

Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
Secretaria de Defesa Agropecuária
Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial

**MANUAL DE MÉTODOS ANALÍTICOS OFICIAIS PARA FERTILIZANTES E
CORRETIVOS**

Brasília
2013

APRESENTAÇÃO

O Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) apresenta, neste Manual de Métodos Oficiais, em edição revisada, a íntegra dos métodos para as análises físicas e físico-químicas de fertilizantes e corretivos adotados nos controles oficiais dos principais insumos agrícolas consumidos no país. Os métodos reunidos estão em conformidade com o Decreto 4.954 de 14.01.2004 e atualizações do Decreto nº 8.059, de 26 de julho de 2013, sendo adotados pelos laboratórios da Rede Nacional de Laboratórios, incluindo os Lanagros e Laboratórios credenciados pela Coordenação Geral de Apoio Laboratorial – CGAL, da Secretaria de Defesa Agropecuária – SDA.

Reconhecendo a dinâmica do setor produtivo, o MAPA, com seus técnicos e colaboradores externos de reconhecida competência, mantém um Grupo de Trabalho voltado para a permanente avaliação, atualização e melhoria das metodologias analíticas. Conta, ademais, com a imprescindível participação dos técnicos de empresas produtoras e associações, bem como dos pesquisadores e cientistas do setor agropecuário. A transparência deste processo é, sem dúvida, requisito indispensável para se atingir o objetivo comum, de harmonizar as práticas de controle de qualidade nas áreas de produção, fiscalização e consumo dos fertilizantes e corretivos consumidos no país.

Nesta revisão, o Manual foi reestruturado de forma a facilitar o acesso aos métodos destinados à avaliação da qualidade dos insumos, dividido em capítulos conforme a destinação dos produtos, quanto à sua aplicação pelo consumidor. Desta forma, contem a metodologia para as análises fiscais e periciais de amostras coletadas pela fiscalização do MAPA, podendo ser marco referencial para os métodos a serem utilizados e desenvolvidos pelos laboratórios de monitoramento e controle de qualidade da indústria de fertilizantes e corretivos nos parâmetros de conformidade, qualidade e inocuidade. Entrementes, não pretende ser marco definitivo, devendo ser atualizado de acordo com o crescimento do agronegócio, a inovação tecnológica, as boas práticas laboratoriais e a dinâmica de qualificação do insumo agrícola brasileiro.

A equipe técnica contou, mais uma vez, com a participação extraordinária do Dr. José Carlos Alcarde, Professor emérito da ESALQ/USP, falecido em maio de 2012, cujas contribuições diretas à edição original e aos compêndios que a seguiram já foram por si imprescindíveis, sem mencionar a sua grandiosa contribuição a todo o setor agropecuário brasileiro através do ensino, pesquisa, ensaios, empenho e acuidade científica e profissional, atestados também por sua extensa produção científica e literária. Ao Professor Alcarde este trabalho é dedicado.

Equipe Técnica

Murilo Carlos Muniz Veras, Engº Agrº, MSc. – CGAL/SDA/MAPA - organizador
Luiz Sávio Medeiros Teixeira, Bel. Química – LANAGO/GO
José Carlos Alcarde, Engº Agrº, DSc., Professor ESALQ/USP, consultor, *im memorian*.
Waldir Vieira, Engº Agrº - LANAGRO/GO

Colaboradores do MAPA

- Arisson Siqueira Viana, Engº Agrº, MSc – LANAGRO/MG
- Carlos Magno Wonghan , Engº Agrº – LANAGRO/PA
- Flávia Consolini, Engª Agrª., DSc – LANAGRO/SP
- Eliezer Augusto Baeta de Oliveira, Engº Agrº, MSc – LANAGRO/SP
- Hideraldo Coelho , Engº Agrº – CFIC/DAS/MAPA
- Lindomário Barro de Oliveira, Engº Agrª., DSc – LANAGRO/PE
- Maria Míriam Borges de Abreu, Engª Agrª – LANAGRO/SP
- Marshal Biscaino , Engº Agrº – LANAGRO/RS
- Paulo Aírton Lopes, Engº Agrº - CGAL/SDA/MAPA

Colaboradores externos

- Aline Renée Conscione, Química, DSc – IAC/SP
- Mônica Ferreira de Abreu, Química, DSc – IAC/SP
- Antônio Arnaldo Rodella, Engº Agrº, DSc – ESALQ/USP
- Gaspar H. Korndorfer, Engº Agrº, DSc- UFU/MG

É permitida a reprodução desde que citada a fonte.

SUMÁRIO

Introdução.....	7
Capítulo I – ANÁLISE DE FERTILIZANTES MINERAIS DESTINADOS À APLICAÇÃO VIA SOLO.....	10
A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE	10
A.1. Fertilizantes sólidos	10
A.2. Fertilizantes fluídos	10
B – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	10
C – ANÁLISES QUÍMICAS - MÉTODOS.....	12
1. NITROGÊNIO TOTAL	12
1.1. Macrométodo da liga de Raney	12
1.2. Procedimentos alternativos para matérias-primas ou misturas contendo o nitrogênio apenas na forma amoniacal ou amoniacal e amídica da uréia.....	14
1.2.1. Método da destilação com hidróxido de sódio.	14
1.2.2. Método da digestão com ácido sulfúrico para produtos com uréia.	15
1.3 Micrométodo da liga de Raney.....	16
1.4 Método do ácido salicílico.....	18
2. FÓSFORO TOTAL	20
2.1. Método Gravimétrico do Quimociac.....	20
2.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.....	21
3. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁGUA	22
3.1. Método Gravimétrico do Quimociac.....	22
3.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.....	23
4. FÓSFORO SOLÚVEL EM CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO MAIS ÁGUA	23
4.1. Método gravimétrico do Quimociac.....	24
4.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.....	25
5. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁCIDO CÍTRICO A 2%	26
5.1. Método gravimétrico do quimociac.....	26
5.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.....	27
6. FÓSFORO EM AMOSTRAS CONTENDO FOSFITO.	28
7. POTÁSSIO (K2O) SOLÚVEL EM ÁGUA.....	30
7.1. Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio (TFBS).....	30
7.2 Método por fotometria de chama	32
8. CÁLCIO e MAGNÉSIO	34
8.1 Método volumétrico do EDTA.....	34
8.2. CÁLCIO - Método espectrométrico por absorção atômica.....	36
8.3. MAGNÉSIO - Método espectrométrico por absorção atômica.....	38
8.4. CÁLCIO - Método volumétrico do permanganato de potássio.....	39
8.5. MAGNÉSIO - Método gravimétrico do pirofosfato	41
9. ENXOFRE – método gravimétrico do sulfato de bário	42
10. BORO	44
10.1. Método volumétrico do D-manitol (D-sorbitol).....	44
10.2. Método espectrofotométrico da azomethina–H.....	46
11. ZINCO – método espectrométrico por absorção atômica	48
12. COBRE.....	49
12.1. Método espectrométrico por absorção atômica	49
12.2. Método volumétrico do tiosulfato de sódio	50
13. MANGANÊS	51
13.1. Método espectrométrico por absorção atômica	51
13.2. Método espectrofotométrico do permanganato de potássio	52
14. FERRO	54
14.1. Método espectrométrico por absorção atômica.	54
14.2. Método volumétrico do dicromato de potássio	55
15. MOLIBDÊNIO	56
15.1. Método espectrométrico por absorção atômica.....	56
15.2. Método espectrofotométrico do tiocianato de sódio.....	59
16. COBALTO	60
16.1. Método espectrométrico por absorção atômica	60
16.2. Método espectrofotométrico do sal nitroso-R	61
17. NÍQUEL	63
17.1. Método espectrométrico por absorção atômica	63
17.2. Método gravimétrico da dimetil glioxima.....	64
18. MICRONUTRIENTES SOLÚVEIS EM ÁCIDO CÍTRICO E CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO.....	65
19. MICRONUTRIENTES SOLÚVEIS EM ÁGUA	67
20. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA – método de Mohr	68
21. SILÍCIO – método espectrofotométrico do molibdato de amônio	69
22. BIURETO.....	71
22.1. Biureto em uréia – método espectrofotomérico do tartarato de sódio e potássio.....	71
22.2 Biureto – método espectrométrico por absorção atômica	72
CAPÍTULO II – ANÁLISE DE FERTILIZANTES MINERAIS DESTINADOS À APLICAÇÃO FOLIAR, AO CULTIVO HIDROPÔNICO, À FERTIRRIGAÇÃO, à aplicação via semente E DAS SOLUÇÕES PARA PRONTO USO.....	73
A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE	73
A.1. Fertilizantes sólidos	73
A.2. Fertilizantes fluídos	74

B – PROPRIEDADE FÍSICO-QUÍMICA REQUERIDA DOS FERTILIZANTES DESTINADOS À APLICAÇÃO FOLIAR, HIDROPONIA, FERTIRRIGAÇÃO E SOLUÇÕES PARA PRONTO USO.	74
C – SOLUBILIZAÇÃO	74
D – ANÁLISES QUÍMICAS – MÉTODOS	75
1. NITROGÊNIO SOLÚVEL EM ÁGUA	75
1.1. Macrométodo da liga de Raney	75
1.2. Micrométodo da liga de Raney.....	76
2. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁGUA	77
2.1 Método gravimétrico do Quimociac.....	77
2.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.....	77
3. FÓSFORO EM AMOSTRAS CONTENDO FOSFITO.	77
3.1. Método gravimétrico do Quimociac.....	77
3.2 Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.....	78
4. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA	78
4.1. Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio	78
4.2. Método por fotometria de chama	78
5. CÁLCIO E MAGNÉSIO SOLÚVEIS EM ÁGUA.....	79
5.1. Método volumétrico do EDTA para cálcio e magnésio	79
5.2. Cálcio - Método espectrométrico por absorção atômica	80
5.3. Magnésio - Método espectrométrico por absorção atômica.....	81
6. ENXOFRE SOLÚVEL EM ÁGUA.....	82
7. BORO SOLÚVEL EM ÁGUA	83
8. MICRONUTRIENTES SOLÚVEIS EM ÁGUA: Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn.....	83
9. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA – método de Mohr	84
10. SILÍCIO SOLÚVEL EM ÁGUA – método espectrofotométrico do molibdato de amônio	85
11. RESÍDUO SÓLIDO	86
12. SOLUBILIDADE A 20 °C.....	87
13. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA A 25 °C.....	88
14. ÍNDICE SALINO	89
15. pH 89	
16. DENSIDADE ABSOLUTA DE FERTILIZANTES FLUIDOS – Método do picnômetro.....	90

Capítulo III – ANÁLISE DOS FERTILIZANTES ORGÂNICOS E ORGANOMINERAIS DESTINADOS À APLICAÇÃO VIA SOLO 91	
A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE	91
A.1. Fertilizantes sólidos	91
A.2. Fertilizantes fluidos	91
B – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	91
C – UMIDADE e pH	92
C.1. Determinação da umidade a 65°C (U65)	92
C.2. Determinação do pH	92
D – ANÁLISES QUÍMICAS - MÉTODOS	93
1. NITROGÊNIO TOTAL	93
1.1 Macrométodo da liga de Raney.....	93
1.2 Método do ácido salicílico.....	94
2. FÓSFORO TOTAL	95
3. FÓSFORO SOLÚVEL EM CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO MAIS ÁGUA – método gravimétrico do Quimociac	97
4. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁCIDO CÍTRICO A 2% - método gravimétrico do Quimociac.....	97
5. FÓSFORO TOTAL OU PARCIALMENTE NA FORMA DE FOSFITO.....	97
6. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA	98
7. CÁLCIO e MAGNÉSIO	101
8. ENXOFRE – método gravimétrico do sulfato de bário	103
9. BORO – método espectrofotométrico da azomethina-H.....	104
10. MICRONUTRIENTES – Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn – determinação por espectrometria de absorção atômica	105
11. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA.....	107
11.1. Método de Mohr.....	107
11.2. Método alternativo.....	108
12. SILÍCIO – método espectrofotométrico do molibdato de amônio	110
13. CARBONO ORGÂNICO – método volumétrico do dicromato de potássio.....	111
14. EXTRATO HÚMICO TOTAL (EHT), ÁCIDOS HÚMICOS E ÁCIDOS FÚLVICOS – método do dicromato de potássio	114
15. CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC)	116
E - CÁLCULO DA RELAÇÃO CTC/C	118
F – CÁLCULO DA RELAÇÃO C/N.....	118

CAPÍTULO IV – ANÁLISE DOS FERTILIZANTES ORGÂNICOS OU ORGANOMINERAIS DESTINADOS À APLICAÇÃO FOLIAR, AO CULTIVO HIDROPÔNICO, À FERTIRRIGAÇÃO, À APLICAÇÃO VIA SEMENTE E DAS SOLUÇÕES PARA PRONTO USO	119
A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE	119
A.1. Fertilizantes sólidos	119
A.2. Fertilizantes fluidos	119
B – PROPRIEDADE FÍSICO-QUÍMICA REQUERIDA DOS FERTILIZANTES DESTINADOS À APLICAÇÃO FOLIAR, HIDROPONIA, FERTIRRIGAÇÃO E SOLUÇÕES PARA PRONTO USO.	119
C – SOLUBILIZAÇÃO	119
D – ANÁLISES QUÍMICAS - MÉTODOS	120
1. NITROGÊNIO SOLÚVEL EM ÁGUA.....	120
1.1 Macrométodo da liga de Raney.....	120
1.2 Micrométodo da liga de Raney.....	122
2. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁGUA	124

3. FÓSFORO – MÉTODOS PARA AMOSTRAS CONTENDO FÓSFORO TOTAL OU PARCIALMENTE NA FORMA DE FOSFITO (PO3)-3.....	124
4. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA	125
4.1. Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio	125
4.2. Método para determinação do potássio por fotometria de chama	126
5. CÁLCIO E MAGNÉSIO SOLÚVEIS EM ÁGUA	127
5.1. Método volumétrico do EDTA.....	127
5.2. Método espectrométrico para a determinação de cálcio e magnésio por absorção atômica	128
6. ENXOFRE SOLÚVEL EM ÁGUA	129
7. BORO SOLÚVEL EM ÁGUA	131
8. MICRONUTRIENTES SOLÚVEIS EM ÁGUA: Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn.....	131
9. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA.....	133
9.1. Método de Mohr	133
9.2. Método alternativo.....	133
10. SILÍCIO SOLÚVEL EM ÁGUA	133
11. RESÍDUO SÓLIDO	133
12. SOLUBILIDADE A 20 °C.....	133
13. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA A 25 °C.....	134
14. ÍNDICE SALINO	134
15. pH 134	
16. CARBONO ORGÂNICO	134
17. EXTRATO HÚMICO TOTAL (EHT), ÁCIDOS HÚMICOS E ÁCIDOS FÚLVICOS	134
Capítulo V – ANÁLISE DOS CORRETIVOS DE ACIDEZ	134
A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE	134
B – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA.....	135
C – ANÁLISES QUÍMICAS - MÉTODOS.....	136
1. PODER DE NEUTRALIZAÇÃO (PN)	136
2. ÓXIDO DE CÁLCIO (CaO) E ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO) – método complexométrico do EDTA	138
3. ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO) – método por espectrometria de absorção atômica	140
4. OUTROS MÉTODOS.....	141
4.1 ÓXIDO DE CÁLCIO (CaO): método volumétrico do permanganato de potássio	141
4.2. ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO): método gravimétrico do pirofosfato.....	143
4.3 ÓXIDO DE CÁLCIO (CaO): método por espectrometria de absorção atômica	145
5. DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CÁDMIO (Cd) e CHUMBO (Pb)	146
D – CÁLCULO DO PODER RELATIVO DE NEUTRALIZAÇÃO TOTAL (PRNT)	148
REFERÊNCIAS DOS MÉTODOS.....	148

INTRODUÇÃO

O Ministério da Agricultura apresentou métodos oficiais para o controle de qualidade dos insumos agrícolas pela primeira vez em 1983 – **Análises de corretivos, fertilizantes e inoculantes: Métodos oficiais**. Brasília, Laboratório Nacional de Defesa Agropecuária, 1983, 104p – a partir do trabalho do Professor Doutor José Carlos Alcarde, da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz / Universidade de São Paulo. Este compêndio de métodos foi reeditado em 1988.

Em 2007, a metodologia foi revisada, ampliada e oficializada pela Instrução Normativa nº 28, de 27 de junho de 2007. Este trabalho, agora, representa a primeira revisão, ampliação e atualização do Manual de Métodos apresentado pela IN 28.

O objetivo do Manual é o de reunir os métodos analíticos a serem utilizados na verificação da conformidade dos fertilizantes e corretivos agrícolas quanto aos teores de nutrientes e quanto à presença de contaminantes químicos, nas análises realizadas para fiscalização destes produtos pelos Laboratórios do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) ou credenciados por este. Seu uso em laboratórios de controle de qualidade de empresas produtoras, laboratórios privados e outros é facultativo. Outros métodos podem ser empregados nas análises de controle de qualidade realizadas por estes Laboratórios, desde que sejam comprovadamente equivalentes e validados, quando a finalidade é de comparação com os resultados obtidos pelos métodos oficiais aqui descritos.

De modo geral, estão apresentados métodos internacionalmente aceitos, alguns deles métodos clássicos da Química Analítica, propostos com o suporte da instrumentação necessária e na medida da precisão e exatidão exigida pela Legislação brasileira. São basicamente os mesmos empregados por outras entidades reguladoras e fiscalizadoras ao redor do mundo, que os empregam com o mesmo objetivo, como poderá ser verificado nas referências bibliográficas enumeradas ao final. Estão divididos em cinco capítulos, aplicados de acordo com a classificação e composição dos insumos, a saber:

- I. Análise de fertilizantes minerais destinados à aplicação via solo.
- II. Análise de fertilizantes minerais destinados à aplicação foliar, ao cultivo hidropônico, à fertirrigação, à aplicação via semente e das soluções para pronto uso.
- III. Análise dos fertilizantes orgânicos e organominerais destinados à aplicação via solo.
- IV. Análise dos fertilizantes orgânicos e organominerais destinados à aplicação foliar, ao cultivo hidropônico, à fertirrigação, à aplicação via semente e das soluções para pronto uso.
- V. Análise dos corretivos de acidez.

Alguns cuidados operacionais e recomendações de trabalho não foram repetidos de forma sistemática no texto dos métodos analíticos, pois estão compreendidos nas BOAS PRÁTICAS ANALÍTICAS as quais são requisitos indispensáveis para o correto desenvolvimento dos trabalhos e devem **sempre** ser atendidas. A seguir são listados alguns pontos essenciais que devem ser observados, alguns deles visando dar flexibilidade ao trabalho do analista, sem prejuízo da precisão, exatidão e consistência de seu trabalho e confiabilidade de seus resultados:

a) Uso de material de proteção individual: Neste Manual não é feita referencia ao uso de equipamentos de proteção individual (EPI’s) embora o seu uso seja fortemente encorajado. Luvas adequadas, jalecos, sapatos fechados e óculos de segurança devem ser empregados durante a realização de todas as atividades realizadas no laboratório. Manipular ácidos concentrados e produtos voláteis de qualquer natureza somente em capela. Manter

uma disposição de permanente atenção e cuidado com a operação que se está desenvolvendo.

b) Qualidade da água a utilizar: A qualidade mínima da água a ser empregada será a da água desmineralizada ou destilada. Toda e qualquer referência simples a “água” nas descrições dos métodos pressupõe esta pureza mínima. Em casos especiais, que serão indicados no método de análise, esta água deverá ser submetida a processos específicos de purificação, que implicam melhor qualidade. Caso o laboratório tenha recursos disponíveis, água de qualidade superior à explicitada acima pode ser empregada em todas as operações.

