- Esfriar até atingir a temperatura ambiente. Durante o resfriamento, agitar cuidadosamente 3 ou 4 vezes.
- Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 250 °C e tarado. Lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, com o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- Secar durante 30 minutos a 250 °C. Esfriar em dessecador e pesar como  $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12 MoO_3]$ .
- Calcular o percentual de  $P_2O_5$  da amostra pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{1.603,5m}{A \times G}$$

em que:

m = massa (g) do precipitado.

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota (mL) tomada no extrato.

#### 5.1.2.2.2 Fósforo solúvel em água

##### a) Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

###### Princípio

- Fundamenta-se no uso de água para a extração do fósforo presente na amostra. Na seqüência, a reação entre o fosfato e os reagentes vanadato e molibdato de amônio produzem um complexo de coloração amarela, e sua absorbância é medida a 400 nm. Aplica-se a todos os fertilizantes, com exceção da escória básica e de materiais que produzam soluções coloridas ou soluções que contenham íons diferentes do ortofosfato e que também formem complexos coloridos com o molibdovanadato.



## Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

## Reagentes

- Solução vanadomolibdica – Conforme descrito para o método do fósforo total.
- Solução padrão de 500 ppm de  $P_2O_5$  – Conforme descrito para o método do fósforo total.

## Procedimento

### 1) Extração

- Transferir 0,5 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, para um funil com papel de filtro adaptado a um balão volumétrico de 250 mL. Lavar com porções sucessivas de água destilada até um volume próximo de 250 mL (só adicionar nova porção de água após a passagem completa da porção anterior). Completar o volume com água destilada. A extração deve estar completa em 1 hora; caso contrário, usar vácuo na extração.

### 2) Preparo da curva de calibração

- Em 5 balões volumétricos de 50 mL, pipetar 2,0 mL, 2,5 mL, 3,0 mL, 3,5 mL e 4,0 mL da solução padrão de  $KH_2PO_4$  que contém 500 mg de  $P_2O_5$  por litro (500 ppm).
- Adicionar a cada balão:
  - 20 mL de água destilada.
  - 15 mL de solução de vanadomolibdica.

Agitar, completar o volume com água destilada e homogeneizar.

- Deixar em repouso por 10 minutos e determinar a absorbância das soluções. Essas soluções contêm, respectivamente, 20 ppm, 25 ppm, 30 ppm, 35 ppm e 40 ppm de  $P_2O_5$ .
- Preparar uma curva de calibração a cada lote de análise, ou semanalmente.

### 3) Determinação

- Transferir, para balão volumétrico de 50 mL, uma alíquota do extrato (A) que contenha de 1,0 mg a 2,0 mg de  $P_2O_5$  ( $50/Gg \leq A \leq 100/Gg$ , em que G é a massa em gramas, e g é a garantia em porcentagem).
- Adicionar a cada balão: 25 mL de água destilada e 15 mL de solução vanadomolibdica.
- Completar o volume com água destilada e agitar.
- Esperar 10 minutos e determinar a absorbância das soluções, em espectrofotômetro a 400 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 ppm de  $P_2O_5$  (zerar o aparelho com essa solução).
- Calcular a concentração em ppm de  $P_2O_5$  na amostra de fertilizante pela curva de calibração ou pela equação de regressão.
- Calcular a porcentagem de  $P_2O_5$  solúvel em água na amostra pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{2,5C}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de  $P_2O_5$  na alíquota analisada.

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota (mL) tomada no extrato.

### Cuidados especiais

- Medir com precisão o volume das alíquotas.
- Sempre que perceber variação nas leituras dos padrões, refazer a curva.

### b) Método gravimétrico do quimociac

#### Princípio

- Consiste na extração do fósforo da amostra em meio aquoso, precipitação do íon ortofostato como fosfomolibdato de quinolina,

o qual é filtrado, secado e pesado. Aplicável a todos os fertilizantes minerais.

### Equipamento

- Cadinho de placa porosa (vidro sinterizado) de 50 mL, porosidade de média (n° 3) a fina (n° 4).
- Frasco kitassato de 1.000 mL.
- Bomba de vácuo para filtração.

### Reagentes

- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) p.a.
- Solução de ácido nítrico (1 + 1) – Juntar volumes iguais de água destilada e ácido nítrico p.a.
- Reagente quimociac – Conforme descrito no método do fósforo total.

### c) Procedimento

#### 1) Extração

- Pesar 1,0 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, transferir para papel de filtro adaptado a um funil e colocado sobre um balão volumétrico de 250 mL.
- Lavar com pequenas porções sucessivas de água destilada, com o cuidado de promover a suspensão da amostra e de adicionar nova porção após a anterior ter passado completamente. Proceder à extração até obter um volume de quase 250 mL. A extração deve estar completa em 1 hora; caso contrário, usar vácuo no final da extração. Se o filtrado apresentar turbidez, adicionar de 1 mL a 2 mL de  $\text{HNO}_3$  p.a.
- Completar o volume com água destilada e homogeneizar.

#### 2) Determinação

- Pipetar uma alíquota (A) do extrato que contém de 10 mg a 25 mg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e transferir para copo de 400 mL ( $250/\text{Gg} \leq$

$A \leq 625/Gg$ , em que G é a massa em gramas, e g é a garantia em porcentagem). Diluir, se necessário, a 50 mL com água destilada.

- Acrescentar 10 mL de ácido nítrico (1 + 1) e ferver por 10 minutos.
- Diluir a 50 mL com água destilada, adicionar 50 mL de reagente quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- Durante o resfriamento, agitar cuidadosamente, 3 ou 4 vezes, até se atingir a temperatura ambiente.
- Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 250 °C e tarado, lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, com o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.

**Nota:** no caso de conter fosfito, substituir o ácido nítrico (1 + 1) por 30 mL de ácido nítrico p.a. mais 5 mL de ácido clorídrico p.a. e ferver até quase a secura (volume residual aproximado de 5 mL), adicionar 50 mL de água destilada e 50 mL de quimociac e ferver por 1 minuto. Prosseguir conforme o penúltimo item acima.

- Secar durante 30 minutos a 250 °C. Esfriar em dessecador e pesar como  $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12MoO_3]$ .
- Calcular o percentual de  $P_2O_5$  da amostra, pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{801,75m}{A \times G}$$

em que:

A = alíquota (mL) tomada no extrato.

m = massa (g) do precipitado.

G = massa (g) da amostra na alíquota analisada.

### 5.1.2.2.3 Fósforo solúvel em citrato neutro de amônio mais fósforo solúvel em água

#### a) Método colorimétrico do ácido molibdovanadofosfórico

##### Princípio

- Fundamenta-se na extração do fósforo da amostra em água e em solução neutra de citrato de amônio, formação de complexo colorido entre o fosfato, vanadato e molibdato de amônio, de cor amarela, cuja absorbância é medida a 400 nm. Aplica-se a todos os fertilizantes minerais, exceto escória básica e materiais

que produzam soluções coloridas ou soluções que contenham íons diferentes do ortofosfato e que formem complexos coloridos com o ácido molibdovanadato.

### Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

### Reagentes

- Citrato neutro de amônio (CNA) – Dissolver 370 g de ácido cítrico monoidratado cristalizado,  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , em 1.500 mL de água destilada e adicionar 345 mL de hidróxido de amônio,  $NH_4OH$ , p.a. com 28 % a 29 % de  $NH_3$ . Esfriar e determinar o pH potenciometricamente. Ajustar o pH para 7,0, com hidróxido de amônio 1+9 ou com solução de ácido cítrico a  $100 \text{ g L}^{-1}$ . Determinar a densidade, que deve ser de 1,09 à temperatura de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , adicionando água, ou ácido cítrico, se necessário. Guardar a solução em frasco hermeticamente fechado. Verificar semanalmente o pH, acertando quando necessário.
- Citrato neutro de amônio – CNA (1 + 9) – Transferir 25 mL da solução CNA para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume.
- Solução vanadomolibdica – Conforme descrito no método para fósforo total.
- Solução padrão de 500 ppm de  $P_2O_5$  – Conforme descrito no método para fósforo total.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Transferir 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para um copo de 100 mL.
- Acrescentar 25 mL de solução de CNA, cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por 10 minutos. Esfriar.
- Transferir para um balão volumétrico de 250 mL, lavar bem o copo e o vidro de relógio com água destilada e completar o volume. Homogeneizar.

- Centrifugar ou filtrar por papel faixa branca, de porosidade média, uma porção do extrato que seja suficiente para a determinação, desprezando os primeiros 20 mL–30 mL.

### **Extração alternativa**

- Pesar 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para papel de filtro faixa branca (porosidade média) adaptável em funil e balão de 250 mL.
- Lavar a amostra com 5 porções de água destilada, cada uma com 10 mL.
- Transferir o papel de filtro com o resíduo da amostra para copo de 100 mL.
- Adicionar 25 mL da solução de CNA e ferver suavemente por 10 minutos.
- Transferir a polpa formada para o balão que contém o extrato aquoso.
- Lavar quantitativamente o copo e o funil.
- Esfriar e completar o volume com água destilada.

### **Preparo da curva de calibração**

- Em 5 balões volumétricos de 50 mL, pipetar 2,0 mL, 2,5 mL, 3,0 mL, 3,5 mL e 4,0 mL da solução padrão de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  que contém 0,5 mg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  por L (500 ppm).
- Adicionar a cada balão:
  - 20 mL de água destilada.
  - 5 mL de solução de CNA (1 + 9).
  - 15 mL de solução de vanadomolibdica.
- Agitar, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Deixar em repouso por 10 minutos e determinar a absorbância das soluções. Essas soluções contêm respectivamente 20 ppm, 25 ppm, 30 ppm, 35 ppm e 40 ppm de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .
- Preparar uma curva de calibração semanalmente. Calcular a equação de regressão.

## 2) Determinação

- Transferir para um balão volumétrico de 50 mL uma alíquota do extrato que contenha de 1 mg a 2 mg de  $P_2O_5$  (alíquota: mL = 50/garantia a 100/garantia ).

## Observações

- O procedimento de compensação de interferência do citrato nas determinações deve utilizar sempre a solução CNA na proporção 1 + 9, desde a curva de calibração.
- A alíquota não deve ser superior a 5 mL. Caso não contenha 1 mg de  $P_2O_5$ , transferir esse volume de extrato e acrescentar 5 mL do padrão 20 ppm (totalizando 1,0 mg ou 20 ppm de  $P_2O_5$ ). Após a determinação da concentração de  $P_2O_5$  na alíquota, subtrair do resultado os 20 ppm de  $P_2O_5$  adicionados.
- Caso a alíquota seja menor que 5 mL, adicionar também um volume de solução de CNA (1 + 9) tal que, somado ao volume da alíquota, proporcione 5 mL.
- Caso a alíquota calculada seja menor do que 1,0 mL, diluir convenientemente o extrato com solução de CNA (1 + 9), de maneira a utilizar, no máximo, uma alíquota de 5 mL.
- Adicionar ao balão volumétrico:
  - 20 mL de água destilada.
  - Um volume de CNA (1 + 9) de forma que, somado à alíquota, resulte em 5 mL.
  - 15 mL de solução vanadomolibdica.
- Agitar, completar o volume com água destilada e homogeneizar. Deixar em repouso por 10 minutos.
- Ler a absorbância das soluções, em espectrofotômetro a 400 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 ppm de  $P_2O_5$  (zerar o aparelho com essa solução).
- Calcular a concentração de  $P_2O_5$  na amostra, em ppm, por meio da curva de calibração ou da equação de regressão.
- Calcular a porcentagem de  $P_2O_5$  solúvel em água na amostra pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{2,5C}{A \times G}$$

Em que:

C = concentração (ppm) de  $P_2O_5$  na solução de leitura.

A = volume (mL) da alíquota analisada.

G = peso inicial (g) da amostra.

## **b) Método gravimétrico do quimociac**

### **Princípio**

- Fundamenta-se na extração do fósforo com o uso de água e de citrato neutro de amônio a 65 °C, seguida de precipitação desse fósforo como fosfomolibdato de quinolina, filtração, secagem e pesagem do precipitado.

### **Equipamentos**

- Cadinho de placa porosa (vidro sinterizado) de 50 mL, de porosidade média (nº 3) a fina (nº4).
- Frasco kitassato de 1.000 mL.
- Bomba de vácuo para filtração.
- Estufa com agitação e temperatura controladas.

### **Reagentes**

- Ácido nítrico,  $HNO_3$ , (1 + 1).
- Reagente quimociac – Conforme descrito para o método do fósforo total.
- Citrato neutro de amônio (CNA) – Conforme descrito para fósforo solúvel em citrato neutro de amônio mais fósforo solúvel em água.

### **Procedimento**

- 1) Extração para amostras com compostos solúveis em água
  - Transferir 1 g, com aproximação de 0,1 mg, da amostra para papel de filtro, faixa branca (porosidade média), adaptado em funil, e colocá-lo sobre um balão volumétrico de 500 mL.
  - Lavar com aproximadamente 120 mL de água destilada, em pequenas porções, com o cuidado de promover a suspensão da amostra e de adicionar nova porção após a anterior ter passado completamente.



- Transferir o papel de filtro com o resíduo para erlenmeyer de 250 mL e lavar quantitativamente o funil com água destilada, ainda no balão volumétrico.
- Adicionar 100 mL de solução de citrato neutro de amônio previamente aquecida a 65 °C.
- Tampar o frasco com rolha de borracha, agitar vigorosamente até reduzir o papel de filtro à polpa. Remover momentaneamente a rolha para diminuir a pressão.
- Colocar o frasco bem fechado na estufa com agitação e agitar durante 1 hora, mantendo a temperatura de 65 °C.
- Após exatamente 1 hora, retirar o frasco do agitador, esfriar à temperatura ambiente e transferir o conteúdo do erlenmeyer para o balão volumétrico de 500 mL que contém o fósforo solúvel em água. Completar o volume e agitar.
- Deixar em repouso até obter um sobrenadante límpido (pode-se também filtrar ou centrifugar).

Extração alternativa:

- Pesar 0,5 g da amostra e transferir para copo de 100 mL.
- Adicionar 50 mL da solução de CNA e ferver suavemente por 25 minutos.
- Retirar, esfriar e transferir para balão de 250 mL.
- Completar o volume e homogeneizar.

2) Extração para amostras sem compostos solúveis em água

- Transferir 1,0 g, com aproximação de 0,1 mg, da amostra para papel de filtro faixa branca (porosidade média), seco.
- Transferir o papel de filtro com a amostra para erlenmeyer de 250 mL e adicionar 100 mL de solução de citrato neutro de amônio previamente aquecida a 65 °C. Tampar o frasco com uma rolha de borracha, agitar vigorosamente até reduzir o papel de filtro à polpa e remover, momentaneamente, a rolha para diminuir a pressão.
- Colocar o frasco bem fechado no agitador e agitar durante 1 hora, mantendo a temperatura de 65 °C.

- Após exatamente 1 hora, retirar o frasco do agitador, esfriar à temperatura ambiente e transferir o conteúdo do erlenmeyer para um balão volumétrico de 500 mL. Completar o volume e agitar.
- Deixar em repouso até obter um sobrenadante límpido (pode-se também filtrar ou centrifugar).

### 3) Determinação

- Pipetar uma alíquota do extrato A que contenha de 10 mg a 25 mg de  $P_2O_5$  ( $250/Gg \leq A \leq 625/Gg$ , onde G é a massa em gramas, e g é a garantia em porcentagem), transferir para copo de 400 mL e ajustar o volume a 50 mL com água destilada.
- Acrescentar 10 mL de ácido nítrico (1 + 1) e ferver suavemente durante 10 minutos.
- Ajustar a aproximadamente 50 mL com água destilada e aquecer até início de fervura.
- Adicionar 50 mL do reagente quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro de capela.
- Esfriar à temperatura ambiente, agitando cuidadosamente por 3 ou 4 vezes durante o resfriamento.
- Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 250 °C e tarado, lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, com o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- Secar durante 30 minutos a 250 °C. Esfriar em dessecador por 30 minutos e pesar como fosfomolibdato de quinolina,  $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12MoO_3]$ .
- Calcular o percentual de  $P_2O_5$  solúvel em água mais o solúvel em solução neutra de citrato de amônio, pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{1.603,5m}{A \times G}$$

em que:

m = massa (g) do precipitado.

A = volume (mL) da alíquota do extrato usado na determinação.

G = peso inicial (g) da amostra.

#### 5.1.2.2.4 Fósforo solúvel em ácido cítrico a 2 %, relação 1:100

##### a) Método colorimétrico do ácido molibdovanadofosfórico

###### Princípio

- Consiste em solubilizar o fósforo da amostra numa solução de ácido cítrico a 20 g L<sup>-1</sup> por agitação, com posterior formação de complexo colorido entre o fosfato, o vanadato e o molibdato de amônio, de cor amarela, cuja absorbância é medida a 400 nm. Aplica-se a todos os fertilizantes minerais, exceto escória básica e materiais que produzam soluções coloridas ou soluções que contenham íons diferentes do ortofosfato e que formem complexos coloridos com o molibdato e o vanadato.

###### Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

###### Reagentes

- Solução de ácido cítrico 2 g/100 mL – Pesar 20 g de ácido cítrico cristalizado monoidratado p.a. C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>.H<sub>2</sub>O e dissolver em água destilada, transferir para balão volumétrico a 1 L e completar o volume. Conservar essa solução em geladeira ou usá-la sempre recém-preparada.
- Solução padrão de 500 ppm de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – Conforme descrito para o método do fósforo total.
- Solução vanadomolibdica – Conforme descrito para o método do fósforo total.

###### Procedimento

###### 1) Extração

- Pesar 1,0000 g da amostra e transferir para erlenmeyer de 250 mL.
- Juntar exatamente 100 mL de ácido cítrico a 20 g L<sup>-1</sup>, tampar e agitar em agitador Wagner por 30 minutos a 40 rpm–50 rpm.
- Retirar e filtrar, se necessário.

## 2) Preparo da curva padrão

- Pipetar 2 mL, 2,5 mL, 3,0 mL, 3,5 mL e 4,0 mL da solução de 500 ppm de  $P_2O_5$  e transferir para os balões de 50 mL, numerados de 1 a 5.
- Juntar cerca de 20 mL de água destilada e 5 mL da solução ácido cítrico a  $20\text{ g L}^{-1}$  e 15 mL da solução vanadomolíbdica.
- Completar com água destilada, agitar e esperar 10 minutos. Essas soluções são de 20 ppm, 25 ppm, 30 ppm, 35 ppm e 40 ppm.
- Ler a absorbância a 400 nm em espectrofotômetro e estabelecer a equação de regressão, acertando o zero com a solução padrão de 20 ppm de  $P_2O_5$ .
- Preparar a curva semanalmente. Calcular a equação de regressão.

## 3) Determinação

- Tomar uma alíquota (A) do extrato que contém de 1 a 2 miligramas de  $P_2O_5$  ( $10/g \leq A \leq 20/g$ , em que g é a garantia em porcentagem) e transferir para balão de 50 mL.

**Nota:** para amostras com garantia acima de 10 %, diluir 20 mL do extrato a 50 mL, com solução de ácido cítrico a  $20\text{ g L}^{-1}$  e recalculer a alíquota ( $25/g \leq A \leq 50/g$ ).

- Adicionar cerca de 20 mL de água destilada e um volume de ácido cítrico a  $20\text{ g L}^{-1}$  de forma que somado à alíquota resulte em 5 mL.
- Juntar 15 mL da solução vanadomolíbdica, completar com água destilada e agitar.
- Esperar 10 minutos e ler a absorbância a 400 nm.
- Encontrar a concentração em ppm de  $P_2O_5$  na solução de leitura pela equação de regressão.
- Calcular o teor de  $P_2O_5$  solúvel em ácido cítrico a 2 % na amostra pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{0,5C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de  $P_2O_5$  na solução de leitura.

D = fator de diluição (sem diluição,  $D = 1$ ; para diluição 20:50,  $D = 2,5$ ).

A = alíquota (mL) utilizada na diluição para o balão de 50 mL.

G = peso inicial (g) da amostra.

## b) Método gravimétrico do quimociac

### Princípio

- Consiste em solubilizar o fósforo da amostra com solução de ácido cítrico, precipitação desse fósforo na forma de fosfomolibdato de quinolina, filtração, secagem e pesagem desse precipitado.

### Equipamento

- Cadinho de placa porosa (vidro sinterizado) de 50 mL, de porosidade média (nº 3) a fina (nº 4).
- Frasco kitassato de 1.000 mL.
- Bomba de vácuo para filtração.
- Agitador de rotação tipo Wagner, regulado entre 30 rpm e 40 rpm.

### Reagentes

- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) p.a.
- Reagente quimociac – Conforme descrito para o método do fósforo total.
- Solução de ácido cítrico 20 g  $\text{L}^{-1}$ .

### Procedimento

#### 1) Extração

- Transferir exatamente 1,0000 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL seco.
- Juntar exatamente 100 mL de ácido cítrico contendo 20 g  $\text{L}^{-1}$ , recém-preparada, colocar imediatamente no agitador e agitar durante 30 minutos entre 30 rpm e 40 rpm.
- Filtrar imediatamente através de papel de filtro faixa branca de porosidade média. Desprezar os primeiros 20 mL–30 mL e

separar, em seguida, um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

## 2) Determinação

- Pipetar uma alíquota (A) do extrato contém de 10 mg a 25 mg  $P_2O_5$  ( $100/g \leq A \leq 250/g$ , em que g é a garantia em porcentagem) e transferir para copo de 400 mL. Ajustar o volume a 50 mL com água destilada.
- Acrescentar 10 mL de ácido nítrico (1 + 1) e ferver suavemente durante 10 minutos.
- Ajustar o volume a aproximadamente 50 mL com água destilada e aquecer até início de fervura.
- Juntar 50 mL de reagente quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- Esfriar à temperatura ambiente, agitando 3 ou 4 vezes durante o resfriamento.
- Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 250 °C e tarado. Lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, com o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- Secar durante 30 minutos a 250 °C. Esfriar em dessecador e pesar como fosfomolibdato de quinolina,  $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12MoO_3]$ .
- Calcular o teor de  $P_2O_5$  solúvel em solução de ácido cítrico na amostra, pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{320,7m}{A \times G}$$

em que:

m = massa (g) do precipitado.

A = volume (mL) da alíquota do extrato usado na determinação.

G = peso inicial (g) da amostra.

### 5.1.2.2.5 Análise de fosfito pelo método colorimétrico

#### Princípio

- Consiste em determinar colorimetricamente em uma primeira alíquota o teor de fósforo total pela oxidação do fosfito a fosfato, utilizando ácidos concentrados. Em outra alíquota do mesmo extrato, determina-se o teor de fósforo na forma de fosfato. Por diferença, obtém-se o teor de fosfito na amostra. Aplica-se aos fertilizantes com conteúdo de fósforo total ou parcial na forma de fosfito.
- Numa alíquota do extrato, oxida-se o íon fosfito ( $\text{PO}_3^{3-}$ ) a íon fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) e determina-se o fósforo total ( $\text{P}_2\text{O}_5 = \text{PO}_3^{3-} + \text{PO}_4^{3-}$ ).
- Noutra alíquota do extrato, determina-se somente o íon fosfato ( $\text{P}_2\text{O}_5 = \text{PO}_4^{3-}$ ).
- A diferença das determinações acima dará o teor de fosfito (expresso em porcentagem) de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

#### Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

#### Reagentes

- Os mesmos utilizados no método colorimétrico do fósforo total.

#### Curva de calibração

- Conforme método do fósforo total.

#### Procedimento

##### 1) Extração

- Pesar 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, transferir para erlenmeyer de 250 mL.
- Acrescentar 150 mL de água destilada e tampar com rolha de borracha, colocar o frasco no agitador Wagner e agitar por 15 minutos a 30 rpm–40 rpm.
- Deixar em repouso por 15 minutos e avolumar a 200 mL com água destilada.
- Filtrar para copo de 250 mL, obtendo um extrato límpido, que será a solução-amostra, concluindo assim a etapa de extração.

Caso não se obtenha um filtrado límpido, recorrer à centrifugação do extrato aquoso.

## 2) Determinação

- Pipetar uma primeira alíquota (A) do extrato que contém de 1 mg a 2 mg de  $P_2O_5$  ( $25/Gg \leq A \leq 50/Gg$ , em que G é a massa em gramas, e g é a garantia em porcentagem) e transferir para copo de 100 mL.
- Adicionar 4 mL de  $HNO_3$  e 1 mL de HCl e aquecer até próximo à secura. Adicionar 10 mL de água destilada e aquecer novamente até o início da fervura.
- Esfriar e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 50 mL.
- Adicionar 15 mL da solução vanadomolibdica e completar o volume com água destilada.
- Aguardar 10 minutos e ler a absorvância em espectrofotômetro a 400 nm. Essa leitura vai gerar a concentração, em ppm de  $P_2O_5$  na solução final ( $PO_3^{3-} + PO_4^{3-}$ ).
- Desenvolver uma prova para fosfato, com o mesmo volume da primeira alíquota, mas eliminando a oxidação ácida prevista no 2º item acima e adicionando 2 mL do padrão 500 ppm de  $P_2O_5$  (caso a coloração fique muito intensa, pela alta concentração de fosfato, desenvolver a prova novamente eliminando os 2 mL do padrão).
- Estabelecer a curva padrão (com os mesmos padrões utilizados no método colorimétrico do fósforo total).
- Usando a equação de regressão, calcular a concentração  $C_1$  (em ppm de  $P_2O_5$  total) na solução final referente à primeira alíquota.
- Utilizando a equação de regressão, calcular a concentração  $C_2$ , em ppm de  $P_2O_5$  na forma de  $PO_4^{3-}$ , subtraindo os 20 ppm de  $P_2O_5$  (se o padrão foi adicionado) da concentração encontrada referente à segunda alíquota.
- Calcular o teor de fosfito na amostra pela expressão

$$\% P_2O_5 \text{ (fosfito)} = \frac{1,25(C_1 - C_2)}{A \times G}$$

em que:



$C_1$  = concentração (ppm) de  $P_2O_5$  total, obtida nas leituras do 5º item acima.

$C_2$  = concentração (ppm) de  $P_2O_5$  (fosfato), obtida nas leituras do 9º item acima.

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota (mL) do extrato tomado na diluição para o balão de 50 mL.

### 5.1.2.3 Potássio ( $K_2O$ ) solúvel em água

#### a) Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio

##### Princípio

- Baseia-se na solubilização a quente do potássio solúvel em água, precipitação dele com uma quantidade em excesso de solução padronizada de tetrafenilborato de sódio e titulação desse excesso com solução padronizada de brometo de cetil trimetil amônio (BCTA) ou cloreto de benzalcônio ou cloreto de Zefiran.

##### Equipamento

- Equipamentos comuns.

##### Reagentes

- Solução de hidróxido de sódio, NaOH, a 200 g L<sup>-1</sup>.
- Formaldeído, H<sub>2</sub>CO, p.a. a 37 %.
- Solução de oxalato de amônio, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a 40 g L<sup>-1</sup> – Pesar 40 g do reagente e dissolver em água destilada morna. Completar a 1 litro com água destilada.
- Solução do indicador amarelo de Clayton – Dissolver 0,040 g de amarelo de Clayton (amarelo de titânio) em água e completar a 100 mL. Homogeneizar.
- Solução de cloreto de benzalcônio 6,3 g L<sup>-1</sup> – Pesar 6,3 g de brometo de cetiltrimetilamônio p.a. ou cloreto de benzalcônio ou Zefiran e dissolver em água quente. Esfriar e completar a 1 litro com água destilada.

No caso do cloreto de benzalcônio ou Zefiran, pode-se partir de soluções comerciais concentradas encontradas normalmente em fornecedores de produtos farmacêuticos.

A equivalência entre essa solução e a de TFBS deve ser aproximadamente 2:1 em volume.

Para determinar a relação entre as soluções, em volume, transferir para erlenmeyer de 125 mL:

- 25 mL de água.
- 1 mL de hidróxido de sódio a 200 g L<sup>-1</sup>.
- 2,5 mL de formaldeído a 37 %.
- 1,5 mL de solução de oxalato de amônio.
- 5,0 mL de solução de tetrafenilborato de sódio.
- 6 a 8 gotas de indicador amarelo de Clayton.

Titular com a solução de cloreto de benzalcônio até a viragem para a cor rosa (V<sub>1</sub>). Em seguida, calcular o fator de equivalência do volume da solução de TFBS correspondente a 1 mL de solução de cloreto de benzalcônio, pela expressão

$$F_1 = \frac{5}{V_1}$$

em que V<sub>1</sub> = volume gasto de solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio (mL). O fator deverá ser aproximadamente 0,5.