Nas operações de dissolução, diluição, enxague ou lavagens mencionadas nos métodos de análise, sem especificação da natureza dos solventes ou diluentes, está implícita a utilização de ÁGUA.

c) Material empregado nos métodos analíticos: O material corrente de Laboratório não está especificado quando da descrição dos métodos, salvo quanto à sua capacidade. A descrição dos itens incluída nos métodos analíticos limita-se a aparelhos e utensílios especiais ou àqueles que requerem exigências específicas. Relativamente ao material de vidro graduado, o Laboratório deverá assegurar-se de seu grau de precisão, tomando como referência as normas metrológicas apropriadas.

d) Limpeza do material: O material deve estar bastante limpo, podendo requerer uma limpeza especial (que nestes casos será descrita), sobretudo quando as determinações incidem sobre quantidades muito pequenas do elemento a analisar.

e) Qualidade dos reagentes: Salvo disposições contrárias claramente mencionadas nos métodos de análise, todos os reagentes deverão ser de pureza analítica (p.a.). Em casos específicos, que serão igualmente ressaltados, poderá ser exigida uma pureza maior.

f) Calibração e manutenção de equipamentos e vidraria: Os Laboratórios poderão definir prazos e políticas próprias de manutenção e calibração de equipamentos e vidraria, atentando às regras previstas em seu sistema de controle da qualidade e na Norma adotada.

g) Medidas de massa, volume, tempo e temperatura: Para os métodos analíticos apresentados neste Manual por vezes serão solicitadas medidas que não necessitam ter, rigorosamente, o valor expresso, exceto quando especificado no método, como, por exemplo, em casos de padronização, preparação de soluções de referência e outros. Na ausência de uma referência clara a uma pesagem exata ou ao uso de vidraria volumétrica específica, não é necessário usar equipamento de maior precisão do que a solicitada e vidraria de volumes próximos pode ser utilizada conforme a disponibilidade e conveniência do Laboratório. Desta forma, também é permitido flexibilizar as massas pesadas das amostras, de acordo com o teor especificado ou esperado, desde que registrado o valor exato para uso nos cálculos finais.

h) Procedimentos de extração: Em algumas análises, a extração é empírica e poderá não ser quantitativa, dependendo do produto e seus diversos componentes. Por exemplo, no caso de alguns óxidos de manganês a quantidade extraída (extração ácida) poderá não traduzir a quantidade total de manganês do produto. Cabe ao fabricante providenciar para que o teor declarado corresponda de fato à quantidade extraída nas condições previstas no método. Assim, em algumas situações, o chamado teor “total” corresponde, na verdade, ao teor extraído nas condições enérgicas descritas pelo método.

i) Uso de materiais de referência e amostras de controle: O emprego de compostos químicos padrões, estáveis e de composição bem definida, de amostras-controle (amostras com teores conhecidos, mas obtidas sem processos formais de certificação) e de materiais de referência certificados (MRC) deve ser uma prática rotineira do Laboratório, para verificar o funcionamento dos equipamentos e a execução correta das técnicas analíticas. As amostras de controle podem ser preparadas no próprio Laboratório, a partir de amostras homogêneas, analisadas repetidas vezes para obter uma estimativa razoável dos valores verdadeiros e dos intervalos de confiança para os resultados dos elementos ou índices desejados. Seu uso, bem como o de materiais de referência certificados, possibilita a avaliação da conformidade das atividades de rotina e a consequente garantia da qualidade dos resultados obtidos.

j) Preparo de curvas de calibração: As curvas de calibração recomendadas neste Manual são sugestões, podendo sofrer alterações conforme a características de cada equipamento empregado. Podem-se tomar soluções-padrões de concentrações diferentes, desde que obedecidas as faixas lineares de trabalho, bem como variar o número de pontos na curva, desde que se empregue o mínimo de três pontos mais o “zero” (quando este faz parte da curva de calibração; caso não faça parte, devem ser usados no mínimo quatro padrões para a construção da curva), e desde que o princípio do método analítico empregado não seja alterado. Observar com cautela as alterações feitas de modo a manter o padrão no ambiente químico relativo ao método empregado e que o pH e a viscosidade da solução não interfiram nas determinações em métodos espectrofotométricos ou instrumentais.

k) Uso de soluções padrão multielementares: O uso de padrões multielementares, especialmente para as determinações por espectrometria de absorção atômica, é permitido, devendo ser ressalvados os casos de interferências.

l) Tratamento de resíduos de laboratório: De modo geral, não se faz referencia à separação e destinação dos resíduos gerados. Porém nenhum resíduo do laboratório químico deve ser descartado no esgoto normal ou no ambiente sem prévia avaliação e definição da forma de disposição e tratamento adequados.

A par de toda a evolução técnico-instrumental e dos recursos disponibilizados aos Laboratórios cabe lembrar que o principal agente do trabalho analítico é o técnico responsável pela sua execução. É fundamental a sua capacitação, habilidade e atitude profissional, que devem ser priorizadas e valorizadas na medida de sua relevância.

CAPÍTULO I – ANÁLISE DE FERTILIZANTES MINERAIS DESTINADOS À APLICAÇÃO VIA SOLO

A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE

A.1. Fertilizantes sólidos

Homogeneizar toda a amostra e reduzir por quarteação até obter uma quantidade de aproximadamente 250 g. Dividir esta quantidade, por quarteação, em duas frações iguais. Uma delas será utilizada na análise granulométrica e outra na análise química.

Para fertilizantes simples ou higroscópicos, a fração destinada à análise química deve ser moída e passada totalmente em peneira com abertura de malha de 0,84 mm.

Para fosfatos reativos, fritas e materiais que as contenham, moer e passar em peneira com abertura de malha de 0,15 mm. Para estes últimos pode-se, também, tomar, por quarteação, uma fração menor destes materiais já moídos, passados na peneira de 0,42 mm e homogeneizados e submetê-los a uma moagem adicional de modo a passar na peneira de abertura de malha de 0,15 mm.

Farinha de ossos, fosfatos naturais moídos, termofosfatos e escórias de desfosforação não devem sofrer qualquer preparo.

Para os demais fertilizantes, a fração destinada à análise química deve ser moída e passada em peneira com abertura de malha de 0,42 mm.

Amostras coletadas com massa menor que 100 g devem ter sua análise cancelada. Para aquelas com massa entre 100 e 200 g, executar apenas as análises químicas, suspendendo a análise granulométrica.

A.2. Fertilizantes líquidos

Amostras fluidas devem ser submetidas a agitação de maneira a promover sua completa homogeneização, no momento da retirada da alíquota para análise.

B – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

B.1. Fertilizantes farelado grosso, farelado, farelado fino, microgranulado, pó, granulado, mistura de grânulos, mistura granulada, termosfosfatos e escórias de desfosforação, fosfato natural, fosfato natural reativo, termofosfato magnesiano, termofosfato magnesiano grosso e multifosfato.

1. Equipamentos

- a) Peneiras com abertura de malha de: 4,8 mm - 4,0 mm - 3,36 mm - 2,8 mm - 2 mm - 1,0 mm - 0,84 mm - 0,5 mm - 0,3 mm - 0,15 mm e 0,075 mm, limpas, secas e taradas com precisão de 0,01 g, com fundo tarado e tampa.
- b) Agitador mecânico de peneiras.

2. Procedimento

- a) Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,01 g, e transferi-la para o conjunto de peneiras, encaixadas umas sobre as outras, em ordem crescente de abertura de malha, ficando a de malha maior acima. Utilizar as aberturas de malha de acordo com a natureza física do produto:

Natureza física do fertilizante	Peneiras (abertura da malha)
Farelado grosso	4,8 mm e 1,0 mm
Farelado e farelado fino	3,36 mm e 0,5 mm
Granulado, mistura de grânulos, mistura granulada	4,0 mm e 1,0 mm
Microgranulado	2,8 mm e 1,0 mm
Pó	2,0 mm, 0,84 mm e 0,3 mm

[m1] Comentário:

Pela ABNT = 4,76 mm, definir número de casas decimais em todas.

[m2] Comentário:

Grau de precisão é bem menor do que a ofertada pela fabricantes de peneira, segundo Hideraldo e Adriana

Termosfosfatos e escórias de desfosforação	0,15 mm
Termofosfato magnesiano grosso	0,84 mm
Fosfato natural reativo	4,8 mm e 2,8 mm
Multifosfato magnesiano	2,8mm e 0,5 mm

b) Tampar, fixar as peneiras no agitador mecânico e agitar durante 10 minutos. Pesar cada peneira e o fundo, e calcular a fração neles retida; em seguida, calcular o percentual em massa do material passante em cada peneira pelas expressões, de acordo com cada caso:

Porcentagem da amostra passante na 1ª ou única peneira $= 100 - \left(\frac{100R_1}{G}\right)$

Porcentagem da amostra passante na 2ª peneira $= 100 - \left[\frac{100(R_1 + R_2)}{G}\right]$

Porcentagem da amostra passante na 3ª peneira $= 100 - \left[\frac{100(R_1 + R_2 + R_3)}{G}\right]$, onde:

G = massa da amostra analisada, em gramas.
R₁ = massa da fração retida na 1ª ou única peneira especificada, em gramas.
R₂ = massa da fração retida na 2ª peneira especificada, em gramas.
R₃ = massa da fração retida na 3ª peneira especificada, em gramas.

B.2. Fosfatos naturais moídos

1. Equipamento

- Peneira com abertura de malha de 0,075 mm, limpa, seca e tarada com precisão de 0,01 g.

2. Procedimento

a) Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,01 g, e transferir para a peneira com a abertura de malha de 0,075 mm. Se a amostra “in natura” apresentar umidade, reservar uma pequena porção da mesma (10 a 20 g) para a determinação da umidade por secagem em estufa regulada a 65 ± 5°C, até peso constante.
b) 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.
c) Secar a peneira com o retido a 105-110 °C, até peso constante, deixar esfriar e pesar. Calcular o percentual em massa de material passante na peneira pela expressão:

Porcentagem da amostra passante pela peneira $= 100 - \left(\frac{100R}{G}\right)$, onde:

R = massa da fração retida na peneira, em gramas.
G = massa da amostra analisada, em gramas.

Caso parte da amostra tenha sido seca em estufa devido à umidade, a massa G constante da fórmula de cálculo deverá ser substituída por **G_(s)**, sendo:

G_s $= G - \left(\frac{UG}{100}\right)$, onde:

G_(s) = massa seca da amostra, em gramas
U = porcentagem de umidade a 65 ± 5°C.

B.3. Fosfatos naturais moídos contendo argila coloidal e para fosfatos naturais moídos e granulados

1. Reagentes

- Solução do agente dispersante : dissolver 36 g de hexametafosfato de sódio (NaPO₃)_n p.a. e 8 g de carbonato de sódio (Na₂CO₃) p.a. em água e completar o volume a 1 litro.

2. Equipamentos

a) Peneira com abertura de malha de 0,075 mm, limpa, seca e tarada com precisão de 0,01 g.
b) Agitador de haste ou magnético.

3. Procedimento

- a) Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,01 g. Transferir para um béquer contendo 50 mL de solução do agente dispersante e 450 mL de água. Se a amostra “in natura” apresentar umidade, reservar uma pequena porção da mesma (10 a 20 g) para a determinação da umidade por secagem em estufa regulada a 65 ± 5°C, até peso constante.
- b) Agitar, durante 5 minutos, evitando que o material fique retido na haste do agitador ou nas paredes do béquer. Transferir a solução para a peneira especificada.
- c) Lavar com um fluxo moderado de água de torneira, até que a água que passa através da peneira esteja límpida. Tomar cuidado para evitar perda da amostra por respingos.
- d) Secar a fração retida na peneira, a 105-110 °C, até peso constante, deixar esfriar e pesar. Calcular o percentual em massa de material passante na peneira pela expressão:

Porcentagem da amostra passante pela peneira = $100 - \left(\frac{100R}{G}\right)$, onde:

R = massa da fração retida na peneira, em gramas.
G = massa inicial da amostra, em gramas.

Caso parte da amostra tenha sido seca em estufa devido à umidade, a massa G constante da fórmula de cálculo deverá ser substituída por G_(s), sendo:

G_s = $G - \left(\frac{UG}{100}\right)$, onde:
G_(s) = massa seca da amostra, em gramas
U = porcentagem de umidade a 65 ± 5°C.

C – ANÁLISES QUÍMICAS - MÉTODOS

1. NITROGÊNIO TOTAL

1.1. Macrométodo da liga de Raney

1.1.1. Princípio e aplicação

Este método fundamenta-se na amonificação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio, seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida em uma solução de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com solução ácida padronizada.

Aplicável aos fertilizantes minerais, exceto a nitrofosfatos contendo enxofre não sulfato.

1.1.2. Equipamento

- Conjunto macrodigestor e destilador tipo Kjeldhal equipados com reguladores de potência.

1.1.3. Reagentes

- a) **Pó catalítico (ou liga) de Raney p.a.** (50% de Ni e 50% de Al, em massa).
- b) **Ácido sulfúrico, p.a.**, H₂SO₄.
- c) **Ácido clorídrico, p.a.**, HCl.
- d) **Sulfato de cobre pentahidratado, p.a.**, CuSO₄ . 5H₂O.
- e) **Selenito de sódio, p.a.**, Na₂SeO₃
- f) **Sulfato de potássio, p.a.**, K₂SO₄.
- g) **Zinco granulado p.a, 8 mesh.**
- h) **Solução de ácido sulfúrico – sulfato de potássio:** acrescentar, vagarosamente e com cuidado, 200 mL de H₂SO₄ a 625 mL de água e misturar. Sem esfriar, juntar 106,7 g de K₂SO₄ e continuar a agitação até dissolver todo o sal. Diluir a quase 1 litro e agitar. Esfriar, completar a diluição a 1 litro com água e homogeneizar.
- i) **Solução de sulfeto de potássio ou tiosulfato de sódio:** dissolver em água 40 g de K₂S ou 80 g de Na₂S₂O₃.5H₂O e completar o volume a 1 litro.
- j) **Solução de hidróxido de sódio(NaOH) com 450 gL⁻¹.**
- k) **Indicador verde de bromocresol 1 gL⁻¹:** pesar 0,25 g do indicador, triturar em almofariz com 7 a 8 mL de uma

solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 4 gL⁻¹, transferir para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água.

l) **Indicador vermelho de metila 1 gL⁻¹**: dissolver 0,1 g de vermelho de metila em álcool etílico,p.a., e transferir para um balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com álcool etílico.

m)**Mistura de indicadores**: misturar 1 volume da solução de vermelho de metila 1 gL⁻¹ e 10 volumes da solução de verde de bromocresol 1 gL⁻¹.

n) **Ácido bórico, H₃BO₃, 40 gL⁻¹ com indicadores**: pesar 40 g de H₃BO₃ p.a. e dissolver em água morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1.000 mL. Acrescentar 20 mL da mistura de indicadores, completar o volume com água e homogeneizar.

o) **Carbonato de sódio (Na₂CO₃)**, p.a., padrão primário, secado a 270 – 300 °C até peso constante e conservado em dessecador.

p) **Indicador alaranjado de metila 1 gL⁻¹**: dissolver 0,1 g do indicador em água e completar o volume a 100 mL.

q) **Solução de ácido sulfúrico aproximadamente 0,25 molL⁻¹**: transferir 14 mL de H₂SO₄ concentrado p.a. para balão volumétrico de 1 litro contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água. Homogeneizar e padronizar.

r) **Solução de ácido clorídrico aproximadamente 0,5 molL⁻¹**: transferir 42 mL de HCl concentrado p.a. para balão volumétrico de 1 litro contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água. Homogeneizar e padronizar.

Padronização das soluções de H₂SO₄ 0,25 molL⁻¹ ou HCl 0,5 molL⁻¹:

a) Pesar uma massa (G) de 0,5 g de Na₂CO₃ com precisão de 0,1 mg e transferir para erlenmeyer de 250 – 300 mL. Adicionar 50 – 70 mL de água, agitar com cuidado até a completa dissolução do sal e adicionar 4 a 5 gotas da solução de alaranjado de metila.

b) Transferir a solução de ácido para uma bureta de 25 ou 50 mL e titular a solução do erlenmeyer até esta começar a apresentar variação de cor.

c) Ferver suavemente a solução do erlenmeyer por 2 minutos (para eliminação do CO₂), esfriar em água corrente até a temperatura ambiente e prosseguir a titulação até a solução apresentar a coloração levemente avermelhada, diferenciada da coloração de uma solução de referência preparada com 80 mL de água fervida e a mesma quantidade em gotas do indicador.

d) Anotar o volume gasto. Repetir mais duas vezes e calcular a concentração pelas expressões abaixo, utilizando as massas pesadas de carbonato de sódio. Fazer a média das concentrações encontradas.

$$M_{(H_2SO_4)} = 10 \left(\frac{GP}{105,988V} \right),$$

ou

$$M_{HCl} = 10 \left(\frac{GP}{52,994V} \right), \text{ onde:}$$

M = concentração da solução ácida em molL⁻¹;

V = volume da solução ácida gasto na titulação, em mL;

P = pureza do reagente padrão (Na₂CO₃) utilizado, em porcentagem em massa;

G = massa exata de carbonato de sódio que foi pesada, em g.

Observações:

1. A padronização destas soluções pode ser feita contra outros reagentes padrões.

2. Na análise de amostras com baixo teor de nitrogênio, soluções padronizadas mais diluídas de H₂SO₄ ou HCl poderão ser utilizadas.

1.1.4. Extração e digestão

a) Pesar uma quantidade de amostra (**G**) de 0,2 a 2 g, com precisão de 0,1 mg, e transferir para frasco Kjeldahl de 800 mL. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.

Observação: a massa inicial da amostra não deve conter mais de 42 mg de nitrogênio na forma nítrica.

b) Juntar 1,7 g de pó catalítico de Raney e 150 mL de solução de H₂SO₄ – K₂SO₄.

c) Misturar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl e colocá-lo sobre o aquecedor frio ou que esteja desligado a 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.

Observação: Testes de 5 e 10 minutos equivalem a uma intensidade de aquecimento necessária para levar à

ebulição 250 mL de água em balão de Kjeldahl de 800 mL, respectivamente, em 5 e 10 minutos.

- d) Depois de 10 minutos, suspender o frasco na posição vertical e juntar 1,0 g de CuSO₄.5H₂O ou de Na₂SeO₃ e mais 15 g de K₂SO₄.
- e) 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 até cessar). Aquecer, com o aquecedor regulado para teste de digestão de 5 minutos, até os densos fumos brancos de H₂SO₄ tornarem o bulbo do frasco límpido. A digestão estará 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 mais 30 minutos.
- f) Esfriar, juntar com cuidado 200 mL de água e 25 mL de solução de tiosulfato de sódio ou de sulfeto de potássio, e homogeneizar. Deixar esfriar.

1.1.5. Destilação e cálculo

- a) Acrescentar 3-4 grânulos de zinco, inclinar o frasco Kjeldahl e adicionar, escorrendo pelas paredes do frasco e sem agitação, 110 mL da solução de NaOH a 450 gL⁻¹. Junto com os grânulos de zinco, podem-se acrescentar, também, pérolas de vidro para homogeneizar o processo de ebulição.
- b) Ligar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação. O destilado deverá ser recebido em um erlenmeyer de 400-500 mL contendo 50 mL da solução de ácido bórico a 40 gL⁻¹ com a mistura de indicadores e a ponta do condensador deverá estar mergulhada nesta solução.
- c) Agitar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl e aquecer para destilar, recebendo, no mínimo, 150 mL do destilado no erlenmeyer.
- d) Retirar o erlenmeyer e lavar a ponta do condensador com água.
- e) Titular com solução de H₂SO₄ padronizada 0,25 molL⁻¹ ou de HCl 0,5 molL⁻¹ e anotar o volume (V).
- f) Titular a prova em branco (V_b).
- g) Calcular o teor de nitrogênio na amostra pela expressão:

$$N_{(\%m/m)} = \frac{2,8014M(V - V_b)}{G}$$
, quando utilizar a solução de H₂SO₄ padronizada, onde:

V = volume da solução de H₂SO₄ gasto na titulação da amostra, em mL.
V_b = volume da solução de H₂SO₄ gasto na titulação da prova em branco, em mL.
M = concentração da solução padronizada de H₂SO₄, em molL⁻¹.
G = massa inicial da amostra, em g.

Na titulação final pode-se usar solução de HCl 0,5 molL⁻¹ padronizada, por se tratar de um ácido de mais fácil e mais seguro manuseio. Neste caso, a fórmula de cálculo será:

$$N_{(\%m/m)} = \frac{1,4007M(V - V_b)}{G}$$
, onde:

V = volume da solução de HCl gasto na titulação da amostra, em mL.
V_b = volume da solução de HCl gasto na titulação da prova em branco, em mL.
M = concentração da solução padronizada de HCl, em molL⁻¹.
G = massa inicial da amostra, em g.

1.1.6. Cuidados especiais

- a) O pó catalítico de Raney reage vagarosamente com água ou umidade do ar formando alumina; evitar contato prolongado com água ou umidade durante a estocagem ou uso.
- b) Proceder às adições de acido sulfúrico cuidadosamente, para evitar reação violenta. Não adicionar hidróxido de sódio a soluções ácidas ainda quentes.
- c) Vistoriar periodicamente o destilador visando evitar perdas de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.
- d) Manusear todos os ácidos fortes com auxílio de EPI's.

1.2. Procedimentos alternativos para matérias-primas ou misturas contendo o nitrogênio apenas na forma amoniacal ou amoniacal e amídica da uréia.

1.2.1. Método da destilação com hidróxido de sódio.

Método aplicável a amostras contendo o nitrogênio somente na forma amoniacal. A fase de digestão é desnecessária.

1. Equipamento

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

2. Reagentes

a) **Solução de ácido sulfúrico aproximadamente 0,10 mol/L:** transferir 3 mL de H₂SO₄ concentrado p.a. para balão volumétrico de 500 mL contendo aproximadamente 400 mL de água. Deixar esfriar e completar o volume com água. Homogeneizar e padronizar conforme descrito no item **1.1.3**, utilizando 0,20 g de Na₂CO₃ pesado com aproximação de 0,1 mg.
b) **Solução de ácido clorídrico aproximadamente 0,20 mol/L:** transferir 8,5 mL de HCl concentrado p.a. para balão volumétrico de 500 mL contendo aproximadamente 400 mL de água. Esfriar e completar o volume com água. Homogeneizar e padronizar conforme descrito no item **1.1.3**, utilizando 0,20 g de Na₂CO₃ pesado com aproximação de 0,1 mg.

Obs.: As soluções de H₂SO₄ 0,10 mol/L e HCl 0,20 mol/L podem ser preparadas a partir das soluções de H₂SO₄ 0,25 mol/L e HCl 0,5 mol/L padronizadas, por diluição cuidadosa de 100 mL das respectivas soluções para 250 mL, com água, dividindo-se a concentração original encontrada na padronização por 2,5.

3. Extração

a) Pesar uma massa (G) de 1 g da amostra com precisão de 0,1 mg, transferir para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água.
b) Agitar vigorosamente e deixar em repouso por 30 minutos. Em seguida, filtrar em papel de filtro de porosidade média, ou de filtração lenta, se necessário.

4. Determinação e cálculo

a) Transferir uma alíquota “A” da solução da amostra que contenha entre 20 e 40 mg de nitrogênio provável para o frasco Kjeldahl de 800 mL. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
b) Adicionar 200 mL de água, 3-4 grânulos de zinco, misturar e acrescentar 10 mL da solução de NaOH 450 gL⁻¹, escorrendo pelas paredes do frasco, sem agitação. Junto com os grânulos de zinco, podem-se acrescentar, também, pérolas de vidro para homogeneizar o processo de ebulição.
c) Ligar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação. O destilado deverá ser recebido em um erlenmeyer de 400-500 mL contendo 25 mL da solução de ácido bórico a 40 gL⁻¹ com a mistura de indicadores, mais 25 mL de água e a ponta do condensador deverá estar mergulhada nesta solução.
d) Agitar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl e aquecer para destilar, recebendo, no mínimo, 100 mL do destilado no erlenmeyer.
e) Retirar o erlenmeyer e lavar a ponta do condensador com água.
f) Titular com solução de H₂SO₄ 0,10 molL⁻¹ ou HCl 0,20 molL⁻¹ e anotar o volume (V).
g) Titular a prova em branco (V_b).
h) Calcular o teor de nitrogênio na amostra pelas expressões:

$$N_{(m)} = \frac{700,3sM(V - V_b)}{AG}$$
, usando-se a solução de H₂SO₄ 0,10 molL⁻¹.

ou

$$N_{(m)} = \frac{350,17sM(V - V_b)}{AG}$$
, usando-se a solução de HCl 0,20 molL⁻¹, onde:

M = concentração da solução ácida padronizada, em molL⁻¹.
V = volume da solução de H₂SO₄ ou HCl gasto na titulação da amostra, em mL.
V_b = volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.
A = alíquota da solução da amostra, em mL.

1.2.2. Método da digestão com ácido sulfúrico para produtos com uréia.

Aplicável a amostras contendo o nitrogênio somente na forma amídica da uréia ou nas formas amídica e amoniacal. O uso de liga de Raney é dispensável.

1. Extração

Seguir o procedimento descrito em **1.1.7.1-** “Método da destilação com hidróxido de sódio”.

2. Determinação e cálculo

- a) Transferir uma alíquota “A” da solução da amostra que contenha entre 20 e 40 mg de nitrogênio provável para o frasco Kjeldahl de 800 mL e acrescentar 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Em paralelo, preparar uma prova em branco.
- b) Agitar para misturar o conteúdo do frasco e colocá-lo no digestor regulado para o teste de 5 minutos. Aquecer até a liberação de densos fumos brancos de ácido sulfúrico.
- c) Esfriar o frasco até a temperatura ambiente e adicionar cuidadosamente 300 mL de água. Agitar para homogeneizar o conteúdo.
- d) Acrescentar 3-4 grânulos de zinco, inclinar o frasco e adicionar 25 mL da solução de NaOH 450 gL⁻¹, escorrendo pelas paredes do frasco, sem agitação. Junto com os grânulos de zinco, podem-se acrescentar, também, pérolas de vidro para homogeneizar o processo de ebulição.
- e) Ligar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação. O destilado deverá ser recebido em um erlenmeyer de 400-500 mL contendo 25 mL da solução de ácido bórico a 40 gL⁻¹ com a mistura de indicadores, mais 25 mL de água e a ponta do condensador deverá estar mergulhada nesta solução.
- f) Agitar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl e aquecer para destilar, recebendo, no mínimo, 150 mL do destilado no erlenmeyer.
- g) Retirar o erlenmeyer e lavar a ponta do condensador com água.
- h) Titular com solução de ácido sulfúrico 0,10 molL⁻¹ ou ácido clorídrico 0,20 molL⁻¹ e anotar o volume (V).
- i) Titular a prova em branco (V_b).
- j) Calcular o teor de nitrogênio (porcentagem em massa) na amostra pelas expressões:

$$N_{(m)} = \frac{700,3sM(V - V_b)}{AG}$$
, usando-se H₂SO₄ 0,10 molL⁻¹
ou

$$N_{(m)} = \frac{350,17sM(V - V_b)}{AG}$$
, usando-se HCl 0,20 molL⁻¹ , onde:

M = concentração da solução ácida padronizada, em molL⁻¹.
V = volume da solução ácida gasto na titulação da amostra, em mL.
V_b = volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.
A = alíquota da solução da amostra, em mL.

1.3 Micrométodo da liga de Raney

1.3.1 Princípio e aplicação

Este método fundamenta-se na amonificação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio, seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida em solução de ácido bórico. O borato formado é titulado com ácido padronizado. Aplicável a fertilizantes contendo formas minerais de nitrogênio solúveis em água, como a amoniacal e nítrica e, também, a amídica da uréia, que são as mais comumente utilizadas nas formulações de fertilizantes minerais. Não aplicável a produtos contendo formas insolúveis em água como ureiaformaldeído.

1.3.2. Equipamento

- Conjunto microdigestor e microdestilador para nitrogênio, com reguladores de potência.

1.3.3. Reagentes

- a) **Pó catalítico ou liga de Raney** (50% Al – 50% Ni)
- b) **Ácido sulfúrico concentrado, H₂SO₄, p.a.**
- c) **Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.**
- d) **Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 450 gL⁻¹.**
- e) **Indicador verde de bromocresol 1 gL⁻¹:** pesar 0,25 g do indicador, triturar em almofariz com 7 a 8 mL de uma solução aquosa de NaOH 4 gL⁻¹, transferir para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água.
- f) **Indicador vermelho de metila 1 gL⁻¹:** dissolver 0,1 g de vermelho de metila em álcool etílico e transferir para um balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com álcool etílico.
- g) **Mistura de indicadores:** misturar 1 volume da solução de vermelho de metila 1 gL⁻¹ e 10 volumes da solução de verde de bromocresol 1 gL⁻¹.
- h) **Ácido bórico, H₃BO₃, 20 gL⁻¹ com mistura de indicadores:** pesar 20 g de ácido bórico p.a. dissolver em água morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1 litro. Acrescentar 20 mL da mistura de indicadores,

- completar o volume com água e homogeneizar.
- i) **Carbonato de sódio, Na₂CO₃, p.a.**, padrão primário, secado a 270-300 °C até peso constante, resfriado e mantido em dessecador.
- j) **Indicador alaranjado de metila 1 gL⁻¹**: dissolver 0,1 g de alaranjado de metila em água e completar o volume a 100 mL.
- k) **Solução de ácido sulfúrico, H₂SO₄, aproximadamente 0,025 molL⁻¹**: transferir 14 mL de ácido sulfúrico concentrado para balão volumétrico de 1 litro contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (esta solução tem aproximadamente 0,25 molL⁻¹). Homogeneizar. Tomar 100 mL desta solução e diluir com água para 1000 mL, em balão volumétrico. Homogeneizar e padronizar.
- l) **Solução de ácido clorídrico aproximadamente 0,05 mol L⁻¹**: transferir 42 mL de ácido clorídrico concentrado para balão volumétrico de 1000 mL contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (esta solução tem aproximadamente 0,5 molL⁻¹). Homogeneizar. Tomar 100 mL desta solução e diluir com água para 1000 mL, em balão volumétrico. Homogeneizar e padronizar.

Padronização das soluções de H₂SO₄ 0,025 molL⁻¹ ou HCl 0,05 molL⁻¹:

- a) Tomar uma massa (G) de 0,5 g de carbonato de sódio, com precisão de 0,1 mg, transferir para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e agitar até completa solubilização.
- b) Transferir 25 mL da solução de carbonato de sódio para erlenmeyer de 250 mL.
- c) Adicionar 50 mL de água e 4 a 5 gotas do indicador alaranjado de metila 1 gL⁻¹.
- d) Titular com a solução de ácido até começar a variar a cor do indicador em relação a uma solução de referência (usar uma solução com 80 mL de água fervida por dois minutos acrescidos de 3 gotas de alaranjado de metila).
- e) Interromper a titulação, ferver por 2 a 3 minutos, esfriar e prosseguir a titulação até variação definitiva da cor do indicador para um tom laranja-avermelhado; anotar o volume final, em mililitros.
- f) Repetir este procedimento de titulação por mais duas vezes e calcular a concentração pelas expressões abaixo, utilizando as massas pesadas de carbonato de sódio. Fazer a média das concentrações encontradas.

$$M_{(H_2SO_4)} = \left(\frac{GP}{105,988V} \right)$$

ou

$$M_{(HCl)} = \left(\frac{GP}{52,994V} \right), \text{ onde:}$$

M = concentração da solução, em molL⁻¹;
V = volume da solução ácida gasto na titulação, em mL;
P = pureza do reagente padrão (Na₂CO₃) utilizado, em porcentagem em massa;
G = massa exata de carbonato de sódio que foi pesada, em g.

1.3.4. Extração e digestão

- a) Pesar uma massa (G) da amostra de 1,0 a 2,5 g, com precisão de 0,1 mg, e transferir para balão volumétrico de 250 mL ou de volume (V_A) adequado ao teor de nitrogênio especificado para o produto. Completar o volume com água e homogeneizar. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco. *Obs.: V_A ≥ 250 mL.*
- b) Agitar manualmente por 5 minutos e deixar em repouso por mais 30 minutos. Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou de filtração lenta, se necessário.
- c) Tomar uma alíquota (**A**) da solução da amostra que contenha de 2,5 a 15 mg de N e colocar no tubo de vidro do microdigestor.
- d) Acrescentar 0,7 g de liga de Raney, elevar o volume a 25 mL com água quando for necessário e adicionar 5 mL de H₂SO₄ concentrado, nessa ordem.
- e) Aquecer no microdigestor até o aparecimento de densos fumos brancos do H₂SO₄. Esfriar em ambiente com exaustão. Adicionar 20 mL de água e aquecer novamente até suspender todo o conteúdo.
- f) Esfriar e levar ao microdestilador.

Digestão alternativa, em béquer:

- a) Tomar uma alíquota (**A**) da solução da amostra que contenha de 2,5 a 15 mg de N provável e transferir para um béquer de 100-150 mL. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
- b) Acrescentar 0,7 g de liga de Raney, elevar o volume a 25 mL com água quando for necessário e adicionar 5 mL de H₂SO₄ concentrado, nessa ordem.
- c) Aquecer em placa ou chapa aquecedora até o aparecimento de densos fumos brancos do H₂SO₄, próximo da secura da amostra. Deixar esfriar em capela.
- d) Adicionar 20 mL de água e aquecer novamente até suspender todo o conteúdo.
- e) Esfriar e transferir para o tubo do microdestilador.

Observação 1: Para matérias-primas e misturas contendo o nitrogênio apenas na forma amoniacal, a etapa de digestão é dispensável. Neste caso, tomar a alíquota “A” e transferir diretamente para o tubo do microdestilador. Seguir o procedimento da destilação, devendo-se adicionar apenas 10 mL da solução de NaOH 450 gL⁻¹.

Observação 2: Para a análise de uréia ou misturas contendo apenas a uréia ou esta e amônio como fontes de nitrogênio, pode-se dispensar o uso de liga de Raney no processo de digestão da amostra, utilizando-se apenas 5 mL de H₂SO₄ concentrado.

1.3.5. Destilação e cálculo

- a) Adaptar ao microdestilador o tubo contendo a amostra digerida, com a ponta do condensador já mergulhada na solução contida em um erlenmeyer de 250 mL, com 10 mL da solução de H₃BO₃ 20 gL⁻¹ com indicadores, mais 40 mL de água.
- b) Adicionar 25 mL da solução de NaOH 450 gL⁻¹ ao tubo de destilação.
- c) Imediatamente, colocar o microdestilador em funcionamento e aguardar que o mesmo promova a destilação da amostra até a obtenção de um volume total de aproximadamente 100 mL no erlenmeyer de recepção.
- d) Retirar e titular o destilado recebido no erlenmeyer com a solução de H₂SO₄ 0,025 molL⁻¹ ou de HCl 0,5 molL⁻¹ padronizadas. Anotar o volume gasto (V).
- e) Titular a prova em branco (V_b).
- j) Calcular o teor de nitrogênio na amostra pelas expressões:

$$N_{(m/m)} = \frac{2,8014MV_A(V - V_b)}{AG}$$
, usando-se H₂SO₄ 0,025 molL⁻¹,

ou

$$N_{(m/m)} = \frac{1,4007MV_A(V - V_b)}{AG}$$
, usando-se HCl 0,050 molL⁻¹, onde:

M = concentração da solução ácida padronizada, em molL⁻¹.
V_A = volume do balão volumétrico usado no preparo da solução da amostra.
V = volume da solução ácida gasto na titulação da amostra, em mL.
V_b = volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mL.
A = alíquota da solução da amostra, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

1.3.6. Cuidados especiais

- a) O pó catalítico de Raney reage vagarosamente com água ou umidade do ar formando alumina; evitar contato prolongado com água ou umidade durante a estocagem ou uso.
- b) Proceder às adições de acido sulfúrico cuidadosamente, para evitar reação violenta. Não adicionar hidróxido de sódio a soluções ácidas ainda quentes.

1.4 Método do ácido salicílico

1.4.1. Princípio e aplicação

Este método fundamenta-se na amonificação de todas as formas não amoniacaais de nitrogênio, seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida em solução de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com solução ácida padronizada. Não se aplica a produtos líquidos.

1.4.2. Equipamento

- Conjunto macro digestor e destilador tipo Kjeldahl, equipados com reguladores de potência.