- Fosfato monopotássico, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, p.a. padrão primário – Secar a 105 °C durante 2 horas e esfriar em dessecador. Preparar uma solução padrão de fosfato monopotássico, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, dissolvendo 2,5000 g em água, adicionar 50 mL da solução de oxalato de amônio a 40 g L<sup>-1</sup>, completar o volume a 250 mL com água destilada. Homogeneizar. Essa solução contém 3,46133 mg de K<sub>2</sub>O por mililitro.
- Solução de tetrafenilborato de sódio NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, padronizada – Dissolver 12 g de tetrafenilborato de sódio, p.a., em 800 mL de água, adicionar de 20 g a 25 g de hidróxido de alumínio Al(OH)<sub>3</sub>, agitar durante 5 minutos e filtrar em papel de filtro faixa azul (porosidade fina). Caso o filtrado inicialmente se apresente turvo,

refiltrá-lo. Adicionar 2 mL de hidróxido de sódio a 200 g L<sup>-1</sup> ao filtrado límpido e completar a 1 litro. Homogeneizar e deixar em repouso em recipiente de polietileno durante 2 dias, antes da padronização.

### Padronização

- Transferir uma alíquota de 10 mL da solução padrão de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, medida com uma pipeta volumétrica contendo 34,6133 mg de K<sub>2</sub>O, para um balão volumétrico de 100 mL.
- Adicionar 2 mL de NaOH a 200 g L<sup>-1</sup>, 5 mL de formaldeído a 37 % e 30,00 mL da solução de tetrafenilborato de sódio.
- Agitar lentamente evitando a formação de espuma. Completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Após 10 minutos, filtrar através de papel de filtro faixa azul (porosidade fina), seco.
- Transferir uma alíquota de 50 mL de filtrado para um erlenmeyer de 250 mL e adicionar de 6 a 8 gotas do indicador amarelo de Clayton.
- Titular o excesso da solução de tetrafenilborato de sódio, até a viragem para a cor rosa, com a solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio (V<sub>2</sub>).
- Em seguida, calcular o fator correspondente a mg de K<sub>2</sub>O por mL da solução de TFBS, usando a expressão

$$F_2 = \frac{34,6133}{30,00 - 2(V_2 \times F_1)}$$

em que:

V<sub>2</sub> = volume gasto de BCTA ou cloreto de benzalcônio (mL).

F<sub>1</sub> = fator da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Transferir 2,5 g da amostra ou 1,25 g se o teor de K<sub>2</sub>O for maior que 50 %, com aproximação de 0,1 mg, para um copo de 400 mL, adicionar 50 mL de solução de oxalato de amônio a 40 g L<sup>-1</sup> e 125 mL de água, ferver suavemente durante 30 minutos. Se a

amostra contiver matéria orgânica, juntar 2 g de carvão ativo, isento de  $K_2O$ , antes da fervura.

- Esfriar, transferir para um frasco volumétrico de 250 mL, completar o volume e homogeneizar.
- Filtrar através de papel de filtro faixa branca (porosidade média) para um copo seco, desprezando os primeiros 20 mL–30 mL.

## 2) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) contendo de 10 mg a 40 mg de  $K_2O$  ( $100/Gg \leq A \leq 400/Gg$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) para um balão volumétrico de 100 mL, adicionar 2 mL de NaOH  $200 \text{ g L}^{-1}$  e 5 mL de formaldeído a 37 %. Homogeneizar e deixar em repouso por 5 minutos.
- Adicionar 1 mL da solução de tetrafenilborato de sódio para cada 1,5 mg de  $K_2O$  esperado e mais um excesso de 8 mL para garantir a precipitação ( $V_3$ ) ( $0,067AGg + 5 \text{ a } 8 \text{ mL}$ ).
- Completar o volume com água, agitar energeticamente e, após 10 minutos, filtrar em papel de filtro faixa azul ou equivalente, seco.
- Transferir uma alíquota de 50 mL do filtrado para um erlenmeyer de 250 mL, adicionar de 6 a 8 gotas do indicador amarelo de Clayton e titular com a solução padrão de BCTA ou cloreto de benzalcônio, usando bureta semimicro, até a viragem para a cor rosada ( $V_4$ ).
- Calcular o teor de potássio na amostra pela expressão

$$\% K_2O = \frac{25F_2[V_3 - (2V_4 \times F_1)]}{A \times G}$$

em que:

$V_3$  = volume (mL) de solução de TFBS adicionado.

$V_4$  = volume (mL) da solução de BCTA gasto na titulação.

$F_1$  = fator da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio.

$F_2$  = fator da solução de TFBS.

G = peso inicial (g) da amostra.

## b) Método por fotometria de chama

### Princípio

- Consiste na solubilização do potássio com água e na medida da sua emissão em fotômetro de chama devidamente calibrado.

### Equipamento

- Fotômetro de chama digital.

### Reagentes

- Solução padrão de 1.000 ppm de  $K_2O$  – Pesar exatamente 1,5828 g de cloreto de potássio, KCl, p.a., previamente secado em estufa a 100 °C durante 2 horas e esfriado em dessecador. Dissolver com água destilada em balão volumétrico de 1 litro. Completar o volume com água e homogeneizar (solução estoque).
- Solução de 40 ppm de  $K_2O$  – Pipetar 20 mL da solução estoque e passar para o balão volumétrico de 500 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Solução de 16 ppm de  $K_2O$  – Pipetar 100 mL da solução de 40 ppm de  $K_2O$  e transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar. Essa solução contém 16 ppm de  $K_2O$  e é usada como padrão.

### Procedimento

#### Extração

- Pesar “P” gramas da amostra, com aproximação de 0,1 mg, conforme a Tabela 3, transferir para copo, adicionar 50 mL de água e ferver por 10 minutos.

**Tabela 3.** Quantidade a pesar conforme o nível de garantia.

Garantia	P (Gramas)	Volume do balão 1
Até 30 %	8/garantia	100 mL
Acima de 30 % e até 45 %	20/garantia	250 mL
Acima de 45 %	40/garantia	500 mL

- Esfriar e transferir para balão volumétrico (balão 1) e homogeneizar.
- Filtrar em papel de filtro faixa branca (porosidade média), se necessário.
- Pipetar 2 mL e transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- Ajustar o fotômetro de chama em "80" (ou em 16 ppm para os fotômetros digitais), com a solução padrão de 16 ppm de  $K_2O$ , usando água destilada para zerar o aparelho.
- Medir o valor da emissão do potássio na solução diluída da amostra, obtendo a leitura em L ou ppm de  $K_2O$  (L').
- Calcular a porcentagem  $K_2O$ , pelas expressões

$$\% K_2O = L \times V_b / 1.000G \text{ ou}$$

$$\% K_2O = L' \times V_b / 200G \text{ (se a leitura for em ppm),}$$

em que:

$V_b$  = volume do balão utilizado na primeira avolumação.

L = leitura da solução diluída da amostra.

L' = leitura da solução diluída da amostra (ppm).

G = peso inicial da amostra, em gramas (P).

**Nota 1:** caso a leitura encontrada tenha sido abaixo de 75 (15 ppm) ou acima de 85 (17 ppm), o resultado é considerado aproximado. Deve-se repetir então a análise, recalculando a massa "P" da amostra, usando o percentual aproximado encontrado.

**Nota 2:** em caso de instabilidade nas leituras, recorre-se ao uso de soluções tensoativas, como o monooleato de sorbitan etoxilado (diluir 5 + 100 com água e utilizar 10 mL por amostras e padrões).

#### 5.1.2.4 Cálcio

##### a) Método quelatométrico do EDTA

###### Princípio

- Consiste na extração do cálcio da amostra e titulação dele com solução padronizada de EDTA, após a eliminação dos interferentes. Aplicável a amostras com teor de Mn ou Zn igual ou inferior a 0,2 %.

## Equipamento

- Equipamentos comuns.

## Reagentes

- Solução de hidróxido de potássio 200 g L<sup>-1</sup> – Transferir 100 g de KOH para copo de 600 mL, dissolver com 400 mL de água destilada, passar para balão de 500 mL, esperar esfriar, completar o volume e agitar.
- Solução de hidróxido de potássio e cianeto de potássio (**cuidado! Veneno**). Dissolver 280 g de hidróxido de potássio, p.a., KOH, e 66 g de cianeto de potássio, p.a., KCN, em 1 litro de água destilada.

Indicador: calceína ou calcon ou murexida.

- Calceína – Moer a mistura formada de 0,2 g de calceína, 0,12 g de timolftaleína e 20 g de nitrato de potássio, KNO<sub>3</sub>.
- Solução de calcon a 5 g L<sup>-1</sup> – Transferir 100 mg de calcon para copo de 100 mL contendo 10 mL de trietanolamina e 10 mL de álcool metílico. Esperar dissolver, transferir para recipiente de plástico e conservar em geladeira.
- Murexida – Moer a mistura formada de 0,1 g de murexida e 10 g de cloreto de sódio NaCl. Conservar em frasco escuro, bem fechado.
- Solução de sulfato duplo de ferro III e amônio a 136 g L<sup>-1</sup> – Transferir 68 g de sulfato duplo de ferro III e amônio, FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, para um copo de 600 mL contendo 400 mL de água destilada e 2,5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p.a., agitar para dissolver e passar para um balão de 500 mL, filtrando caso a solução não se apresente límpida. Completar o volume e agitar.
- Solução padrão de cálcio contendo 1,0 mg de Ca/mL – Transferir 2,4973 g de carbonato de cálcio, padrão primário, previamente secado a 100 °C–105 °C, durante 2 horas e mantido em dessecador, para balão volumétrico de 1 litro, dissolver com 70 mL–80 mL de solução de HCl (1 + 1), completar o volume com água desmineralizada ou bidestilada e agitar.
- Solução aquosa de trietanolamina (1 + 1) – Juntar o reagente e água destilada em volumes iguais.

- Solução de ferrocianeto de potássio 40 g L<sup>-1</sup> – Dissolver 4,0 g de K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O em 100 mL de água destilada.
- Solução de EDTA dissódico 4 g L<sup>-1</sup> – Dissolver 4,0 g de sal dissódico do EDTA em 400 mL–500 mL de água destilada, transferir para balão volumétrico de 1 litro, completar o volume e agitar.

### Padronização

- Transferir 10 mL da solução padrão de cálcio para um frasco de erlenmeyer de 300 mL.
- Adicionar 100 mL de água bidestilada, 10 mL de solução de hidróxido de potássio e cianeto de potássio, 2 gotas de solução de trietanolamina, 5 gotas de solução de ferrocianeto de potássio e 15 ± 1 mg do indicador calceína, ou 6 gotas de solução do indicador calcon, ou 0,2 g–0,4 g do indicador murexida, agitando após a adição de cada reativo.
- Titular imediatamente com a solução do EDTA 4 g L<sup>-1</sup>, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para rosa; o calcon muda de vinho para azul puro e a murexida muda de vermelho para violeta intenso.
- Titular 3 ou mais alíquotas e, a partir da média dos volumes, calcular o título da solução de EDTA, ou o número de mg de cálcio correspondente a 1 mL da solução do EDTA (t<sub>1</sub>):

$$t_1 = 10/V$$

Calcular o número de mg de magnésio por mL de solução de EDTA (t<sub>2</sub>):

$$t_2 = t_1 \times 0,6064$$

**Nota:** a solução de EDTA pode ser preparada diretamente como padrão, desde que apresente elevado grau de pureza. Pesar 3,7225 g do sal dissódico di-hidratado do ácido etileno diaminotetracético (previamente secado a 70 °C–80 °C, por 2 horas), transferir para balão de 1 litro e completar o volume com água destilada.

### Procedimento

- 1) Extração de materiais inorgânicos, exceto fritas
- Transferir 1 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para copo de 150 mL, adicionar 10 mL de HCl concentrado, ferver e



evaporar em chapa aquecedora até próximo à secura, sem deixar queimar o resíduo.

- Dissolver o resíduo com 20 mL de solução HCl 2 M, ferver ligeiramente e, se necessário, filtrar por papel faixa branca (porosidade média), recebendo o filtrado em um balão de 100 mL. Lavar o copo e o filtrado com 5 porções de 10 mL de água destilada e completar o volume com água destilada.
- Desenvolver uma prova em branco.

### 2) Extração de materiais contendo matéria orgânica

- Transferir 1 g da amostra, com aproximação de 0,1mg, para cadinho de porcelana de 50 mL, levar à mufla e queimar a 500 °C por 1 hora, proporcionando uma adequada aeração, principalmente no início.
- Retirar da mufla, esfriar, adicionar 20 mL de HCl 1 + 1, ferver por 10 minutos. Acrescentar 20 mL de solução HCl 2 M, ferver ligeiramente e, se necessário, filtrar com papel faixa branca (porosidade média), recebendo o filtrado em um balão de 100 mL. Lavar o copo e o filtrado com 5 porções de 10 mL de água destilada e completar o volume com água destilada.
- Desenvolver uma prova em branco.

### 3) Extração de fritas e misturas que as contenham

- Pesar 1 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg (moída e passada em peneira ABNT 100), para cadinho de platina e acrescentar 5 mL de  $\text{HClO}_4$  e 5 mL de HF.
- Colocar o cadinho em uma cápsula de porcelana de fundo chato e o conjunto, sobre uma chapa aquecedora.
- Aquecer até o desprendimento de densos vapores brancos de  $\text{HClO}_4$ .
- Retirar da chapa, esfriar, filtrar em papel faixa branca (porosidade média), recebendo o filtrado num balão de 100 mL. Lavar o cadinho com 5 porções de 10 mL de água destilada e completar o volume com água destilada.
- Preparar uma prova em branco.

#### 4) Determinação

- Transferir 50 mL do extrato para um copo de 250 mL.
- Ajustar o pH da solução a  $4 \pm 0,1$ , com solução de KOH  $200 \text{ g L}^{-1}$ , utilizando potenciômetro e agitador mecânico para homogeneizar a solução. Se o pH passar de 4, corrigir com HCl (1 + 4).
- Adicionar um volume variável de solução de sulfato duplo de ferro III e amônio  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ , de acordo com o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  do fertilizante (5 mL para fertilizantes com menos de 7 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 10 mL para fertilizantes com 7 % a 15 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 15 mL para fertilizantes com 16 % a 30 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 20 mL para fertilizantes com mais de 30 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).
- Ajustar o pH da solução a  $5 \pm 0,1$ , com solução de KOH  $200 \text{ g L}^{-1}$ , ou com solução de HCl (1 + 4) se o pH for maior do que 5, utilizando potenciômetro e agitador mecânico.
- Esfriar e transferir a suspensão do copo para um balão volumétrico de 250 mL, lavar o copo com várias porções de água destilada, passando o líquido para o balão, completar o volume, agitar e deixar em repouso para o precipitado sedimentar.
- Filtrar o líquido sobrenadante do balão, com cuidado para evitar que o precipitado entre em suspensão, através de papel faixa branca (porosidade média), até obter de 100 mL a 120 mL de filtrado, o qual servirá também para a determinação do magnésio.
- Transferir 50 mL do filtrado para um frasco de erlenmeyer de 300 mL e adicionar 100 mL de água destilada.
- Adicionar 10 mL de solução de hidróxido de potássio–cianeto de potássio, KOH–KCN, 2 gotas de solução de trietanolamina, 5 gotas de solução de ferrocianeto de potássio,  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $15 \pm 1 \text{ mg}$  do indicador calceína ou 6 gotas de solução do indicador calcon ou de 0,2 g a 0,4 g do indicador murexida.
- Colocar o frasco sobre um fundo branco e de preferência usar um agitador magnético em frente a uma luz fluorescente. Titular imediatamente com a solução padronizada de EDTA  $4 \text{ g L}^{-1}$ , agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para rosa; o calcon muda de vinho para azul puro, e a murexida muda do vermelho para violeta intenso. Anotar o volume ( $V_1$ ) da solução de EDTA consumido.

- Desenvolver uma prova em branco ( $V_1'$ ).
- Calcular a porcentagem de cálcio pela expressão

$$\% \text{ Ca} = \frac{(V_1 - V_1')t_1}{G}$$

em que:

$V_1$  = volume (mL) da solução de EDTA consumido na titulação da alíquota da amostra.

$V_1'$  = volume (mL) da solução de EDTA consumido na titulação da prova em branco.

$t_1$  = título da solução de EDTA expresso em mg de Ca/mL.

$G$  = peso inicial (g) da amostra.

## b) Método espectrofotométrico de absorção atômica

### Princípio

- Consiste na extração do cálcio total da amostra e na medida de sua concentração pela técnica da absorção atômica.

### Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica, equipado com lâmpada para cálcio.

### Reagentes

- Ácido clorídrico, HCl, p.a.
- Solução de HCl 2 M e 0,5 M – Tomar, no caso do 2 M, 100 mL de ácido clorídrico p.a. e juntar mais 500 mL de água destilada. Para obter o 0,5 M, basta juntar 1 parte do ácido 2 M com 3 partes de água destilada.
- Solução de lantânio, 50 g L<sup>-1</sup> – Transferir 29,33 g de óxido de lantânio, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para um copo de 400 mL, cobrir com vidro de relógio e adicionar vagarosamente 250 mL de HCl (1 + 1) para dissolver o óxido. Transferir para um balão de 500 mL e completar o volume com água destilada.
- Solução padrão de cálcio contendo 500 ppm – Transferir 1,2486 g de CaCO<sub>3</sub>, padrão primário, para copo de 250 mL, cobrir

com vidro de relógio, dissolver com 10 mL–20 mL de solução de HCl 3 M, transferir para balão de 1 litro, lavar o vidro de relógio e o copo e completar o volume com água destilada.

**Nota:** a solução padrão estoque de cálcio pode ser adquirida pronta.

- Solução padrão contendo 25 ppm de Ca – Transferir 25 mL da solução 500 ppm para um balão de 500 mL e completar o volume com ácido clorídrico 2 M.
- Soluções padrão de trabalho contendo 0; 5 ppm; 10 ppm; 15 ppm e 20 ppm de Ca – Transferir, para balões de 25 mL, 0; 5 mL; 10 mL; 15 mL e 20 mL da solução 25 ppm Ca. Adicionar 5 mL de solução de lantânio a 50 g L<sup>-1</sup> a todos os balões e completar o volume com ácido clorídrico 2M. Essas soluções devem ser preparadas semanalmente ou a cada 10 dias.

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4)

### 2) Determinação

- Tomar uma alíquota de 10 mL do extrato e diluir a 100 mL com água destilada. Dessa solução, tomar uma nova alíquota (A) que contenha no máximo 0,5 mg de cálcio ( $A, \text{mL} \leq 50/Gg$ , em que G é a massa em gramas, e g é a garantia em porcentagem) e transferir para balão de 25 mL. Juntar 2 mL de óxido de lantânio 50 g L<sup>-1</sup> e completar com ácido clorídrico 0,5 M.
- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cálcio (lâmpada de cátodo oco para Ca, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.
- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada, verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura.

- Calcular a porcentagem de cálcio no material analisado, usando concentração encontrada, pela expressão

$$\% \text{ Ca} = \frac{2,5C}{A \times G}$$

em que:

C = leitura (ppm) de cálcio na solução final.

A = alíquota (mL) tomada do extrato diluído.

G = peso inicial da amostra, em gramas.

### 5.1.2.5 Magnésio

#### a) Método quelatométrico do EDTA

##### Princípio

- Consiste na extração do magnésio da amostra e titulação dele em solução padronizada de EDTA, após a eliminação dos interferentes.

##### Equipamento

- Equipamentos comuns.

##### Reagentes

- Solução tampão, pH = 10 – Dissolver 67,5 g de cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , em aproximadamente 200 mL de água destilada, adicionar 570 mL de hidróxido de amônio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , e diluir a 1 litro. Testar o pH, diluindo 5 mL da solução tampão a 100 mL com água destilada. Corrigir o tampão, se necessário.
- Solução de cianeto de potássio, KCN, 20 g  $\text{L}^{-1}$  (**cuidado! Veneno**).
- Solução aquosa de trietanolamina (1 + 1).
- Solução do indicador eriocromo preto T em álcool metílico e com hidroxilamina – Dissolver 0,2 g do indicador em 50 mL de álcool metílico contendo 2 g de cloridrato de hidroxilamina,  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ . Conservar em geladeira.
- Solução de EDTA dissódico a 4 g  $\text{L}^{-1}$  padronizada – (já descrita no item dos reagentes do método, para determinação do cálcio).

- Solução de ferrocianeto de potássio  $40 \text{ g L}^{-1}$  – Dissolver  $4 \text{ g}$  de  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  em  $100 \text{ mL}$  de água destilada.
- Solução de  $\text{KOH}$   $200 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar  $200 \text{ g}$  do reagente e diluir, com água a  $1 \text{ litro}$ .

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Determinação

- Transferir  $50 \text{ mL}$  do extrato para um copo de  $400 \text{ mL}$  e acrescentar de  $50 \text{ mL}$  a  $70 \text{ mL}$  de água destilada.
- Ajustar o pH da solução a  $4,0 \pm 0,1$ , com solução de  $\text{KOH}$   $200 \text{ g L}^{-1}$ , utilizando potenciômetro e agitador mecânico, para homogeneizar. Se o pH passar de  $4,0$ , reajustar com  $\text{HCl}$  (1 + 4).
- Adicionar um volume variável de solução de sulfato duplo de ferro III e amônio,  $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2$ , de acordo com o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  do fertilizante ( $5 \text{ mL}$  para fertilizantes com menos de  $7 \%$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $10 \text{ mL}$  para fertilizantes com  $7 \%$  a  $15 \%$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $15 \text{ mL}$  para fertilizantes com  $16 \%$  a  $30 \%$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e  $20 \text{ mL}$  para garantias acima de  $30 \%$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ).
- Ajustar o pH da solução a  $5,0 \pm 0,1$ , com solução de  $\text{KOH}$   $200 \text{ g L}^{-1}$ , ou com solução de  $\text{HCl}$  (1 + 4) se o pH for maior do que  $5,0$ , utilizando potenciômetro e agitador mecânico;
- Esfriar e transferir a suspensão do copo para um balão volumétrico de  $250 \text{ mL}$ , lavar o copo com várias porções de água destilada, passando o líquido para o balão, completar o volume, agitar e deixar em repouso para o precipitado sedimentar.
- Filtrar o líquido sobrenadante do balão, com cuidado para evitar que o precipitado entre em suspensão, através de papel faixa branca (porosidade média), até obter de  $100 \text{ mL}$  a  $120 \text{ mL}$  do filtrado.
- Transferir  $50 \text{ mL}$  do filtrado para um frasco de erlenmeyer de  $300 \text{ mL}$  e adicionar  $100 \text{ mL}$  de água destilada.
- Adicionar  $5 \text{ mL}$  de solução tampão ( $\text{pH} = 10$ ),  $2 \text{ mL}$  de solução de  $\text{KCN}$   $20 \text{ g L}^{-1}$ ,  $2$  gotas de solução de trietanolamina,  $5$  gotas de solução de ferrocianeto de potássio e  $8$  gotas de solução do

indicador eriocromo preto T, homogeneizando após a adição de cada reagente.

- Colocar o frasco sobre um fundo branco e, de preferência, usar um agitador magnético e titular imediatamente com solução padronizada de EDTA 4 g L<sup>-1</sup>, agitando continuamente até que a solução passe da cor vinho para azul puro. Anotar o volume (V<sub>2</sub>).
- Desenvolver uma prova em branco (V<sub>2</sub>’).
- Calcular a porcentagem de Mg pela expressão

$$\% \text{ Mg} = \frac{[(V_2 - V_2') - (V_1 - V_1')]t_2}{G}$$

em que:

V<sub>1</sub> = volume (mL) de EDTA consumido na titulação do cálcio do procedimento do método quelatométrico do EDTA para determinação do cálcio).

V<sub>1</sub>’ = volume (mL) de solução de EDTA consumido pela prova em branco na titulação do cálcio.

V<sub>2</sub> = volume (mL) de EDTA consumido na titulação.

V<sub>2</sub>’ = volume (mL) de EDTA consumido pela prova em branco na titulação.

t<sub>2</sub> = título da solução de EDTA, expresso em mg de Mg por mL, calculado conforme reagentes do método quelatométrico do EDTA para determinação do cálcio.

G = peso inicial (g) da amostra.

## b) Método espectrofotométrico de absorção atômica

### Princípio

- Consiste na extração do magnésio total e na medida de sua concentração pela técnica de absorção atômica. Aplicável a qualquer tipo de fertilizante.

### Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica, equipado com lâmpada para Mg.

## Reagentes

- Solução padrão de Magnésio a 1.000 ppm – Pode ser obtida no mercado ou preparada com 1,0000 g de magnésio metálico, dissolvido em 20 mL de ácido clorídrico 2 M, e avolumar a 1.000 mL.
- Solução padrão de Magnésio a 25 ppm – Tomar 5 mL da solução a 1.000 ppm e diluir com ácido clorídrico 2 M em balão de 200 mL.
- Soluções padrão de trabalho, de magnésio – Transferir 0; 0,5 mL; 1,0 mL e 2,5 mL da solução 25 ppm de Mg para um balão de 25 mL. Adicionar 2 mL de solução de lantânio 50 g L<sup>-1</sup> a todos os balões e completar o volume com água destilada. Essas soluções contêm 0; 0,5 ppm de Mg; 1,0 ppm de Mg; e 2,5 ppm de Mg e devem ser preparadas a cada semana ou a cada 10 dias. As demais soluções necessárias acham-se descritas no método para determinação do cálcio.

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4)

### 2) Determinação

- Tomar 10 mL do extrato e diluir a 100 mL com água destilada. Tomar uma alíquota (A) do extrato que contém, no máximo, 60 microgramas de Mg ( $A, \text{mL} \leq 0,6/\text{Gg}$ , em que G é a massa em gramas, e g é a garantia em porcentagem) e transferir para balão de 25 mL. Juntar 2 mL de óxido de lantânio 50 g L<sup>-1</sup> e completar com ácido clorídrico 0,5 M.

**Nota:** para garantias maiores que 0,6 %, diluir 5 mL do extrato em balão de 200 mL e completar o volume com água destilada. Recalcular a alíquota ( $A \leq 24/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem).

- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do magnésio (lâmpada de cátodo oco para Mg, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.



- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura.
- Calcular a porcentagem de magnésio no material analisado, usando a concentração encontrada, pela expressão

$$\% \text{ Mg} = \frac{0,25C \times D}{A \times G}$$

em que:

A = alíquota (mL) tomada para a diluição final.

C = leitura (ppm) de magnésio na solução final.

G = massa da amostra (mg) contida na alíquota tomada para a solução de leitura.

D = 40, quando feito a diluição; se não for feita a diluição, tomar

D = 1.

#### 5.1.2.6 Enxofre

##### **a) Método gravimétrico e simplificado do cloreto de bário**

###### **Princípio**

- Consiste na extração do enxofre total na forma de sulfato, sua precipitação com cloreto de bário e pesagem desse precipitado. Aplicável somente a fertilizantes cuja fonte de enxofre esteja na forma de sulfato.

###### **Equipamento**

- Bomba a vácuo.

###### **Reagentes**

- Solução de cloreto de bário 100 g L<sup>-1</sup> – Pesar 100,0 g de cloreto de bário, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL, adicionar 500 mL de água, agitar até dissolução do sal, completar e homogeneizar. Guardar em frasco bem tampado.

- Solução de nitrato de prata  $10 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar 1,0 grama de nitrato de prata em balão volumétrico de 100 mL, completar com água, agitar e homogeneizar. Guardar em frasco de vidro âmbar com tampa esmerilhada.
- Ácido clorídrico, HCl p.a.
- Ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$  p.a.

## Procedimento

### 1) Extração

- Pesar, com aproximação de 0,1 mg, uma massa (G, gramas) da amostra contendo de 50 mg a 150 mg de enxofre para um copo de 250 mL ( $5/\text{g} \leq G \leq 15/\text{g}$ , em que g é a garantia em porcentagem).
- Adicionar 25 mL de  $\text{HNO}_3$ , 10 mL de HCl p.a. e aquecer dentro de capela até oxidar todo o material orgânico (quando cessar a emissão de vapores castanhos).