1.4.3. Reagentes

- a) **Ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado, p.a.**
- b) **Ácido clorídrico (HCl) concentrado, p.a.**
- c) **Sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄.5H₂O), p.a.**
- d) **Selenito de sódio, p.a., Na₂SeO₃.**
- e) **Sulfato de potássio (K₂SO₄) ou sulfato de sódio (Na₂SO₄) anidro, p.a.**

- f) **Ácido salicílico (C₇H₆O₃), p.a.**
g) **Solução de sulfeto de potássio ou tiosulfato de sódio:** dissolver em água 40 g de K₂S ou 80 g de Na₂S₂O₃.5H₂O e completar a 1 litro com água.
h) **Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 450 gL⁻¹.**
i) **Zinco em pó** (pó fino, impalpável).
j) **Zinco granulado, 8 mesh, p.a.**
k) **Indicador verde de bromocresol 1 gL⁻¹:** pesar 0,25 g de verde de bromocresol, triturar em almofariz com 7-8 mL de **solução aquosa de NaOH 4 gL⁻¹**, transferir para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água.
l) **Indicador vermelho de metila 1 gL⁻¹:** dissolver 0,1 g de vermelho de metila em álcool etílico e transferir para um balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com álcool etílico.
m) **Mistura de indicadores:** misturar 1 volume da solução de vermelho de metila 1 gL⁻¹ e 10 volumes da solução de verde de bromocresol 1 gL⁻¹.
n) **Ácido bórico, H₃BO₃, 40 gL⁻¹ com indicadores:** pesar 40 g de H₃BO₃ p.a. e dissolver em água morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1 litro. Acrescentar 20 mL da mistura de indicadores, completar o volume com água e homogeneizar.
o) **Carbonato de sódio (Na₂CO₃), p.a.,** padrão primário, secado a 270 – 300 °C até peso constante e conservado em dessecador.
p) **Indicador alaranjado de metila 1 gL⁻¹:** dissolver 0,1 g de alaranjado de metila em água e completar o volume a 100 mL.
q) **Solução de ácido sulfúrico aproximadamente 0,25 molL⁻¹:** transferir 14 mL de ácido sulfúrico concentrado para balão volumétrico de 1 L contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água. Homogeneizar e padronizar.
r) **Solução de ácido clorídrico aproximadamente 0,5 mol L⁻¹:** transferir 42 mL de HCl concentrado para balão volumétrico de 1 L contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água. Homogeneizar e padronizar.

Padronização das soluções de H₂SO₄ 0,25 molL⁻¹ ou HCl 0,5 molL⁻¹.

Proceder como descrito no método **1.1** (Macrométodo da liga de Raney), item **1.1.3**.

1.4.4 Extração e digestão

- a) Pesar uma quantidade da amostra (G) de 0,2 a 2 g, com precisão de 0,1 mg, e transferir para um balão Kjeldahl de 800 mL. Juntar 40 mL de ácido sulfúrico concentrado em que foram dissolvidos 2 g de ácido salicílico, agitar para misturar perfeitamente e deixar por, pelo menos, 30 minutos, agitando a intervalos. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
Obs.: O balão Kjeldahl deve estar seco. Não usar água para arrastar partículas da amostra que porventura fiquem aderidas ao gargalo; fazer isto ao adicionar a solução de H₂SO₄ + ácido salicílico, que deve ser recém preparada. O período de, pelo menos, 30 minutos e a agitação a intervalos devem ser cumpridos com rigor.
b) Acrescentar 5 g de Na₂S₂O₃.5H₂O ou 2 g de zinco em pó, agitar, esperar 5 minutos e aquecer moderadamente até cessar a espuma.
c) Interromper o aquecimento, juntar 1 g de CuSO₄.5H₂O ou 1 g de Na₂SeO₃ e mais 15 g de K₂SO₄ ou 15 g de Na₂SO₄ em pó, e levar à ebulição até a solução tornar-se clara, continuando por, no mínimo, mais 30 minutos.
d) Esfriar, juntar 200 mL de água, homogeneizar e esperar esfriar novamente. Adicionar 25 mL da solução de tiosulfato de sódio ou sulfeto de potássio e misturar.

1.4.5. Destilação e cálculo

- a) Acrescentar 3-4 grânulos de zinco, inclinar o frasco Kjeldahl e adicionar 140 mL da solução de NaOH 450 gL⁻¹. Junto com os grânulos de zinco, podem-se acrescentar, também, pérolas de vidro para homogeneizar o processo de ebulição.
b) Ligar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação. O destilado deverá ser recebido em um erlenmeyer de 400-500 mL contendo 50 mL da solução de ácido bórico a 40 gL⁻¹ com a mistura de indicadores e a ponta do condensador deverá estar mergulhada nesta solução.
c) Misturar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl e aquecer para destilar, recebendo, no mínimo, 150 mL de destilado no erlenmeyer com a solução de ácido bórico.
d) Retirar o erlenmeyer, lavar a ponta do condensador e titular com a solução ácida padronizada de H₂SO₄ ou de HCl. Anotar o volume (**V**).
e) Titular a prova em branco (**V_b**).
j) Calcular o teor de nitrogênio na amostra pelas expressões:

$$N_{(m/m)} = \frac{2,8014M(V - V_b)}{G}, \text{ usando-se H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,25 molL}^{-1},$$

ou

$$N_{(m)} = \frac{1,4007M(V - V_b)}{G}$$
, usando-se HCl 0,50 molL⁻¹, onde:

M = concentração da solução ácida padronizada, em molL⁻¹.
V = volume da solução ácida gasto na titulação da amostra, em mL.
V_b = volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

1.4.6. Cuidados Especiais

- a) Proceder às adições de acido sulfúrico cuidadosamente, para evitar reação violenta.
- b) Não adicionar hidróxido de sódio a soluções ácidas ainda quentes.

2. FÓSFORO TOTAL

2.1. Método Gravimétrico do Quimociac

2.1.1. Princípio e aplicação

Consiste na solubilização do fósforo da amostra por extração fortemente ácida e posterior precipitação do íon ortofosfato como fosfomolibdato de quinolina – (C₉H₇N)₃H₃[PO₄.12 MoO₃] – o qual é filtrado, secado e pesado.

2.1.2. Equipamentos

- a) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade média a fina (16 a 40 µm).
- b) Frasco kitasato de 1.000 mL.
- c) Bomba de vácuo.
- d) Mufla.

2.1.3. Reagentes

- a) **Ácido nítrico, HNO₃, p.a.**
- b) **Ácido clorídrico, HCl, p.a.**
- c) **Reagente "Quimociac"**: dissolver 70 g de molibdato de sódio di-hidratado, Na₂MoO₄.2H₂O, em 150 mL de água. Dissolver 60 g de ácido cítrico cristalizado, C₆H₈O₇.H₂O, em uma mistura de 85 mL de ácido nítrico concentrado e 150 mL de água. Esfriar e adicionar aos poucos, com agitação, a solução de molibdato à mistura de ácido cítrico e nítrico. Dissolver 5 mL de quinolina sintética, C₉H₇N, em uma mistura de 35 mL de ácido nítrico e 100 mL de água. Adicionar esta solução, aos poucos, à solução de molibdato, ácido cítrico e nítrico; homogeneizar e deixar em repouso durante 24 horas. Filtrar, juntar 280 mL de acetona, completar a 1 L com água e homogeneizar. Guardar esta solução em frasco de polietileno.

2.1.4. Extração

- a) Pesar uma massa (G) de 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para béquer de 250 mL; adicionar 30 mL de ácido nítrico e 5 mL de ácido clorídrico concentrados. Ferver até cessar o desprendimento de vapores castanhos (NO₂) e a solução clarear.
- b) Adicionar 50 mL de água e ferver por 5 minutos. Deixar esfriar.
- c) Transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- d) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média, seco.
- e) Desprezar os primeiros 20 a 30 mL e separar um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

2.1.5. Determinação

- a) Pipetar uma alíquota (**A**) do extrato contendo de 10 a 25 mg de P₂O₅ e transferir para béquer de 400 mL; ajustar o volume a 100 mL com água e aquecer até o início de fervura.
- b) Adicionar 50 mL do reagente "Quimociac" e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- c) Deixar esfriar até a temperatura ambiente, agitando cuidadosamente 3 a 4 vezes durante o resfriamento.
- d) Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 240 - 250°C e tarado; lavar o precipitado com 5 porções de 25 mL de água, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- e) Secar durante 30 minutos a 240±10 °C. Deixar esfriar em dessecador por 30 minutos e pesar.
- f) Calcular a concentração de P₂O₅ na amostra pela expressão:

$$P_2O_5(m/m) = \frac{801,75m_p}{AG}$$

, onde:

m_p = massa do precipitado, em g.
G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada do extrato, em mL.

2.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

2.2.1.Princípio e aplicação

Fundamenta-se no ataque químico fortemente ácido e a quente da amostra, visando extrair o seu conteúdo de fósforo. 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 absorbância é medida a 400-420 nm.

Aplica-se aos fertilizantes minerais, com exceção de escórias básicas, devido à presença significativa de ferro.

2.2.2. Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

2.2.3. Reagentes

a) **Solução vanadomolíb dica:** dissolver 20 g de molibdato de amônio [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4 H₂O], p.a., em 200-250 mL de água a 80-90°C e deixar esfriar. Dissolver 1g de metavanadato de amônio (NH₄VO₃), p.a., em 120-140 mL de água a 80-90°C, esperar esfriar e adicionar 180 mL de HNO₃ concentrado. Adicionar a solução de molibdato à de metavanadato, aos poucos e agitando. Transferir para um balão volumétrico de 1 L, completar o volume com água e homogeneizar.

b) **Solução padrão de P₂O₅ com 500 mgL⁻¹:** transferir 0,9635 g de dihidrogenofosfato de potássio (KH₂PO₄, p.a., padrão primário), secado por 2h a 100-105°C, para um balão volumétrico de 1 L. Dissolver com água, completar o volume e homogeneizar. A massa de KH₂PO₄ está calculada para um reagente com 99,5 % de pureza. Se esta condição for diferente, recalcular a massa. CONSERVAR EM GELADEIRA.

2.2.4. Extração

Proceder como descrito no procedimento anterior, em **2.1.4. Extração**.

2.2.5. Determinação

Preparo das soluções de leitura:

a) Pipetar 2,0 - 2,5 - 3,0 - 3,5 e 4,0 mL da solução estoque de KH₂PO₄, que contém 500 mgL⁻¹ de P₂O₅, para balões volumétricos de 50 mL.

b) Adicionar a todos os balões: 20 mL de água e 15 mL da solução vanadomolíb dica.

c) Agitar, completar o volume com água e homogeneizar. Estas soluções contêm respectivamente 20, 25, 30, 35 e 40 mgL⁻¹ de P₂O₅.

d) Deixar em repouso por 10 minutos para completar o desenvolvimento da cor e determinar a absorbância das soluções a 400-420 nm, empregando como branco a solução que contém 20 mgL⁻¹ de P₂O₅ (zerar o aparelho com essa solução).

Obs.: Há referências aos comprimentos de onda de 400 e/ou 420 nm. Deve ser escolhido aquele para o qual o espectrofotômetro utilizado apresenta a melhor resposta.

e) A partir dos dados obtidos, calcular a equação de regressão linear da curva de calibração.

Determinação e cálculo

a) Transferir, para balão volumétrico de 50 mL, um volume (**A**) do extrato que contenha de 1,0 a 2,0 mg de P₂O₅. Deve-se tomar uma alíquota tal que a massa de P₂O₅ provável esteja na parte média desta faixa.

b) Adicionar a todos os balões: 20 mL de água e 15 mL da solução vanadomolíb dica.

c) Completar o volume com água e agitar.

d) Aguardar 10 minutos e ler a absorbância das soluções, no espectrofotômetro a 400-420 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 mgL⁻¹ de P₂O₅ (zerar o aparelho com essa solução).

f) e) Calcular a concentração (**C**) em mgL⁻¹ de P₂O₅ na solução de leitura através da equação de regressão linear da curva de calibração.

f) Calcular a porcentagem em massa de fósforo total, expresso na amostra como P₂O₅, pela expressão:

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{1,25C}{AG}$$
, onde:

C = concentração de P₂O₅ na solução de leitura, em mgL⁻¹.
A = volume da alíquota tomada do extrato, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

Observação: *Pode-se, alternativamente, utilizar uma curva de zero a 30 mgL⁻¹ de P₂O₅. Neste caso o branco contém apenas água e solução vanadomolibdica e a curva passa pela origem. Esta é uma boa opção para amostras com teores de P₂O₅ menores que 5%. Deve-se adequar a equação de regressão linear da curva de calibração.*

3. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁGUA

3.1. Método Gravimétrico do Quimociac

3.1.1. Princípio e aplicação

Consiste na extração do fósforo da amostra em meio aquoso, precipitação do íon ortofostato como fosfomolibdato de quinolina – (C₉H₇N)₃H₃[PO₄.12 MoO₃] – o qual é filtrado, secado e pesado.

3.1.2. Equipamentos

- a) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade média a fina (16 a 40 µm).
- b) Frasco kitasato de 1.000 mL.
- c) Bomba de vácuo.
- d) Mufla

3.1.3. Reagentes

- a) **Ácido nítrico (HNO₃) p.a**
- b) **Solução de ácido nítrico (1+1):** Juntar volumes iguais de água e ácido nítrico concentrado, p.a.
- c) **Reagente "Quimociac":** preparo conforme descrito em **2.1-** Método gravimétrico do fósforo total, ítem **2.1.3.c** “Reagentes”.

3.1.4. Extração

- a) Pesar uma massa (G) de 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para papel de filtro de porosidade média, adaptado a um funil e colocado sobre um balão volumétrico de 250 mL.
- b) Lavar com pequenas porções sucessivas de água tendo o cuidado de promover a suspensão da amostra e de adicionar nova porção somente 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 ao mesmo 1 a 2 mL de HNO₃ concentrado.
- c) Completar o volume com água e homogeneizar.

3.1.5. Determinação e cálculo

- a) Pipetar uma alíquota (**A**) do extrato contendo de 10 a 25 mg de P₂O₅ e transferir para béquer de 400 mL. Diluir se necessário, a 50 mL com água.
- b) Acrescentar 10 mL de ácido nítrico (1+1) e ferver por 10 minutos;
- c) Diluir a 100 mL com água, adicionar 50 mL do reagente "Quimociac" e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- d) Deixar esfriar até a temperatura ambiente, agitando cuidadosamente 3 a 4 vezes durante o resfriamento.
- e) Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 240-250°C e tarado. Lavar com 5 porções de 25 mL de água, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- f) Secar durante 30 minutos a 240± 10°C. Deixar esfriar em dessecador por 30 minutos e pesar.
- g) Calcular o percentual em massa de fósforo total da amostra, expresso como P₂O₅:

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{801,75m_p}{AG}$$
, onde:

A = alíquota tomada do extrato, em mL

m_p = massa do precipitado, em g.
G = massa inicial da amostra, em g.

3.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.

3.2.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na extração com água do fósforo presente na amostra. 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 absorbância é medida a 400-420 nm. Não se aplica a escórias básicas.

3.2.2. Equipamento

a) Espectrofotômetro digital.

3.2.3. Reagentes

- a) **Solução vanadomolíb dica:** preparo conforme descrito em 2.2- Método espectrofotométrico do fósforo total, no item 2.2.3.a “Reagentes”.
- b) **Solução padrão de P₂O₅ com 500 mgL⁻¹:** preparo conforme descrito em 2.2- Método espectrofotométrico do fósforo total, no item 2.2.3.b “Reagentes”.

3.2.4. Extração

Proceder como descrito no método anterior, **3.1-** Método gravimétrico do “Quimociac”, item **3.1.4.** Extração.

3.2.5. Determinação

Preparo das soluções de leitura

- a) Pipetar 2,0 - 2,5 - 3,0 - 3,5 e 4,0 mL da solução padrão de P₂O₅ para balões volumétricos de 50 mL.
- b) Adicionar a todos os balões: 20 mL de água e 15 mL da solução vanadomolíb dica.
- c) Agitar, completar o volume com água e homogeneizar. Estas soluções contêm respectivamente 20, 25, 30, 35 e 40 mgL⁻¹ de P₂O₅.
- c) Deixar em repouso por 10 minutos para completar o desenvolvimento da cor e determinar a absorbância das soluções a 400-420 nm, empregando como branco a solução que contém 20 mg L⁻¹ de P₂O₅ (zerar o aparelho com essa solução).
- d) A partir dos dados obtidos, calcular a equação de regressão linear da curva de calibração.

Determinação e cálculo

- a) Transferir, para balão volumétrico de 50 mL, uma alíquota do extrato (**A**) que contenha de 1,0 a 2,0 mg de P₂O₅.
- b) Adicionar a todos os balões: 20 mL de água e 15 mL da solução vanadomolíb dica.
- a) Completar o volume com água e agitar.
- b) Aguardar 10 minutos e determinar a absorbância das soluções, no espectrofotômetro a 400-420 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 mgL⁻¹ de P₂O₅ (zerar o aparelho com essa solução).
- c) Calcular a concentração (**C**) em mgL⁻¹ de P₂O₅ na amostra de fertilizante através da equação de regressão linear obtida para a curva de calibração.
- d) Calcular a porcentagem em massa de fosforo solúvel em água na amostra, expresso como P₂O₅:

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{1,25C}{AG}$$
, onde:

C = concentração de P₂O₅ na solução de leitura, em mgL⁻¹.
G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada do extrato, em mL.

Observação: Pode-se, alternativamente, utilizar uma curva de zero a 30 mgL⁻¹ de P₂O₅. Neste caso o branco contém apenas água e solução vanadomolíb dica e a curva passa pela origem. Esta é uma boa opção para amostras com teores de P₂O₅ menores que 5%. Deve-se adequar a equação de regressão linear da curva de calibração.

4. FÓSFORO SOLÚVEL EM CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO MAIS ÁGUA

4.1. Método gravimétrico do Quimociac.

4.1.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na extração do fósforo com água e citrato neutro de amônio a 65°C, seguida de precipitação do fósforo extraído como fosfomolibdato de quinolina – (C₉H₇N)₃H₃[PO₄.12 MoO₃] – filtração, secagem e pesagem desse precipitado.

4.1.2. Equipamentos

- a) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade média a fina (16 a 40 µm).
- b) Frasco kitasato de 1.000 mL.
- c) Bomba de vácuo.
- d) Mufla.
- e) Estufa com agitador e controle de temperatura.
- f) Banho-maria com agitador.

4.1.3. Reagentes

- a) **Ácido nítrico, HNO₃, (1+1), com água.**
- b) **Reagente “Quimociac”:** preparo conforme descrito em 2.1- Método gravimétrico do fósforo total, item **2.1.3.c** “Reagentes”.
- c) **Citrato neutro de amônio – CNA:** dissolver 370 g de ácido cítrico monohidratado cristalizado (C₆H₈O₇.H₂O),p.a., em 1500 mL de água e adicionar 345 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH), p.a., com 28 a 29% de NH₃. Se a concentração de NH₃ for menor que 28%, acrescentar volume adicional que compense esta menor concentração e diminuir na mesma medida o volume de água em que o ácido cítrico será dissolvido. Deixar esfriar e medir o pH. Se necessário, ajustar o pH a 7,0 ± 0,05 com solução aquosa de hidróxido de amônio (1+7) ou solução a 10% m/v de ácido cítrico. [Dilua a solução, se necessário, para chegar a d=1,09 gcm⁻³, a 20 °C. O volume final não deve exceder 2 L.]Guardar a solução em frasco hermeticamente fechado. Verificar semanalmente o pH, ajustando-o quando necessário.