### 2) Determinação

- Adicionar 50 mL de água destilada e ferver novamente por 5 minutos.
- Adicionar 5 ou 6 gotas de solução de cloreto de bário  $100 \text{ g L}^{-1}$  e, após 1 minuto, acrescentar lentamente mais 25 mL da solução de cloreto de bário.
- Cobrir com vidro de relógio, deixar digerir em banho-maria ou chapa aquecedora com aquecimento branco sem fervura, durante 30 minutos. Remover e deixar sedimentar durante 15–20 minutos e filtrar em papel faixa azul (porosidade fina).
- Lavar com 10 porções de 10 mL (cada uma) de água destilada a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ – $90 \text{ }^\circ\text{C}$  e continuar a lavagem caso o teste de cloreto executado no filtrado, com 3 mL de solução de  $\text{AgNO}_3$   $10 \text{ g L}^{-1}$ , seja positivo, até o filtrado não acusar a presença de cloreto (o aparecimento de uma turvação/precipitado branco significa teste positivo).
- Colocar o papel com o precipitado num cadinho de porcelana tarado e levar à mufla à temperatura de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantendo a porta entreaberta durante a elevação da temperatura. Fechar a porta do forno e conservá-lo nessa temperatura durante 1 hora.

- Retirar o cadinho, colocar em dessecador, esperar esfriar e pesar.
- Calcular a porcentagem de enxofre total mediante a expressão

$$\% S = \frac{13,74m}{G}$$

em que:

m = massa (g) do precipitado de BaSO<sub>4</sub>.

G = massa (g) da amostra.

## b) Método gravimétrico do peróxido de hidrogênio

### Princípio

- Consiste em oxidar o enxofre elementar, transformando-o em sulfato, e na precipitação e pesagem deste como sulfato de bário. Aplicável aos fertilizantes que contêm enxofre nas formas de sulfato e elementar (inclusive flor-de-enxofre).

### Equipamento

- Mufla.
- Dessecador a vácuo.

### Reagentes

- Ácido clorídrico (1 + 1) – Juntar volumes iguais de ácido clorídrico p.a. e água destilada.
- Solução de cloreto de bário 100 g L<sup>-1</sup> – Pesar 100,0 g de cloreto de bário, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL, adicionar 500 mL de água, agitar até dissolução do sal, completar e homogeneizar. Guardar em frasco bem tampado.
- Solução de nitrato de prata 10 g L<sup>-1</sup> – Pesar 1,0 grama de nitrato de prata em balão volumétrico de 100 mL, completar com água, agitar e homogeneizar. Guardar em frasco de vidro âmbar com tampa esmerilhada.
- Hidróxido de sódio p.a.
- Solução de peróxido de hidrogênio a 30 % em massa ou 130 volumes.

## Procedimento

### 1) Extração

- Pesar uma quantidade da amostra,  $G$  gramas, que contém de 50 mg a 300 mg de enxofre ( $5/g \leq G \leq 30/g$ , onde  $g$  é a garantia em porcentagem).
- Transferir para um copo de 400 mL e juntar 6 g de hidróxido de sódio p.a. e 20 mL de água destilada.
- Cobrir com vidro de relógio e ferver por 5 minutos em chapa aquecedora.
- Recolher com um jato de água de pisseta a porção da amostra aderente às paredes do copo.
- Ferver por 20 minutos e esfriar.
- Adicionar por várias vezes 2 mL de peróxido de hidrogênio, até não haver reação visível (em geral, de 6 mL a 8 mL são suficientes).
- Deixar em repouso por 1 hora e ferver por mais 30 minutos. Esfriar.
- Juntar cerca de 50 mL de água e 50 mL de ácido clorídrico (1 + 1).
- Avolumar a 250 mL com água destilada. Filtrar, se necessário, em papel faixa branca (porosidade média).

### 2) Determinação

- Tomar uma alíquota de 100 mL do extrato, adicionar 20 mL de ácido clorídrico (1 + 1) e ferver por 5 minutos.
- Adicionar 25 mL de cloreto de bário  $100 \text{ g L}^{-1}$  e deixar em banho-maria ou chapa aquecedora em ebulição por 30 minutos.
- Deixar em repouso por mais 30 minutos.
- Filtrar em papel de filtro faixa azul (porosidade fina).
- Proceder às sucessivas lavagens com água a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ – $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , até a eliminação completa do excesso de cloreto de bário, testando sua presença no filtrado com a solução de nitrato de prata  $10 \text{ g L}^{-1}$ , até que o resultado do teste seja negativo para cloreto (o aparecimento de uma turvação/precipitado branco significa teste positivo).
- Colocar o papel com o precipitado num cadinho de porcelana tarado e levar à mufla à temperatura de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , mantendo a

porta entreaberta durante a elevação da temperatura. Fechar a porta do forno e conservá-lo nessa temperatura durante 1 hora.

- Retirar o cadinho e colocar em dessecador, por 30 minutos, para esfriar.
- Pesá-lo e calcular o teor de enxofre pela expressão

$$\% S = \frac{34,35m}{G}$$

em que:

m = massa (g) do precipitado.

G = peso inicial (g) da amostra.

### c) Método gravimétrico do nitroclorato de potássio

#### Princípio

- Fundamenta-se na oxidação do enxofre elementar a sulfato pela ação de uma solução saturada de nitroclorato de potássio, com precipitação e pesagem deste como sulfato de bário. Aplicável a fertilizantes que contêm enxofre nas formas de sulfato e elementar (inclusive flor-de-enxofre).

#### Equipamento

- Mufla.
- Dessecador a vácuo.
- Cadinho de porcelana.

#### Reagentes

- Ácido nítrico p.a., HNO<sub>3</sub>.
- Ácido clorídrico p.a., HCl.
- Cloreto de bário p.a., BaCl<sub>2</sub>.
- Solução saturada de nitroclorato de potássio, K<sub>2</sub>ClO<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> – Em um copo de 2.000 mL, colocar 1.000 mL de ácido nítrico p.a., adicionar lentamente o reagente clorato de potássio até ser obtida uma solução saturada. Não há necessidade de aquecimento, e a solução deverá ser utilizada após 2 dias de

seu preparo, quando ainda deverá apresentar clorato de potássio precipitado no fundo. Armazenar em frasco de vidro, dentro da capela de exaustão, com o cuidado de não fechar hermeticamente o frasco, para evitar a formação de pressão.

- Solução de cloreto de bário  $100 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar  $100,0 \text{ g}$  de cloreto de bário, transferir para balão volumétrico de  $1.000 \text{ mL}$ , adicionar  $500 \text{ mL}$  de água e agitar até dissolução do sal. Completar e homogeneizar. Guardar em frasco bem tampado.
- Solução de nitrato de prata  $10 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar  $1,0 \text{ grama}$  de nitrato de prata em balão volumétrico de  $100 \text{ mL}$ , completar com água, agitar e homogeneizar. Guardar em frasco de vidro âmbar com tampa esmerilhada.

## Procedimento

### 1) Extração

- Em um copo de  $250 \text{ mL}$ , pesar  $G$  gramas da amostra previamente preparada, contendo de  $50 \text{ mg}$  a  $150 \text{ mg}$  de enxofre ( $5/\text{g} \leq G \leq 15/\text{g}$ , em que  $g$  é a garantia em porcentagem).
- Trabalhando em capela, adicionar  $15 \text{ mL}$  de ácido nítrico, p.a., e levar à chapa aquecendo até a redução do volume para próximo de  $3,0 \text{ mL}$ . Esfriar.
- Adicionar  $20 \text{ mL}$  de solução saturada de nitroclorato de potássio,  $\text{K}_2\text{ClO}_3\text{NO}_3$ , e agitar 5 vezes antes de ir à chapa aquecedora, em intervalos de 5 minutos.
- Aquecer em chapa aquecedora, lentamente de início e subir aos poucos até a fervura, quando poderá ser colocado o vidro de relógio. Atenção: promover o início de fervura antes da colocação do vidro de relógio, pois pode ocorrer, em alguns casos, a liberação de gases de forma muito rápida, e isso fazer saltar o vidro de relógio.
- Prosseguir à digestão da amostra até reduzir o volume a cerca de  $2,0 \text{ mL}$ .
- Esfriar e repetir o procedimento de oxidação com nitroclorato se for verificada a presença de enxofre elementar não oxidado (partículas amarelas).

- Adicionar 10 mL de água e 15 mL de ácido clorídrico p.a., voltando ao aquecimento na chapa até a redução do volume a aproximadamente 5,0 mL.
- Esfriar e adicionar 50,0 mL de água e 10 mL de ácido clorídrico p.a., e voltar ao aquecimento por mais 5 minutos.
- Proceder à filtração em papel de filtro faixa branca (porosidade média), seguida de 3 lavagens sucessivas com água destilada a 80 °C–90 °C, recebendo o filtrado em erlenmeyer ou copo de 250 mL. Nessa operação, aguardar a passagem da solução pelo papel de filtro antes de adicionar água novamente.

## 2) Determinação

- Aquecer o filtrado até o início da ebulição e, em seguida, adicionar de 5 a 10 gotas da solução de cloreto de bário 100 g L<sup>-1</sup>.
- Após 1 minuto, acrescentar lentamente mais 25 mL da solução de cloreto de bário. Cobrir com vidro de relógio e manter na chapa em temperatura próxima à da fervura durante uma hora, para completar a reação de formação e precipitação do sulfato de bário, BaSO<sub>4</sub>.
- Remover do aquecimento e aguardar a completa sedimentação do precipitado.
- Filtrar em papel de filtração lenta, faixa azul, e proceder às sucessivas lavagens com água a 80 °C–90 °C, até a eliminação completa do excesso de cloreto de bário, testando sua presença no filtrado com a solução de nitrato de prata a 10 g L<sup>-1</sup>, até que o resultado do teste seja negativo para cloreto (o aparecimento de uma turvação/precipitado branco significa teste positivo).
- Transferir o papel de filtro com o precipitado para cadinho de porcelana previamente tarado (P<sub>2</sub>). Transferir o cadinho para a mufla, elevando sua temperatura até 800 °C, mantendo a porta do forno entreaberta durante a elevação da temperatura. Fechar a porta do forno e calcinar o precipitado a 800 °C, durante 1 hora.
- Retirar o cadinho, esfriar em dessecador por 30 minutos e pesar (P<sub>3</sub>).
- Calcular a porcentagem de enxofre total, mediante a expressão

$$\% S = \frac{13,74(P_3 - P_2)}{G}$$

em que:

$G$  = peso inicial (g) da amostra.

$P_2$  = massa (g) do cadinho.

$P_3$  = massa do cadinho (g) com o precipitado de  $BaSO_4$  após a calcinação.

### 5.1.2.7 Boro total

#### a) Método volumétrico do D-manitol (D-sorbitol)

##### Princípio

- Solubilização da amostra em meio ácido e a quente, complexação do boro com D-manitol ou D-sorbitol e titulação do complexo ácido formado com solução de hidróxido de sódio padronizado.

##### Equipamento

- Dois conjuntos, cada um constituído de uma bureta diretamente ligada a um reservatório destinado a conter solução de NaOH livre de  $CO_2$ . Proteger os reservatórios e as buretas de forma a reter o  $CO_2$  do ar. Sob uma das buretas colocar um agitador magnético e, ao lado deste, um potenciômetro sensível a 0,05 unidade de pH.

##### Reagentes

- Solução padrão de ácido bórico contendo 0,1748 mg de boro por mL – Dissolver 1,0000 g de  $H_3BO_3$ , p.a. em água destilada quente, transferir para balão de 1 litro e completar o volume.

**Nota:** a solução padrão de B pode ser adquirida pronta.

- Solução de NaOH, aproximadamente 10 M ou 400 g  $L^{-1}$  – Dissolver 40 g de NaOH em 70 mL–80 mL de água destilada, esfriar e transferir para balão de 100 mL e completar o volume. Transferir para frasco de plástico e deixar em repouso por aproximadamente 10 dias (para precipitar carbonato de sódio) ou filtrar através de cadinho de placa porosa (vidro sinterizado). Tomar medidas para que o filtrado seja protegido do  $CO_2$  do ar (tubo contendo cal sodada).
- Solução de NaOH, aproximadamente 0,025 M, livre de  $CO_2$  – Ferver 2 litros de água destilada por 20 minutos para remover o



CO<sub>2</sub>, transferir para um recipiente que permita a entrada de ar livre de CO<sub>2</sub> e que esteja ligado a uma bureta, deixar esfriar e juntar 5 mL do sobrenadante ou filtrado da solução 10 N de NaOH (livre de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Completar e homogeneizar.

### Padronização

- Transferir 25 mL da solução padrão de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> para um copo de 250 mL, adicionar 3,0 g de NaCl e 3 ou 4 gotas de solução de vermelho de metila 1 g L<sup>-1</sup>.
- Adicionar solução de HCl 0,5 M, gota a gota e com agitação, até obter a cor amarela do indicador, diluir a aproximadamente 150 mL com água destilada e ferver por 2–3 minutos para eliminar CO<sub>2</sub>.
- Esfriar à temperatura ambiente e prosseguir, daqui por diante, a partir do 3º item do procedimento para a determinação, adiante descrito.
- Desenvolver uma prova em branco, substituindo os 25 mL de solução padrão de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> por água destilada.
- Quantidade de boro equivalente a 1 mL da solução de NaOH (fator A):

$$A = \frac{4,369}{V_1 - V_2}$$

em que:

V<sub>1</sub> = volume (mL) de solução padronizada de NaOH consumido na titulação do padrão.

V<sub>2</sub> = volume (mL) de solução padronizada de NaOH consumido na titulação da prova em branco.

- Solução de NaOH, aproximadamente 0,5 M, livre de CO<sub>2</sub> – Proceder de maneira idêntica à do preparo da solução de NaOH 0,025N livre de CO<sub>2</sub> já descrita. Ferver apenas 500 mL de água destilada e juntar 25 mL do sobrenadante ou filtrado da solução 400 g L<sup>-1</sup> de NaOH.
- Solução de HCl, aproximadamente 0,5 M – Diluir 4 mL de HCl concentrado a 100 mL, com água destilada (não é necessário padronizar).

- Solução de HCl, aproximadamente 0,02 M – Diluir 1,5 mL de HCl concentrado em água destilada e completar o volume a 1 litro (não é necessário padronizar).
- Solução alcoólica de vermelho de metila 1g L<sup>-1</sup> – Dissolver 0,1 g do indicador em 100 mL de álcool etílico a 90 %–95 %.
- Cloreto de sódio, NaCl, p.a.
- D-manitol, p.a. ou D-sorbitol cristalizado, p.a.
- Solução de nitrato de chumbo – Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 100 g L<sup>-1</sup>.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Pesar, com aproximação de 0,1 mg, 1 g da amostra, se ela contiver até 0,45 % de B (se o teor de B na amostra for maior, pesar uma quantidade menor), e transferir para um copo de 250 mL.
- Adicionar 50 mL de água destilada, 3 mL de HCl concentrado, ferver à ebulição e conservar quente por 5–10 minutos.
- Mantendo a solução quente, mas sem ferver, proceder ao seguinte tratamento:
  - Adicionar solução de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 100 g L<sup>-1</sup> usando 1 mL dessa solução para cada 1,2 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> garantido na amostra.
  - Adicionar NaHCO<sub>3</sub> sólido, pouco por vez, até a suspensão se aproximar da neutralização, o que é reconhecido pela formação de um precipitado branco junto do material insolúvel presente.
  - Adicionar 3 ou 4 gotas de solução de vermelho de metila e continuar a adição de NaHCO<sub>3</sub>, pouco por vez, até a suspensão adquirir a cor amarela ou alaranjada do indicador.
- Manter a solução quente, mas não fervendo, por 30 minutos, adicionando pequenas quantidades de NaHCO<sub>3</sub>, se necessário, para manter a mesma cor do indicador. Se a cor do indicador clarear pela presença de nitrato, adicionar mais indicador e, se necessário, utilizar um teste externo de gotas para acompanhar a neutralização. Após a neutralização e o aquecimento, devem restar 40 mL–50 mL de solução.
- Filtrar através de papel faixa branca (porosidade média), para um copo de 250 mL, e lavar o copo e o precipitado com 5 porções de 10 mL de água destilada quente.

## 2) Determinação

- Acidificar o filtrado do extrato com HCl (1 + 1), gota a gota, até obter a cor vermelha do indicador, e ferver por 2–3 minutos para eliminar CO<sub>2</sub>.
- Neutralizar a solução quente com solução de NaOH 0,5 M, reacidificar com solução de HCl 0,5 M e acrescentar 0,3 mL–0,5 mL em excesso. Diluir a aproximadamente 150 mL, ferver novamente por 2–3 minutos para eliminar o CO<sub>2</sub> remanescente e esfriar à temperatura ambiente em água corrente.
- Neutralizar grosseiramente com solução de NaOH 0,5 M, livre de CO<sub>2</sub>, levar o copo para o conjunto de titulação, mergulhando os eletrodos e o agitador. Ligar o agitador e ajustar o pH da solução a exatamente 6,30 pela adição de solução de NaOH 0,025 M livre de CO<sub>2</sub> ou HCl 0,02 M, conforme o caso (quando adequadamente ajustado, o pH deve ser invariável. Flutuações são freqüentemente decorrentes da incompleta remoção do CO<sub>2</sub>).
- Encher a bureta com solução padronizada de NaOH 0,025 M, livre de CO<sub>2</sub>, adicionar 20 g de D-manitol ou D-sorbitol cristalizado à solução do copo e titular com a solução padronizada de NaOH 0,025 M, livre de CO<sub>2</sub>, até o pH da solução voltar a exatamente 6,30. Anotar o volume gasto (V<sub>1</sub>).
- Desenvolver uma prova em branco e anotar o volume de solução padronizada de NaOH 0,025 M gasto (V<sub>2</sub>).
- Calcular a porcentagem de boro na amostra pela expressão

$$\% \text{ B} = \frac{A(V_1 - V_2)}{10G}$$

em que:

A = massa (mg) de boro equivalente a 1 mL de solução de NaOH 0,025 M, calculado conforme padronização.

V<sub>1</sub> = volume (mL) da solução padronizada de NaOH gasto na titulação da amostra.

V<sub>2</sub> = volume (mL) da solução padronizada de NaOH gasto na titulação da prova em branco.

G = peso inicial (g) da amostra.

## b) Método colorimétrico da azomethina-H

### Princípio

- Em solução aquosa, a azomethina-H se dissocia no ácido 4-amino-5-hidroxi-2,7-naftalenodissulfônico e aldeído salicílico. Em presença do ácido bórico, ocorre o deslocamento do equilíbrio no sentido da recomposição da azomethina-H, intensificando a cor amarela. Assim, o ácido bórico se comporta como catalizador da reação, e sua determinação é feita colorimetricamente no comprimento de onda de 410 nm.

### Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

### Reagentes

- Solução padrão de boro a 100 ppm – Dissolver 0,5716 g de ácido bórico,  $H_3BO_3$ , p.a., secado a 50 °C–60 °C, de 4 a 5 horas, em água, e diluir a um litro. Misturar bem e armazenar em frasco plástico.
- Solução de trabalho de 5,0 ppm de boro – Pipetar, com pipeta volumétrica, 5 mL da solução estoque de 100 ppm para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com solução de ácido clorídrico 10 mL L<sup>-1</sup> de água. Homogeneizar bem e transferir para frasco plástico.  
**Nota:** a solução padrão de estoque B pode ser adquirida pronta.
- Solução de azomethina-H – Dissolver 0,9 g de azomethina-H, p.a. e 2,0 g de ácido ascórbico p.a. em 100 mL de água. Descartar após 7 dias. Idealmente, pode-se trabalhar com essa solução preparada no mesmo dia do seu uso. Usar à temperatura ambiente.
- Solução-tampão complexante – Dissolver 140 g de acetato de amônio, p.a., 10 g de acetato de potássio, p.a., 4 g de ácido nitrilotriacético sal dissódico, p.a. e 10 g de EDTA p.a., em 350 mL de solução de ácido acético a 100 mL L<sup>-1</sup> de água. Diluir a 1 litro com água destilada. Ajustar o pH a 5,4, se necessário, usando acetato de amônio ou ácido acético 100 mL L<sup>-1</sup>. Usar à temperatura ambiente.

## Procedimento

### 1) Extração

- Pesar 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, e transferir para copo de 250 mL, adicionar 50 mL de água destilada e 3 mL de HCl concentrado, p.a.
- Aquecer até o início da ebulição, esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.

### 2) Determinação para preparo da curva de calibração

- Transferir 1 mL, 2 mL, 3 mL, 4 mL e 5 mL da solução de 5,0 ppm de boro para balões volumétricos de 25 mL.
- Adicionar 5 mL de água e, em seguida, 5 mL da solução-tampão. Homogeneizar e aguardar 5 minutos.
- Juntar 2 mL da solução de azometina e aguardar 5 minutos.
- Completar com água destilada e homogeneizar. Aguardar 60 minutos para fazer as leituras.
- Paralelamente, preparar o branco, excluindo apenas a presença da solução padrão de boro.
- Essas soluções conterão, respectivamente, 0; 0,2 ppm; 0,4 ppm; 0,6 ppm; 0,8 ppm e 1,00 ppm de B.
- Construir a curva de calibração plotando as leituras de absorbância x concentração dos padrões.

### 3) Determinação para as amostras

- Transferir uma alíquota (A) que contenha, no máximo, 25 microgramas de boro para balão de 25 mL ( $A \leq 0,25/Gg$ , em que G é o peso da amostra em gramas, e g é a garantia em porcentagem).

**Nota:** para garantias superiores a 0,25 % mL, tomar 5 mL do extrato e diluir a 100 mL e recalcular a alíquota ( $A \leq 5/Gg$ ).

- Adicionar 5 mL de água e em seguida 5 mL da solução-tampão. Homogeneizar e aguardar 5 minutos.
- Juntar 2 mL da solução de azometina e aguardar 5 minutos.
- Completar com água destilada e homogeneizar. Proceder à leitura dos padrões e amostras após 60 minutos.

- Estabelecer a correlação entre absorvância e concentração (ppm) de B na solução lida por meio da equação de regressão. Calcular a concentração em ppm de boro na solução final.
- Calcular a porcentagem de boro total na amostra, conforme a expressão

$$\% B = \frac{0,25C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de B na solução de leitura;

G = peso inicial (g) da amostra;

A = alíquota (mL) tomada na diluição final;

D = 20, se diluir o extrato; se não diluir, D = 1.

### **Cuidados especiais**

- Em produtos que contêm matéria orgânica, é necessária a adição de carvão ativado ( $\pm$  1g) durante a extração, para prevenir a interferência da cor amarela produzida pelo constituinte orgânico.
- O controle do pH e de interferentes é crítico, sendo promovido pela presença da solução tampão complexante.
- Soluções de azomethina-H armazenadas, mesmo por pequenos períodos, até 7 dias, podem comprometer os resultados. Deve-se, portanto, dar preferência para soluções preparadas no mesmo dia, com reagentes de qualidade comprovada.
- Alternativamente, podem-se usar 7,5 mL da solução tampão complexante (em vez de 5 mL) se for verificado algum problema na estabilização do pH ou controle de interferentes.

#### 5.1.2.8 Zinco total

##### **a) Método espectrofotométrico de absorção atômica**

###### **Princípio**

- Fundamenta-se na extração do zinco total da amostra e na medida da sua concentração por meio da técnica de absorção atômica.

## Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica equipado com lâmpada para zinco.

## Reagentes

- Solução contendo 1.000 ppm de Zn – Dissolver uma ampola padrão de zinco em 1.000 mL de água destilada ou transferir 1,0000 g de zinco metálico para copo de 250 mL, cobrir com vidro de relógio, dissolver com 10 mL de solução de HCl (1 + 1), transferir para balão volumétrico de 1 litro, lavando o copo com 5 porções de 10 mL de HCl 0,5 M e completar o volume com água destilada.
- Solução contendo 50 ppm de Zn – Transferir 5 mL da solução 1.000 ppm em zinco para balão de 100 mL e completar o volume com solução de HCl 0,5 M. Homogeneizar.
- Soluções padrão de zinco – Transferir 0; 0,5 mL; 1,0 mL e 2,0 mL da solução de 50 ppm de zinco para balões de 50 mL e completar o volume com solução de HCl 0,5 M. Essas soluções contêm, respectivamente, 0; 0,5 ppm; 1,0 ppm e 2,0 ppm de zinco.

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Determinação

- Pipetar uma alíquota do extrato (A) que contém, no máximo, 100 microgramas de Zn ( $A, \text{mL} \leq 1/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) e transferir para balão de 50 mL. Completar com HCl 0,5 M.

**Nota:** para garantias de 1 % a 20 %, diluir o extrato 5:100 ( $D = 20, A \leq 20/\text{Gg}$ ); para garantias superiores a 20 %, diluir 2:100 ( $D = 50; A \leq 50/\text{Gg}$ ).

- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do zinco (lâmpada de cátodo oco para Zn, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.

- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador depois de cada leitura.
- Calcular a porcentagem de zinco no material analisado, usando a concentração encontrada, pela expressão

$$\% \text{ Zn} = \frac{0,5C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração de zinco (ppm) na solução final;

G = peso inicial (g) da amostra;

A = alíquota (mL) utilizada na diluição;

D = fator de Diluição (D = 1, se não diluir; D = 20 ou 50, conforme diluição).

## **b) Método espectrofotométrico zincon**

### **Princípio**

- Consiste em extrair o zinco total do fertilizante por meio de aquecimento em meio ácido e em sua medição pela colorimetria.

### **Equipamento**

- Espectrofotômetro digital.

### **Reagentes**

- Solução tampão pH 8,5 – Transferir 10 g de ácido cítrico monoidratado para copo de 500 mL, adicionar cerca de 300 mL de água destilada e ajustar o pH em 8,5 com hidróxido de amônio p.a. ou ácido cítrico 100 g L<sup>-1</sup>. Esfriar bem e transferir para balão de 500 mL e completar o volume com água destilada. Reajustar o pH, se necessário.
- Solução tampão pH 9,5 – Transferir 46,0 g de ácido bórico p.a. para copo de 600 mL, adicionar cerca de 400 mL de água destilada e dissolver o sal. Transferir 56 g de cloreto de potássio p.a. para outro copo de 500 mL e adicionar cerca de 100 mL de água destilada e dissolver. Misturar as duas soluções e ajustar o



pH a 9,5 com hidróxido de sódio a  $500 \text{ g L}^{-1}$ . Diluir a 1.000 mL e acertar o pH, se necessário.

- Solução de ditiocarbamato de sódio  $20 \text{ g L}^{-1}$  – Dissolver 2 g do sal em água destilada e avolumar a 100 mL (com água).
- Solução de zincon  $0,52 \text{ g L}^{-1}$  – Dissolver 0,13 g do reagente com 2 mL de hidróxido de sódio 1 M e transferir para balão de 100 mL. Completar com água destilada e homogeneizar.
- Solução de hidróxido de sódio – Pesar 4,0 g do reagente e dissolver em água. Completar a 100 mL com água destilada.
- Solução de ácido clorídrico 0,1 M – Transferir 8,3 mL do ácido p.a. para balão de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.
- Solução de 1.000 ppm de zinco – Preparar a partir de padrões adquiridos no comércio ou a partir de 1,0000 g de zinco metálico (secado a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  por 1 hora), dissolvendo com 20 mL de ácido clorídrico (1 + 1) e fervendo em chapa até dissolver. Esfriar e transferir para balão de 1.000 mL e completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Solução 100 ppm de zinco – Diluir 10 mL para 100 mL com água destilada e homogeneizar.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

#### 2) Preparo da curva de calibração

- Transferir 0; 0,2 mL; 0,4 mL e 0,6 mL da solução de 100 ppm de zinco para balões volumétricos de 50 mL e adicionar 10 mL de ácido clorídrico 0,1 M, 10 mL de solução tampão pH 9,5 e 5 mL da solução de zincon. Completar o volume com água destilada, homogeneizar, aguardar 15 minutos e ler a absorbância a 620 nm.
- Essas soluções são de 0; 0,4 ppm; 0,8 ppm e 1,2 ppm de zinco.

#### 3) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) do extrato que contém, no máximo, 120 microgramas de zinco ( $A, \text{ mL} \leq 1,2/\text{Gg}$ , em que G é o peso

em gramas, e g é a garantia em porcentagem) e transferir para funil de separação de 125 mL e fazer um volume aproximado de 40 mL.

**Nota:** para garantias acima de 1,2 % de zinco, diluir 5 mL do extrato para 100 mL com água e recalcular a alíquota ( $A \leq 24/Gg$ ).