4.1.4. Extração

- a) Pesar uma massa (G) de 1 g da amstra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para papel de filtro de porosidade média, adaptado em funil e colocar sobre um balão volumétrico de 500 mL (**V_b**).
- b) Lavar com aproximadamente 180 mL de água, em pequenas porções, tendo o cuidado de promover a suspensão da amostra e de adicionar nova porção somente após a anterior ter passado completamente.
- c) Transferir o papel de filtro com o resíduo para erlenmeyer de 250-300 mL e lavar quantitativamente o funil com água, ainda adaptado ao balão volumétrico.
- d) Adicionar ao erlenmeyer 100 mL de solução de citrato neutro de amônio previamente aquecida a 65°C.
- e) Tampar e agitar vigorosamente por alguns minutos. Remover momentaneamente a tampa do frasco para diminuir a pressão.
- f) Colocar o frasco bem fechado no agitador dentro da estufa ou banho-maria com agitador e agitar durante 1 hora, mantendo a temperatura a 65°C.
- g) Após 1 hora, retirar o frasco do sistema de agitação, esfriar até a temperatura ambiente e transferir o conteúdo do erlenmeyer para o balão volumétrico de 500 mL (**V_b**) que contém o fósforo solúvel em água. Completar o volume e agitar.
- h) Deixar em repouso até obter um sobrenadante límpido, filtrar em papel de filtro de porosidade média ou centrifugar.

4.1.5. Determinação e cálculo

- a) Pipetar uma alíquota do extrato (**A**) que contenha de 10 mg a 25 mg de P₂O₅, transferir para béquer de 400 mL e ajustar o volume a 50 mL com água.
- b) Acrescentar 10 mL de ácido nítrico (1+1) e ferver suavemente durante 10 minutos.
- c) Ajustar a aproximadamente 100 mL com água e aquecer até início de fervura.
- d) Adicionar 50 mL do reagente "Quimociac" e ferver durante 1 minuto, dentro de capela.
- e) Esfriar até a temperatura ambiente, agitando cuidadosamente 3 a 4 vezes durante o resfriamento.
- f) Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 240 - 250°C e tarado, lavar com 5 porções de 25 mL de água, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- g) Secar durante 30 minutos a 240±10 °C. Deixar esfriar em dessecador por 30 minutos e pesar.
- h) Calcular o percentual em massa de fósforo solúvel em água mais o solúvel em solução neutra de citrato de amônio da amostra, expresso como P₂O₅:

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{1603,5 m_p}{AG}$$
 , onde:

m_p = massa do precipitado, em g.
A = volume da alíquota do extrato tomada para a determinação, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

4.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

4.2.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na extração do fósforo da amostra em água e 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 400-420 nm.
Aplica-se aos fertilizantes minerais, com exceção de escórias básicas devido à presença significativa de ferro que confere coloração interferente às soluções.

4.2.2. Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

4.2.3. Reagentes

- a) **Citrato neutro de amônio – CNA:** preparo de acordo com a descrição apresentada no método anterior, em 4.1.3.c.
- b) **Citrato neutro de amônio - CNA (1+9):** transferir 25 mL da solução de CNA para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água.
- c) **Solução vanadomolibdica:** preparo conforme descrito em 2.2- Método espectrofotométrico do fósforo total, no item 2.2.3.a “Reagentes”.
- d) **Solução padrão de P₂O₅ com 500 mgL⁻¹:** preparo conforme descrito em 2.2- Método espectrofotométrico do fósforo total, no item 2.2.3.b “Reagentes”.

4.2.4. Extração

- a) Tomar uma massa (G) de 0,5 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para um béquer de 100-150 mL.
- b) Acrescentar 25 mL da solução de CNA, cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por 10 minutos. Esfriar.
- c) Transferir para um balão volumétrico de 250 mL, lavar muito bem o béquer e o vidro de relógio com água e completar o volume. Homogeneizar.
- d) Filtrar em papel de filtro de porosidade média, obtendo uma porção do extrato que seja suficiente para a determinação, desprezando os primeiros 20 a 30 mL.

Extração Alternativa :

- a) Tomar uma massa (G) de 1,0 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para papel de filtro de porosidade média adaptado em funil e balão volumétrico de 500 mL.
- b) Lavar a amostra com pequenas porções de água, adicionando cada porção somente após a anterior ter passado completamente, até um volume de 180-200 mL mL.
- c) Transferir o papel de filtro com o resíduo da amostra para béquer de 100 mL.
- d) Adicionar 50 mL da solução de CNA e ferver suavemente por 10 minutos. Deixar esfriar.
- e) Transferir o extrato em CNA para o balão volumétrico que contém o extrato aquoso, lavando também o béquer contendo o papel da filtração e o funil.
- f) Completar o volume com água. Homogeneizar.
- g) Filtrar em papel de filtro de porosidade média, obtendo uma porção do extrato que seja suficiente para a determinação, desprezando os primeiros 20 a 30 mL.

4.2.5. Determinação

Preparo das soluções de leitura

- a) Pipetar 2,0 - 2,5 - 3,0 - 3,5 e 4,0 mL da solução padrão de P₂O₅ para balões volumétricos de 50 mL.
- b) Adicionar a todos os balões 20 mL de água, 5 mL de solução de CNA (1+9) e 15 mL da solução vanadomolibdica :
- c) Agitar, completar o volume com água e homogeneizar. Estas soluções contêm respectivamente 20, 25, 30, 35 e 40 mgL⁻¹ de P₂O₅.
- d) Deixar em repouso por 10 minutos para completar o desenvolvimento da cor e determinar a absorbância das soluções a 400-420 nm, empregando como branco a solução que contém 20 mgL⁻¹ de P₂O₅ (zerar o aparelho com

essa solução).
e) A partir dos dados obtidos, calcular a equação de regressão linear da curva de calibração.

Determinação na amostra e cálculo

a) Transferir, para um balão volumétrico de 50 mL, uma alíquota do extrato que contenha 1 a 2 mg de P₂O₅.

- Observações:**
1. Devido à interferência do citrato nas determinações, o balão contendo a alíquota da amostra deve conter um volume da solução de CNA (1+9) equivalente ao da curva padrão (5 mL). A alíquota da amostra não deve ser superior a 5 mL
 2. Caso o volume de 5 mL do extrato da amostras não contenha 1mg de P₂O₅, transferir esse volume de extrato e acrescentar 5 mL do padrão de 20 mg mgL⁻¹ de P₂O₅ (totalizando 1,0 mg ou 20 mgL⁻¹ de P₂O₅). Após a determinação da concentração de P₂O₅ na solução de leitura, subtrair do resultado os 20 mgL⁻¹ de P₂O₅ adicionados.
 3. Caso a alíquota calculada for menor do que 1,0 mL diluir convenientemente o extrato com solução de CNA (1+9), de maneira a utilizar uma alíquota maior (até 5 mL). Os cálculos finais deverão ser adequados.

- b) Adicionar ao balão volumétrico: 20 mL de água, um volume de CNA (1+9) de forma que somado à alíquota resulte em 5 mL e 15 mL de solução vanadomolibdica.
c) Agitar, completar o volume com água e homogeneizar. Deixar em repouso por 10 minutos.
d) Ler a absorbância das soluções, em espectrofotômetro a 400-420 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 mgL⁻¹ de P₂O₅ (zerar o aparelho com essa solução).
e) Calcular a concentração (C) em mgL⁻¹ de P₂O₅ na amostra através da equação de regressão linear da curva de calibração.
f) Calcular a porcentagem de fosforo solúvel em água na amostra, expresso como P₂O₅:

$$P_2O_5(\frac{m}{m}) = \frac{1,25C}{AG}$$
 , onde:

C = concentração de P₂O₅ na solução de leitura da amostra, em mgL⁻¹.
A = volume da alíquota tomada, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

Observação: Pode-se, alternativamente, utilizar uma curva de zero a 30 mgL⁻¹ de P₂O₅. Neste caso o branco contém apenas água e solução vanadomolibdica e a curva passa pela origem. Esta é uma boa opção para amostras com teores de P₂O₅ menores que 5%. Deve-se adequar a equação de regressão da curva de calibração.

NOTA: A **etapa de determinação** pode, também, ser efetuada por precipitação com o reagente “Quimociac”, seguindo-se o procedimento descrito no método anterior, em **4.1.5**. O cálculo deve ser feito pelas fórmulas a seguir:

a) Tomando-se a alíquota A do extrato da extração direta (0,5g:250 mL), o teor de P₂O₅ será dado por:

$$P_2O_5(\frac{m}{m}) = \frac{801,75 m_p}{AG}$$
 .

b) Tomando-se a alíquota A do extrato da extração alternativa (1,0g:500 mL), o teor de P₂O₅ será dado por:

$$P_2O_5(\frac{m}{m}) = \frac{1603,5 m_p}{AG}$$
 , onde;

m_p = massa do precipitado, em g.
A = volume da alíquota do extrato tomada para a determinação, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

5. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁCIDO CÍTRICO A 2%

5.1. Método gravimétrico do quimociac

5.1.1. Princípio e aplicação

Consiste em solubilizar o fósforo da amostra com solução de ácido cítrico, precipitação deste fósforo na forma de fosfomolibdato de quinolina – (C₉H₇N)₃H₃[PO₄.12 MoO₃] – filtração, secagem e pesagem desse precipitado.

5.1.2. Equipamentos

- a) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade média a fina (16 a 40 µm).
- b) Frasco kitasato de 1 litro.
- c) Bomba de vácuo.
- d) Mufla.
- e) Agitador de rotação tipo Wagner, com regulagem para 30-40 rpm, ou agitador similar.

5.1.3. Reagentes

a) **Reagente “Quimociac”**: preparo conforme descrito em 2.1- Método gravimétrico do fósforo total, item 2.1.3.c “Reagentes”.

b) **Ácido nítrico (HN03) concentrado, p.a**

c) **Solução de ácido cítrico com 20 gL⁻¹**: pesar 10 g de ácido cítrico cristalizado monohidratado (C6H8O7. H2O), p.a., dissolver em água, transferir para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume. Usá-la recém-preparada.

5.1.4. Extração

- a) Pesar uma massa (G) de 1,0 g de amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para erlenmeyer de 250 mL seco.
- b) Juntar exatamente 100 mL de solução de ácido cítrico com 20 gL⁻¹, colocar no agitador e agitar durante 30 minutos a 30-40 rpm.
- c) Filtrar imediatamente através de papel de filtro de porosidade média. Desprezar os primeiros 20-30 mL e separar, em seguida, um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

5.1.5 Determinação e cálculo

- a) Pipetar uma alíquota (**A**) do extrato contendo de 10 a 25 mg de P2O5 , transferir para béquer de 400 mL. Ajustar o volume a 50 mL com água.
- b) Acrescentar 10 mL de ácido nítrico (1+1) e ferver suavemente durante 10 minutos.
- c) Ajustar o volume a aproximadamente 100 mL com água e aquecer até início da fervura.
- d) Acrescentar 50 mL do reagente "Quimociac" e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- e) Deixar esfriar até a temperatura ambiente, agitando 3-4 vezes durante o resfriamento.
- f) Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa previamente seco a 240 – 250 °C e tarado; lavar com 5 porções de 25 mL de água, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- g) Secar durante 30 minutos a 240±10 °C. Esfriar em dessecador por 30 minutos e pesar.
- h) Calcular o percentual em massa de fósforo solúvel em ácido cítrico, expresso como P2O5:

$$P_2O_5(m/m) = \frac{320,7m_p}{AG}$$
, onde:

m_p = massa do precipitado, em g.

A= volume da alíquota do extrato tomada para a determinação, em mL.

G = massa inicial da amostra, em g.

5.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

5.2.1. Princípio e aplicação

Consiste em solubilizar o fósforo contido na amostra em uma solução de ácido cítrico a 20 gL⁻¹ por agitação, com posterior formação de complexo colorido entre o fosfato, vanadato e molibdato de amônio, de cor amarela, cuja absorbância é medida a 400-420 nm.

Aplica-se aos fertilizantes minerais, com exceção de escórias básicas devido à presença significativa de ferro.

5.2.2. Equipamento

- a) Espectrofotômetro digital

5.2.3. Reagentes

a) **Solução de ácido cítrico** 20 gL⁻¹: preparar como no método anterior, em 5.1.3.c.

b) **Solução vanadomolíbdica**: preparo conforme descrito em 2.2- Método espectrofotométrico do fósforo total, no item 2.2.3.a “Reagentes”.

c) **Solução padrão de P2O5 com 500 mgL⁻¹**: preparo conforme descrito em 2.2- Método espectrofotométrico do

fósforo total, no item **2.2.3.b** “Reagentes”.

5.2.4. Extração

Conforme descrito no procedimento anterior, em 5.1.4. Extração.

5.2.5. Determinação

Preparo das soluções de leitura

- a) Pipetar 2,0 - 2,5 - 3,0 - 3,5 e 4,0 mL da solução padrão de P₂O₅ e transferir para balões volumétricos de 50 mL.
- b) Juntar cerca de 20 mL de água, 5 mL da solução com 20 gL⁻¹ de ácido cítrico e 15 mL da solução vanadomolibdica.
- c) Completar com água, agitar e aguardar 10 minutos; essas soluções contem 20 – 25 -30- 35 e 40 mgL⁻¹ de P₂O₅.
- d) Ler a absorbância a 400-420 nm e estabelecer a equação de regressão linear da curva de calibração, acertando o zero com a solução padrão de 20 mgL⁻¹ de P₂O₅.

Determinação na amostra e cálculo

- a) Tomar uma alíquota (A) do extrato que contenha de 1 a 2 mg de P₂O₅ e transferir para balão de 50 mL. Deve-se tomar uma alíquota tal que a massa de P₂O₅ provável esteja na parte média desta faixa.

Observação: Como os extratos em ácido cítrico são mais concentrados, para amostras com garantia acima de 10% em massa, diluir 20 mL do extrato para balão de 50 mL, com solução de ácido cítrico a 20 gL⁻¹ e recalcular a alíquota a ser tomada.

- a) Adicionar ao balão volumétrico: 15-20 mL de água, volume de ácido cítrico a 20 gL⁻¹ de forma que, somado à alíquota tomada, resulte em um volume de 5 mL e 15 mL da solução vanadomolibdica.
- b) Completar com água e agitar.
- c) Esperar 10 minutos e proceder à leitura de absorbância a 400-420 nm.
- d) Determinar a concentração (C) em mgL⁻¹ de P₂O₅ na solução de leitura pela equação de regressão linear da curva de calibração.
- e) Calcular o teor de fósforo solúvel em solução de ácido cítrico na amostra, expresso como P₂O₅:

$$P_2O_5(m/m) = \frac{0,5CD}{AG}$$
, onde:

C = concentração em de P₂O₅ na solução de leitura da amostra, em mg L⁻¹.
D = fator de diluição (sem diluição, D = 1, ocorrendo a diluição 20:50, D = 2,5).
A = alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

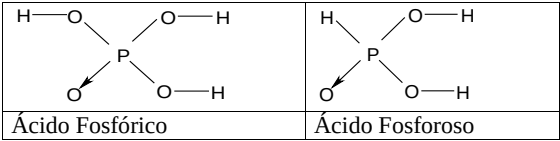
Observações:

1. Devido a interferência de ácido cítrico nas determinações deve sempre estar presente um volume de ácido cítrico a 2% igual ao da curva padrão.
2. Pode-se, alternativamente, utilizar uma curva de zero a 30 mgL⁻¹ de P₂O₅. Neste caso o branco contém água, ácido cítrico e solução vanadomolibdica e a curva passa pela origem. Esta é uma boa opção para amostras com baixos teores de P₂O₅. Deve-se adequar a equação de regressão linear da curva de calibração.

6. FÓSFORO EM AMOSTRAS CONTENDO FOSFITO.

6.1. Princípio e aplicação

Fosfito é nome genérico que se dá aos sais do ácido fosforoso H₃PO₃. Neste ácido um dos átomos de hidrogênio de sua molécula não tem função de ácido.



Para a determinação do teor de fósforo em amostras contendo fosfito deve-se, preliminarmente, promover a oxidação do fosfito a fosfato, utilizando-se misturas de ácidos nítrico e clorídrico. O teor total de fósforo (fosfato

mais fosfito), expresso como P₂O₅ (% m/m), pode ser determinado por espectrofotometria ou por gravimetria. Havendo a necessidade de distinção entre as formas fosfito e fosfato, deve-se determinar o fósforo (na forma de fosfato) **sem** a oxidação da amostra, usando apenas o método colorimétrico. Nesta situação, o teor de fosfito, expresso como P₂O₅, será calculado pela diferença entre as duas determinações (**com** e **sem** a oxidação da amostra). Aplica-se aos fertilizantes com conteúdo de fósforo total ou parcial na forma de fosfito.

6.2. Equipamentos

- a) Espectrofotômetro digital.
- b) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade média a fina (16 a 40 µm).
- c) Frasco kitasato de 1 litro.
- d) Bomba de vácuo.

6.3. Reagentes

- a) **Ácido nítrico, HNO₃, p.a.**
- b) **Ácido clorídrico, HCl, p.a.**
- c) **Reagente “Quimociac”**: preparo conforme descrito em 2.1- Método gravimétrico do fósforo total, ítem 2.1.3.c “Reagentes”.
- d) **Solução padrão de P₂O₅ com 500 mgL⁻¹**: preparo conforme descrito em 2.2- Método espectrofotométrico do fósforo total, no item 2.2.3.b “Reagentes”.
- e) **Solução vanadomolibdica**: preparo conforme descrito em 2.2- Método espectrofotométrico do fósforo total, no item 2.2.3.a “Reagentes”.

6.4. Extração

O procedimento de *extração* deve ser conduzido de acordo com a especificação de solubilidade (P₂O₅ total, solúvel em citrato neutro de amônio mais água, solúvel em ácido cítrico e/ou solúvel em água) do produto, seguindo os procedimentos descritos anteriormente neste capítulo, para cada extrator.

6.5. Determinação e cálculo

6.5.1. Por gravimetria, com reagente “Quimociac”

- a) Pipetar uma alíquota (**A**) do extrato contendo de 10 a 25 mg de P₂O₅ e transferir para béquero de 300-400 mL.
- b) Adicionar 30 mL de HNO₃ e 5 mL de HCl concentrados e promover a fervura vigorosa desta mistura até reduzir o volume a cerca de 2-3 mL. Deixar esfriar. Repetir a oxidação, se necessário, em ensaio de confirmação.
- c) Adicionar aproximadamente 50 mL de água, mais 10 mL de HNO₃ (1+1) e ferver suavemente durante 10 minutos.
- d) Ajustar o volume a aproximadamente 100 mL pela adição de água e aquecer até o início da ebulição.
- e) Adicionar, com cuidado, 50 mL do reagente "Quimociac" e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- f) Esfriar até temperatura ambiente, agitando 3 a 4 vezes durante o resfriamento.
- g) Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 240 - 250°C e tarado; lavar o retido com 5 porções de aproximadamente 25 mL de água, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- h) Secar durante 30 minutos a 240±10 °C. Esfriar em dessecador e pesar o precipitado de fosfomolibdato de quinolina, (C₉H₇N)₃H₃[PO₄.12 MoO₃].

- i) Calcular o percentual em massa de fósforo, expresso como P₂O₅:

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{3,207m_p V_b}{AG}$$
, onde:

m = massa do precipitado, em gramas.
V_b= volume do balão volumétrico utilizado na etapa de extração, em mililitros.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.
G= massa inicial da amostra, em gramas.

6.5.2 Por espectrofotometria:

Preparo da curva de calibração

- a) Pipetar 2,0 - 2,5 - 3,0 - 3,5 e 4,0 mL da solução padrão de P₂O₅ para balões volumétricos de 50 mL.
- b) Adicionar a todos os balões 20 mL de água e 15 mL da solução vanadomolibdica.

- c) Agitar, completar o volume com água e homogeneizar. Estas soluções contêm respectivamente 20, 25, 30, 35 e 40 mgL⁻¹ de P₂O₅.
- d) Deixar em repouso por 10 minutos para completar o desenvolvimento da cor e determinar a absorbância das soluções a 400-420 nm, empregando como branco a solução que contém 20 mgL⁻¹ de P₂O₅ (zerar o aparelho com essa solução).
- e) A partir dos dados obtidos, calcular a equação de regressão linear da curva de calibração.

Determinação e cálculo

- a) Pipetar uma alíquota (A) do extrato contendo de 10 a 25 mg de P₂O₅ e transferir para béquer de 250 mL.
- b) Adicionar 30 mL de HNO₃ e 5 mL de HCl concentrados e promover a fervura vigorosa desta mistura até reduzir o volume a cerca de 2-3 mL. Esfriar. Repetir este procedimento de oxidação do fosfito a fosfato, se necessário, em um ensaio de confirmação.
- c) Fazer um volume de aproximadamente 50 mL com água, acrescentar 10 mL de HNO₃ (1+1) e ferver suavemente durante 10 minutos.
- d) Esfriar, transferir para um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água.
- e) Transferir, para balão volumétrico de 50 mL, uma alíquota desta solução que contenha de 1,0 a 2,0 mg de P₂O₅. Deve-se tomar uma alíquota tal que a massa de P₂O₅ provável esteja na parte média desta faixa.
- f) Adicionar a todos os balões: 20 mL de água e 15 mL da solução vanadomolibdica. Completar o volume com água e agitar.
- g) Aguardar 10 minutos e determinar a absorbância das soluções, no espectrofotômetro a 400-420 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 mgL⁻¹ de P₂O₅ (zerar o aparelho com essa solução).
- h) Calcular a concentração (C) em mgL⁻¹ de P₂O₅ na amostra de fertilizante através da equação de regressão linear da curva de calibração.
- i) Calcular a porcentagem em massa de fosforo solúvel em água na amostra, expresso como P₂O₅:

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{5CV_b}{100AG}$$
 , onde:

C = concentração, em mgL⁻¹ de P₂O₅, obtida na solução de leitura.
V_b= volume do balão volumétrico utilizado na etapa de extração, em mililitros.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.
G= massa inicial da amostra, em gramas.

Observação: *Pode-se, alternativamente, utilizar uma curva de zero a 30 mg L⁻¹ de P₂O₅. Neste caso a curva passa pela origem. Esta é uma boa opção para amostras com teores de P₂O₅ menores que 5%. Deve-se adequar a equação de regressão da curva de calibração.*

Nota: Havendo a necessidade de apresentar o conteúdo de fósforo na amostra distinguindo suas diferentes formas (teor como fosfato e fosfito), proceder à determinação do fósforo na forma de fosfato pelos *métodos espectrofotométricos* usuais (sem etapa de oxidação prévia) anteriormente descritos neste capítulo, observando a especificação de solubilidade do produto – **Cap. I**, métodos **2.2, 3.2, 4.2** e **5.2**.

O teor de fósforo na forma de fosfito, P₂O₅ (PO₃), será dado por:

$$P_2O_5(PO_3(\%m/m)) = P_2O_5(PO_3+PO_4) - P_2O_5(PO_4)$$

7. POTÁSSIO (K₂O) SOLÚVEL EM ÁGUA

7.1. Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio (TFBS)

7.1.1. Princípio

Baseia-se na extração a quente do potássio solúvel em água, precipitação deste com solução de tetrafenilborato de sódio em excesso e titulação do excesso deste reagente com solução de brometo de cetil trimetil amônio (BCTA) ou cloreto de benzalcônio.

7.1.2. Reagentes

- a) **Solução aquosa de hidróxido de sódio, NaOH, com 200 gL⁻¹.**
- b) **Formaldeído, H₂CO, a 37%, p.a.**
- c) **Solução de oxalato de amônio, (NH₄)₂C₂O₄, a 40 gL⁻¹:** pesar 40 g do reagente p.a. e dissolver em água morna.

Completar a 1L com água.

d) **Solução do indicador amarelo de Clayton:** dissolver 0,040 g de amarelo de Clayton (amarelo de titânio) em água e completar o volume a 100 mL. Homogeneizar.

e) **Solução de tetrafenilborato de sódio (TFBS), NaB(C₆H₅)₄:** dissolver 12 g de tetrafenilborato de sódio, p.a., em 800 mL de água, adicionar 20 a 25 g de hidróxido de alumínio Al(OH)₃, agitar durante 5 minutos e filtrar em papel de filtro de porosidade fina (filtração lenta). Caso o filtrado inicialmente se apresente turvo, refiltrá-lo. Adicionar 2 mL de hidróxido de sódio 200 gL⁻¹ ao filtrado límpido e completar a 1 L. Homogeneizar e deixar em repouso em recipiente de polietileno durante 2 dias antes da padronização.

f) **Solução de BCTA ou de cloreto de benzalcônio a 6,3 gL⁻¹:** pesar 6,3 g de brometo de cetiltrimetilamônio (BCTA), p.a., ou cloreto de benzalcônio (Zefiran) e dissolver em água quente. Esfriar e completar o volume a 1 L com água.

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

Deve-se estabelecer a equivalência (**F₁**) entre a solução de BCTA ou Zefiran e a de TFBS, que deverá ser de aproximadamente 2:1 em volume.

Para determinar esta relação entre as soluções, transferir para erlenmeyer de 125 mL:

- 25 mL de água;
- 1 mL de solução a 200 gL⁻¹de hidróxido de sódio;
- 2,5 mL de formaldeído a 37%;
- 1,5 mL da solução de oxalato de amônio;
- 4,0 mL da solução de tetrafenilborato de sódio;
- 6 a 8 gotas do indicador amarelo de Clayton.

Titular com a solução de BCTA ou de cloreto de benzalcônio até a viragem para a cor rosa (**V₁**). Em seguida calcular o fator de equivalência do volume da solução de TFBS correspondente a 1 mL de solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio, pela expressão:

$$F_1 = \frac{4}{V_1}$$
, onde:

V₁ = volume gasto da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio, em mL. O fator deverá ser aproximadamente 0,5.

g) **Solução padrão estoque de potássio:** secar dihidrogenofosfato de potássio, KH₂PO₄, p.a. padrão primário, a 100-105°C durante 2 horas e deixar esfriar em dessecador. Tomar uma massa (G) de 2,5 g de KH₂PO₄, pesada com precisão de 0,1 mg e dissolver em água. Adicionar 50 mL da solução a 40 gL⁻¹ de oxalato de amônio e completar o volume a 250 mL com água. Homogeneizar. Essa solução contém 3,4613 mgmL⁻¹ de K₂O.

Padronização da solução de TFBS com a solução padrão de KH₂PO₄:

Finalidade: estabelecer a relação (**F₂**) entre a quantidade de K₂O que reage com cada mililitro da solução de TFBS.

a) Transferir uma alíquota de 10 mL da solução padrão de potássio medida com uma pipeta volumétrica, para um balão volumétrico de 100 mL.

b) Adicionar 2 mL da solução de NaOH 200 gL⁻¹, 5 mL de formaldeído a 37% e 30,0 mL da solução de tetrafenilborato de sódio, medidos com bureta.

c) Agitar lentamente evitando a formação de espuma. Completar o volume com água e homogeneizar.

d) Após 10 minutos, filtrar através de papel de filtro de porosidade fina, seco.

e) Transferir uma alíquota de 50 mL do filtrado para um erlenmeyer de 250 mL e adicionar 6 a 8 gotas do indicador amarelo de Clayton.

f) 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. Anotar o volume gasto (**V₂**).

g) Em seguida, calcular o fator F₂ correspondente a mg de K₂O por mL da solução de TFBS, usando a expressão:

$$F_2 = \left[\frac{\left(\frac{34,6133G}{2,5} \right)}{(30 - 2V_2F_1)} \right]$$
, onde:

G = massa pesada de KH₂PO₄, em g.

V₂= volume gasto da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio, em mL.

F₁ = fator da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio em relação ao TFBS.

Este procedimento deve ser repetido mais duas vezes, fazendo-se a média dos valores de F₂ encontrados. O valor de F₂ varia em torno de 1,5 (mg de K₂O por mL da solução de TFBS).

7.1.3. Extração

- a) Pesar uma massa (G) de 2,5 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para um béquer de 300-400 mL; adicionar 50 mL da solução de oxalato de amônio 40 gL⁻¹, 125 mL de água e ferver suavemente durante 30 minutos.
- b) Deixar esfriar, transferir para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume e homogeneizar.
- c) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média para um béquer seco, desprezando os primeiros 20-30 mL.

7.1.4. Determinação e cálculo

- a) Transferir uma alíquota (**A**) contendo de 10 a 40 mg de K₂O para um balão volumétrico de 100 mL, adicionar 2 mL da solução de NaOH 200 gL⁻¹ e 5 mL de formaldeído a 37%. Homogeneizar e deixar em repouso por 5 minutos.
- b) Adicionar 1 mL da solução de tetrafenilborato de sódio para cada 1,5 mg de K₂O esperado e mais um excesso de 8 mL para garantir a precipitação (**V₃**).
- c) Completar o volume com água, agitar energicamente e, após 10 minutos, filtrar em papel de filtro de filtração lenta.
- d) Transferir uma alíquota de 50 mL do filtrado para um erlenmeyer de 250 mL, adicionar 6 a 8 gotas do indicador amarelo de Clayton e titular com a solução padrão de BCTA ou cloreto de benzalcônio, usando bureta, até a viragem para a cor rosada (**V₄**).
- e) Calcular o percentual de potássio na amostra, expresso como K₂O:

$$K_2O\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{2sF_2[V_3-(2V_4F_1)]}{AG}$$

, onde:

V₃ = volume da solução de TFBS adicionado, em mL.
V₄ = volume da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio gasto na titulação, em mL.
F₁ = fator da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio x TFBS.
F₂ = fator da solução de TFBS x K₂O.
A = alíquota do extrato tomada para a determinação, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

Obs.1: No ítem “a”, para amostras com teores de K₂O inferiores a 2% em massa, pode-se tomar uma alíquota do extrato de maior volume (até superior a 100 mL), de acordo com a especificação do produto, para um béquer de 250-300 mL.
Adicionar 2 mL da solução de NaOH 200 gL⁻¹ (o pH deverá elevar-se acima de 10) e 5 mL de formaldeído a 37%. Homogeneizar e deixar em repouso por 5 minutos.
Acrescentar 1 mL da solução de tetrafenilborato de sódio para cada 1,5 mg de K₂O esperado e mais um excesso de 8 mL para garantir a precipitação (**V₃**). Homogeneizar, agitando energicamente com bastão de vidro e aguardar 10 minutos para que se complete a reação de precipitação.
Filtrar em papel de filtro de filtração lenta para um erlenmeyer de 250 mL e adicionar 8 a 10 gotas do indicador amarelo de Clayton.
Titular com a solução padrão de BCTA ou cloreto de benzalcônio, usando bureta, até a viragem para a cor rosada (**V₄**).
Calcular o percentual de potássio na amostra, expresso como K₂O:

$$K_2O\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{2sF_2[V_3-(V_4F_1)]}{AG}$$

Obs.2: Para estas amostras com baixos teores (K₂O≤2% em massa), o método **7.2**, a seguir, com a determinação por fotometria de chama se aplica perfeitamente.

7.2 Método por fotometria de chama

7.2.1.Princípio

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

7.2.2. Equipamento

- a) Fotômetro de chama digital.

7.2.3. Reagentes

a) **Solução padrão estoque de K₂O com 1.000 mgL⁻¹**: pesar exatamente 1,5989 g de cloreto de potássio, KCl, p.a., padrão primário, previamente secado em estufa a 100 – 105 °C, durante 2 horas e esfriado em dessecador. Dissolver com água em balão volumétrico de 1 litro; completar o volume e homogeneizar.

Esta solução também pode ser obtida a partir de dihidrogenofosfato de potássio, KH₂PO₄, p.a., padrão primário, secado por 2 horas a 100-105°C. Deve-se tomar 2,9039 g do sal, dissolver em água e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL. Completar o volume e homogeneizar.

b) **Solução intermediária de K₂O com 200 mgL⁻¹**: pipetar 50 mL da solução estoque, transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar.

c) **Solução de leitura de K₂O com 16 mgL⁻¹**: pipetar 20 mL da solução de K₂O com 200 mgL⁻¹ , transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar.

Observações:

1. Para a análise de misturas contendo fósforo, deve-se usar preferencialmente a solução - estoque e as soluções padrões intermediária e de leitura preparadas a partir do padrão primário KH₂PO₄.
2. Empregar nas operações, inclusive para armazenar água, recipientes de vidro de baixo teor de álcalis ou plásticos, a fim de evitar contaminação com potássio.

7.2.4. Extração

a) Pesar uma massa (G) da amostra, com precisão de 0,1 mg, conforme a **tabela 1**, e transferir para béquer. Adicionar 50 mL de água para massas até 2 g e 100 mL para massas maiores e ferver por 10 minutos.

Obs.: A **tabela 1** é uma sugestão de manuseio das amostras para, partindo-se da especificação do produto, obter-se uma solução final de leitura com 16 mgL⁻¹ de K₂O. Outras diluições utilizando-se vidraria disponível podem ser utilizadas desde que levem ao mesmo resultado final, com a adequação dos cálculos.

Tabela 1 – Quantidade a pesar conforme a especificação do produto (garantia em porcentagem em massa), volumes de diluição e alíquotas.

Garantia (g) % em massa	Massa (G) (em grama)	Volume do balão 1 (Vb ₁) (mL)	Alíquota A (mL)	Volume do balão 2 (Vb ₂) (mL)
0 < g ≤ 4	4/g	500	50	250
4 < g ≤ 8	8/g	200	10	250
8 < g ≤ 16	16/g	200	5	250
16 < g ≤ 30	20/g	250	5	250
30 < g	40/g	500	5	250

- b) Esfriar e transferir para balão volumétrico 1 (V_{b1}), completar o volume com água e homogeneizar. Deixar em repouso por 10 minutos.
- c) Filtrar em papel de filtro de porosidade média.

7.2.5. Determinação e cálculo

- a) Pipetar uma alíquota (A) do filtrado, transferir para balão volumétrico de 250 mL (V_{b2} da tabela), completar o volume com água e homogeneizar.
- b) Ajustar o fotômetro de chama em "80" (valor de escala), ou em 16 (unidade de concentração ajustada no equipamento), com a solução intermediária de 16 mgL⁻¹ de K₂O. Zerar o aparelho com água.
- c) Medir o valor da emissão do potássio na solução diluída da amostra, registrando a leitura (**L** ou **C**).
- d) Calcular a porcentagem em massa de potássio, expressa como K₂O:

$$K_2O \left(\%m/m \right) = \frac{0,02LV_{b_1}V_{b_2}}{100oAG}, \text{ ou}$$

$$K_2O \left(\%m/m \right) = \frac{CV_{b_1}V_{b_2}10 - 4}{AG}, \text{ onde:}$$

Vb₁: Volume do balão do extrato (balão 1), em mL.

Vb₂: Volume do balão utilizado na solução de leitura (balão 2), em mL.
L: leitura da solução diluída da amostra em valor de escala.
C: leitura da solução diluída da amostra em valor direto de concentração.
G: massa inicial da amostra, em g.
A: alíquota tomada do filtrado, em mL.

Nota 1: Caso a leitura encontrada tenha sido abaixo de 75 (equivalente à concentração de 15 mgL⁻¹) ou acima de 85 (17 mgL⁻¹), o resultado é considerado aproximado. Deve-se, então, repetir a análise, recalculando a massa "**G**" da amostra, usando o percentual aproximado encontrado (“**g**”), ou apenas repetir a etapa de determinação retirando uma nova alíquota **A_r** de volume próximo ao calculado pelas fórmulas abaixo:

$$A_r = \frac{80A}{L} \text{ , ou}$$

$$A_r = \frac{16A}{C}$$

Substituir nas fórmulas de cálculo do **K₂O** o **valor de A pelo de A_r**.

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

Nota 3: Para equipamentos com pontos de ajuste (concentrações de K ou K₂O) diferentes, próprios da concepção do instrumento, devem ser preparadas as soluções de calibração recomendadas, trabalhando-se no intervalo em que o equipamento responde linearmente, feitas as diluições adequadas e o ajuste dos cálculos, sempre de forma que:

$$K_2O_{\left(\%m/m\right)} = 100\left(\frac{massa\ de\ K_2O\ na\ aliquota}{massa\ da\ amostra\ na\ aliquota}\right)$$

8. CÁLCIO e MAGNÉSIO

8.1 Método volumétrico do EDTA

8.1.1 Princípio e aplicação

Consiste na extração do cálcio e magnésio da amostra e titulação dos mesmos com solução padronizada de EDTA, após a eliminação dos interferentes. Este método apresenta melhor desempenho na avaliação de produtos com teores de cálcio e magnésio da ordem de grandeza de 5% em massa ou acima. Aplicável a amostras com teor de manganês ou zinco igual ou inferior a 0,25% em massa. Não se aplica a concentrados de metais como as fritas (FTE's – fritted trace elements) ou misturas que as contenham.

8.1.2. Reagentes

- a) **Ácido clorídrico (HCl) concentrado , p.a.**
- b) **Solução de HCl (1+5) com água**, aproximadamente 2 mol L⁻¹.
- c) **Solução de HCl (1+23) com água**, aproximadamente 0,5 mol L⁻¹.
- d) **Solução de hidróxido de potássio com 200 gL⁻¹**: transferir 100 g de KOH, p.a., para béquer de 600 mL, dissolver com 300-400 mL de água, transferir para balão volumétrico de 500 mL, esperar esfriar, completar o volume e homogeneizar.
- e) **Solução de hidróxido de potássio e cianeto de potássio** - (cuidado! veneno). Dissolver 280 g de hidróxido de potássio (KOH) e 66 g de cianeto de potássio (KCN) em 1 L de água. Homogeneizar.
- f) **Indicadores: calceína ou calcon**

- **Calceína:** moer a mistura formada de 0,2 g de calceína, 0,12 g de timolftaleína e 20 g de nitrato de potássio, KNO₃. Homogeneizar bem.

- **Opção para o preparo da mistura de calceína:** juntar 0,1 g de calceína e 10 g de cloreto de sódio (NaCl), homogeneizar bem e moer, passando em peneira de abertura de 0,50 mm. A viragem é de verde para laranja (isento de reflexos verdes).