- Neutralizar com hidróxido de amônio (1 + 4) em presença de 1 gota de fenolftaleína a  $10 \text{ g L}^{-1}$ , até a cor rosada.
- Adicionar 10 mL da solução tampão pH 8,5 e 2 mL da solução de ditiocarbamato de sódio  $20 \text{ g L}^{-1}$ , homogeneizando após cada adição.
- Efetuar 3 extrações (agitação com 5 mL de clorofórmio por 30 segundos, no mínimo).
- Juntar as 3 fases orgânicas das extrações em outro funil de separação e acrescentar 10 mL de ácido clorídrico 0,1 M. Descartar a fase orgânica e transferir a fase aquosa para balão de 50 mL, adicionar 10 mL da solução tampão pH 9,5 e 5 mL de zincon. Completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Aguardar 15 minutos e ler a absorbância a 620 nm.
- Calcular a concentração de zinco na alíquota, em ppm, usando a equação de regressão.
- Calcular o teor de zinco pela expressão

$$\% \text{ Zn} = \frac{0,5C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de Zn na solução final.

D = fator de diluição (se não diluir,  $D = 1$ ; diluindo 5:100,  $D = 20$ ).

A = alíquota (mL) para a diluição no balão de 50 mL.

G = peso inicial (g) da amostra.

### 5.1.2.9 Cobre total

#### a) Método espectrofotométrico de absorção atômica

##### Princípio

- Consiste em extrair o cobre total da amostra e medir sua concentração por meio da técnica de absorção atômica.

## Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica, equipado com lâmpada para cobre.

## Reagentes

- Cobre metálico puro (eletrolítico).
- Solução estoque contendo 1.000 ppm de cobre – Tomar uma ampola padrão de cobre e diluir a 1.000 mL com água destilada ou transferir 2,0000 g de cobre metálico puro para copo de 250 mL, cobrir com vidro de relógio, acrescentar 2 ou 3 gotas de  $\text{HNO}_3$  e 5 mL de solução de HCl (1 + 1). Ferver até quase secar, diluir com solução de HCl 0,1 M, transferir para balão de 2 litros e completar o volume com o mesmo ácido.
- Solução a 50 ppm de Cu – Transferir 5 mL da solução anterior para balão de 100 mL e completar o volume com ácido clorídrico 0,5 M.
- Soluções padrão de trabalho, de cobre – Transferir 0; 2,0 mL; 5,0 mL e 10,0 mL da solução que contém 50 ppm de cobre para balões de 50 mL e completar o volume com solução de HCl 0,5 M. As soluções padrão contêm 0; 2 ppm; 5 ppm e 10 ppm de cobre e devem ser preparadas semanalmente ou a cada 10 dias. As demais soluções necessárias acham-se descritas no método para determinação do cálcio por absorção atômica.
- Solução de ácido clorídrico 0,5 M – Diluir 5 mL do ácido p.a. com 125 mL de água destilada.

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) do extrato que contém, no máximo, 0,5 miligramas de cobre para balão de 50 mL (A, mL  $\leq$  5/Gg, em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) e completar com ácido clorídrico 0,5 M.

**Nota:** para garantias acima de 5 %, diluir 5 mL do extrato para 100 mL (D = 20) e recalcular a alíquota (A  $\leq$  100/Gg).

- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cobre (lâmpada de cátodo oco para Cu, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.
- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada, verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura.
- Calcular a porcentagem de cobre no material analisado, usando a concentração encontrada, pela expressão

$$\% \text{ Cu} = \frac{0,5C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração de cobre (ppm) na solução final de leitura;

G = peso inicial (g) da amostra;

A = alíquota (mL) utilizada na diluição;

D = fator de diluição (D = 1, se não diluir; D = 20, se diluir 5:100).

## b) Método volumétrico do tiosulfato de sódio

### Princípio

- Consiste em extrair o cobre total da amostra e medir sua concentração por tiosulfatometria.

**Nota:** o tiosulfato de sódio é o redutor mais empregado como titulante de iodo gerado nas metodologias iodométricas. Normalmente, as soluções são preparadas a partir do sal pentahidratado  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (PF = 248,18 g mol<sup>-1</sup>) e devem, posteriormente, ser padronizadas, pois esse sal não se enquadra como padrão primário. Normalmente as soluções são preparadas com água destilada previamente fervida, para eliminar o  $\text{CO}_2$  dissolvido e para prevenir a decomposição do tiosulfato por bactérias.

### Equipamento

- Vidraria.

### Reagentes

- Hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) p.a.

- Bifluoreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) p.a.
- Iodeto de potássio (KI) p.a.
- Solução de HCl, aproximadamente 1 M.
- Dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) padrão primário.
- Solução verde do bromocresol  $1 \text{ g L}^{-1}$  – Transferir 0,1 g do indicador para almofariz de ágata, acrescentar 1,5 mL de solução de NaOH 0,1 M e triturar até dissolver. Transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Solução de amido  $10 \text{ g L}^{-1}$  – Transferir 1 g de amido p.a. para um copo. Adicionar água suficiente para fazer uma pasta, adicionar 100 mL de água fervente e ferver por 1 minuto, com agitação.
- Solução padronizada de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), aproximadamente 0,1 M – Dissolver 25 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  em 1 litro de água destilada. Ferver por 5 minutos e transferir, enquanto quente, para um frasco escuro previamente limpo com solução sulfocrômica quente e lavado com água fervida. Esperar esfriar e padronizá-la.

### Padronização

- Transferir 0,2000 g de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (padrão primário), secado por 2 horas a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ , para frasco de erlenmeyer de 250 mL–300 mL.
- Acrescentar, aproximadamente, 80 mL de água destilada e agitar até a completa dissolução.
- Acrescentar 2 g de KI e agitar até dissolver.
- Adicionar 20 mL de solução de HCl 1 M e, imediatamente, colocar o frasco num lugar escuro por 10 minutos.
- Titular com a solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1 M até a solução do erlenmeyer adquirir cor amarela clara. Interromper a titulação.
- Adicionar 1 mL da solução de amido, prosseguir até o desaparecimento da cor azul e anotar o volume gasto.
- Calcular a molaridade da solução pela expressão

$$M = \frac{4,0788}{V}$$

em que V = volume (mL) da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gasta na titulação (média de 3 repetições).

- Solução padronizada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 0,025 N – Preparar por diluição da solução padronizada 0,1 M, no momento do uso (25 mL para 100 mL).

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Determinação

- Transferir uma alíquota que contenha de 10 mg a 90 mg de Cu ( $0,1/\text{Gg} \leq A \leq 0,9/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) para erlenmeyer de 250 mL, adicionar 3 gotas da solução de verde de bromocresol, seguida de hidróxido de amônio p.a., até o indicador mudar para cor verde clara (pH = 4,0).

**Nota:** para garantias superiores a 0,9 %, fazer diluição do extrato 5:100 (D = 20) e recalcular alíquota ( $2/\text{Gg} \leq A \leq 18/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem).

- Esfriar à temperatura ambiente. Se o indicador mudar para a cor amarela, adicionar hidróxido de amônio (1 + 3), gota a gota, até o indicador voltar a verde claro. Evitar excesso de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
- Adicionar 2 g de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (**Cuidado! Tóxico**), agitar até dissolver e deixar em repouso por 5 minutos.
- Adicionar de 8 g a 10 g de KI, agitar até dissolver e titular com a solução padronizada de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,025 M até a solução adquirir uma cor amarela clara. Interromper a titulação, adicionar 1 mL de solução de amido e prosseguir a titulação até o desaparecimento da cor azul, que não deverá voltar dentro de 20 segundos de repouso. Anotar o volume gasto (V) em mL.
- Calcular a porcentagem de cobre na amostra pela expressão

$$\% \text{ Cu} = \frac{6,354V \times M \times D}{G}$$

em que:

V = volume (mL) da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gasto na titulação.

M = molaridade da solução de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

D = diluição (D = 1, se não diluir; D = 20, se diluir 5:100).

G = massa (g) da amostra contida na alíquota analisada.

## 5.1.2.10 Manganês total

### a) Método espectrofotométrico de absorção atômica

#### Princípio

- Consiste em solubilizar o manganês total da amostra e medir sua concentração por meio da técnica de absorção atômica.

#### Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica, equipado com lâmpada para manganês.

#### Reagentes

- Solução estoque contendo 1.000 ppm de Manganês – Preparar a partir da diluição de uma ampola de solução padrão de manganês.
- Solução padrão 50 ppm de manganês – Transferir 5 mL da solução que contém 1.000 ppm para balão de 100 mL e completar o volume com solução de HCl 0,5 M.
- Soluções padrão de trabalho – Transferir 0; 2 mL; 4 mL e 6 mL da solução 50 ppm para balões de 50 mL. Completar o volume com HCl 0,5 M. Essas soluções contêm 0; 2 ppm; 4 ppm e 6 ppm de Mn e devem ser preparadas semanalmente ou a cada 10 dias.
- As demais soluções necessárias acham-se descritas no método de determinação do cálcio total por absorção atômica.

#### Procedimento

##### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

##### 2) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) do extrato que contenha, no máximo, 300 microgramas de Mn ( $A, \text{mL} \leq 3/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) para balão de 50 mL e completar o volume com ácido clorídrico 0,5 M.

**Nota:** para garantias acima de 3 %, diluir 5 mL do extrato para 100 mL com água e recalcular a alíquota ( $A, \text{mL} \leq 60/\text{Gg}$ ).

- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do manganês (lâmpada de cátodo oco para Mn, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.
- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada, verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura.
- Calcular a porcentagem de manganês no material analisado, usando a concentração encontrada, pela expressão.

$$\% \text{ Mn} = \frac{0,50C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de manganês na solução final de leitura.

D = fator de diluição (se não diluir, D = 1; D = 20, se diluir 5:100).

A = volume (mL) da alíquota utilizada na diluição final.

G = peso inicial (g) da amostra.

## **b) Método colorimétrico do permanganato de potássio**

### **Princípio**

- Consiste em solubilizar o manganês em meio ácido e a quente e medir sua concentração pelo método colorimétrico do permanganato.

### **Equipamento**

- Espectrofotômetro digital.

### **Reagentes**

- Ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) p.a.
- Oxalato de sódio ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) padrão primário.
- Solução de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) (1 + 9).
- Periodato de potássio ( $\text{KIO}_4$ ) p.a.



- Solução padrão estoque de Mn contendo 1.000 ppm (preparar a partir de ampola adquirida no comércio).
- Solução 50 ppm de Mn – Transferir 5 mL da solução 1.000 ppm de Mn para balão de 100 mL e completar com ácido clorídrico 2 M.
- Soluções padrão de manganês – Transferir 0; 2,5 mL; 5 mL; 10 mL; 15 mL e 20 mL da solução 50 ppm de Mn para balões volumétricos de 50 mL e completar o volume com água destilada previamente fervida, com 0,3 g de  $(\text{KIO}_4)$  por litro. Tais soluções contêm 0; 2,5 ppm; 5 ppm; 10 ppm; 15 ppm e 20 ppm, respectivamente.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

#### 2) Preparo da equação de regressão ou curva padrão

- Transferir para tubos de colorímetro, ou cubetas de espectrofotômetro, um volume adequado de cada solução padrão.
- Determinar a absorbância de cada solução a 530 nanômetros, usando como referência a prova em branco.
- Estabelecer a curva padrão e/ou a equação de regressão relacionando os valores da absorbância com os respectivos valores da concentração das soluções padrão.

#### 3) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) do extrato que contém, no máximo, 2 mg de Mn ( $A, \text{mL} \leq 20/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) para copo de 250 mL.
- Adicionar 10 mL de solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1 + 9), aquecer até o início da ebulição e, com agitação da solução, adicionar 0,3 g de  $\text{KIO}_4$ . Manter a temperatura entre 90 °C e 100 °C, por 30–60 minutos. Esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume. Desenvolver uma prova em branco.
- Transferir 10 mL da solução para outro balão de 100 mL, completar o volume e determinar a absorbância em colorímetro

ou espectrofotômetro a 530 nm, tendo como referência a prova em branco.

- Calcular a concentração de manganês no extrato de leitura, em mg por litro, a partir da curva padrão ou da equação de regressão.
- Calcular a porcentagem de manganês na amostra analisada, pela expressão

$$\% \text{ Mn} = \frac{10C}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de Mn no extrato de leitura.

A = alíquota utilizada na primeira diluição.

G = massa (mg) da amostra na alíquota analisada (10 mL).

#### 5.1.2.11 Ferro total

##### a) Método volumétrico do dicromato de potássio

###### Princípio

- Consiste em extrair o ferro total da amostra e medir sua concentração na solução final por dicromatometria.

###### Equipamento

- Equipamentos comuns.

###### Reagentes

- Solução de difenilamina 10 g L<sup>-1</sup> – Dissolver 1 g de difenilamina em 100 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado.
- Solução de difenilaminassulfonato de sódio 5 g L<sup>-1</sup> – Dissolver 0,5 g do sal em 70 mL–80 mL de água destilada, transferir para balão de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Solução de dicromato de potássio 0,100 N – Transferir 4,9032 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, secado a 100 °C durante 2 horas, para balão volumétrico de 1 litro. Dissolver e completar o volume com água. Homogeneizar (não padronizar).

- Soluções de dicromato de potássio 0,050 M e 0,010 M – Preparar a partir da diluição da solução 0,100 M, diluindo 50:100 mL e 10:100 mL de água, respectivamente.
- Solução saturada de cloreto de mercúrio II – Dissolver de 7 g a 8 g de  $\text{HgCl}_2$  em 500 mL de água destilada e transferir para frasco de vidro com rolha esmerilhada. Deixar em repouso durante um período de 12 a 18 horas.
- Solução de cloreto de estanho II, 200 g  $\text{L}^{-1}$  – Transferir 20 g de  $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  para um copo seco de 250 mL, adicionar 20 mL de HCl e aquecer suavemente (pode-se utilizar banho-maria). Transferir para balão de 100 mL e completar o volume com solução de HCl (1 + 2).
- Solução de ácido fosfórico (1 + 1).

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Determinação

- Transferir uma alíquota do extrato (A) que contém de 25 mg a 100 mg de ferro (A,  $\text{ml} \leq 1/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) para frasco de erlenmeyer de 300 mL e avolumar a aproximadamente 100 mL com água destilada.

**Nota:** para garantias superiores a 1 %, diluir 5 mL do extrato para 100 mL com água destilada, recalculando a alíquota (A,  $\text{mL} \leq 20/\text{Gg}$ ).

- Aquecer à ebulição, adicionar 3 gotas de solução de difenilaminossulfonato de sódio e solução de cloreto de estanho II, gota a gota, até desaparecer a cor violeta e então adicionar 2 gotas em excesso de solução de  $\text{SnCl}_2$ .
- Ajustar o volume da solução a 110 mL–120 mL com água destilada, esfriar rapidamente em água corrente e adicionar 10 mL de solução saturada de  $\text{HgCl}_2$  (pequena quantidade de cloreto de mercúrio I deve precipitar).
- Adicionar 5 mL de solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1 + 1), 1 ou 2 gotas de solução sulfúrica de difenilamina e titular com solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

0,010 M (amostras com teor igual ou maior que 4 % de Fe) ou 0,002 M (amostras com menos de 4 % de Fe) até a solução adquirir cor azul, ou verde (quando o teor de ferro é baixo).

- Calcular a porcentagem de ferro pela expressão

$$\% \text{ Fe} = \frac{33,510V \times M \times D}{G}$$

em que:

V = volume (mL) da solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  gasto na titulação.

M = molaridade da solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

D = diluição (D = 1, se não diluir; D = 20, se diluir 5:100).

G = massa (g) da amostra contida na alíquota titulada.

## b) Método espectrofotométrico de absorção atômica

### Princípio

- Consiste em solubilizar o ferro total da amostra e medir sua concentração pela técnica de absorção atômica.

### Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica, equipado com lâmpada para ferro.

### Reagentes

- Solução estoque contendo 1.000 ppm de ferro – Preparar a partir da aquisição de solução padrão de ferro adquirida no comércio.
- Solução padrão de 100 ppm de ferro – Transferir 10 mL da solução anterior para balão de 100 mL. Completar com HCl 0,5 M.
- Soluções padrão de trabalho – Transferir 0; 2 mL; 4 mL e 6 mL da solução de 100 ppm de ferro para balão de 50 mL. Completar com HCl 0,5 M. Essas soluções contêm 0; 4 ppm; 8 ppm e 12 ppm de ferro e devem ser preparadas semanalmente ou a cada dez dias.

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) do extrato que contém, no máximo, 600 microgramas de ferro (A, ml  $\leq$  6/Gg, em que G é o peso em gramas da amostra, e g é a garantia em porcentagem), para balão de 50 mL e completar o volume com HCl 0,5 M.

Para garantias acima de 6 %, diluir 5 mL do extrato para 100 mL com água (D = 20) e recalculer alíquota (A, mL  $\leq$  120/Gg).

- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do ferro (lâmpada de cátodo oco para Fe, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.
- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura.
- Calcular a porcentagem de ferro no material analisado, usando a concentração encontrada, pela expressão.

$$\% \text{ Fe} = \frac{0,5C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de ferro na solução final.

D = fator de diluição (D = 1, se não diluir; D = 20, se diluir 5:100).

A = alíquota para diluição em balão de 50 mL.

G = peso inicial (g) da amostra.

## 5.1.2.12 Cloro solúvel em água

### Método de Mohr

#### Princípio

- Fundamenta-se na solubilização do cloro da amostra com água quente e titulação deste com uma solução padronizada de nitrato de prata.

## Equipamento

- Dessecador a vácuo.
- Bureta para titulação.

## Reagentes

- Solução de cromato de potássio 50 g L<sup>-1</sup> – Transferir 5 g de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> para balão volumétrico de 100 mL. Dissolver com água, completar o volume. Homogeneizar.
- Solução de cloreto de sódio 0,100 M – Transferir 5,8443 g de NaCl, secado a 105 °C–110 °C por 1 hora, para balão volumétrico de 1 litro, dissolver com água destilada, completar o volume e homogeneizar.
- Solução de nitrato de prata 0,05 M – Transferir 8,5 g de AgNO<sub>3</sub> para balão volumétrico de 1 litro, dissolver com água destilada, completar o volume e homogeneizar. Conservar em frasco escuro.

## Padronização

- Transferir 20 mL de solução de NaCl para frasco de erlenmeyer de 300 mL.
- Adicionar de 60 mL a 70 mL de água destilada, 1 mL de solução de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 50 g L<sup>-1</sup> e titular com a solução de AgNO<sub>3</sub> até a formação e persistência de um precipitado de coloração pardo-avermelhada (Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>).
- Calcular a normalidade da solução de AgNO<sub>3</sub> pela expressão

$$N = \frac{2}{V}$$

## Procedimento

- Transferir 2,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para um papel de filtro faixa branca (porosidade média), adaptado em funil, e colocá-lo sobre um balão volumétrico de 250 mL.
- Lavar com 10 porções sucessivas de 15 mL–20 mL de água quente (90 °C–95 °C), esfriar, completar o volume e homogeneizar.

- Transferir de 25 mL a 50 mL da solução para um frasco de erlenmeyer de 300 mL.
- Ajustar o volume a 100 mL, aproximadamente, com água destilada e adicionar 1 mL de solução de  $K_2CrO_4$  50 g L<sup>-1</sup>.
- Titular com a solução padronizada de  $AgNO_3$  até a formação e persistência de um precipitado de coloração pardo-avermelhada. Anotar o volume (V) gasto.
- Calcular o percentual de cloro pela expressão

$$\% \text{ Cl} = \frac{3,545V \times M}{G}$$

em que:

V = volume (mL) da solução  $AgNO_3$  gasto na titulação.

M = molaridade da solução de  $AgNO_3$ .

G = peso (mL) da amostra contida na alíquota.

### 5.1.2.13 Molibdênio total

#### a) Método colorimétrico do tiocianato de sódio

##### Princípio

- O molibdênio VI em solução ácida é convertido em Mo V pelo cloreto estanoso (agente redutor), em presença de ferro. O Mo V é determinado colorimetricamente pelo método do tiocianato.

##### Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

##### Reagentes

- Solução padrão de molibdênio a 500 ppm – Pesar 0,9201 g de molibdato de amônio  $(NH_4)_6MO_7 \cdot 4H_2O$ , p.a., e dissolver em água. Completar a 500 mL com água destilada, ou adquirir solução padrão pronta de comprovada qualidade.
- Solução padrão de trabalho de Mo 25 ppm – Tomar 10 mL da solução estoque de molibdênio e diluir a 200 mL com água destilada.

- Mistura  $\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$  – Adicionar, com cuidado, 50 mL de  $\text{HClO}_4$  a 200 mL de  $\text{HNO}_3$  p.a.
- Solução de tiocianato de sódio,  $\text{NaSCN}$ , 100 g  $\text{L}^{-1}$  em água – Pesar 25 g do reagente e dissolver em água destilada. Completar a 250 mL com água destilada.
- Solução de sulfato férrico 50 g  $\text{L}^{-1}$  – Dissolver 12,5 g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  em água destilada, adicionar 25 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 + 1) e diluir a 250 mL com água destilada.
- Solução de cloreto estanoso 100 g  $\text{L}^{-1}$  – Pesar 10 g de  $\text{SnCl}_2$ , acrescentar 40 mL de  $\text{HCl}$  (1 + 1) e diluir a 100 mL com água destilada. Essa solução deve ser recente (preparada no momento da análise).
- Ácido perclórico,  $\text{HClO}_4$ , p.a.
- Ácido sulfúrico (1 + 1).

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Preparo da equação de regressão ou curva padrão

- Transferir, da solução de trabalho de 25 ppm de Mo, alíquotas de 0; 0,5 mL; 1,0 mL; 2,0 mL; 3,0 mL e 4,0 mL para balões volumétricos de 25 mL. Acrescentar, homogeneizando após cada adição:
  - 1 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 + 1).
  - 1 mL de  $\text{HClO}_4$  concentrado e 0,5 mL de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  50 g  $\text{L}^{-1}$ . Aguardar 5 minutos.
  - 4 mL da solução de  $\text{NaSCN}$  100 g  $\text{L}^{-1}$ , adicionada lentamente e com agitação, e mais 2,5 mL da solução de  $\text{SnCl}_2$  a 100 g  $\text{L}^{-1}$ , adicionados da mesma forma.
  - Aguardar 5 minutos, completar o volume e homogeneizar. As soluções padrão são de 0; 0,5 ppm; 1,0 ppm; 2,0 ppm; 3,0 ppm e 4,0 ppm de Mo.
- Fazer as leituras de absorvância a 460 nm.



### 3) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) da amostra que contém de 2,5 a 100 microgramas de Mo para balão de 25 mL ( A, mL  $\leq$  1/Gg, em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem). A alíquota a ser pipetada não deve exceder a 10 mL do extrato.

**Nota:** para garantias de mais de 1 %, diluir 5 mL do extrato para 100 mL (D = 20) ou 2 mL para 100 mL (D = 50).

- Seguir o procedimento indicado para a curva padrão.
- Proceder às leituras de absorvância a 460 nm e calcular a concentração de Mo em ppm.
- Calcular o teor de Mo na amostra pela expressão

$$\% \text{ Mo} = \frac{0,25C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de Mo.

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota (mL) do extrato usado na diluição para balão de 25 mL.

D = fator de diluição (D = 1, se não diluir; D = 20, se diluir 5:100; D = 50, se diluir 2:100).

## b) Método de absorção atômica

### Princípio

- Consiste na extração do molibdênio total da amostra e na determinação de sua concentração pela técnica de absorção atômica.

### Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica, equipado com lâmpada para molibdênio.

### Reagentes

- Solução padrão estoque de molibdênio de 1.000 ppm – Tomar uma ampola padrão de molibdênio, adquirida no comércio, e diluir a 1.000 mL com água destilada.

- Solução padrão de trabalho de molibdênio de 10 ppm de Mo – Diluir 10 mL da solução padrão estoque de 1.000 ppm a 1 litro com água destilada. Guardar em frasco escuro.
- Solução de oxina ( $C_9H_6NOH$ ) 200 g L<sup>-1</sup> ou 8-hidroxiquinolina – Pesar 20 g de oxina, transferir para copo de 150 mL, adicionar 50 mL de ácido acético concentrado, aquecer em banho-maria até dissolver, esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Solução de HCl 1 M.
- 2-heptanona ou metil-isobutil-cetona.
- Solução aquosa com 10 g L<sup>-1</sup> de alumínio – Dissolver 24,69 g de cloreto de alumínio,  $AlCl_3$ , p.a. em água. Completar a 500 mL com água destilada.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

#### 2) Preparo da equação de regressão ou curva padrão

- Transferir 0; 1 mL; 5 mL; 10 mL; 15 mL e 20 mL da solução padrão de trabalho (10 ppm) para balão volumétrico de 100 mL.
- Adicionar 10 mL de solução de HCl 1 M, 5 mL da solução de oxina e fazer um volume de aproximadamente 80 mL. Agitar vigorosamente e deixar em repouso por 2–3 minutos.
- Adicionar exatamente 5 mL ou 10 mL de 2-heptanona ou metil-isobutil-cetona, agitar vigorosamente por 1–2 minutos e deixar em repouso por 2–3 minutos. Adicionar água destilada de maneira que a fase orgânica se localize na parte superior do pescoço do balão.

#### 3) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) do extrato que contém de 10 a 200 microgramas de Mo para balão volumétrico de 100 mL (A, mL  $\leq 2/Gg$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem).

**Nota:** para garantias maiores que 2 %, diluir 5 mL do extrato para 100 mL ( $D = 20$ ) e recalcular a alíquota ( $A \leq 40/Gg$ ).

- Executar os dois últimos procedimentos do preparo da curva padrão, acima.
- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do molibdênio (lâmpada de cátodo oco para molibdênio, comprimento de onda 313 nm e chama adequada) ou selecionar o método nos modernos equipamentos.
- Calibrar o aparelho com a prova em branco e os padrões e realizar as leituras das amostras, aspirando a fase orgânica no queimador do aparelho e lavando o queimador com água destilada a cada amostra.
- Calcular a porcentagem de molibdênio na amostra pelas expressões

$$\% \text{ Mo} = C \times D/20A \times G \text{ (se usar 20 mL de extrator)}$$

ou

$$\% \text{ Mo} = C \times D/10A \times G \text{ (se usar 10 mL de extrator)}$$

em que:

C = concentração (ppm) de Mo na fase orgânica.

D = fator de diluição ( $D = 1$ , sem diluição;  $D = 20$ , se diluir 5:100).

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota (mL) do extrato usado na diluição para 100 mL.

Alternativamente, quando a garantia não for tão baixa, a determinação do molibdênio poderá ser conduzida em soluções aquosas, sem concentrar na fase orgânica, com a adição de alumínio (refratário), como supressor de ionização nas soluções de leitura, da seguinte maneira:

- Transferir alíquotas de 0; 1,0 mL; 2,5 mL; 5,0 mL; 7,5 mL e 10 mL da solução de trabalho de 50 ppm Mo para balões volumétricos de 25 mL.
- Usar uma alíquota da solução da amostra que contém de 50 a 500 microgramas de Mo ( $A, \text{ mL} \leq 5/Gg$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) e proceder de forma semelhante aos padrões. Desenvolver uma prova em branco para as amostras.

- Acrescentar 2,5 mL da solução de cloreto de alumínio  $10 \text{ g L}^{-1}$  aos balões de padrão e amostra e completar o volume com água destilada.
- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do molibdênio (lâmpada de cátodo oco para Mo, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.
- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador depois de cada leitura.
- Calcular a porcentagem de molibdênio no material analisado, usando a concentração encontrada, pela expressão

$$\% \text{ Mo} = \frac{0,25C}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) final de Mo na alíquota.

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota tomada na diluição.

#### 5.1.2.14 Cobalto total

##### a) Método colorimétrico do sal nitroso-R

###### Princípio

- O método colorimétrico do sal nitroso-R aplica-se à determinação de cobalto em baixos teores. Baseia-se no complexo vermelho e solúvel que se forma quando íons cobalto reagem com o sal nitroso-R (1-nitroso-2-hidroxi-naftaleno-3,6-dissulfonato de sódio). Três moles do reagente combinam-se com um mol de cobalto.
- O complexo de cobalto é formado usualmente em meio de acetato-ácido acético quente. Após o desenvolvimento de cor, adiciona-se o ácido clorídrico ou nítrico para decompor os complexos da maioria de outros metais pesados que possam estar presentes.

## Equipamento

- Espectrofotômetro visível.

## Reagentes

- Ácido clorídrico, HCl, p.a.
- Ácido nítrico, HNO<sub>3</sub>, p.a.
- HCl 2 M.
- HCl a 10 mL L<sup>-1</sup> em água.
- HNO<sub>3</sub> a 10 mL L<sup>-1</sup> em água.
- Mistura HNO<sub>3</sub> - HClO<sub>4</sub> – Adicionar, com cuidado, 50 mL de HClO<sub>4</sub> a 200 mL de HNO<sub>3</sub> p.a.
- Sal nitroso-R – Solução 2 g L<sup>-1</sup> em água.
- Acetato de sódio – Solução aquosa 200 g L<sup>-1</sup>.
- Solução padrão com 250 ppm de Co – Pesar 1,0100 g de CoCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O, dissolver em água destilada, acrescentar 10 mL de HCl concentrado e avolumar para 1.000 mL em balão volumétrico; ou, alternativamente, adquirir solução padrão pronta de reconhecida qualidade.
- Solução padrão com 25 ppm de Co – Diluir 10 mL da solução 250 ppm para balão de 100 mL com água.

## Procedimento

### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

### 2) Preparo da curva de calibração

- Transferir 0; 2 mL; 4 mL; 8 mL e 10 mL da solução padrão de 2,5 ppm de Co para copo de 100 mL.
- Acrescentar 5 mL de HCl a 10 mL L<sup>-1</sup>, mais 5 mL de HNO<sub>3</sub> 10 mL L<sup>-1</sup> em água, e ferver suavemente por 10 minutos.
- Deixar esfriar e adicionar 3 mL de solução de sal nitroso-R a 2 g L<sup>-1</sup> mais 10 mL de acetato de sódio 200 g L<sup>-1</sup> em água. Verificar o pH, que deverá ser de 5,5. Acertar com hidróxido de sódio 0,1 M g L<sup>-1</sup> ou ácido acético 50 mL L<sup>-1</sup>.

- Ferver por 1 minuto e esperar esfriar.
- Juntar 1 mL de ácido clorídrico, HCl, concentrado.
- Transferir para balões de 25 mL e avolumar com água destilada.
- Proceder a leituras de absorvância a 500 nm e estabelecer a curva padrão ou equação de regressão.

### 3) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) do extrato que contém de 1 a 20 microgramas de cobalto para copo de 100 mL (A, mL  $\leq$  0,2/Gg, em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem).

**Nota:** para garantias acima de 0,2 %, diluir 2 mL do extrato para 100 mL ( D = 25) e recalcular a alíquota (A  $\leq$  5/Gg).

- Acrescentar 5 mL de HCl a 50 mL L<sup>-1</sup>, mais 5 mL de HNO<sub>3</sub> 10 mL L<sup>-1</sup> em água, e ferver suavemente por 10 minutos.
- Deixar esfriar e adicionar 3 mL de solução de sal nitroso-R, 2 g L<sup>-1</sup>, mais 10 mL de acetato de sódio 200 g L<sup>-1</sup> em água. Verificar o pH, que deve estar em torno de 5,5. Se não, acertar com hidróxido de sódio 0,1 M ou ácido acético 50 mL L<sup>-1</sup>.
- Ferver por 1 minuto. Esfriar.
- Juntar 1 mL de ácido clorídrico, HCl, p.a.
- Transferir para balão de 25 mL e avolumar com água destilada.
- Desenvolver uma prova em branco.
- Ler a 500 nm e determinar a concentração de cobalto pela equação de regressão.
- Calcular o teor de cobalto nas amostras de acordo com a fórmula

$$\% \text{ Co} = \frac{0,25C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de Co.

D = fator de diluição (D = 1, se não diluir o extrato; D = 50, se diluir 2:100).

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota usada na diluição para 25 mL.

## b) Método de absorção atômica

### Princípio

- Consiste em extrair o cobalto total da amostra e determinar sua concentração pela técnica de absorção atômica.

### Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica equipado com lâmpada para cobalto.

### Reagentes

- Solução padrão estoque de cobalto, contendo 1.000 ppm – Diluir uma ampola padrão de cobalto adquirida no mercado para 1.000 mL com água destilada ou dissolver 4,0530 g de  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 20 mL de solução de HCl (1 + 1). Transferir para balão volumétrico de 1 litro e completar o volume.
- Solução padrão estoque de cobalto, contendo 100 ppm – Transferir 10 mL da solução estoque 1.000 ppm para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Soluções padrão de trabalho de cobalto, contendo 0; 2,0 ppm; 4,0 ppm; 6,0 ppm; 8,0 ppm e 10 ppm – Transferir 0, 2 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL e 10 mL da solução estoque 100 ppm para balões volumétricos de 100 mL e completar o volume.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração o cálcio (item 5.1.2.4).

#### 2) Determinação

- Tomar uma alíquota (A) do extrato que contenha no máximo 500 microgramas de Co ( $A, \text{mL} \leq 5/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) para balão de 50 mL e completar com ácido 0,5 M.

**Nota:** para garantias acima de 5 %, diluir 5 mL do extrato para 100 mL ( $D = 20$ ) e recalcular a alíquota ( $A, \text{mL} \leq 100/\text{Gg}$ ).

- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cobalto (lâmpada de cátodo oco para cobalto, comprimento de onda e chama adequados) ou selecionar o método nos modernos equipamentos.
- Calibrar o aparelho com a prova em branco e os padrões. Fazer as leituras das amostras, aspirando a fase orgânica no queimador do aparelho, lavando o queimador com água destilada a cada amostra.
- Calcular a porcentagem de cobalto na amostra pela expressão

$$\% \text{ Co} = \frac{0,5C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de cobalto no extrato diluído.

D = fator de diluição (D = 1, se não diluir; D = 20, se diluir 5:100).

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota (mL) tomada no extrato para balão de 50 mL (se a leitura for no extrato sem diluição, considerar A = 1).

### 5.1.2.15 Níquel

#### a) Método da absorção atômica

##### Princípio

- Consiste em extrair o níquel total da amostra e determinar sua concentração pela técnica de absorção atômica.

##### Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica equipado com lâmpada para leitura de níquel.

##### Reagentes

- Solução padrão de 1.000 ppm de Ni – Diluir uma ampola padrão de Ni em balão de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.



- Solução padrão de 50 ppm de Ni – Transferir 5 mL da solução 1.000 ppm para balão de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Soluções padrão de 0, 2 ppm, 6 ppm, 12 ppm de Ni – Transferir 0; 2 mL; 6 mL e 12 mL da solução 50 ppm para balões de 50 mL e completar o volume com ácido clorídrico 0,5 M.
- Os demais reagentes estão descritos no método do cálcio.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

#### 2) Determinação

- Tomar uma alíquota (A) do extrato que contém, no máximo, 60 microgramas de níquel e transferir para balão de 50 mL (A, mL  $\leq 0,6/Gg$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem).

**Nota:** para garantias acima de 0,6 %, diluir 5 mL do extrato para 200 mL com água destilada (D = 40) e recalcular a alíquota (A  $\leq 24/Gg$ ).

- Completar o volume com ácido clorídrico 0,5 M e homogeneizar.
- Colocar o aparelho nas condições adequadas de leitura do Ni: lâmpada, chama, fenda, comprimento de onda, ou selecionar o método para níquel nos modernos aparelhos.
- Calibrar o aparelho com o branco e padrões. Obter a concentração de Ni pela leitura das amostras ou por equação de regressão.
- Calcular o teor de Ni na amostra pela equação

$$\% \text{ Ni} = \frac{0,50C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de Ni na solução final.

D = fator de diluição (1 ou 40).

A = alíquota (mL) na diluição final.

G = peso (g) da amostra.

## **b) Método da determinação com dimetilglioxima**

### **Princípio**

- A dimetilglioxima é empregada como agente precipitante, que é um reativo orgânico precipitante de grande especificidade. Em dissolução ligeiramente alcalina, precipita isoladamente o Ni (II).

### **Equipamento**

- Cadinho de placa porosa com porosidade média.
- Mufla.

### **Reagentes**

- Solução de ácido tartárico  $100 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar 100 g do reagente e diluir em água destilada. Transferir para balão de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.
- Solução de hidróxido de amônio  $100 \text{ mL L}^{-1}$  – Transferir 100 mL do reagente p.a. para balão de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.
- Solução de dimetilglioxima a  $10 \text{ g L}^{-1}$  – Pesar 1 g do reagente p.a. e dissolver em 100 mL de álcool etílico p.a.

### **Procedimento**

#### 1) Extração

- Proceder conforme o método de extração do cálcio (item 5.1.2.4).

#### 2) Determinação

- Tomar uma alíquota de 10 mL do extrato e transferir para copo de 250 mL.
- Fazer um volume de aproximadamente 150 mL (com água), aquecer até a temperatura atingir de  $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e acrescentar 10 mL da solução de ácido tartárico e 25 mL da solução de dimetilglioxima.
- Adicionar a solução de hidróxido de amônio gota a gota até que a precipitação se complete. Usar um pequeno excesso para garantir essa precipitação.

- Aquecer a 80 °C por 30 minutos.
- Deixar em repouso por 1 hora.
- Filtrar a vácuo em cadinho de vidro com placa porosa tarado ( $P_1$ ) e lavar com 5 porções de água destilada.
- Secar a 110 °C em estufa por 30 minutos.
- Esfriar por 30 minutos em dessecador a vácuo e pesar ( $P_2$ ).
- Calcular o teor de Ni pela expressão

$$\% \text{ Ni} = 0,4064m$$

em que  $m$  = massa do precipitado ( $P_2 - P_1$ ).

### 5.1.2.16 Silício

#### Método colorimétrico com molibdato

##### Princípio

- A determinação de silício total em fertilizantes é feita por colorimetria após a extração com ácido clorídrico e ácido fluorídrico, a frio. Os extratores são ácidos fortes que promovem a dissolução da amostra, liberando o silício. O ácido fluorídrico dissolve o silício do fertilizante, formando tetrafluoreto de silício, que reage com a água para formar ácido silícico e ácido fluorsilícico. O ácido bórico é utilizado para inativar eventual excesso de ácido fluorídrico.

##### Equipamento

- Espectrofotômetro digital.
- Cadinho de platina ou liga com 95 % de Pt (com Au ou Rh), capacidade de 30 mL.

##### Reagentes

- Ácido fluorídrico concentrado (HF), p.a.
- Ácido clorídrico concentrado (HCl), p.a.
- Solução saturada de ácido bórico com 70 g L<sup>-1</sup> (utilizar o sobrenadante) – Dissolver 70,0 g de ácido bórico p.a. em 700 mL de

água destilada. Transferir a solução para balão de 1.000 mL e completar com água destilada.

- Ácido sulfúrico 9 M – Adicionar lenta e cuidadosamente 500 mL de ácido sulfúrico concentrado em 300 mL de água destilada. Transferir a solução para balão volumétrico de 1.000 mL e completar com água destilada.
- Solução de ácido sulfúrico diluído – Adicionar 7,5 mL de ácido sulfúrico 9 M em 50 mL de água destilada. Transferir a solução para balão volumétrico de 100 mL e completar com água destilada.
- Solução padrão de 1.000 ppm de Si – Diluir uma ampola padrão de Si, adquirida no mercado, em 1.000 mL de água destilada.
- Solução padrão de Si (20 ppm) – Adicionar 4 mL de solução padrão com 1.000 ppm de Si em balão de 200 mL e completar com água destilada.
- Molibdato de Amônio 50 g L<sup>-1</sup> – Dissolver 5,0 g de molibdato de amônio p.a. em 75 mL de água destilada. Transferir a solução para balão volumétrico de 100 mL e completar com água destilada.
- Solução de ácido tartárico 200 g L<sup>-1</sup> – Dissolver 20 g de ácido tartárico em 50 mL de água destilada. Transferir a solução para balão de 100 mL e completar com água destilada.
- Solução de ácido ascórbico 3 g L<sup>-1</sup> – dissolver 0,3 g de ácido ascórbico p.a. em 50 mL de água destilada. Transferir a solução para balão de 100 mL e completar com água destilada (esse reagente deve ser preparado pouco antes do uso).

## Procedimento

### 1) Extração/digestão

- Pesar 0,1000 g, com aproximação de 0,1 mg, do material fertilizante previamente secado e moído em copo de polipropileno de 100 mL. Para produtos líquidos, pesar próximo de 0,1000 g, anotando o peso exato.
- Adicionar 1 mL de HCl concentrado e agitar por alguns segundos. Esse e os demais procedimentos devem ser efetuados dentro da capela, com luvas plásticas.

- Adicionar 4 mL de ácido fluorídrico concentrado (com pipeta plástica) e agitar por cerca de 10 minutos com bastão de plástico. Cobrir com tampa plástica ou mesmo vidro de relógio.
- Deixar reagir durante a noite (12 horas) dentro da capela (atenção aos possíveis vazamentos). Agitar suavemente o frasco algumas vezes durante os 15 minutos iniciais.
- Adicionar lentamente 50 mL (pipeta) da solução saturada de ácido bórico ( $70 \text{ g L}^{-1}$ ). Agitar, cobrir o frasco novamente e deixar reagir por 15 minutos.
- Adicionar 45 mL de água destilada, de modo a obter extrato com 100 mL.

## 2) Preparo da equação de regressão ou curva padrão

- Pipetar 0; 2 mL; 5 mL e 10 mL da solução padrão de 20 ppm de Si e colocar em balões de 100 mL. Completar o volume dos balões com água destilada.
- Retirar uma alíquota de 20 mL de cada padrão e colocar num copo de plástico de 50 mL.
- Acrescentar aos padrões 1 mL da solução de ácido sulfúrico diluído  $75 \text{ g L}^{-1}$ . Agitar levemente e depois acrescentar 5 mL de molibdato de amônio  $50 \text{ g L}^{-1}$ . O ácido monossilícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), forma mais simples e solúvel de Si, reage com o molibdato, desenvolvendo a cor amarela.
- Depois de 10 minutos, acrescentar 5 mL da solução de ácido tartárico. Nessa etapa, o fósforo é complexado e não fica mais na solução. Após 5 minutos, adicionar 10 mL da solução de ácido ascórbico.

## 3) Determinação

- Pipetar uma alíquota de 2 mL do sobrenadante de cada amostra e colocar num copo de plástico de 50 mL. Acrescentar 18 mL de água destilada (total de 20 mL de solução).
- A partir dessa diluição, pipetar uma alíquota de 1 mL do extrato diluído e colocar em copo plástico de 50 mL. Acrescentar 19 mL de água destilada (total de 20 mL de solução).
- Para amostras com teores mais elevados de Si, isto é, acima de 30 %, fazer nova diluição, diluindo-se 1 mL do extrato em 19 mL de água destilada.

- Retirar uma alíquota de 20 mL de cada padrão e colocar num copo de plástico de 50 mL.
- Acrescentar aos padrões 1 mL da solução de ácido sulfúrico diluído 75 g L<sup>-1</sup>. Agitar levemente e depois acrescentar 5 mL de molibdato de amônio 50 g L<sup>-1</sup>. O ácido monossilícico (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), forma mais simples e solúvel de Si, reage com o molibdato, desenvolvendo a cor amarela.
- Depois de 10 minutos, acrescentar 5 mL da solução de ácido tartárico. Nessa etapa, o fósforo é complexado e não fica mais na solução. Após 5 minutos, adicionar 10 mL da solução de ácido ascórbico.
- Após 5 minutos, adicionar 10 mL da solução de ácido ascórbico 3 g L<sup>-1</sup>.
- Ler a absorbância a 660 nm.
- Calcular o teor de Si na amostra pela expressão

$$\% \text{ Si} = 20\text{DC}$$

em que C = Concentração (ppm) de Si na solução final.

**Nota:** ocorrendo outras diluições não previstas, ou quando for suprimida alguma diluição aqui prevista, a fórmula acima precisa ser alterada para se adequar à nova situação.

### Cuidados especiais

- Observar os cuidados no trabalho com ácidos concentrados, sempre em capela e, especialmente, no manuseio com HF, utilizando luvas e óculos.
- É importante mencionar que as análises de silício devem ser conduzidas preferencialmente em recipientes de plástico, pois o vidro é um contaminante de silício (boro silicato) e, portanto, pode alterar a concentração de silício nas soluções. Entretanto, o contato somente de alguns minutos do vidro com as soluções de trabalho, ou o uso de balões e pipetas de vidro para o preparo de reagentes e da curva de calibração, não é capaz de alterar os resultados.
- A solução padrão de silício pode ser obtida, alternativamente, de duas formas:

– Fundir 0,0856 g de  $\text{SiO}_2$  anidro com 1 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anidro em cadinho de platina. Esfriar, dissolver em água e diluir a 1 Litro em balão volumétrico. Transferir para recipiente plástico. A concentração de Silício nessa solução é de  $40 \text{ mg L}^{-1}$ .

– Solubilizar 1,0120 g de metassilicato de sódio monoidratado,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , em 1 litro, com água destilada. Essa solução contém  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de Si.

### 5.1.2.17 Resíduo sólido e solubilidade a $20^\circ\text{C}$

#### Princípio

- Fundamenta-se na determinação da solubilidade do fertilizante, aferida indiretamente pela determinação gravimétrica da massa de resíduo sólido insolúvel (RI) restante após sua dissolução em água a  $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ . A solubilização deve ser levada a efeito de acordo com a especificação de solubilidade declarada pelo fabricante (em  $\text{g L}^{-1}$ ). Aplica-se aos fertilizantes sólidos para uso em fertirrigação e hidroponia.

#### Material

- Cadinho de vidro de placa porosa (vidro sinterizado) de porosidade média ( $n^\circ 3$ ), capacidade de 50 mL.

#### Reagentes

- Nenhum.

#### Procedimento

- Pesar uma porção da amostra reservada para tal, com aproximação de  $0,1 \text{ mg}$  ( $G$ ).
- Transferir para balão volumétrico, de acordo com a especificação do fabricante, e completar com água destilada a  $20^\circ\text{C}$ , obtendo assim o volume final especificado.
- Após 10 minutos, filtrar a vácuo em cadinho de placa porosa (vidro sinterizado) previamente tarado ( $G_1$ ).

- Secar o cadinho com o resíduo a 105 °C–110 °C em estufa, por uma hora.
- Retirar e deixar esfriar em dessecador por 30 minutos.
- Pesar e obter o peso do resíduo mais o peso do cadinho ( $G_2$ ).
- Calcular o teor do resíduo insolúvel (RI) pela expressão

$$\% \text{ R I} = \frac{100(G_2 - G_1)}{G}$$

Cálculo da solubilidade:

$$\text{Solubilidade (g L}^{-1}\text{)} = \frac{G - (G_2 - G_1)}{V}$$

em que:

$G$  = peso inicial (g) da amostra.

$G_1$  = massa (g) do cadinho de vidro.

$G_2$  = massa (g) da parte insolúvel da amostra mais a massa do cadinho após secagem a 105 °C–110 °C.

$V$  = volume (L) após diluição em água a 20 °C (ou do balão volumétrico).

### 5.1.2.18 Condutividade elétrica em fertilizantes a 25 °C

#### Princípio

- Método para avaliação da condutividade elétrica a 25 °C ( $CE_{25}$ ) de fertilizantes minerais destinados à hidroponia, tratamento de sementes e soluções para pronto uso, baseado na medida por equipamento convencional de determinação da condutividade (condutímetro), ajustado a partir da condutância de células fixadas em eletrodos. Essa medida serve como estimativa do teor total de sais em solução, baseada no princípio de que a resistência à passagem da corrente elétrica, sob condições padronizadas, diminui proporcionalmente com o aumento da concentração de sais.

#### Equipamento

- Condutímetro.



## Soluções

- Solução de referência, de cloreto de potássio 0,01 M – Secar o reagente KCl por 2 horas a 110 °C–120 °C em estufa, pesar 0,7455 g e transferir para balão volumétrico de 1.000 mL, dissolver o sal e completar com água deionizada.

## Procedimento

- Para fertilizantes destinados ao cultivo hidropônico – Pesar 10,0 g da amostra sólida, com aproximação de 0,1 mg, ou medir um volume de 10,0 mL da amostra líquida, transferir para balão volumétrico de acordo com a maior relação soluto/solvente indicada pelo fabricante e completar o volume com água destilada e deionizada. Homogeneizar e filtrar, se necessário, com papel de filtro de porosidade média ou de filtração lenta, obtendo um filtrado límpido.
- Para fertilizantes sólidos para uso em sementes – Pesar 10 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume com água destilada e deionizada e homogeneizar. Filtrar, se necessário, com papel de filtro de porosidade média ou de filtração lenta, obtendo um filtrado límpido.
- Para fertilizantes fluidos para sementes ou soluções para pronto uso, a leitura da condutividade será feita diretamente, tal qual se encontra o produto.

## Determinação

- Aferido o condutímetro com a solução padrão de KCl a 1,412 mS cm<sup>-1</sup>, fazer a leitura da condutividade das soluções das amostras, lavando e enxugando bem as células depois de cada determinação, com água destilada.
- Ajustar o condutímetro (conforme as instruções do manual e modelo utilizado) utilizando a solução de cloreto de potássio 0,01 M para a leitura de 1,412 mS cm<sup>-1</sup>.
- Fazer as leituras da condutividade de cada amostra, lavando bem a célula, com água destilada, depois de cada leitura.

## Expressão dos resultados

Os resultados são expressos em  $\text{mS cm}^{-1}$ .

**Nota:** em medições realizadas a temperaturas diferentes de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\text{CE}_t$ ), entre os limites de  $18\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o resultado deverá ser corrigido pelo fator de correção  $f_c$ :

$$\text{CE}_{25} = \text{CE}_t \times f_c$$

em que  $f_c = 1 + 0,023(25 - t)$ , e  $t$  é a temperatura no momento da leitura, em  $^{\circ}\text{C}$ .

### 5.1.2.19 Índice salino de fertilizantes

#### Princípio

- A determinação do índice de salinidade de fertilizantes para tratamento de sementes, hidroponia ou fertirrigação tem como referência comparativa direta a solução de nitrato de sódio  $10\text{ g L}^{-1}$  em água, cuja condutividade elétrica, medida em  $\text{mS cm}^{-1}$ , arbitrariamente terá o índice adimensional 1, equivalente a 100 % de salinidade.

**Nota:** não se aplica em fertilizantes para aplicação foliar.

#### Equipamento

- Condutímetro.

#### Soluções

- Nitrato de sódio  $10\text{ g L}^{-1}$  – Pesar  $1,0\text{ g}$  de  $\text{NaNO}_3$ , p.a., com aproximação de  $0,1\text{ mg}$ , e solubilizar com água destilada e deionizada em balão volumétrico de  $100\text{ mL}$ . Completar o volume e homogeneizar.
- Cloreto de potássio  $0,01\text{ M}$  ( $0,75\text{ g L}^{-1}$ ).

#### Procedimento

- Pesar  $1,0\text{ g}$  da amostra de fertilizante, com aproximação de  $0,1\text{ mg}$ , solubilizar com água destilada e deionizada em balão volumétrico de  $100\text{ mL}$ . Completar o volume e homogeneizar. Filtrar, se necessário, com papel de filtro de porosidade média ou de filtração lenta.

- Ajustar o condutímetro com a solução de KCl 0,01 M, como já descrito no procedimento da medida da condutividade elétrica.
- Proceder à leitura da condutividade elétrica, em  $\text{mS cm}^{-1}$ , da solução de nitrato de sódio  $10 \text{ g L}^{-1}$  e das soluções das amostras. Registrar as leituras.

### Cálculo e expressão dos resultados

- Os resultados são expressos em porcentagem ou número adimensional com precisão de uma casa decimal.

$$\text{Índice de salinidade (\%)} = \frac{100CE_1}{CE_2}$$

em que:

$CE_1$  = medida ( $\text{mS cm}^{-1}$ ) da condutividade elétrica da solução-amostra.

$CE_2$  = medida da condutividade elétrica da solução de referência,  $\text{NaNO}_3$   $10 \text{ g L}^{-1}$ , em água.

#### 5.1.2.20 pH

##### Princípio e aplicação

- O grau de acidez é definido pela escala de pH que determina a atividade de íons hidrogênio na solução. O pH dos fertilizantes será determinado pelo potencial elétrico do meio de eletrodo conjugado, imerso em suspensão fertilizante, pronta para o uso e em solução hidropônica na maior concentração de nutrientes, indicada pelo fabricante.

##### Material

- Potenciômetro com eletrodo combinado (medidor de pH) e termocompensador de temperatura. Instruções de uso: limpar o potenciômetro 30 minutos antes do uso e aferir com solução padrão a pH 4 e a pH 7 (soluções à temperatura ambiente). Trabalhos em série requerem a lavagem dos eletrodos entre uma leitura e outra, com água destilada e secagem com papel-toalha.

## Procedimento

- Em fertilizantes para cultivo hidropônico, pesar uma amostra de 10,0 g ou um volume de 10,0 mL da amostra sólida ou líquida do fertilizante, completar o volume com água deionizada e homogeneizar de modo a obter a maior relação soluto/solvente indicada pelo fabricante.
- Em fertilizantes fluidos para pronto uso, a leitura será feita tal como se encontra o produto.
- Medir o pH da solução ou suspensão pela inserção cuidadosa do eletrodo, de forma que este se mantenha no nível da solução, sem entrar em contato com o substrato decantado da amostra. Registrar as leituras.

## 5.2 Análises de corretivos de acidez

### 5.2.1 Análise granulométrica

#### Equipamento

- Peneiras com aro de 20 cm de diâmetro, 5 cm de altura e aberturas de malha de 2 mm (ABNT n°10), de 0,84 mm (ABNT n° 20) e de 0,3 mm (ABNT n° 50), limpas, secas e taradas com aproximação de 0,1 g, com fundo tarado e tampa.
- Agitador mecânico de peneiras.

#### Procedimento

- Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,1 g. Transferi-la sobre as peneiras encaixadas uma sobre a outra, em ordem crescente de abertura das malhas, com a de maior abertura em cima. Agitar durante 5 minutos, no agitador mecânico na intensidade de vibração máxima. Pesar cada peneira, com aproximação de 0,1 g, e calcular as frações retidas em cada uma. Calcular o percentual passante em cada peneira, de acordo com as expressões

$$\% \text{ da amostra passante na peneira n}^\circ 10 = 100 - R_1 \times 100/G,$$

$$\% \text{ da amostra passante na peneira n}^\circ 20 = 100 - (R_1 + R_2) \times 100/G,$$

$$\% \text{ da amostra passante na peneira n}^\circ 50 = 100 - (R_1 + R_2 + R_3) \times 100/G,$$

em que:

$G$  = massa (g) da amostra analisada.

$R_1$  = massa (g) do material retido na peneira n° 10.

$R_2$  = massa (g) do material retido na peneira n° 20.

$R_3$  = massa (g) do material retido na peneira n° 50.

### Observação

- Caso o calcário aglutine durante a secagem na preparação da amostra e o produto tenha garantia da granulometria registrada por via úmida, proceder da seguinte maneira:
  - Pesquisar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,1 g.
  - Transferir para as peneiras taradas, como no procedimento anterior.
  - Lavar com um fluxo moderado de água de torneira até que a água que passa através das peneiras esteja límpida. Tomar cuidado para evitar perda da amostra por respingos.
  - Secar as peneiras a 105 °C–110 °C, até massa constante (aproximadamente 30 minutos), pesar cada peneira com aproximação de 0,1 g e calcular a fração retida nelas.
  - Calcular o percentual passante em cada peneira, de acordo com as expressões anteriormente descritas.

## 5.2.2 Análise química

### 5.2.2.1 Poder de neutralização (PN)

#### Método da titulação com indicador

##### Princípio

- Fundamenta-se na neutralização de uma amostra de corretivo com uma quantidade conhecida e um excesso de ácido e determinação do excesso de ácido por alcalimetria, usando indicador para detecção do ponto final. Aplicável a todos os corretivos agrícolas.

## Equipamento

- Vidraria

## Reagentes

- Solução de HCl 0,5 M, padronizada.
- Solução de NaOH 0,25 M, padronizada.
- Solução alcoólica de fenolftaleína 10 g L<sup>-1</sup>.

## Procedimento

- Transferir 1 g, se calcário, ou 0,5 g, se calcário calcinado ou cal hidratada, com aproximação de 0,1 mg, da amostra moída e passada em peneira 0,3 mm para frasco de erlenmeyer de 250 mL.
- Adicionar exatamente 50 mL da solução de HCl 0,5 M padronizada e ferver suavemente por 5 minutos. Esfriar e transferir para balão de 100 mL e completar o volume com água destilada. Deixar decantar ou filtrar.
- Pipetar 50 mL e transferir para erlenmeyer de 125 mL.
- Acrescentar 2 ou 3 gotas de solução de fenolftaleína e titular o excesso do ácido com a solução padronizada de NaOH 0,25 M, até o aparecimento de uma leve cor rosada do indicador. Anotar o volume gasto (V).
- Calcular o poder de neutralização do corretivo, em porcentagem de CaCO<sub>3</sub> equivalente, pela expressão

$$PN = \frac{10(25M_1 - V_2 \times M_2)}{G}$$

em que:

M<sub>1</sub> = molaridade da solução de HCl.