- **Solução de calcon a 5 gL⁻¹**: transferir 0,1 g de calcon para béquer de 100 mL, contendo 10 mL de trietanolamina e 10 mL de álcool metílico. Agitar para dissolver, transferir para recipiente plástico e conservar em geladeira. *Obs.: O álcool metílico é extremamente tóxico. Manipular com cuidado.*

g) **Solução de sulfato duplo de ferro III e amônio com 136 gL⁻¹**: transferir 68 g de sulfato duplo de ferro III e amônio, FeNH₄(SO₄)₂.12 H₂O,p.a., para um béquer de 600 mL contendo 400 mL de água e 2,5 mL de H₂SO₄

concentrado. Agitar para dissolver, transferir para um balão volumétrico de 500 mL, completar o volume e homogeneizar. Filtrar caso a solução não se apresente límpida.

h) **Solução padrão de cálcio contendo 1,0 gL⁻¹** : secar carbonato de cálcio (CaCO₃, padrão primário) a 285±10

°C, durante 2 horas e manter em dessecador. Pesar uma massa em gramas igual a $\left[2,4973\left(\frac{100}{P}\right)\right]$ onde P é a pureza do sal utilizado em porcentagem em massa. Dissolver com 70-80 mL de solução aquosa de HCl (1+10), e transferir para balão volumétrico de 1 litro. Completar o volume com água e homogeneizar. Alternativamente pode ser utilizada solução adquirida pronta para o uso, com rastreabilidade e grau de pureza analítica adequados.

i) **Solução aquosa de trietanolamina (1+1)**: misturar trietanolamina e água em volumes iguais.

j) **Solução de ferrocianeto de potássio com 40 gL⁻¹**: dissolver 4,0 g de K₄Fe(CN)₆.3H₂O em 100 mL de água.

k) **Solução tampão, pH=10**: dissolver 67,5 g de cloreto de amônio (NH₄Cl) em aproximadamente 200 mL de água, adicionar 570 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH) e diluir a litro. Testar o pH, diluindo 5 mL da solução tampão a 100 mL com água. Corrigir o tampão, se necessário, com NH₄OH ou HCl diluídos.

l) **Solução do indicador negro de eriocromo T em álcool metílico e hidroxilamina**: dissolver 0,2 g do indicador em 50 mL de álcool metílico contendo 2 g de cloridrato de hidroxilamina (NH₂OH.HCl). Conservar em geladeira. Estável por 20-25 dias.

m) **Solução de KCN a 20 gL⁻¹ em água**: pesar 2 g de KCN e diluir a 100 mL com água.

n) **Solução de EDTA dissódico 4 gL⁻¹**: dissolver 4,0 g de sal dissódico do EDTA em 400-500 mL de água, transferir para balão volumétrico de 1 litro, completar o volume e homogeneizar.

Padronização

i. Transferir, com pipeta volumétrica ou bureta, 10 mL da solução padrão de cálcio para um erlenmeyer de 300 mL.

ii. Adicionar 100 mL de água, 10 mL da solução de hidróxido de potássio e cianeto de potássio, 2 gotas da solução de trietanolamina, 5 gotas da solução de ferrocianeto de potássio e uma pitada (10-15 mg) do indicador calceína, ou 5-7 gotas de solução do indicador calcon, agitando após a adição de cada reativo.

iii. Titular imediatamente com a solução de EDTA 4 gL⁻¹, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para vinho; o calcon muda de vinho para azul puro.

iv. Repetir mais duas vezes e calcular a quantidade de cálcio, em mg, correspondente a 1 mL da solução do EDTA (**t₁**) pela equação:

$$t_1 = \frac{10}{V_m}$$

Fazer a média dos valores encontrados para **t₁**.

v. Calcular a concentração da solução de EDTA (**t₂**), em mg de magnésio por mL da solução de EDTA, a partir de:

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

8.1.3. Extração

Aplica-se aos fertilizantes inorgânicos, exceto fritas (FTE’s):

a) Pesar uma massa (G) de 0,5 a 2,5 g da amostra, de acordo com a especificação do produto, com precisão de 0,1 mg. Transferir para um béquer de 150 mL e adicionar 10 mL de HCl concentrado para massas até 1 g de amostra. Para massas acima de 1g (produtos com baixos teores), aumentar proporcionalmente o volume de HCl concentrado. Cobrir com vidro de relógio, ferver e evaporar em chapa aquecedora até próximo à secura, sem deixar queimar o resíduo. Para amostras com altos teores ou mesmo matérias-primas menos solúveis, esta etapa poderá ser repetida, com nova adição de HCl concentrado, aquecendo-se novamente até próximo à secura.

b) Acrescentar ao resíduo 50 mL da solução aquosa de HCl (1+5), ferver ligeiramente por 10 minutos, deixar esfriar e filtrar em papel de filtro de porosidade média, recebendo o filtrado em um balão volumétrico de 250 mL. Lavar o béquer e o retido com porções de água, acrescentando cada porção após a anterior ter percolado pelo resíduo, até obter um volume próximo de 200 mL de filtrado. Completar o volume com água e homogeneizar.

c) Desenvolver uma prova em branco.

Obs.: Para amostras que contenham FTE’s, seguir o procedimento descrito no método 8.2, item 8.2.4.2, com determinação por espectrometria de absorção atômica.

8.1.4. CÁLCIO - Determinação e cálculo

a) Transferir 100 mL do extrato para um béquer de 400 mL.

b) Ajustar o pH da solução a 4 ±0,1, com solução de KOH 200 gL⁻¹ utilizando um potenciômetro e agitador magnético para homogeneizar a solução. Se o pH passar de 4,1 corrigir com HCl (1+5). Para ajustar o pH nas

- proximidades do ponto desejado podem ser utilizadas soluções mais diluídas de KOH ou HCl.
- c) Adicionar um volume variável da solução de sulfato duplo de ferro III e amônio, de acordo com o teor de P₂O₅ do fertilizante (5 mL para fertilizantes com menos de 7% de P₂O₅, 10 mL para fertilizantes com 7 a 15% de P₂O₅, 15 mL para fertilizante com 16 a 30% de P₂O₅ e quantidades proporcionais para fertilizante com mais de 30% de P₂O₅).
- d) Ajustar o pH da solução a 5 ±0,1, com solução de KOH 200 gL⁻¹ e corrigir, se necessário, com solução de HCl (1+ 5), ou soluções mais diluídas de ambos.
- e) Deixar esfriar e filtrar a suspensão do béquer para balão volumétrico de 250 mL com papel de filtro de porosidade média. Lavar o béquer e o resíduo com porções de água, acrescentando cada porção após a anterior ter percolado pelo resíduo, até obter um volume próximo de 200 mL. Completar o volume e homogeneizar.
- f) Transferir uma alíquota (**A**) de 25 a 50 mL do filtrado para um erlenmeyer de 250 - 300 mL e adicionar 25-50 mL de água.
- g) Adicionar 10 mL de solução de hidróxido de potássio/cianeto de potássio, 2 gotas da solução de trietanolamina, 5 gotas da solução de ferrocianeto de potássio e uma pitada (10-15 mg) do indicador calceína ou 5-7 gotas da solução do indicador calcon.
- h) Colocar o frasco sobre um fundo branco e de preferência usar agitador magnético em frente a uma luz fluorescente. Titular imediatamente com a solução padronizada de EDTA, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para vinho; o calcon muda de vinho para azul puro. Anotar o volume (**V₁**) da solução de EDTA consumido.
- i) Desenvolver uma prova em branco (**V₂**).
- j) Calcular a porcentagem de cálcio mediante a expressão:

$$Ca\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{62,5t_1(V_1-V_2)}{AG}, \text{ onde:}$$

V₁ = volume da solução de EDTA consumido na titulação da alíquota da solução da amostra, em mL.

V₂ = volume da solução de EDTA consumido na titulação da prova em branco, em mL.

t₁ = fator da solução de EDTA expresso em mg de CamL⁻¹ de EDTA.

G = massa inicial da amostra, em g.

A= volume da alíquota tomada para a titulação, em mL.

8.1.5. MAGNÉSIO – Determinação e cálculo

- a) Seguir o procedimento da determinação do cálcio por EDTA (**8.1.4**), até o item “e”. Na sequência:
- b) Transferir uma alíquota (**A**) de 25 a 50 mL do filtrado para um erlenmeyer de 250 - 300 mL e adicionar 25-50 mL de água. Tomar uma alíquota idêntica à utilizada na determinação do cálcio.
- c) Adicionar 5 mL de solução tampão de pH 10, mais 2 mL de solução de KCN 20 gL⁻¹, 2 gotas da solução de trietanolamina, 5 gotas de solução de ferrocianeto de potássio e 5-7 gotas de solução do indicador negro de eriocromo T, homogeneizando após a adição de cada reagente.
- d) Colocar o frasco sobre um fundo branco e, de preferência, usar um agitador magnético; titular imediatamente com solução padronizada de EDTA agitando continuamente até que a solução passe da cor vinho para azul puro; anotar o volume gasto (**V₃**), em mL.
- e) Desenvolver uma prova em branco (**V₄**).
- f) Calcular a porcentagem de Mg pela expressão:

$$Mg\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{62,5t_2[(V_3-V_4)-(V_1-V_2)]}{AG}, \text{ onde:}$$

V₁ = volume de EDTA consumido na titulação do cálcio, em mL.

V₃ = volume de EDTA consumido nesta titulação de (Ca+Mg), em mL.

V₂ e V₄ = volumes de EDTA consumidos na titulação das provas em branco, em mL.

t₂ = fator da solução de EDTA, expresso em miligramas de Mg por mLde EDTA.

A = alíquota tomada para a titulação, em mL.

G = massa inicial da amostra, em g.

8.2. CÁLCIO - Método espectrométrico por absorção atômica

8.2.1. Princípio e aplicação

Consiste na extração do cálcio contido na amostra, por digestão ácida e determinação de sua concentração por espectrometria de absorção atômica. Aplicável de modo geral e mais indicado para produtos com teores de cálcio abaixo de 5% em massa.

8.2.2. Equipamentos

- a) Espectrômetro de absorção atômica, equipado com lâmpada para cálcio.
- b) Cadinho de platina ou liga com 95% de Pt (com 5% de ouro ou ródio), capacidade de 30 mL.

8.2.3. Reagentes

- a) **Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.**
 - b) **Solução de HCl (1+5) com água**, aproximadamente 2 molL⁻¹
 - c) **Solução de HCl (1+23) com água**, aproximadamente 0,5 molL⁻¹
 - d) **Ácido perclórico (HClO₄), p.a.**
 - e) **Ácido fluorídrico (HF), p.a.**
 - f) **Solução de lantânio, com 50 gL⁻¹** : tomar 29,33 g de óxido de lantânio, La₂O₃, p.a., em um béquer de 400 mL e adicionar vagarosamente 250 mL de HCl (1+1) para dissolver o óxido. Transferir para um balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água.
 - g) **Solução padrão estoque de cálcio, contendo 500 mgL⁻¹ de Ca**: secar carbonato de cálcio (CaCO₃, padrão primário) a 285±10 °C, durante 2 horas e manter em dessecador. Pesar uma massa em gramas igual a $\left[1,2486\left(\frac{100}{P}\right)\right]$ onde P é a pureza do sal utilizado em porcentagem em massa, transferir para um béquer de 250 mL e dissolver com 20 mL de solução de HCl (1+5). Transferir para balão volumétrico de 1 litro e completar o volume com água.
- Alternativamente pode ser utilizada solução adquirida pronta para o uso, com rastreabilidade e grau de pureza analítica adequados.
- h) **Solução intermediária de Ca contendo 25 mgL⁻¹**: transferir 25 mL da solução estoque com 500 mgL⁻¹ de Ca para um balão de 500 mL e completar o volume com HCl (1+23).
 - i) **Soluções de leitura de Ca contendo 5 - 10 - 15 e 20 mgL⁻¹ e o branco**: transferir para balões de 25 mL: 5 - 10 - 15 e 20 mL da solução com 25 mgL⁻¹ de Ca. Adicionar 5 mL de solução de lantânio a todos os balões e completar o volume com água. Preparar um “branco” com água e 5,0 mL da solução de lantânio também em balão volumétrico de 25 mL. Essas soluções devem ser usadas recém-preparadas.

8.2.4. Extração

8.2.4.1. Para materiais inorgânicos, exceto fritas (FTE’s).

- a) Pesar uma massa (G) de 0,5 a 2,5 g da amostra, de acordo com a especificação do produto, com precisão de 0,1 mg. Transferir para um béquer de 150 mL e adicionar 10 mL de HCl concentrado para massas até 1 g de amostra. Para massas acima de 1g (produtos com baixos teores), aumentar proporcionalmente o volume de HCl concentrado. Cobrir com vidro de relógio, ferver e evaporar em placa ou chapa aquecedora até próximo à secura, sem deixar queimar o resíduo. Para amostras com altos teores ou mesmo matérias-primas menos solúveis, esta etapa poderá ser repetida, com nova adição de HCl concentrado, aquecendo-se novamente até próximo à secura. Preparar, em paralelo, uma prova em branco.
- b) Acrescentar ao resíduo 20 mL da solução aquosa de HCl (1+5), ferver ligeiramente por 10 minutos, deixar esfriar e filtrar em papel de filtro de porosidade média, recebendo o filtrado em um balão volumétrico de 100 mL. Lavar o béquer e o retido com porções de água, acrescentando cada porção após a anterior ter percolado pelo resíduo, até obter um volume próximo de 100 mL de filtrado. Completar o volume com água e homogeneizar. Para produtos concentrados este volume final poderá ser aumentado, de modo a permitir menores diluições para a leitura no espectrômetro de absorção atômica. Neste caso, deve-se aumentar proporcionalmente o volume de HCl (1+5). O volume final do balão da solução-amostra será identificado como **V_b**.

8.2.4.2. Procedimento de extração exclusivamente para fritas (FTE’s) e misturas que as contenham.

As fritas, sendo silicatos insolúveis em água, são materiais de difícil decomposição. Por isso, a amostra deverá ser finamente moída, de modo a passar em peneira com abertura de malha de 0,30 mm (ABNT 50). O processo é de fluorização em meio ácido, no qual o silício é volatilizado na forma de tetrafluoreto de silício (SiF₄). Esta operação não pode ser realizada em recipiente de vidro ou porcelana, devendo-se usar cadinhos de platina ou cápsulas de teflon. O manuseio dos ácidos fluorídrico e perclórico deve ser feito com bastante cuidado (luvas, óculos e demais EPI’s).

- a) Pesar de 0,5 a 1 g da amostra (G), com precisão de 0,1 mg, transferir para cadinho de platina e acrescentar 5 mL de HClO₄ e 5 mL de HF concentrados. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
- b) Colocar o cadinho em uma cápsula de porcelana de fundo chato e o conjunto sobre uma chapa aquecedora.
- c) Aquecer até o desprendimento de densos vapores brancos de HClO₄.
- d) Retirar da chapa, deixar esfriar e transferir para um béquer de 150 mL fazendo um volume de cerca de 50 mL com água. Filtrar em papel de filtro de porosidade média, recebendo o filtrado num balão volumétrico de 100 mL. Lavar o béquer e o retido no papel de filtro com pequenas alíquotas de água até o volume do filtrado aproximar-se de 100 mL. Completar o volume com água e homogeneizar. Para produtos concentrados este volume final poderá ser aumentado, de modo a permitir menores diluições para a leitura no espectrômetro de absorção atômica. O

volume final do balão da solução-amostra será identificado como **V_b**.
e) Sendo necessárias diluições para adequar a concentração de cálcio ao intervalo de leitura, estas deverão ser feitas com solução de HCl (1+23), juntando-se à última diluição um volume adequado da solução de lantânio, de maneira que a solução de leitura contenha 1% de lantânio em massa/volume (10 mgL⁻¹ de La).

Nota: *Estes procedimentos de extração servirão às determinações dos micronutrientes – cobre, cobalto, ferro, manganês, molibdênio, níquel e zinco – em fertilizantes minerais.*

8.2.5. Determinação e cálculo

a) Tomar uma alíquota (**A**) do extrato contendo até 0,5 mg de Ca e transferir para balão volumétrico de 25 mL. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração.

Obs.: Para produtos concentrados, poderá ser necessária uma diluição intermediária. Por exemplo, para uma diluição intermediária de 5:100, o fator de diluição “D” será igual a 20.

- b) Adicionar 5 mL da solução de óxido de lantânio, completar o volume com água e homogeneizar.
- c) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cálcio (lâmpada de Ca, comprimento de onda de 422,7 nm ou linha secundária e chama adequada, conforme manual do equipamento).
- d) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
- e) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determinar sua concentração, em mgL⁻¹, através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
- f) Calcular a porcentagem de cálcio pela expressão:

$$Ca\left(\frac{\%m}{m}\right) = \frac{2,5C}{y}$$
, onde:

C = concentração de Ca na solução final de leitura, em mgL⁻¹.
y = massa da amostra, contida na alíquota A do extrato, em mg.

Considerar diluições intermediárias se tiver ocorrido.

Cálculo de y:

$$y = \frac{100oAG}{V_bD}$$
, onde:

G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.
V_b = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.
D = fator de diluição intermediária do extrato inicial, se tiver ocorrido.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para cálcio.

8.3. MAGNÉSIO - Método espectrométrico por absorção atômica

8.3.1. Princípio e aplicação

Consiste na extração do magnésio presente na composição da amostra por digestão em meio ácido, seguindo-se a determinação de sua concentração por espectrometria de absorção atômica. Aplicável de modo geral e mais indicado para produtos com teores de magnésio abaixo de 5% (m/m).

8.3.2. Equipamento

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

8.3.3. Reagentes

a) **Solução padrão estoque de magnésio com 500 mgL⁻¹** : preparar a partir de solução padrão de magnésio com 1,0000 g de Mg (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 2 L. Acrescentar água até a metade do balão, 20 mL de HCl concentrado e completar o volume com água; ou tomar 1,0000 g de magnésio metálico p.a. em 50 mL de água e adicionar cuidadosamente 20 mL de HCl. Diluir a dois litros com água.

Pode-se, também, adquirir soluções certificadas prontas para o uso ou utilizar outro padrão primário, como o sulfato de magnésio heptahidratado – MgSO₄.7 H₂O .

b) **Solução intermediária de magnésio contendo 25 mgL⁻¹**: transferir 25 mL da solução estoque de Mg com 500 mgL⁻¹ para balão volumétrico de 500 mL, adicionar 20 mL da solução de HCl (1+23) e completar o volume com água.

c) **Soluções de leitura**: transferir 0,5 – 1,0 – 1,5 e 2,0 mL da solução intermediária com 25 mgL⁻¹ para um balão volumétrico de 25 mL. Adicionar 5,0 mL da solução de lantânio a todos os balões e completar o volume com água. Estas soluções contêm 0,5 – 1,0 – 1,5 e 2,0 mgL⁻¹ e devem ser recém-preparadas. Preparar um “branco” com água e 5,0 mL da solução de lantânio também em balão volumétrico de 25 mL.