V<sub>2</sub> = volume (mL) da solução de NaOH, gasto na titulação.

M<sub>2</sub> = molaridade da solução de NaOH.

G = peso inicial (g) da amostra.

### 5.2.2.2 Óxido de cálcio (CaO)

#### a) Método quelatométrico do EDTA

##### Princípio

- Fundamenta-se na solubilização de todo o cálcio do corretivo em meio ácido e em sua determinação por quelatometria com EDTA.

##### Equipamento

- Agitador magnético.
- Chapa aquecedora.

##### Reagentes

- Solução de ácido clorídrico HCl (1 + 1).
- Solução de ácido nítrico HNO<sub>3</sub> (1 + 1).
- Solução de hidróxido de potássio–cianeto de potássio – Dissolver 280 g de KOH e 2 g de KCN (**Cuidado! Veneno**) em 1 litro de água destilada.
- Solução de EDTA 0,020 M – Dissolver 7,4450 g de sal dissódico di-hidratado do ácido etilenodiamino tetracético previamente secado a 70 °C–80 °C, por 2 horas, em água destilada, e completar o volume a 1 litro. Caso o EDTA não seja de elevado grau de pureza, padronizar essa solução utilizando a solução padrão de cálcio 0,020 M e o procedimento para determinação do cálcio, adiante descrito.
- Solução padrão de cálcio 0,020 M – Dissolver 2,000 g de carbonato de cálcio, CaCO<sub>3</sub> padrão primário, previamente secado a 105 °C–110 °C, por 1 hora, em um volume mínimo de solução de HCl (1 + 1), e completar o volume a 1 litro, com água destilada.
- Indicador: calceína ou calcon ou murexida.
- Calceína – Moer a mistura formada de 0,2 g de calceína, 0,12 g de timolftaleína e 20 g de nitrato de potássio KNO<sub>3</sub>.
- Solução de calcon – Transferir 0,100 g de calcon para um copo de 100 mL, contendo 10 mL de trietanolamina e 10mL de álcool

metílico. Esperar dissolver, transferir para recipiente de plástico e conservar em geladeira (duração: 30–45 dias).

- Murexida – Moer a mistura formada de 0,1 g de murexida e 10 g de cloreto de sódio, NaCl. Conservar em frasco escuro, bem fechado.

## Procedimento

### 1) Extração

- Utilizar o mesmo extrato que sobrou da determinação do PN, método da titulação com indicador.

### 2) Determinação

- Transferir 5 mL do extrato para erlenmeyer de 125 mL.
- Adicionar 50 mL de água destilada, 5 mL da solução KOH-KCN e  $15 \pm 1$  mg do indicador calceína, ou 6 gotas da solução do indicador calcon ou 0,2 g – 0,4 g do indicador murexida, agitando após a adição de cada reagente.
- Titular imediatamente o cálcio com a solução de EDTA 0,020 M, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para rosa; o calcon muda de vinho para azul puro; e a murexida muda de vermelho para violeta intenso. Anotar o volume ( $V_1$ ) da solução de EDTA consumido.
- Desenvolver uma prova em branco e anotar o volume consumido ( $V_1'$ ).
- Calcular a porcentagem de CaO, pela expressão

$$\% \text{ CaO} = \frac{112,15M(V_1 - V_1')}{G}$$

em que:

$V_1$  = volume (mL) da solução de EDTA padronizado gasto na titulação.

$V_1'$  = volume (mL) da solução de EDTA padronizado gasto na titulação da prova em branco.

G = peso inicial (g) da amostra.

M = molaridade da solução de EDTA.



### b) Método de espectrofotometria de absorção atômica

Pode-se determinar o teor de CaO a partir do extrato para PN, método de titulação com indicador, utilizando os mesmos padrões para a análise do cálcio em fertilizantes por absorção atômica:

- Tomar uma alíquota (A) do extrato que contém no máximo 100 microgramas de cálcio ( $A, \text{mL} \leq 14/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem de CaO) e transferir para balão de 25 mL.

**Nota:** para garantias acima de 14 %, diluir 10 mL do extrato para 50 mL e recalcular a alíquota ( $A \leq 70/\text{Gg}$ ).

- Adicionar 2 mL de óxido de lantânio a  $50 \text{ g L}^{-1}$  e completar o volume com água destilada.
- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cálcio (lâmpada de cátodo oco para Ca, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.
- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador depois de cada leitura.
- Calcular o teor de CaO pela expressão

$$\% \text{ CaO} = \frac{0,35C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de cálcio.

D = fator de diluição (D = 1, se não diluiu; D = 5, se diluiu 10:50).

A = alíquota (mL) na diluição final.

G = peso inicial (g) da amostra.

### 5.2.2.3 Óxido de magnésio (MgO)

#### a) Método quelatométrico do EDTA

##### Princípio

- Consiste em solubilizar todo o magnésio do corretivo em meio ácido e determiná-lo por quelatometria com EDTA.

## Equipamento

- Agitador magnético.

## Reagentes

- Solução tampão de pH 10 – Dissolver 67,5 g de cloreto de amônio,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , em água destilada, acrescentar 570 mL de hidróxido de amônio,  $\text{NH}_4\text{OH}$  concentrado, 2 g de KCN (**cuidado! Veneno**), 50 mL de trietanolamina, 0,616 g de sulfato de magnésio,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e 0,931 g de EDTA dissódico di-hidratado. Completar o volume a 1 litro e homogeneizar.
- Solução de eriocromo preto T,  $5 \text{ g L}^{-1}$  – Dissolver 0,25 g do indicador e 2 g de cloridrato de hidroxilamina em 50 mL de metanol.

## Procedimento

### 1) Extração

- Utilizar o extrato que sobrou da determinação do PN, método da titulação com indicador.

### 2) Determinação

- Transferir 5 mL do extrato para erlenmeyer de 125 mL.
- Adicionar 50 mL de água destilada, 5 mL da solução tampão de pH 10 e 10 gotas da solução de eriocromo preto T, agitando após a adição de cada reagente.
- Titular imediatamente o cálcio mais magnésio com a solução de EDTA padronizada até a viragem do indicador, da cor vermelho-vinho para azul-puro e estável. Anotar o volume ( $V_2$ ) da solução de EDTA consumido.
- Desenvolver uma prova em branco e anotar o volume ( $V_4$ ) consumido.
- Calcular a porcentagem de MgO, mediante a expressão

$$\% \text{ MgO} = \frac{80,64M[(V_2 - V_2') - (V_1 - V_1')]}{G}$$

em que:

$V_1$  = volume (mL) da solução de EDTA padronizada gasto na titulação do cálcio.

$V_1'$  = volume (mL) da solução de EDTA padronizada gasto na titulação da prova em branco do cálcio.

$V_2$  = volume (mL) da solução de EDTA padronizada gasto na titulação do cálcio mais magnésio.

$V_2'$  = volume (mL) da solução de EDTA padronizada gasto na titulação da prova em branco do cálcio mais magnésio.

### b) Método de espectrofotometria de absorção atômica

- Pode-se determinar o teor de MgO a partir do extrato para PN, método de titulação com indicador, utilizando os mesmos padrões para análise de magnésio em fertilizantes:
- Tomar uma alíquota (A) do extrato que contém no máximo 60 microgramas de magnésio ( $A, \text{mL} \leq 0,6/\text{Gg}$ , em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem de MgO) e transferir para balão de 25 mL.

**Nota:** para garantias acima de 0,60 %, diluir 5 mL do extrato para 100 mL e recalcular a alíquota ( $A \leq 12/\text{Gg}$ ).

- Adicionar 5 mL de óxido de lantânio a 50 g L<sup>-1</sup> e completar o volume com água destilada.
- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do magnésio (lâmpada de cátodo oco para Mg, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) ou de acordo com o método programado no software do aparelho.
- Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras.
- Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador depois de cada leitura.
- Calcular o teor de MgO pela expressão

$$\% \text{CaO} = \frac{2,0731C \times D}{A \times G}$$

em que:

C = concentração (ppm) de Magnésio.

D = fator de diluição (D = 1, se não diluiu; D = 20, se diluiu 5:100).

A = alíquota (mL) na diluição final.

G = peso inicial (g) da amostra.

#### 5.2.2.4 Cálculo do PRNT

##### a) Cálculo da reatividade nos corretivos (RE)

$RE = 0,2(P_1 - P_2) + 0,6(P_2 - P_3) + P_3$  (obtidos na análise granulométrica).

$P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  são as porcentagens que passaram nas peneiras ABNT n° 10, ABNT n° 20 e ABNT n° 50, respectivamente.

##### b) Cálculo do PRNT

$PRNT = RE \times PN/100$

##### c) Exemplo

Numa análise de um corretivo, obtivemos:

$PN = 90 \%$

$P_1 = 99,0 \%$ ,  $P_2 = 74,4 \%$  e  $P_3 = 56,3 \%$

• Cálculo da RE

$RE = 0,2(99,0 - 74,4) + 0,6(74,4 - 56,3) + 1(56,3) \Rightarrow RE = 72,08 \%$

• Cálculo do PRNT

$PRNT = RE \times PN/100 \Rightarrow PRNT = 72,08 \times 90/100 \Rightarrow PRNT = 64,87 \%$

### 5.3 Fertilizantes organominerais

#### 5.3.1 Análise granulométrica

Tem por objetivo verificar a especificação granulométrica de fertilizantes apresentados na forma de granulados, farelado grosso, farelado e pó.

##### Equipamentos

- Peneiras com aro de 20 cm de diâmetro, 5 cm de altura e aberturas de malha de acordo com o quadro a seguir, limpas, secadas e pesadas com aproximação de 0,01 g, com fundo também pesado, e tampa.
- Agitador mecânico de peneiras.

##### Procedimento

- Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,01 g, e transferi-la sobre as peneiras, encaixadas uma sobre a outra, em ordem crescente de abertura

de malha, com a de malha maior em cima, observando as aberturas, de acordo com cada caso.

**Tabela 4.** Especificações das peneiras conforme a natureza física do fertilizante.

Natureza física do fertilizante	Peneiras (mm)	ABNT (nº)
Granulado, mistura de grânulos, mistura granulada	4,0 e 1,0	5 e 18
Farelado grosso	4,8 e 1,0	4 e 18
Farelado	3,36 e 0,5	6 e 35
Pó	2,0; 0,84 e 0,30	10, 20 e 50

- Tampar o conjunto, fixar as peneiras no agitador e agitar durante 5 minutos. Pesar cada peneira e o fundo e calcular a fração neles retida. Em seguida, calcular o percentual do material passante em cada peneira, pelas expressões

$$\% \text{ da amostra passante na 1ª peneira} = 100 - \frac{R_1 \times 100}{G}$$

$$\% \text{ da amostra passante na 2ª peneira} = 100 - \frac{(R_1 + R_2) \times 100}{G}$$

$$\% \text{ da amostra passante na 3ª peneira} = 100 - \frac{(R_1 + R_2 + R_3) \times 100}{G}$$

em que:

G = massa (g) da amostra analisada.

R<sub>1</sub> = massa (g) da fração retida na 1ª peneira especificada.

R<sub>2</sub> = massa (g) da fração retida na 2ª peneira especificada.

R<sub>3</sub> = massa (g) da fração retida na 3ª peneira especificada.

## 5.3.2 Umidade e pH

### 5.3.2.1 Umidade a 65 °C (U<sub>65</sub>)

Calcular o percentual de umidade da amostra a 65 °C utilizando os dados (G<sub>1</sub> e G<sub>2</sub>) referidos anteriormente no item 4.2, Fertilizantes organominerais, de acordo com a expressão

$$U_{65} = \frac{100(G_1 - G_2)}{G_1}$$

em que:

$G_1$  = massa (g) da amostra in natura.

$G_2$  = massa (g) da amostra secada a 65 °C.

### 5.3.2.2 Determinação do pH

#### Princípio

- Consiste em suspender a amostra em solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M e proceder à medida potenciométrica do pH.
- Aplica-se a qualquer fertilizante orgânico.

#### Equipamento

- Potenciômetro com eletrodo combinado, para a medida de pH.

#### Reagentes e soluções

- Cloreto de cálcio hexahidratado, p.a., com 99 % de pureza –  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- Solução de cloreto de cálcio,  $\text{CaCl}_2$ , 0,01 M – Pesar 1,1064 g do sal p.a. e dissolver em água destilada. Transferir para balão de 500 mL e completar o volume.

#### Procedimento

- Pesar 10 g da parte da amostra reservada para tal (amostra in natura), transferir para copo de 100 mL, adicionar 50 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 M, agitar e deixar em repouso durante 30 minutos, agitando de 10 em 10 minutos.
- Medir o pH da suspensão, expressando o resultado com a indicação “pH em solução 0,01 M de  $\text{CaCl}_2$ ”.

## 5.3.3 Análises químicas

### 5.3.3.1 Nitrogênio total

#### a) Macrométodo da liga de Raney

##### Princípio

- Esse método fundamenta-se na amoniacação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio, seguida da destilação alcalina da

amônia, que é recebida numa quantidade em excesso de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com ácido sulfúrico padronizado. A amoniação, em meio ácido, do nitrogênio nítrico é feita por redução deste pela liga de Raney, enquanto a amoniação das formas orgânicas é realizada por oxidação com ácido sulfúrico. Aplicável a todos os tipos fertilizantes, inclusive orgânicos.

### Equipamento

- Conjunto macrodigestor–destilador tipo Kjeldhal equipado com regulador de potência.

### Reagentes e materiais

- Pó catalítico de Raney p.a. (50 % de Ni e 50 % de Al).
- Ácido sulfúrico, p.a.,  $H_2SO_4$ , (93 %–98 %).
- Sulfato de cobre, p.a.,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ .
- Sulfato de potássio, p.a.,  $K_2SO_4$ .
- Pérolas de vidro ou zinco granulado 8 mesh, p.a.
- Solução de ácido sulfúrico–sulfato de potássio – Acrescentar, vagarosamente e com cuidado, 200 mL de  $H_2SO_4$  a 625 mL de água destilada e misturar. Sem esfriar, juntar 107 g de  $K_2SO_4$  e continuar a agitação até dissolver todo o sal. Diluir a quase 1 L e agitar. Esfriar, diluir para 1 L com água destilada e homogeneizar.
- Solução de sulfeto ou tiosulfato – Dissolver em água 40 g de  $K_2S$  e completar a 1 L. Soluções de 40 g de  $Na_2S$  ou 80 g de  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  por litro podem ser usadas
- Solução de hidróxido de sódio 450 g  $L^{-1}$ , indicador verde de bromocresol 1 g  $L^{-1}$ , indicador vermelho de metila 1 g  $L^{-1}$ , indicador alaranjado de metila 1 g  $L^{-1}$  e mistura de indicadores (1 + 1) – Conforme descritos no micrométodo da liga de Raney.
- Ácido bórico,  $H_3BO_3$ , 40 g/L com indicadores – Pesar 40 g de  $H_3BO_3$  p.a. e dissolver em água destilada morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1.000 mL. Acrescentar 20 mL da mistura de indicadores e completar o volume com água.
- Solução padronizada de ácido sulfúrico 0,25 M (ou 0,05 M quando a quantidade de nitrogênio for pequena) – Usar o procedimento anterior para padronizar o 0,025 M.

### Padronização da solução $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,25 M

- Pesar exatamente 3,0000 g de carbonato de sódio,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , padrão primário, secado por 2 h a 280 °C–290 °C em estufa e esfriado em dessecador. Transferir para um balão volumétrico de 100 mL e completar com água destilada. Homogeneizar e guardar em refrigerador.
- Tomar 25 mL da solução de carbonato de sódio e transferir para erlenmeyer de 125 mL, adicionar 50 mL de água destilada e 5 gotas do indicador alaranjado de metila a 1 g  $\text{L}^{-1}$  em água.
- Titular com a respectiva solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e padronizar até a variação de cor do indicador em relação a uma referência (usar como referência uma solução de 80 mL de água fervida por dois minutos, acrescida de três gotas de alaranjado de metila).
- Interromper a titulação e ferver por dois ou até três minutos, esfriar e prosseguir a titulação até a variação de cor do indicador.
- Repetir a titulação três vezes e anotar o volume médio gasto (V).
- Calcular a molaridade da solução pela expressão.

$$M = \frac{7,0756}{V}$$

em que V = média dos volumes, em mL, da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gastos na titulação.

**Nota:** soluções padrão e padronizadas podem ser preparadas a partir de soluções padrão concentradas adquiridas prontas no mercado.

### Procedimento

#### 1) Extração

- Transferir 1 g, com aproximação de 0,1 mg, que contenha no máximo 42 mg de N, para frasco Kjeldahl de 800 mL.
- Juntar 1,7 g de pó catalítico de Raney e 150 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ . Se houver mais de 0,6 g de matéria orgânica, juntar 2,5 mL de solução ácida para cada 0,1 g da matéria orgânica que exceder a 0,6 g.
- Misturar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl e colocá-lo sobre o aquecedor frio ou que esteja desligado por



10 minutos, no mínimo. Ligar o aquecedor previamente regulado para o teste de 5 minutos. Quando iniciar a fervura, reduzir o aquecimento, regulando o digestor para teste de digestão de 10 minutos.

**Nota:** testes de 5 e de 10 minutos equivalem a intensidades de aquecimento necessário para levar à ebulição 250 mL de água em balão de Kjeldahl de 800 mL, em 5 e em 10 minutos, respectivamente.

- Depois de 10 minutos, suspender o frasco na posição vertical e juntar 1,0 g de sulfato de cobre p.a. e 15 g de  $K_2SO_4$  p.a.
- Recolocar o frasco Kjeldahl na posição inclinada e aumentar o aquecimento regulando para o teste de digestão de 5 minutos (caso haja formação de espuma, suspender o Kjeldahl ou diminuir a intensidade de aquecimento). Aquecer, com aquecedor regulado para teste de digestão de 5 minutos, até os densos fumos brancos de  $H_2SO_4$  tornarem o bulbo do frasco límpido. A digestão está completa para amostras contendo somente N amoniacal, nítrico e amídico. Para outras formas de nitrogênio, agitar, por rotação, o frasco e continuar a digestão por 30 minutos.
- Esfriar, juntar 250 mL de água destilada e 25 mL de solução de tiosulfato de sódio ou de sulfeto de potássio e homogeneizar.

## 2) Determinação

- Juntar 10 pérolas de vidro ou 3–4 grânulos de zinco 8 mesh, inclinar o frasco Kjeldahl, adicionar 105 mL de solução de NaOH a  $450\text{ g L}^{-1}$ , sem agitar o frasco.
- Conectar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação com a ponta do condensador já mergulhada no erlenmeyer de 500 mL que contém 50 mL de ácido bórico  $40\text{ g L}^{-1}$  contendo a mistura de indicadores.
- Agitar o conteúdo e aquecer para destilar até que se obtenha no mínimo 150 mL do destilado.
- Retirar o frasco de erlenmeyer e lavar a ponta do condensador.
- Titular com solução de ácido sulfúrico padronizado 0,25 M ou 0,05 M e anotar o volume ( $V_1$ ).
- Fazer uma prova em branco ( $V_2$ ).

- Calcular o teor de nitrogênio na amostra pela expressão

$$\% \text{ N} = \frac{0,028014M(V_1 - V_2)(100 - U_{65})}{G}$$

em que:

$V_1$  = volume (mL) do ácido gasto na titulação da amostra.

$V_2$  = volume (mL) do ácido gasto na titulação da prova em branco.

M = molaridade do ácido.

G = peso inicial (g) da amostra.

$U_{65}$  = umidade a 65 °C, obtida na preparação da amostra.

### Cuidados especiais

- O pó catalítico de Raney reage com água ou umidade, formando alumina. Evitar contato prolongado com água ou umidade do ar durante a estocagem ou uso.
- Adicionar ácido sulfúrico cuidadosamente, para evitar reação violenta.
- Vistoriar periodicamente o aparelho destilador visando a evitar perdas de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.
- Manusear todos os ácidos fortes com auxílio de EPI's.

### b) Método da oxidação com o ácido perclórico

#### Princípio

- Esse método fundamenta-se na amoniação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida numa quantidade em excesso de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com ácido padronizado. A amoniação, em meio ácido, do nitrogênio nítrico é feita por redução deste pela liga de Raney, enquanto a amoniação das formas orgânicas de nitrogênio é realizada por oxidação com ácido perclórico.
- Aplicável somente aos fertilizantes orgânicos e organominerais.

#### Equipamento

- Microdestilador de nitrogênio.

## Reagentes

- Indicador vermelho de metila a 0,1 g/100 mL, em álcool etílico.
- Indicador verde de bromocresol a 0,1 g/100 mL – Pesar 0,1 g do indicador, transferir para gral de porcelana e adicionar, aos poucos e triturando, 2,8 mL a 2,9 mL de uma solução de NaOH 0,1 M. Transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Mistura de indicadores – Juntar um volume da solução de vermelho de metila a 0,1 % (p/v) a 10 volumes da solução de verde de bromocresol a 0,1 % (p/v).
- Sulfato de cobre p.a.
- Sulfato de potássio p.a.
- Ácido sulfúrico p.a.
- Ácido perclórico p.a.
- Ácido bórico 20 g L<sup>-1</sup> em água, com mistura de indicadores – Pesar 20 g de ácido bórico, p.a., dissolver em água destilada, transferir para balão volumétrico de 1 litro, juntar 20 mL da mistura de indicadores e completar o volume. Essa solução é aproximadamente 0,3 M em H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>.
- Hidróxido de sódio 450 g L<sup>-1</sup> em água.
- Ácido sulfúrico 0,075 M – Diluir 40 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> p.a. em água destilada, completar a 1.000 mL com água destilada, padronizar conforme descrito no micrométodo da liga de Raney.

## Procedimento

### 1) Digestão

- Pesar 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, em copo ou erlenmeyer de 125 mL ou tubo de bloco digestor.
- Adicionar 0,7 g de liga de Raney, 0,2 g de sulfato de cobre, 0,5 g de sulfato de potássio e 5 mL de ácido sulfúrico p.a., aquecer dentro de capela de exaustão e deixar até a formação de fumos brancos.
- Esfriar e acrescentar 1 mL de ácido perclórico p.a. (**cuidado!**) e continuar o aquecimento até o completo clareamento.
- Retirar do aquecimento, esperar esfriar e transferir para um tubo de destilação de nitrogênio, adicionando 20 mL de água destilada.

- Para amostras com teor de nitrogênio acima de 6 %, avolumar para 100 mL, tomar uma alíquota de 20 mL e proceder à destilação.

## 2) Determinação

- Adaptar ao microdestilador o tubo contendo a amostra digerida e um erlenmeyer de 250 mL para receber o destilado.
- Ligar o equipamento previamente programado com os seguintes parâmetros: adição de 20 mL de NaOH a  $450 \text{ g L}^{-1}$  ao tubo; adição de 10 mL de ácido bórico  $20 \text{ g L}^{-1}$  com mistura de indicadores mais 50 mL de água destilada ao erlenmeyer.
- Aguardar que o microdestilador execute automaticamente a destilação da amostra até se obter um volume total de 100 mL.
- Titular o destilado recolhido no erlenmeyer com  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,075 \text{ M}$  padronizado até a mudança de cor. Anotar o volume gasto.

**Nota:** a adição de reagentes no processo de destilação pode ser manual, caso o equipamento não faça tal adição automaticamente.

- Calcular a porcentagem de nitrogênio na amostra, pelas expressões

$$\% \text{ N} = \frac{0,028014V \times M(100 - U_{65})}{G} \text{ (sem diluição)}$$

$$\% \text{ N} = \frac{0,14007V \times M(100 - U_{65})}{G} \text{ (com diluição, último item da digestão)}$$

em que:

V = volume de ácido sulfúrico padronizado gasto.

M = molaridade do ácido sulfúrico.

G = peso inicial (g) da amostra.

### Cuidados especiais

- O pó catalítico de Raney reage com água ou umidade, formando alumina. Evitar contato prolongado com água ou umidade do ar durante a estocagem ou uso.
- Adicionar ácido sulfúrico cuidadosamente, para evitar reação violenta.

- Vistoriar periodicamente o aparelho destilador visando a evitar perdas de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.
- Após a adição do ácido perclórico, não permitir a secagem da amostra.
- Manusear todos os ácidos fortes com auxílio de EPI's.

### 5.3.3.2 Fósforo

#### 5.3.3.2.1 Fósforo total

##### Método gravimétrico do quimociac

##### Princípio

- Consiste na solubilização da amostra em meio ácido e posterior precipitação do íon ortofosfato como fosfomolibdato de quinolina, o qual é filtrado, secado e pesado.

##### Equipamento

- Cadinho de placa porosa de vidro sinterizada de 30 mL, de porosidade média a fina.
- Frasco kitasato de 1.000 mL.
- Bomba de vácuo para filtração.

##### Reagentes

- Ácido nítrico,  $\text{HNO}_3$ , p.a.
- Ácido clorídrico,  $\text{HCl}$ , p.a.
- Ácido perclórico,  $\text{HClO}_4$ , p.a.
- Reagente quimociac – Dissolver 70 g de molibdato de sódio,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , em 150 mL de água destilada. Dissolver 60 g de ácido cítrico cristalizado,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , em uma mistura de 85 mL de ácido nítrico p.a. e 150 mL de água destilada. Esfriar e adicionar aos poucos, com agitação, a solução de molibdato à mistura de ácidos cítrico e nítrico. Dissolver 5 mL de quinolina sintética,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ , em uma mistura de 35 mL de ácido nítrico e 100 mL de água destilada. Adicionar esta solução, aos poucos,

à solução de molibdato, ácidos cítrico e nítrico. Homogeneizar e deixar em repouso durante 24 horas. Filtrar, juntar 280 mL de acetona, completar a 1 litro com água destilada e homogeneizar. Guardar essa solução em frasco de polietileno.

### Procedimento

1) Extração aplicável a todos os fertilizantes

- Transferir 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para copo de 250 mL.
- Adicionar 25 mL de ácido nítrico p.a. e ferver suavemente durante 30 a 45 minutos para oxidar toda a matéria orgânica.
- Esfriar, adicionar de 10 mL a 20 mL de ácido perclórico, ferver com muito cuidado até a solução ficar quase incolor e desprender densos vapores de  $\text{HClO}_4$ , mas sem deixar secar, o que poderia provocar explosão (**cuidado!**). Amostras com elevadas quantidades de matéria orgânica devem ser mantidas em ebulição no mínimo por mais 1 hora após o início do desprendimento de vapores de ácido perclórico, repondo esse ácido, se necessário. Deixar esfriar parcialmente, adicionar 50 mL de água e ferver por 5 minutos. Esfriar.
- Transferir o líquido para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Filtrar através de papel de filtro faixa branca (porosidade média) seco. Desprezar os primeiros 20 mL–30 mL e, em seguida, separar um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

2) Extração aplicável a fertilizantes com baixa quantidade de matéria orgânica

- Transferir 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para copo de 250 mL, adicionar 30 mL de ácido nítrico e 5 mL de ácido clorídrico. Ferver até destruir toda a matéria orgânica. Adicionar 50 mL de água destilada e ferver por 5 minutos. Esfriar.
- Transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Filtrar através de papel de filtro faixa branca (porosidade média) ou equivalente, seco. Desprezar os primeiros 20 mL–30 mL e separar um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

### 3) Determinação

- Pipetar uma alíquota (A) do extrato que contém de 10 mg a 25 mg de  $P_2O_5$  ( $1000/Gg \leq A \leq 2500/Gg$ , em que G é o peso da amostra em gramas, e g é a garantia em porcentagem), transferir para copo de 400 mL, ajustar o volume a 50 mL com água destilada e aquecer até o início de fervura.
- Adicionar 50 mL de reagente quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- Esfriar à temperatura ambiente, agitando, cuidadosamente, 3 ou 4 vezes durante o resfriamento.
- Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 250 °C e tarado. Lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, com o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- Secar durante 30 minutos a 250 °C. Esfriar e pesar como  $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12 MoO_3]$ .
- Calcular o percentual de  $P_2O_5$  da amostra pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{16,035(100 - U_{65})}{A \times G}$$

em que:

m = massa (g) do precipitado.

G = peso inicial (g) da amostra.

A = alíquota (mL) tomada no extrato.

$U_{65}$  = umidade a 65 °C.

#### 5.3.3.2.2 Fósforo solúvel em ácido cítrico 2 %

##### Método gravimétrico do quimociac

##### Princípio

- Consiste em solubilizar o fósforo da amostra com solução de ácido cítrico, precipitação do fósforo na forma de fosfomolibdato de quinolina, filtração, secagem e pesagem do precipitado.

##### Equipamento

- Agitador de rotação tipo Wagner, regulado entre 30 rpm e 40 rpm.

## Reagentes

- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) p.a.
- Reagente quimociac – Conforme descrito para o método do fósforo total.
- Solução de ácido cítrico 20 g  $\text{L}^{-1}$ .

## Procedimento

### 1) Extração

- Transferir exatamente 1,0000 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL seco.
- Juntar exatamente 100 mL de ácido cítrico contendo 20 g  $\text{L}^{-1}$ , recém-preparada, colocar imediatamente no agitador e agitar durante 30 minutos a 30 rpm–40 rpm.
- Filtrar imediatamente através de papel de filtro faixa branca (porosidade média). Desprezar os primeiros 20 mL–30 mL e separar, em seguida, um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

### 2) Determinação

- Pipetar uma alíquota (A) do extrato que contém de 10 mg a 25 mg  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $100/\text{g} \leq A \leq 250/\text{g}$ , em que g é a garantia em porcentagem) e transferir para copo de 400 mL. Ajustar o volume a 50 mL com água destilada.
- Acrescentar 10 mL de ácido nítrico (1 + 1) e ferver suavemente durante 10 minutos.
- Ajustar o volume a aproximadamente 50 mL com água destilada e aquecer até início de fervura.
- Juntar 50 mL de reagente quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- Esfriar à temperatura ambiente, agitando 3 ou 4 vezes durante o resfriamento.
- Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa previamente secado a 250 °C e tarado. Lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, com o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- Secar durante 30 minutos a 250 °C. Esfriar em dessecador e pesar como fosfomolibdato de quinolina,  $(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_3\text{H}_3[\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3]$ .



- Calcular o teor de  $P_2O_5$  solúvel em solução de ácido cítrico na amostra, pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{320,7m}{A \times G}$$

em que:

m = massa (g) do precipitado.

A = volume (mL) da alíquota do extrato usado na determinação.

G = peso inicial (g) da amostra.

### 5.3.3.2.3 Fósforo solúvel em citrato neutro de amônio mais fósforo solúvel em água

#### Método gravimétrico do quimociac

##### Princípio

- Fundamenta-se na extração do fósforo com água e com citrato neutro de amônio a 65 °C, seguida de precipitação do fósforo como fosfomolibdato de quinolina, filtração, secagem e pesagem do precipitado.

##### Equipamento

- Estufa com agitação e temperatura controladas.

##### Reagentes

- Ácido nítrico,  $HNO_3$ , (1 + 1).
- Reagente quimociac – Conforme descrito para o método do fósforo total
- Citrato neutro de amônio (CNA) – Conforme descrito para fósforo solúvel em citrato neutro de amônio mais fósforo solúvel em água.

##### Procedimento

- 1) Extração para amostras contendo compostos solúveis em água
- Transferir 1 g, com aproximação de 0,1 mg, da amostra para papel de filtro faixa branca (porosidade média) adaptado em funil. Colocar sobre um balão volumétrico de 500 mL.

- Lavar com aproximadamente 120 mL de água destilada, em pequenas porções, com o cuidado de promover a suspensão da amostra e de adicionar nova porção após a anterior ter passado completamente.
- Transferir o papel de filtro com o resíduo para erlenmeyer de 250 mL e lavar quantitativamente o funil com água destilada, ainda no balão volumétrico.
- Adicionar 100 mL de solução de citrato neutro de amônio previamente aquecida a 65 °C.
- Tampar o frasco com rolha de borracha, agitar vigorosamente até reduzir o papel de filtro à polpa. Remover momentaneamente a rolha, para diminuir a pressão.
- Colocar o frasco bem fechado na estufa com agitação e agitar durante 1 hora, mantendo a temperatura de 65 °C.
- Após exatamente 1 hora, retirar o frasco do agitador, esfriar à temperatura ambiente e transferir o conteúdo do erlenmeyer para o balão volumétrico de 500 mL que contém o fósforo solúvel em água. Completar o volume e agitar.
- Deixar em repouso até obter um sobrenadante límpido (pode-se também filtrar ou centrifugar).

## 2) Extração alternativa

- Pesar 0,5 g da amostra e transferir para copo de 100 mL.
- Adicionar 50 mL da solução de CNA e ferver suavemente por 25 minutos.
- Retirar, esfriar e transferir para balão de 250 mL.
- Completar o volume e homogeneizar.

## 3) Extração para amostras não contendo compostos solúveis em água

- Transferir 1,0 g, com aproximação de 0,1 mg, da amostra para papel de filtro faixa branca (porosidade média), seco.
- Transferir o papel de filtro com a amostra para erlenmeyer de 250 mL e adicionar 100 mL de solução de citrato neutro de amônio previamente aquecida a 65 °C. Tampar o frasco com uma rolha de borracha, agitar vigorosamente até reduzir o papel

de filtro à polpa e remover a rolha, momentaneamente, para diminuir a pressão.

- Colocar o frasco bem fechado no agitador e agitar durante 1 hora, mantendo a temperatura de 65 °C.
- Após exatamente 1 hora, retirar o frasco do agitador, esfriar à temperatura ambiente e transferir o conteúdo do erlenmeyer para um balão volumétrico de 500 mL. Completar o volume e agitar.
- Deixar em repouso até obter um sobrenadante límpido (pode-se também filtrar ou centrifugar).

#### 4) Determinação

- Pipetar uma alíquota do extrato A que contém de 10 mg a 25 mg de  $P_2O_5$  ( $250/Gg \leq A \leq 625/Gg$ , em que G é a massa em gramas, e g é a garantia em porcentagem), transferir para copo de 400 mL e ajustar o volume a 50 mL com água destilada.
- Acrescentar 10 mL de ácido nítrico (1 + 1) e ferver suavemente durante 10 minutos.
- Ajustar a aproximadamente 50 mL com água destilada e aquecer até início de fervura.
- Adicionar 50 mL do reagente quimociac e ferver durante 1 minuto, dentro de capela.
- Esfriar à temperatura ambiente, agitando cuidadosamente 3 ou 4 vezes durante o resfriamento.
- Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 250 °C e tarado, lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, com o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- Secar durante 30 minutos a 250 °C. Esfriar em dessecador e pesar como fosfomolibdato de quinina,  $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12MoO_3]$ .
- Calcular o percentual de  $P_2O_5$  solúvel em água mais o solúvel em solução neutra de citrato de amônio, pela expressão

$$\% P_2O_5 = \frac{1.603,5M}{A \times G}$$

em que:

m = massa (g) do precipitado.

A = volume (mL) da alíquota do extrato usado na determinação.

G = peso inicial (g) da amostra.

### 5.3.3.3 Potássio

#### a) Método do tetrafenilborato de sódio

##### Princípio

- Baseia-se na solubilização a quente do potássio solúvel em água, sua precipitação com uma quantidade em excesso de solução padronizada de tetrafenilborato de sódio e titulação desse excesso com solução padronizada de brometo de cetil trimetil amônio (BCTA) ou cloreto de benzalcônio ou cloreto de Zefiran.

##### Equipamento

- Equipamentos comuns.

##### Reagentes

- Solução de hidróxido de sódio, NaOH, a 200 g L<sup>-1</sup>.
- Formaldeído, H<sub>2</sub>CO, p.a. a 37 %.
- Solução de oxalato de amônio, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, a 40 g L<sup>-1</sup> – Pesar 40 g do reagente e dissolver em água destilada morna. Completar a 1 litro com água destilada.
- Solução do indicador amarelo de Clayton – Dissolver 0,040 g de amarelo de Clayton (amarelo de titânio) em água e completar a 100 mL. Homogeneizar.
- Solução de cloreto de benzalcônio 6,3 g L<sup>-1</sup> – Pesar 6,3 g de brometo de cetiltrimetilamônio p.a. ou cloreto de benzalcônio ou Zefiran e dissolver em água quente. Esfriar e completar a 1 litro com água destilada.

**Nota:** no caso do cloreto de benzalcônio ou Zefiran, pode-se partir de soluções comerciais concentradas encontradas normalmente em fornecedores de produtos farmacêuticos.

A equivalência entre esta solução e a solução de TFBS deve ser aproximadamente 2 para 1 em volume. Para determinar a relação entre as soluções, em volume, transferir para erlenmeyer de 125 mL:

- 25 mL de água.
- 1 mL de hidróxido de sódio a 200 g L<sup>-1</sup>.
- 2,5 mL de formaldeído a 37 %.
- 1,5 mL de solução de oxalato de amônio.
- 5,0 mL de solução de tetrafenilborato de sódio.
- De 6 a 8 gotas de indicador amarelo de Clayton

e titular com a solução de cloreto de benzalcônio até a viragem para a cor rosa (V<sub>1</sub>).

Em seguida, calcular o fator de equivalência do volume da solução de TFBS correspondente a 1 mL de solução de cloreto de benzalcônio, pela expressão

$$F_1 = \frac{5}{V_1}$$

em que V<sub>1</sub> = volume gasto de solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio (mL). O fator deverá ser aproximadamente 0,5.

- Fosfato monopotássico, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, p.a. padrão primário – Secar a 105 °C durante 2 horas e esfriar em dessecador. Preparar uma solução padrão de fosfato monopotássico, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, dissolvendo 2,5000 g em água, adicionar 50 mL da solução de oxalato de amônio a 40 g L<sup>-1</sup>, completar o volume a 250 mL com água destilada. Homogeneizar. Essa solução contém 3,4613 mg de K<sub>2</sub>O por mililitro.
- Solução de tetrafenilborato de sódio NaB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, padronizada – Dissolver 12 g de tetrafenilborato de sódio, p.a. em 800 mL de água, adicionar de 20 g a 25 g de hidróxido de alumínio Al(OH)<sub>3</sub>, agitar durante 5 minutos e filtrar em papel de filtro faixa azul (porosidade fina). Caso o filtrado inicialmente se apresente turvo, refiltrá-lo. Adicionar 2 mL de hidróxido de sódio a 200 g L<sup>-1</sup> ao filtrado límpido e completar a 1 litro. Homogeneizar e deixar em repouso em recipiente de polietileno durante 2 dias antes da padronização.

### Padronização

- Transferir uma alíquota de 10 mL da solução padrão de KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, medida com uma pipeta volumétrica contendo 34,6133 mg de K<sub>2</sub>O, para um balão volumétrico de 100 mL.

- Adicionar 2 mL de NaOH a 200 g L<sup>-1</sup>, 5 mL de formaldeído a 37 % e 30,00 mL da solução de tetrafenilborato de sódio.
- Agitar lentamente, evitando a formação de espuma. Completar o volume com água destilada e homogeneizar .
- Após 10 minutos, filtrar através de papel de filtro faixa azul (porosidade fina), seco.
- Transferir uma alíquota de 50 mL de filtrado para um erlenmeyer de 250 mL e adicionar de 6 a 8 gotas do indicador amarelo de Clayton.
- Titular o excesso da solução de tetrafenilborato de sódio, até a viragem para a cor rosa, com a solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio (V<sub>2</sub>).
- Em seguida, calcular o fator correspondente a mg de K<sub>2</sub>O por mL da solução de TFBS, usando a expressão

$$F_2 = \frac{34,6133}{30,00 - 2(V_2 \times F_1)}$$

em que:

V<sub>2</sub> = volume (mL) gasto de BCTA ou cloreto de benzalcônio.

F<sub>1</sub> = fator da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio.

## Procedimento

### 1) Extração

- Transferir 2,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para um copo de 400 mL, adicionar 50 mL de solução de oxalato de amônio a 40 g L<sup>-1</sup>, 2 g de carvão ativo, isento de K<sub>2</sub>O, 125 mL de água e ferver suavemente durante 30 minutos.
- Esfriar, transferir para um frasco volumétrico de 250 mL, completar o volume e homogeneizar.
- Filtrar através de papel de filtro faixa branca (porosidade média) para um copo seco, desprezando os primeiros 20 mL–30 mL.

### 2) Determinação

- Transferir uma alíquota (A) que contenha de 10 mg a 40 mg de K<sub>2</sub>O (100/Gg ≤ A ≤ 400/Gg, em que G é o peso em gramas, e g é a garantia em porcentagem) para um frasco volumétrico de

100 mL, adicionar 2 mL de NaOH 200 g L<sup>-1</sup> e 5 mL de formaldeído a 37 %. Homogeneizar e deixar em repouso por 5 minutos.

- Adicionar 1 mL da solução de tetrafenilborato de sódio para cada 1,5 mg de K<sub>2</sub>O esperado e mais um excesso de 5 mL para garantir a precipitação ( $V_3$  em mL = 0,067AGg+5-8, sempre tomado de acordo com a existência da pipeta).
- Completar o volume com água, agitar energeticamente e após 10 minutos filtrar em papel de filtro faixa azul ou equivalente, seco.
- Transferir uma alíquota de 50 mL do filtrado para um erlenmeyer de 250 mL, adicionar de 6 a 8 gotas do indicador amarelo de Clayton e titular com a solução padrão de BCTA ou cloreto de benzalcônio, usando bureta semimicro, até a viragem para a cor rosada ( $V_4$ ).
- Calcular o teor de potássio na amostra pela expressão

$$\% K_2O = \frac{0,25F_2[V_3 - (2V_4 \times F_1)](100 - U_{65})}{A \times G}$$

em que:

$V_3$  = volume (mL) de solução de TFBS adicionado.

$V_4$  = volume (mL) da solução de BCTA gasto na titulação.

$F_1$  = fator da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio.

$F_2$  = fator da solução de TFBS.

$G$  = peso inicial (g) da amostra.

$U_{65}$  = umidade a 65 °C.

## b) Método por fotometria de chama

### Princípio

- Consiste na solubilização do potássio com água e na medida da sua emissão em fotômetro de chama devidamente calibrado.

### Equipamento

- Fotômetro de chama digital.

### Reagentes

- Solução padrão de 1.000 ppm de K<sub>2</sub>O – Pesar exatamente 1,5828 g de cloreto de potássio, KCl, p.a., previamente secado

em estufa a 100 °C, durante 2 horas e esfriado em dessecador. Dissolver com água destilada em balão volumétrico de 1 litro. Completar o volume com água e homogeneizar (solução estoque).

- Solução de 40 ppm de  $K_2O$  – Pipetar 20 mL da solução estoque e passar para o balão volumétrico de 500 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.
- Solução de 16 ppm de  $K_2O$  – Pipetar 100 mL da solução de 40 ppm de  $K_2O$ , transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar. Essa solução contém 16 ppm de  $K_2O$  e é usada como padrão.

## Procedimento

### Extração

- Pesar P gramas da amostra, com aproximação de 0,1 mg, conforme Tabela 5, transferir para copo, adicionar 50 mL de água e 2 g de carvão ativo e ferver por 10 minutos.

**Tabela 5.** Quantidade a pesar conforme nível de garantia.

Garantia	P (gramas)	Volume do balão 1
Até 30 %	8/garantia	100 mL
Acima de 30 % e até 45 %	20/garantia	250 mL
Acima de 45 %	40/garantia	500 mL

- Esfriar e transferir para balão volumétrico (balão 1) e homogeneizar.
- Filtrar em papel de filtro faixa branca (porosidade média), se necessário.
- Pipetar 2 mL e transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- Ajustar o fotômetro de chama em “80” (ou em 16 ppm para os fotômetros digitais), com a solução padrão de 16 ppm de  $K_2O$ , usando água destilada para zerar o aparelho.
- Medir o valor da emissão do potássio na solução diluída da amostra, obtendo a leitura em L ou ppm de  $K_2O$  (L').



- Calcular a porcentagem de  $K_2O$ , pelas expressões

$$\% K_2O = \frac{L \times V_b(100 - U_{65})}{10G}$$

$$\% K_2O = \frac{L' \times V_b(100 - U_{65})}{2G} \text{ (se a leitura for em ppm)}$$

em que:

$V_b$  = volume do balão utilizado na primeira avolumação.

$L$  = leitura da solução diluída da amostra.

$L'$  = leitura da solução diluída da amostra (ppm).

$G$  = peso inicial (g) da amostra.

**Nota:** caso a leitura encontrada tenha sido abaixo de 75 (15 ppm) ou acima de 85 (17 ppm), o resultado é considerado aproximado. Deve-se repetir então a análise, recalculando a massa "P" da amostra, usando o percentual aproximado encontrado.

#### 5.3.3.4 Cálcio e magnésio

A análise dos macronutrientes secundários Ca e Mg seguirá basicamente os procedimentos descritos no capítulo 1 da parte 1, dos fertilizantes minerais, utilizando equipamentos e reagentes químicos já referenciados. Entretanto, por causa da natureza particular dos fertilizantes orgânicos e organominerais, adequações são necessárias.

Os métodos aplicam-se aos fertilizantes orgânicos e organominerais, sólidos ou líquidos, para aplicação no solo.

#### Procedimento

##### 1) Extração

- A extração de Ca e/ou Mg dos produtos orgânicos deve contemplar simultaneamente a eliminação de seu conteúdo de matéria orgânica. Pode ser efetuada pelos seguintes procedimentos:

Extração com calcinação prévia da amostra

- Pesar 1 g da amostra secada a 65 °C e pulverizada, com aproximação de 0,1 mg, transferir para uma cápsula de

porcelana refratária de 30 mL–40 mL, levar à mufla e calcinar a 500 °C–550 °C por uma hora, proporcionando uma adequada aeração, principalmente no início.

- Retirar da mufla, esfriar e transferir as cinzas para béquer de 100 mL. Adicionar 10 mL de HCl concentrado, ferver e evaporar em chapa aquecedora até próximo à secura, sem deixar queimar o resíduo. Acrescentar 20 mL de HCl 2 mol L<sup>-1</sup> (1:6, com água), ferver à ebulição e conservar quente por 10 minutos. Esfriar.
- Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada. Homogeneizar e filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina (filtração lenta), se necessário, para a obtenção de um filtrado límpido.

#### Extração com mistura nítrico-perclórica

Esse procedimento de extração deve ser preferencial para os fertilizantes líquidos com conteúdo orgânico, para aplicação no solo.

- Pesar 1 g da amostra (secada a 65 °C e pulverizada, para os fertilizantes sólidos), com aproximação de 0,1 mg, transferir para copo de 250 mL e adicionar de 20 mL a 30 mL de HNO<sub>3</sub>. Ferver em chapa aquecedora até oxidação parcial da matéria orgânica, reduzindo o volume a cerca de 5 mL. Esfriar.
- Adicionar 5 mL de ácido perclórico, HClO<sub>4</sub>, p.a., ferver novamente até o completo clareamento da solução, reduzindo o volume a cerca de 2 mL. Repetir a operação com HClO<sub>4</sub>, se necessário. Nunca deixar a mistura secar completamente.
- Adicionar 20 mL de HCl 2 mol L<sup>-1</sup> (1:6, com água), ferver por 5 minutos, esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina (filtração lenta), se necessário, para a obtenção de um filtrado límpido.

## 2) Determinação

### Para cálcio

A quantificação do teor de Ca poderá ser feita por um dos procedimentos a seguir, já referenciados no capítulo dos fertilizantes minerais.

- Método volumétrico do EDTA – Procedimento descrito no capítulo 1 da parte 1.
- Método espectrométrico de absorção atômica – Procedimento descrito no capítulo 1 da parte 1. Esse procedimento é preferencial para os casos específicos de materiais com baixos teores (abaixo de 2 %).

**Nota importante:** para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade a 65 °C, o resultado final deverá ser referido à amostra tal qual, incluindo-se a umidade, multiplicando-se pelo fator

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}$$

### Para magnésio

A quantificação do teor de Mg poderá ser feita por um dos procedimentos a seguir, já referenciados na seção dos fertilizantes minerais.

- Método volumétrico do EDTA – Procedimento descrito no capítulo 1 da parte 1.
- Método espectrométrico de absorção atômica – Procedimento descrito no capítulo 1 da parte 1.

Esse procedimento é preferencial para os casos específicos de materiais com baixos teores (abaixo de 2 %).

**Nota importante:** para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade a 65 °C, o resultado final deverá ser referido à amostra tal qual, incluindo-se a umidade, multiplicando-se pelo fator

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}$$

### 3) Cuidados

- Trabalhar atentamente com as soluções de ácido perclórico, evitando chegar próximo à secra nos procedimentos de digestão a quente.

### 5.3.3.5 Enxofre

A análise de enxofre seguirá procedimentos descritos no capítulo 1 da parte 1, dos fertilizantes minerais, utilizando equipamentos e reagentes químicos já referenciados. Entretanto, por causa da natureza particular dos fertilizantes orgânicos e organominerais, adequações são necessárias.

Os métodos aplicam-se aos fertilizantes orgânicos e organominerais, sólidos ou líquidos, para aplicação no solo.

### Procedimento

#### 1) Extração com mistura nítrico-perclórica

- Pesar 1 g da amostra (secada a 65 °C e pulverizada, para os fertilizantes sólidos), com aproximação de 0,1 mg, transferir para copo de 250 mL e adicionar de 20 mL a 30 mL de HNO<sub>3</sub>. Ferver em chapa aquecedora até oxidação parcial da matéria orgânica, reduzindo o volume a cerca de 5 mL. Esfriar.
- Adicionar 5 mL de ácido perclórico, HClO<sub>4</sub>, p.a., ferver novamente até o completo clareamento da solução, reduzindo o volume a cerca de 2 mL. Repetir a operação com HClO<sub>4</sub>, se necessário. Nunca deixar a mistura secar completamente.
- Adicionar 20 mL de HCl 2 mol L<sup>-1</sup> (1:6, com água), ferver por 5 minutos, esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina (filtração lenta), se necessário.

#### 2) Determinação

#### Para fertilizantes que não contêm enxofre elementar

- Tomar uma alíquota do extrato-amostra contendo até 150 mg de enxofre provável, de acordo com a especificação do produto, e prosseguir conforme o procedimento descrito para fertilizantes minerais, a partir do item 5.2.1.6.

$$\% S = \frac{13,74G_1}{G_2}$$

em que:

G<sub>1</sub> = massa (g) do ppt de BaSO<sub>4</sub>.

G<sub>2</sub> = massa (g) da amostra contida na alíquota tomada.

**Nota importante:** para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade a 65 °C, o resultado final deverá ser referido à amostra tal qual, incluindo-se a umidade, multiplicando-se pelo fator

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}$$

### Para fertilizantes que contêm ou possam conter enxofre elementar

- Tomar uma alíquota contendo até 150 mg de enxofre provável, de acordo com a especificação do produto, acrescentar 5 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e levar à chapa para aquecimento até reduzir o volume a 3 mL–5 mL, sem deixar espirrar. Prosseguir conforme o procedimento descrito em 5.1.2.6 (“adicionar 20 mL da solução saturada de nitroclorato de potássio...”)

$$\% S = \frac{13,74G_1}{G_2}$$

em que:

G<sub>1</sub> = massa (g) do ppt de BaSO<sub>4</sub>.

G<sub>2</sub> = massa (g) da amostra contida na alíquota tomada.

**Nota importante:** para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade a 65°C, o resultado final deverá ser referido à amostra tal qual, incluindo-se a umidade, multiplicando-se pelo fator

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}$$

### 3) Cuidados

- Trabalhar atentamente com as soluções de ácido perclórico, evitando chegar próximo à secra nos procedimentos de digestão a quente.

### 5.3.3.6 Boro

A determinação de boro seguirá o procedimento da azomethina-H, descrito na seção dos fertilizantes minerais, utilizando equipamentos e reagentes químicos já referenciados, com as adequações necessárias

pela natureza e composição particular dos fertilizantes orgânicos e organominerais.

### Procedimento

#### 1) Extração com calcinação prévia da amostra

Aplicável a fertilizantes orgânicos sólidos

- Pesar 1 g da amostra secada a 65 °C e pulverizada, com aproximação de 0,1 mg, transferir para uma cápsula de porcelana refratária de 30 mL–40 mL, levar à mufla e calcinar a 500 °C–550 °C por uma hora, proporcionando uma adequada aeração, principalmente no início.
- Retirar da mufla, esfriar e transferir as cinzas para bquer de 100 mL. Adicionar 20 mL de HCl 2 mol L<sup>-1</sup>, ferver à ebulição e conservar quente por 10 minutos.
- Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada. Homogeneizar e filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina.

#### 2) Extração com uso de carvão ativado

Aplicável aos fertilizantes organominerais sólidos e fertilizantes líquidos, para aplicação no solo.

- Pesar 1 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, transferir para copo de 250 mL, adicionar 50 mL de água destilada, 0,5 g de carvão ativado e 10 mL de HCl concentrado, p.a.
- Aquecer até o início da ebulição, esfriar naturalmente, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.

#### 3) Determinação

- Obtido o extrato-amostra, proceder à determinação do teor percentual de boro pelo método da azomethina-H (capítulo 1 da parte 1).

**Nota importante:** para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade a 65 °C, o resultado final deverá ser referido à amostra tal qual, incluindo-se a umidade, multiplicando-se pelo fator

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}$$

### 5.3.3.7 Micronutrientes metálicos – Cu, Co, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn

A análise dos micronutrientes metálicos nos fertilizantes orgânicos e organominerais será feita basicamente pelos procedimentos já descritos na seção dos fertilizantes minerais, com determinação por absorção atômica, utilizando equipamentos e reagentes químicos já referenciados.

#### Procedimento

##### 1) Extração

Seguir os procedimentos de extração do item 5.3.3.4.

Determinação por espectrometria de absorção atômica

- Para cobre – Seguir o procedimento para determinação de Cu nos fertilizantes minerais a partir do item 5.1.2.9
- Para cobalto – Seguir o procedimento para determinação de Co nos fertilizantes minerais a partir do item 5.1.2.14 b
- Para ferro – Seguir o procedimento para determinação de Fe nos fertilizantes minerais a partir do item 5.1.2.11
- Para manganês – Seguir o procedimento para determinação de Mn nos fertilizantes minerais a partir do item 5.1.2.10
- Para molibdênio – Seguir o procedimento para determinação de Mo nos fertilizantes minerais a partir do item 5.1.2.13 b
- Para níquel – Seguir o procedimento para determinação de Ni nos fertilizantes minerais a partir do item 5.1.2.15
- Para zinco – Seguir o procedimento para determinação de Zn nos fertilizantes minerais a partir do item 5.1.2.8

**Nota importante:** para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade a 65°C, o resultado final para qualquer um destes constituintes deverá ser referido à amostra tal qual, incluindo-se a umidade, multiplicando-se pelo fator

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}$$

Portanto, esse fator deverá ser aplicado aos resultados numéricos encontrados, para obtenção do resultado final.

## 2) Cuidados

- Trabalhar atentamente com as soluções de ácido perclórico, evitando chegar próximo à secra nos procedimentos de digestão a quente.
- Em trabalhos com o espectrômetro de absorção atômica, jamais conduzir soluções com significativa concentração de perclorato. Ao trabalhar com ácido perclórico, sempre evaporar até fumos, sem deixar secar.

### 5.3.3.8 Carbono orgânico

#### Princípio e aplicação

- O método baseia-se na oxidação, por via úmida, do carbono orgânico contido na amostra com bicromato de potássio em excesso e ácido sulfúrico concentrado, promovendo-se aquecimento externo. Segue-se a determinação do bicromato remanescente por titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal.
- Aplica-se aos fertilizantes orgânicos. Para fertilizantes organo-minerais, há uma etapa de tratamento preliminar descrita mais adiante.

#### Reagentes e soluções

- Solução de  $K_2Cr_2O_7$ ,  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  – Dissolver em água destilada 118,8624 g do sal p.a. (99 % de pureza), padrão primário, secado a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ – $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas, e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 2 litros, completando o volume com água destilada.
- Ácido sulfúrico concentrado,  $H_2SO_4$ , p.a., 95 %–98 %.
- Ácido fosfórico, p.a., 85,0 %.
- Solução indicadora de difenilamina, p.a. ( $C_{12}H_{11}N$ ).

**Preparo:** tomar 0,25 g de difenilamina, acrescentar 20 mL de água e solubilizar adicionando cuidadosamente 50 mL de ácido sulfúrico concentrado. Esfriar e conservar em frasco escuro.

- Solução de sulfato ferroso amoniacal contendo aproximadamente  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Preparo:** pesar 198,0 g do sal  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , p.a., transferir para béquer de 1.000 mL e acrescentar 150 mL de ácido sulfúrico concentrado. Agitar, acrescentar



com cuidado 250 mL de água destilada, agitar novamente e deixar esfriar. Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume com água destilada, deixando esfriar antes de cada adição de água. Guardar em recipiente plástico opaco.

**Aferição:** a solução de  $\text{Fe}^{2+}$  deve ter sua concentração aferida a cada dia de análise. Para tanto, tomar, em duplicata, uma alíquota de 10 mL da solução padrão de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  para erlenmeyer de 250 mL. Acrescentar água até um volume de aproximadamente 100 mL e mais 10 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal, empregando de 0,5 mL a 1 mL da solução de difenilamina como indicador, até a viragem para a coloração verde. Sendo V o volume médio, em mililitros, do titulante gasto, a concentração (C) da solução de  $\text{Fe}^{2+}$  em relação à solução de bicromato será

$$C = 2,0/V$$

**Nota:** C terá um valor próximo de 0,0833, visto tratar-se de uma reação de oxirredução e não estarmos trabalhando com concentrações em normalidade.

Outro indicador que pode ser utilizado em substituição à solução de difenilamina é o ferroin ou solução de ferroína: solubilizar 1,485 g de o-fenantrolina, p.a.,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ , mais 0,695 g de sulfato ferroso heptahidratado, p.a.,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , em 100 mL de água destilada. Viragem: verde para violeta escuro.

## Procedimento

### 1) Extração

- Pesear uma massa G da amostra, contendo entre 40 mg e 150 mg de carbono orgânico provável, e transferir para erlenmeyer de 300 mL.
- Conduzir, em paralelo, duas replicatas de uma prova em branco que devem passar por todo o procedimento, omitindo a presença da amostra.
- Adicionar, em seguida, 50 mL da solução  $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , medidos com exatidão (pipeta volumétrica ou bureta) e, usando uma proveta, acrescentar vagarosamente, com cuidado, 50 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, movimentando suavemente o conteúdo do erlenmeyer, que deve ser tampado com vidro de relógio e deixado em repouso até esfriar.
- Transferir o erlenmeyer tampado com o vidro de relógio para uma chapa aquecedora e ferver por 30 minutos, levando a temperatura a cerca de  $140 \text{ }^\circ\text{C}$  (evitar que ultrapasse  $160 \text{ }^\circ\text{C}$ ).
- Terminado o tempo de reação, retirar o erlenmeyer da chapa e deixar esfriar, sempre coberto com o vidro de relógio.

- Lavar o vidro de relógio com água destilada, utilizando uma pisseta, recolher a água no erlenmeyer e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 250 mL. Completar o volume com água destilada, deixando esfriar antes de cada adição de água. Homogeneizar, deixar decantar ou filtrar com papel de filtro de porosidade média, se necessário.

## 2) Determinação

- Transferir uma alíquota de 50 mL do extrato da amostra e das provas em branco (duas) para erlenmeyer de 250 mL, fazer um volume de aproximadamente 100 mL com água destilada e acrescentar 10 mL de  $H_3PO_4$ .
- Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal, empregando de 0,5 mL a 1 mL da solução de difenilamina como indicador, até a viragem para a coloração verde. Anotar os volumes gastos, em mL.
- Calcular o teor de carbono orgânico (C.O.), pela expressão

$$\% \text{ C.O.} = \frac{9C(V_b - V_a)}{G}$$

em que:

C = concentração da solução de sulfato ferroso amoniacal.

$V_a$  = volume (mL) da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na amostra.

$V_b$  = volume médio (mL) da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto nas replicatas da prova em branco.

G = peso inicial (g) da amostra.

- O cálculo de teor de carbono orgânico é feito com base na premissa de que cada mol de  $K_2Cr_2O_7$  consumido reagiu com 1,5 mol de carbono orgânico.
- Fertilizantes sólidos organominerais, especialmente aqueles com conteúdo de cloreto de potássio ou outros sais de cloro, requererem a utilização de centrífuga com velocidade de 4.500 rpm ou acima.
- Para esses fertilizantes, deverá ser feito um tratamento preliminar

da amostra para eliminar cloretos e outros possíveis interferentes solúveis em água:

- Pesar uma massa G da amostra contendo entre 40 mg e 150 mg de carbono orgânico provável e transferir para erlenmeyer.
- Acrescentar um volume de água, em mL, de forma que a relação massa da amostra (g):volume de água (ml) seja de 1:100. Escolher a capacidade do erlenmeyer de acordo com o volume de água a ser adicionado.
- Tampar o erlenmeyer e agitar por 20 minutos em agitador Wagner a 40 rpm–50 rpm.
- Transferir, com auxílio de uma pisseta com água destilada, o conteúdo do erlenmeyer para tubo de centrífuga de volume adequado, ajustar a velocidade da centrífuga para 3.500 rpm (ou maior velocidade, se necessário) e promover a centrifugação por 15 minutos (ou um tempo maior, se necessário).
- Concluída a centrifugação, eliminar a fase líquida e, com auxílio de uma pisseta com água destilada, transferir quantitativamente a fase sólida para erlenmeyer de 300 mL.
- Prosseguir a análise conforme descrito para os fertilizantes orgânicos.

### 5.3.3.9 Capacidade de troca de cátions (CTC)

#### Princípio e aplicação

- A determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) em produtos orgânicos fundamenta-se, essencialmente, na ocupação dos sítios de troca do material com íons hidrogênio, provenientes de ácido clorídrico, lavagem do excesso de ácido, deslocamento dos íons hidrogênio adsorvidos com solução de acetato de cálcio e titulação do ácido acético formado.
- Aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais sólidos.

#### Equipamento

- Funil de Büchner com 5 cm de diâmetro.
- Kitassato de 1.000 mL.
- Agitador de Wagner.

## Reagentes e soluções

- Carvão ativado, purificado.
- Solução de HCl aproximadamente  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  – Diluir 42 mL de ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a., em água, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.
- Solução  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de cálcio – Pesar 88,10 g do sal monoidratado,  $\text{CaC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  p.a., transferir para béquer de 1.000 mL e solubilizar com água até um volume de aproximadamente 900 mL. Ajustar o pH da solução a 7,0 pela adição cuidadosa de soluções de HCl ou NaOH diluídas, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.
- Ftalato ácido de potássio,  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_8$ , p.a. – Secar a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas e conservar em dessecador.
- Solução de fenolftaleína 1,00 g/100 mL em etanol p.a.
- Solução de hidróxido de sódio (NaOH)  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , padronizada – Pesar 4,00 g do reagente, dissolver em água destilada e transferir para balão volumétrico de 1.000 mL. Completar o volume com água destilada.

## Padronização

- Transferir 0,5000 g de ftalato ácido de potássio para erlenmeyer de 250 mL–300 mL, acrescentar cerca de 50 mL de água destilada e 5 gotas da solução indicadora de fenolftaleína.
- Transferir a solução preparada de NaOH para uma bureta de 50 mL e titular a solução do erlenmeyer até obter a coloração levemente rosada do indicador.
- Anotar o volume gasto.
- Repetir mais duas vezes e calcular a média dos volumes.
- Calcular a molaridade da solução de NaOH, pela expressão

$$M = \frac{500}{204,23V}$$

em que  $V$  = média dos volumes de NaOH gastos na titulação (mL).

## Procedimento analítico

### 1) Extração

- Pesar 2,000 g do fertilizante orgânico preparado (secado a 65 °C e pulverizado) e 1,000 g de carvão ativado, transferindo-os para erlenmeyer de 250 mL.
- Juntar 100 mL de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, medidos em proveta, tampar e agitar por 30 minutos no agitador de Wagner a 30 rpm–40 rpm.
- Preparar o conjunto de filtração a vácuo, colocando sobre a placa do funil de Büchner um disco de papel de filtro de porosidade fina (filtração lenta), de diâmetro suficiente para cobrir o fundo, com excesso de 2 mm–3 mm.
- Umedecer o papel de filtro, aplicar sucção moderada e transferir o conteúdo do erlenmeyer, recebendo o filtrado em kitassato de 1.000 mL.
- Lavar o retido com porções de água destilada, procedendo a uma nova lavagem só após todo o líquido da lavagem anterior ter sido drenado.
- Efetuar um número de lavagens suficiente para se ter um volume de 350 mL a 400 mL no kitassato.
- Terminada a fase das lavagens, trocar o kitassato por outro de igual capacidade.

### 2) Determinação

- Transferir 100 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 M para copo de 250 mL. Esse volume de solução será distribuído sobre toda a superfície do material orgânico retido no funil de Büchner, em sucessivas porções de 10 mL a 15 mL, sob vácuo reduzido, para permitir uma lenta percolação. Uma nova porção de solução de acetato de cálcio só deve ser adicionada após a porção anterior ter sido drenada para o kitassato.
- Na seqüência, lavar com porções de água destilada até totalizar um volume de aproximadamente 300 mL no kitassato.
- Levantar o kitassato ao sistema de titulação e titular com a solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH padronizada, empregando a solução de fenolftaleína como indicador.

- Conduzir uma prova em branco em duplicata, empregando o carvão ativado, sem a presença da amostra.
- Calcular o valor da CTC pela expressão

$$\text{CTC}(\text{mmol kg}^{-1}) = \frac{1.000M(V_A - V_B)}{G}$$

em que:

$V_A$  = volume (mL) de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> gasto na titulação da amostra.

$V_B$  = volume (mL) médio de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> gasto na titulação das provas em branco.

G = massa (g) da amostra.

M = molaridade da solução de NaOH padronizada.

#### 5.3.3.10 CTC/C

É calculada pela razão numérica entre os valores encontrados para a Capacidade de Troca Catiônica (CTC), em mmol<sub>c</sub> Kg<sup>-1</sup>, e o carbono orgânico, em porcentagem mássica, ambos referidos à amostra em base seca.

A relação CTC/C é um parâmetro do grau de maturação e qualidade dos fertilizantes orgânicos.

#### 5.3.3.11 Relação C/N

É calculada pela divisão dos resultados em porcentagem mássica obtidos para o carbono orgânico e o nitrogênio, ambos referidos à amostra em base seca.

Aplica-se aos fertilizantes orgânicos mistos, compostos e vermicompostos.

#### 5.3.3.12 Extrato húmico total (EHT), ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF)

##### **Princípio e aplicação**

- O termo substâncias húmicas se aplica a um conjunto de substâncias orgânicas passíveis de serem extraídas por uma

solução alcalina diluída. Em função da solubilidade em meio ácido (pH 1), as substâncias húmicas podem ser separadas em duas frações, uma solúvel (ácidos fúlvicos) e uma insolúvel (ácidos húmicos), que precipita e pode ser redissolvida em solução alcalina. A fração de matéria orgânica insolúvel em meio alcalino é denominada humina.

- Sendo assim, para essa análise, as amostras são submetidas a uma extração alcalina para se obter o extrato húmico total e, posteriormente, precipitam desse extrato os ácidos húmicos a pH 1, restando em solução os ácidos fúlvicos (EHT = AH + AF).
- Na seqüência, tanto para o extrato húmico total (EHT) quanto para os ácidos húmicos (AH), determina-se o conteúdo de carbono orgânico, por oxidação química com bicromato.
- Aplicável aos fertilizantes orgânicos para aplicação no solo, com conteúdo especificado em EHT, AH e AF's. Para fertilizantes líquidos alcalinos, faz-se necessária uma adequação do procedimento para a contração nos extratos, como descrita abaixo. Para os fertilizantes sólidos, os resultados são referidos às amostras em base seca.

### **Materiais**

- Tubos de centrífuga de 200 mL–250 mL.
- Banho-maria com controle de temperatura.
- PHmetro com eletrodo combinado.
- Agitador Wagner.
- Centrífuga com velocidade mínima de 4.500 rpm.
- Estufa de secagem.

### **Reagentes e soluções**

- Solução de  $K_2Cr_2O_7$  0,20 mol  $L^{-1}$  – Dissolver em água destilada 118,8624 g do sal p.a. (99 % de pureza), padrão primário, secado a 110 °C–120 °C por 2 horas, e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 2 litros, completando o volume com água destilada.
- Ácido sulfúrico concentrado,  $H_2SO_4$ , p.a., 95 %–98 %.
- Ácido sulfúrico a 20 % em água (v/v).

- Ácido fosfórico, p.a., 85,0 %.
- Solução indicadora de difenilamina, p.a. ( $C_{12}H_{11}N$ ).

**Preparo:** tomar 0,25 g de difenilamina, acrescentar 20 mL de água e solubilizar adicionando cuidadosamente 50 mL de ácido sulfúrico concentrado. Esfriar e conservar em frasco escuro.

- Solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA) contendo aproximadamente  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Preparo:** pesar 198,0 g do sal  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , p.a., transferir para béquer de 1.000 mL e acrescentar 150 mL de ácido sulfúrico concentrado. Agitar, acrescentar com cuidado 250 mL de água destilada, agitar novamente e deixar esfriar. Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume com água destilada, deixando esfriar antes de cada adição de água. Guardar em recipiente plástico opaco.

**Aferição:** a solução de  $Fe^{2+}$  deve ter sua concentração aferida a cada dia de análise. Para tanto, tomar, em duplicata, uma alíquota de 10 mL da solução padrão de  $K_2Cr_2O_7$   $0,20 \text{ mol L}^{-1}$  para erlenmeyer de 250 mL. Acrescentar água até um volume de aproximadamente 100 mL e mais 10 mL de  $H_3PO_4$ . Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal, empregando de 0,5 mL a 1 mL da solução de difenilamina como indicador, até a viragem para a coloração verde. Sendo V o volume médio, em mililitros, do titulante gasto, a concentração (C) da solução de  $Fe^{2+}$  em relação à solução de bicromato será

$$C = 2,0/V$$

**Nota:** C terá um valor próximo de 0,0833, visto tratar-se de uma reação de oxirredução e não estarmos trabalhando com concentrações em normalidade.

- Solução extratora de pirofosfato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  – Solubilizar 44,5 g de  $Na_4P_2O_7 \cdot 10 H_2O$  em água, acrescentar 4,00 g de NaOH e completar o volume a 1 litro.
- Hidróxido de sódio 0,5 N – Solubilizar 20 g de hidróxido de sódio (NaOH) em água, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.

Outro indicador que pode ser utilizado em substituição à solução de difenilamina:

- Ferroin ou solução de ferroína – Solubilizar 1,485 g de o-fenantrolina, p.a.,  $C_{12}H_8N_2$ , mais 0,695 g de sulfato ferroso heptahidratado, p.a.,  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , em 100 mL de água destilada. Viragem: verde para violeta escuro.

## Procedimento

### 1) Extração

- Pesar com precisão de 0,1 mg uma quantidade da amostra previamente secada e pulverizada (conforme descrito no



preparo da amostra) contendo até 300 mg de carbono orgânico provável. Transferir para erlenmeyer de 250 mL–300 mL e acrescentar 100 mL da solução extratora recém-preparada

- Tampar o erlenmeyer e agitar por 30 minutos em agitador Wagner a 40 rpm–50 rpm.
- Transferir, com auxílio de uma pisseta com água destilada, o conteúdo do erlenmeyer para tubo de centrifuga de 200 mL–250 mL, ajustar a velocidade da centrifuga para 4.000 rpm–4.500 rpm e promover a centrifugação por 25 minutos.
- Transferir a solução sobrenadante para balão volumétrico de 1.000 mL. Repetir a operação de centrifugação por até 5 vezes, adicionando alíquotas de 100 mL da solução extratora, até que o líquido de extração esteja incolor ou apenas levemente corado. Reunir todos os extratos no balão volumétrico de 1.000 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar. Essa solução denomina-se “extrato húmico total”.

**Nota:** se após a quinta operação de centrifugação, persistir a cor escura, deve-se repetir o processo pesando uma quantidade menor de amostra.

## 2) Determinação do carbono orgânico no extrato húmico

- Tomar 50 mL do extrato, medido com pipeta volumétrica, para um erlenmeyer de 250 mL–300 mL. Levar a um banho-maria a 85 °C–90 °C e evaporar até a secura. Pode-se fazê-lo também em estufa.
- Acrescentar 10 mL de  $K_2Cr_2O_7$  0,2 mol L<sup>-1</sup> e, em seguida, com cuidado, 20 mL de  $H_2SO_4$  concentrado, agitando suavemente. Cobrir com vidro de relógio e deixar em repouso por 30 minutos para esfriar.
- Transferir o erlenmeyer tampado com o vidro de relógio para uma chapa aquecedora e ferver por 30 minutos, levando a temperatura a cerca de 140 °C (evitar que ultrapasse 160 °C).
- Terminado o tempo de reação, retirar o erlenmeyer da chapa e deixar esfriar, sempre coberto com o vidro de relógio.
- Lavar o vidro de relógio, utilizando-se de uma pisseta, e recolher a água no erlenmeyer.
- Acrescentar aproximadamente 100 mL de água destilada, 10 mL de  $H_3PO_4$  e deixar esfriar. Em seguida, acrescentar de 0,5 mL a

1 mL da solução indicadora de difenilamina e titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA).

- Conduzir, simultaneamente, pelo menos duas provas em branco, omitindo a presença do extrato-amostra.
- O teor percentual de carbono orgânico (m/m) será dado por

$$\% C = \frac{0,30C(V_b - V_a)}{G}$$

em que:

$V_b$  = volume (mL) médio das titulações das provas em branco.

$V_a$  = volume (mL) da titulação da amostra.

C = concentração da solução de SFA em relação à solução de bicromato.

G = massa (g) da amostra contida na alíquota tomada.

A porcentagem de EHT será dada por:  $\% EHT = \% C \times 1,724$

### 3) Precipitação dos ácidos húmicos

- Tomar 100 mL da solução do extrato húmico total e acrescentar ácido sulfúrico a 20 % (v/v), agitando lentamente até pH 1, verificado com o uso do pHmetro. Homogeneizar bem e deixar em repouso durante a noite ou por um período mínimo de 8 horas, para separação dos ácidos húmicos.
- Transcorrido esse tempo, centrifugar a 4.000 rpm–4.500 rpm por 25 minutos e comprovar a separação do precipitado de ácidos húmicos. Pode-se trabalhar com maior velocidade e/ou maior tempo de centrifugação, se necessário. Separar o sobrenadante (ácidos fúlvicos).
- Solubilizar o precipitado com volume suficiente de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> (fazer adições de 5 mL em 5 mL e agitar manualmente), transferir para um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada. Essa solução denomina-se "solução de ácidos húmicos".

### 4) Determinação do teor de ácidos húmicos

- Tomar 50 mL da solução de ácidos húmicos para erlenmeyer de 250 mL–300 mL, evaporar em banho-maria a 85 °C–90 °C (ou

estufa) até ficar seca e determinar o teor de ácidos húmicos seguindo o procedimento anterior, a partir do segundo passo.

- Cálculos

$$\% C = \frac{0,30C(V_b - V_a)}{G}$$

em que:

$V_b$  = volume (mL) médio das titulações das provas em branco.

$V_a$  = volume (mL) da titulação da amostra.

C = concentração da solução de SFA em relação à solução de bicromato.

G = massa (g) da amostra contida na alíquota tomada.

A porcentagem de ácidos húmicos será dada por

$$\% AH = \% C \times 1,724$$

Os resultados são expressos em relação às amostras em base seca, para produtos sólidos com algum conteúdo de umidade.

##### 5) Cálculo do teor de ácidos fúlvicos (AF's)

O teor percentual de ácidos fúlvicos é dado pela diferença entre o teor do extrato húmico total e o teor de ácidos húmicos:

$$\% AF = \% EHT - \% AH$$

Para produtos líquidos de pH alcalino, com as substâncias húmicas já solubilizadas, a fase de extração pode ser suprimida e o procedimento simplificado:

- Pesar com precisão de 0,1 mg uma quantidade da amostra contendo até 300 mg de carbono orgânico provável. Solubilizar com água, acrescentar 50 mL de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup> e transferir para balão volumétrico de 500 mL, completando o volume com água destilada. Filtrar, se necessário, com papel de filtro de porosidade média.
- Tomar uma alíquota de 25 mL para a determinação do extrato húmico total, conforme anteriormente descrito no item 2.

- Tomar uma alíquota de 50 mL para a determinação do teor de ácidos húmicos, conforme anteriormente descrito no item 3.

### **Cuidados e administração dos resíduos**

- Trabalhar sempre de forma cuidadosa com as soluções de ácido sulfúrico.
- O cromo é um contaminante perigoso da água e do meio ambiente. É necessário, portanto, recolher todos os resíduos com restos de cromo num recipiente adequado para sua reciclagem. Não jogar pela pia, mesmo fazendo diluição.

## **5.4 Fertilizantes destinados à aplicação foliar, à hidroponia, à fertirrigação e soluções para pronto uso**

### **5.4.1 Procedimentos analíticos**

#### **Princípio e aplicação**

- Análise dos teores dos constituintes solúveis em água na relação soluto-solvente de 1:100 (p/v), para os fertilizantes sólidos e líquidos destinados à aplicação foliar, ao cultivo hidropônico e à fertirrigação.

#### **Procedimento**

##### 1) Extração

- Os fertilizantes destinados à aplicação foliar, à hidroponia e à fertirrigação deverão ser completamente solúveis em água na relação 1:100 (soluto : solvente). Para isso, pesar 2 g da amostra, com aproximação de 0,1mg, e transferir para erlenmeyer de 250 mL. Acrescentar  $\pm$  150 mL de água destilada e tampar com rolha de borracha. Colocar o frasco no agitador Wagner e agitar por 15 minutos a 30 rpm–40 rpm. Retirar do agitador e transferir quantitativamente seu conteúdo para balão volumétrico de 200 mL. Completar o volume com água destilada, homogeneizar e deixar em repouso por 15 minutos. Filtrar em papel de filtro de porosidade média a fina (filtração lenta), obtendo um extrato límpido e concluindo a etapa de extração. Esse extrato-amostra

será usado para as determinações quantitativas requeridas, específicas de cada produto. Se não for obtido um filtrado límpido, deve-se recorrer à centrifugação do extrato aquoso.

- No caso das soluções para pronto uso, elas devem ser tomadas já como o extrato-amostra, do qual serão retiradas, diretamente, alíquotas para a etapa de “determinação” dos procedimentos analíticos descritos neste manual, de acordo com as especificações de cada produto.

## 2) Determinação

Obtido o extrato-amostra, as determinações quantitativas dos itens de análise seguirão os respectivos métodos descritos no presente manual, com as adequações necessárias de diluição ou concentração do extrato aquoso e dos cálculos. Os parâmetros que devem ser determinados são:

- Nitrogênio
- $P_2O_5$  solúvel em água<sup>1</sup>
- $K_2O$  solúvel em água
- Cálcio
- Magnésio
- Enxofre<sup>1</sup>
- Boro
- Micronutrientes metálicos: Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn, etc.
- Silício
- Carbono orgânico (para este item de análise, a determinação é do carbono orgânico total. Toma-se a amostra diretamente para o procedimento analítico).
- Solubilidade em água
- Índice salino
- pH
- Condutividade elétrica

<sup>1</sup> Em alguns casos pode-se medir os teores de fosfito e de sulfeto.

## 5.4.2 Procedimento de solubilização em água para fertilizantes destinados à aplicação foliar, à hidroponia e à fertirrigação

### 5.4.2.1 Preparo da amostra de fertilizantes fluidos

Amostras com vazamento serão canceladas. Agitar a amostra por 5 minutos para homogeneização, no momento da tomada da alíquota para pesagem.

### 5.4.2.2 Procedimento

#### Princípio

- Fundamenta-se na solubilização dos componentes solúveis em água de fertilizantes sólidos e líquidos destinados à aplicação foliar, à hidroponia e à fertirrigação.

#### Procedimento

##### 1) Preparo da amostra

- proceder conforme descrito no capítulo 1 da parte 1.

##### 2) Extração

- Os fertilizantes destinados à aplicação foliar, à hidroponia e à fertirrigação devem ser solúveis em água na relação 1:100 (soluto: solvente). Para isso, pesar 2 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, e transferir para erlenmeyer de 250 mL. Acrescentar  $\pm$  150 mL de água destilada e tampar com rolha de borracha. Colocar o frasco no agitador Wagner e agitar por 15 minutos a 30 rpm–40 rpm. Retirar do agitador e transferir quantitativamente seu conteúdo para balão volumétrico de 200 mL. Completar o volume com água destilada, homogeneizar e deixar em repouso por 15 minutos. Filtrar, obtendo um extrato límpido que será a solução-amostra, concluindo, assim, a etapa de extração. Se não for obtido um filtrado límpido, deve-se recorrer à centrifugação do extrato aquoso.

### 3) Determinação

- Obtida a solução-amostra, as determinações quantitativas dos itens de análise seguirão os respectivos métodos descritos no presente documento e suas atualizações, com as adequações necessárias de diluição ou concentração do extrato aquoso e até mesmo a escolha do método a ser utilizado.

## 5.4.3 Tolerância de resultado de análise (segundo a legislação vigente)

Tolera-se uma deficiência de 15 % da garantia para nitrogênio, fósforo e potássio, se essas garantias são menores ou iguais a 5 %.

Essa tolerância diminui para 10 %, para os mesmos elementos, quando a garantia for maior do que 5 %, mas nunca poderá exceder 2 unidades.

Em qualquer caso, a soma dos resultados NPK deverá ser igual ou superior a 95 % da soma das garantias NPK.

Para os elementos cálcio, magnésio e enxofre, a tolerância é de 30 % da garantia, quando em mistura, e de 10 % da garantia, quando vendidos isolados, sem exceder 2 unidades.

Para os micronutrientes, ou seja, zinco, cobre, manganês, ferro, cobalto e molibdênio, a tolerância é de 30 % da garantia, quando em misturas, e de 10 % da garantia, sem exceder 1 unidade, quando vendidos isoladamente.

Para os corretivos de acidez (calcários), toleram-se até 10 % de deficiência na soma dos óxidos, até 20 % no óxido de magnésio e até 20 % no poder de neutralização (PN).

Para produto em pó, toleram-se até 5 % na peneira 2,00 mm (ABNT nº 10).

Para produto farelado, toleram-se até 15 % de partículas maiores que 4,8 mm (ABNT nº 4).

Para produto granulado e mistura de grânulos, toleram-se até 10 % de partículas menores de 0,50 mm (ABNT nº 35) e até 10 % de partículas maiores que 4,0 mm (ABNT nº 5).

**Observação:** tendo em vista que a definição das metodologias de análises de fertilizantes inorgânicos, organominerais e orgânicos ocorreu recentemente no Ministério da Agricultura,

Pecuária e Abastecimento, os leitores poderão obter informações complementares diretamente com a equipe, no endereço:

**Lanagro – Unidade Analítica de Fertilizantes e Corretivos do Ministério da Agricultura e Pecuária e Abastecimento**

At. Engo. Waldir Vieira – Lanagro/Mapa, GO

Rua da Divisa, s/n, Setor Jaó

CEP 74674-025 Goiânia, GO

waldir.vieira@agricultura.gov.br

Fone: (62) 3232-7206

## 6. Referências

ALCARDE, J. C. Controle de qualidade de fertilizantes fluídos. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE FERTILIZANTES FLUÍDOS, 1., Piracicaba, 1993. **Anais...** Piracicaba: Esalq-USP, 1993. p. 141-157.

ALCARDE, J. C. **Metodologia de análise de fertilizantes e corretivos.** Piracicaba: PLANALSUCAR. 1979. 277 p.

ALCARDE, J. C. **Métodos simplificados de análise de fertilizantes minerais (NPK).** Brasília, DF: Ministério da Agricultura, 1982. 49 p.

ALCARDE, J. C. Qualidade de fertilizantes e corretivos. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20., Piracicaba, 1992. **Anais...** Campinas: Fundação Cargill, 1992. p. 275-29.

BRASIL. Decreto 4.954, de janeiro de 2004. Aprova o Regulamento da Lei 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 15 de janeiro de 2004a.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa MAPA 10, de 6 de maio de 2004. Aprova as disposições sobre a classificação e os registros de estabelecimentos e produtos, as exigências e critérios para embalagem, rotulagem, propaganda e para prestação de serviço, bem como os procedimentos a serem adotados na inspeção e fiscalização da produção, importação, exportação e comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, destinados à agricultura. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 12 de maio de 2004b.



## Anexo 1

### Relação de equipamentos comuns aos laboratórios de fertilizantes e corretivos

1. Balança analítica, com precisão de 0,1 mg.
2. Balança digital, com precisão de 100 mg.
3. Agitador magnético.
4. Chapa de aquecimento, com ajuste de potência.
5. Capela de exaustão.
6. Medidor de pH.
7. Peneiras padronizadas.
8. Moinho de preparo da amostra.
9. Centrífuga.

## Anexo 2

### Possibilidade de análise com ICP- EOS (Plasma)

1. Fósforo
2. Potássio
3. Cálcio
4. Magnésio
5. Boro
6. Cobre
7. Ferro
8. Manganês
9. Zinco
10. Cobalto
11. Molibdênio
12. Chumbo
13. Cádmio
14. Arsênio
15. Mercúrio
16. Níquel
17. Cromo
18. Selênio
19. Sódio
20. Silício