8.3.4. Extração

Proceder conforme descrito no método anterior (8.2), no ítem 8.2.4 – “Extração”.

8.3.5. Determinação e cálculo

a) Tomar uma alíquota (**A**) do extrato que contenha até 50 microgramas de Mg. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração.

Obs.: Para produtos concentrados, poderá ser necessária uma diluição intermediária. Por exemplo, para uma diluição intermediária de 5:100, o fator de diluição “D” será igual a 20.

- b) Adicionar 5 mL da solução de óxido de lantânio e completar o volume com água.
- c) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do magnésio (lâmpada de Mg, comprimento de onda de 285,2 nm ou linha secundária, e chama adequada, conforme manual do equipamento).
- d) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
- e) Proceder à leitura das soluções das amostras, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determinar sua concentração (C), em mgL⁻¹, através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
- f) Calcular a porcentagem de magnésio pela expressão:

$$Mg\left(\%m/m\right)=\frac{0,25C}{y}$$

, onde:

C = concentração de Mg na solução final de leitura, em mgL⁻¹.
y = massa da amostra, contida na alíquota A do extrato, em mg

Considerar diluições intermediárias se tiver ocorrido.

Cálculo de y:

$$y=\frac{100oAG}{V_bD}$$

, onde:

G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.
V_b = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.
D = fator de diluição intermediária do extrato inicial, se tiver ocorrido.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para o magnésio.

8.4. CÁLCIO - Método volumétrico do permanganato de potássio

8.4.1. Princípio e aplicação

Consiste em solubilizar o cálcio da amostra em meio ácido, seguindo-se a precipitação com oxalato de amônio, separação e dissolução desse precipitado e titulação do oxalato de cálcio com permanganato de potássio padronizado. Método mais indicado para a análise de matérias primas e produtos com teor de cálcio da ordem de grandeza de 5% em massa ou acima.

8.4.2. Equipamentos

- a) Bomba de vácuo.
- b) Banho-maria.
- c) Cadinho de vidro sinterizado de 30-50 mL, com placa de porosidade média a fina (16 a 40 µm).

8.4.3. Reagentes

- a) **Permanganato de potássio** (KMnO4), p.a.
- b) **Oxalato de sódio** (Na2C2O4), padrão primário, p.a.
- c) **Ácido clorídrico (HCl) concentrado, p.a.**
- d) **Ácido clorídrico (1+5):** acrescentar 50 mL de HCl concentrado a 250 mL de água. Homogeneizar.
- e) **Ácido sulfúrico (H2SO4) concentrado, p.a.**
- f) **Solução de ácido sulfúrico (1+19):** adicionar, com cuidado, 50 mL de H2SO4 concentrado a 900 mL de água, deixar esfriar e completar a 1 litro em balão volumétrico. Homogeneizar.
- g) **Solução de ácido sulfúrico (1+9):** adicionar, com cuidado, 50 mL de H2SO4 concentrado a 400 mL de água, deixar esfriar e completar a 500 mL em balão volumétrico. Homogeneizar.
- h) **Hidróxido de sódio (NaOH), p.a.**
- i) **Solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) com 2 gL⁻¹.**
- j) **Solução de bromofenol azul a 2 gL⁻¹:** transferir 0,10 g de bromofenol azul para uma cápsula de porcelana; adicionar, aos poucos, 3 mL da solução de NaOH 2 gL⁻¹ homogeneizando até dissolver o material sólido. Transferir para um balão volumétrico de 50 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- k) **Solução do indicador vermelho de metila em solução alcoólica a 2gL⁻¹:** dissolver 0,2 g do indicador em 100 mL de álcool etílico.
- l) **Hidróxido de amônio (NH4OH) concentrado, 28-30%, p.a.**
- m) **Solução de hidróxido de amônio (1+4):** adicionar 50 mL de NH4OH a 200 mL de água. Homogeneizar.
- n) **Solução saturada de oxalato de amônio:** adicionar 80 g de (NH4)2C2O4.H2O a 1 L de água contido em recipiente de vidro com tampa esmerilhada ou outro bem vedado, agitar e deixar em repouso 12 a 18 horas.
- o) **Solução de permanganato de potássio, KMnO4 0,02 molL⁻¹:** dissolver 3,2 g de KMnO4 em 1 L de água, ferver por uma hora, cobrir com vidro de relógio e deixar em repouso durante 12 a 18 horas. Filtrar, com sucção, através de funil com placa filtrante de vidro sinterizado de porosidade média (16 a 40 µm), recebendo o filtrado em recipiente de vidro escuro. Padronizar.

Padronização

- i. Secar oxalato de sódio (Na2C2O4), padrão primário, a 105±5 °C, por 1 hora e deixar esfriar em dessecador.
- ii. Transferir 0,2 g (**m**) com precisão de 0,1 mg e transferir para para erlenmeyer de 500 mL.
- iii. Acrescentar 250 mL de solução de H2SO4 (1+19) previamente fervida por 15 minutos e esfriada à temperatura ambiente.
- iv. Transferir a solução de KMnO4 0,02 molL⁻¹ para uma bureta e adicionar 25 mL dessa solução ao erlenmeyer que contem o oxalato, agitando de modo contínuo.
- v. Deixar em repouso até a cor desaparecer (caso não desapareça, repetir adicionando menor volume de KMnO4).
- vi. Aquecer a solução do erlenmeyer a 50-60°C e prosseguir a titulação da solução aquecida até uma leve cor rósea persistir por 30 segundos, adicionando, no final, gota a gota, esperando cada gota perder completamente a cor antes da adição da próxima.
- vii. Calcular a concentração da solução de permanganato (**M1**) , em molL⁻¹, pela expressão:

$$M_1 = \frac{m}{0,335V}$$
 , onde:

m = massa de oxalato de sódio, em g.
V = volume da solução de KMnO4 gasto na titulação, em mL.

p) **Solução de permanganato de potássio, KMnO4 0,01 molL⁻¹:** preparar, em separado, uma solução de KMnO4 0,01 molL⁻¹ por diluição cuidadosa, com água, da solução de KMnO4 0,02 molL⁻¹, na relação 1:1. Sua concentração exata, **M2**, será:

$$M_2 = \frac{M_1}{2}$$

8.4.4. Extração

Proceder conforme descrito em **8.1-** Método volumétrico do EDTA, ítem **8.1.3**.

8.4.5. Determinação e cálculo

- a) Transferir uma alíquota (**A**) de 25 a 50 mL do extrato para um béquer de 300-400 mL, adicionar 70-80 mL de água e homogeneizar. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
- b) Adicionar 3 a 4 gotas da solução de azul de bromofenol a 2gL⁻¹ e solução de hidróxido de amônio (1+4), aos poucos, até o indicador passar da cor amarela a verde (pH 3,5 a 4,0). Em seguida, adicionar mais 40-50 mL de água.

Observação: *Alternativamente, pode ser usado o indicador vermelho de metila em solução alcoólica a 2 gL⁻¹ (0,2 g do indicador em 100 mL de álcool etílico) e a mudança de cor deverá ser de vermelho para rosa (pH 3,5 - 4,0).*

- c) Aquecer até quase atingir a ebulição e adicionar, aos poucos, 30 mL de solução saturada de oxalato de amônio a 85-90°C, agitando continuamente.
- d) Manter o pH da solução indicado pela cor verde do indicador (ou cor rósea, se o indicador for vermelho de metila) empregando soluções de NH₄OH (1+4) ou de HCl (1+4).
- e) Deixar em banho-maria durante 1 hora e deixar esfriar, mantendo sempre o pH indicado.
- f) Filtrar com papel de filtro de porosidade média ou usando cadinho com fundo de vidro sinterizado de porosidade média (16 a 40 µm), para um erlenmeyer ou frasco de filtração a vácuo, de 300 mL.
- g) Lavar o precipitado com 10 porções de água quente (70 - 80°C), de 10 mL cada uma.
- h) Reservar o filtrado no recipiente em que foi recebido para a determinação gravimétrica do magnésio (método **8.5** a seguir).
- i) Dissolver o precipitado (oxalato de cálcio) com 10 porções de 10 mL cada uma, de solução de H₂SO₄ (1+9) a 70 - 80°C, recebendo a solução em outro erlenmeyer de 300 mL.
- j) Titular a solução quente, a 70-80°C, com a solução 0,02 molL⁻¹ (**M₁**) ou 0,01 molL⁻¹ (**M₂**) de permanganato de potássio, dependendo da especificação de cálcio na amostra em análise.
- k) Calcular o percentual de cálcio pela expressão:

$$Ca\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{10,02M\left(V_1-V_2\right)}{y}$$

, onde:

V₁ = volume da solução de permanganato gasto na titulação da amostra, em mililitros.
V₂ = volume da solução de permanganato gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.
M = concentração da solução padronizada de KMnO₄ usada (**M₁** ou **M₂**).
A = volume da alíquota tomada para a determinação, em mL.
y = massa da amostra, em grama, contida na alíquota A, sendo:

$$y=\frac{AG}{250}$$

, onde:

G: massa inicial da amostra, em g.

8.5. MAGNÉSIO - Método gravimétrico do pirofosfato

8.5.1. Princípio e aplicação

Consiste em solubilizar o magnésio e o cálcio (geralmente presente) da amostra com ácido clorídrico, precipitação e separação do cálcio com oxalato de amônio e precipitação do magnésio no filtrado, formando-se o pirofosfato de magnésio. Método mais indicado para a análise de matérias primas e produtos com teor de magnésio da ordem de 5% em massa ou acima.

8.5.2. Equipamentos

- a) Bomba de vácuo.
- b) Banho-maria.
- c) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade média a fina (16 a 40 µm).
- d) Mufla

8.5.3. Reagentes

- a) **Ácido clorídrico (HCl) concentrado, p.a.**
- b) **Solução (1+5) de ácido clorídrico e água.**

c) **Hidróxido de sódio (NaOH), p.a.**
d) **Solução aquosa de hidróxido de sódio com 2 gL⁻¹.**
e) **Solução de bromofenol azul a 2 gL⁻¹:** transferir 0,10 g de bromofenol azul para uma cápsula de porcelana; adicionar, aos poucos, 3 mL da solução de NaOH 2 gL⁻¹, homogeneizando até dissolver o material sólido. Transferir para um balão volumétrico de 50 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
f) **Hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado, 28-30%, p.a.**
g) **Soluções de hidróxido de amônio (1+4), (1+1) e (1+9), com água.**
h) **Solução saturada de oxalato de amônio:** adicionar 80 g de (NH₄)₂C₂O₄.H₂O a 1 L de água contido em recipiente de vidro com tampa esmerilhada ou outro bem vedado, agitar e deixar em repouso por 12 a 18 horas.
i) **Solução de ortofosfato diamônico a 200 gL⁻¹:** dissolver 50,0 g de (NH₄)₂HPO₄, p.a., em água e completar o volume a 250 mL. Homogeneizar.
j) **Solução de ácido cítrico (H₃C₆H₅O₇.H₂O), a 100 gL⁻¹:** dissolver 25 g de ácido cítrico mono-hidratado p.a. em 140-160 mL de água e completar o volume a 250 mL. Homogeneizar.
k) **Solução de azul de bromotimol 2 gL⁻¹:** transferir 0,10 g de azul de bromotimol para um gral de porcelana pequeno, adicionar lentamente 3,2 mL da solução de NaOH 2 gL⁻¹, homogeneizando até dissolver o material sólido. Transferir para um balão volumétrico de 50 mL, completar o volume com água e homogeneizar.

8.5.4. Extração

Proceder conforme descrito em **8.1** – Método volumétrico do EDTA, item **8.1.3**.

8.5.5. Determinação e cálculo

Proceder conforme descrito no método volumétrico do permanganato de potássio para determinação de cálcio (**8.4**), em **8.4.5** – até o item **h**, e prosseguir:

- i) Tomar o filtrado obtido da separação do oxalato de cálcio e que contém o magnésio.
- j) Adicionar 10 mL da solução de ácido cítrico a 100 gL⁻¹, 4 gotas da solução de azul de bromotimol, NH₄OH (1+1) até a viragem do indicador (a solução deverá ficar azul) e 10 mL de solução de ortofosfato diamônico.
- k) Agitar vigorosamente a solução com o auxílio de um bastão de vidro sem encostar ou atritar as paredes do béquer, até a formação de precipitado.
- l) Adicionar 15 mL de NH₄OH e deixar em repouso por 2 horas, agitando 2 a 3 vezes na primeira hora (quando a quantidade de precipitado for muito pequena ou quando não se percebe a sua formação, deixar em repouso durante a noite).
- m) Filtrar com papel de filtração lenta, faixa azul ou equivalente, adaptado a um funil de haste longa, para um erlenmeyer de 500 mL ou béquer de 600 mL.
- n) Lavar o recipiente onde foi feita a precipitação, o papel de filtro e o precipitado com 10 porções de 10 mL cada uma da solução de NH₄OH (1+9).
- o) Transferir o papel de filtro contendo o precipitado para um cadinho de porcelana, previamente tarado, colocar o cadinho na entrada do forno mufla a 850 - 900°C e deixar até queimar o papel. Transferir o cadinho para o centro do forno e deixar a 900°C durante uma hora.
- p) Retirar o cadinho do forno, colocá-lo em dessecador, deixar esfriar e pesar.
- q) Calcular o percentual de magnésio pela expressão:

$$Mg\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{21,84m_p}{y}$$

, onde:

m_p = massa do precipitado (pirofosfato de magnésio – Mg₂P₂O₇), em g.
y = massa da amostra, em grama, contida na alíquota A, sendo:

$$y=\frac{AG}{250}$$

, onde:

A: volume da alíquota tomada para a determinação, em mL.
G: massa inicial da amostra, em g.

9. ENXOFRE – método gravimétrico do sulfato de bário

9.1 Princípio e aplicação

Consiste na extração do enxofre presente na composição dos fertilizantes minerais sob diversas formas, sua oxidação, quando necessário, e precipitação como sulfato de bário e quantificação deste precipitado.

9.2 Equipamentos

- a) Bomba de vácuo
- b) Estufa
- c) Mufla
- d) Cadinho ou funil de filtração de Buchner, capacidade de 30-50 mL.

9.3 Reagentes

- a) **Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.**
- b) **Solução de cloreto de bário dihidratado com 100 gL⁻¹:** pesar 100,0 g de BaCl₂ .2H₂O, transferir para balão volumétrico de 1 L, adicionar 500 mL de água, agitar até dissolução do sal. Completar o volume com água e homogeneizar.
- c) **Solução de nitrato de prata 10 gL⁻¹:** pesar 1,0 g de AgNO₃ e transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar com água e homogeneizar. Guardar em frasco de vidro âmbar com tampa esmerilhada.
- d) **Álcool etílico (C₂H₅OH), p.a.**
- e) **Solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH)** a 100 gL⁻¹ , em álcool etílico, p.a.
- f) **Peróxido de hidrogênio (H₂O₂),** a 30 % (m/m).

9.4 Extração

9.4.1 Aplicável a fertilizantes minerais contendo o enxofre na forma de sulfato

- a) Pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa “**G**” da amostra contendo de 20 a 150 mg de enxofre provável e transferir para um béquer de 250 mL.
- b) Adicionar 10 mL de água, 10 mL de HCl concentrado e evaporar até quase seca (1-2 mL) em chapa, placa aquecedora ou banho-maria. Deixar esfriar.
- c) Acrescentar 50 mL de água, 10 mL de HCl concentrado, cobrir com vidro de relógio e ferver por 10 minutos. Deixar esfriar.
- d) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média ou fina, se necessário, para béquer de 400 mL.
- e) Lavar o resíduo da filtração (retido) com aproximadamente 200 mL de água a 85 - 90°C, em pequenas porções, adicionando cada porção após a anterior ter percolado o papel de filtro, juntando-se ao filtrado. Homogeneizar.

9.4.2 Aplicável aos fertilizantes minerais contendo o enxofre em suas diversas formas – sulfeto, sulfito, sulfato, tiosulfato, elementar e/ou outras, e corretivos de alcalinidade à base de borra de enxofre.

- a) Pesar uma quantidade de amostra “**G**” que contenha de 20 a 100 mg de S provável, com precisão de 0,1 mg, e transferir para béquer de 250-300 mL.
- b) Adicionar 50 mL da solução alcoólica de KOH, cobrir com vidro de relógio e ferver lentamente, em capela, por 10 minutos. Cuidado com fagulhas, fogo, etc.
- c) Deixar esfriar e adicionar, em capela, com cuidado e aos poucos, 30 mL da solução de H₂O₂ a 30%, homogeneizando após cada adição. Caso forme muita espuma, adicionar pequena quantidade de álcool etílico. Deixar esfriar.
- d) Filtrar por papel de filtro de porosidade média (ou porosidade fina, se necessário) recebendo o filtrado em béquer de 400 mL; lavar as paredes do béquer e o funil com pequenas porções de água, até fazer um volume de aproximadamente 200 mL Cobrir com vidro de relógio e aquecer até próximo da fervura, mantendo esse aquecimento por 1 hora.
- e) Deixar esfriar e adicionar 10 mL de HCl concentrado ao filtrado. Homogeneizar. Reservar o filtrado para a determinação do enxofre.

Obs.: Este procedimento deve promover a oxidação de todo o enxofre não sulfato presente na amostra, pela ação combinada de uma digestão alcalina e oxidação com peróxido de hidrogênio. Se ao término da etapa de extração ainda restarem partículas amarelas deve-se repetir o tratamento do resíduo, antes de passar à precipitação.

9.5. Determinação e cálculo

- a) Aquecer o filtrado do procedimento de extração executado (**9.4.1** ou **9.4.2**) até a ebulição, adicionar 5-6 gotas da solução de cloreto de bário e, após 1 minuto, acrescentar lentamente mais 15 mL da solução de cloreto de bário.
- b) Cobrir com vidro de relógio, manter aquecido em banho-maria, placa ou chapa aquecedora com aquecimento brando, sem fervura, durante uma hora. Remover, deixar esfriar, e aguardar a sedimentação do precipitado. Filtrar em papel de filtração lenta, de porosidade fina (faixa azul ou equivalente). Alternativamente, pode-se filtrar com sucção (bomba de vácuo) utilizando um cadinho ou funil de Buchner com o papel de filtro de filtração lenta perfeitamente ajustado de modo a não ocorrer perda de precipitado.

Observação: *Deve-se confirmar a completa precipitação do sulfato, recolhendo-se uma alíquota dos primeiros volumes de filtrado (cerca de 30 mL) e adicionar-se a ela, ainda quente, 5 mL da solução de cloreto de bário. Se*

ocorrer formação de precipitado ($BaSO_4$), o procedimento deverá ser reiniciado tomando-se uma massa menor de amostra.

- c) Lavar o precipitado com 10 porções de aproximadamente 25 mL de água a 80-90°C. Proceder ao teste do cloreto no filtrado, com 2-3 mL da solução de $AgNO_3$ 10 gL⁻¹. O aparecimento de uma turvação/precipitado branco do AgCl confirma a presença de cloreto. Continuar a lavagem enquanto o teste de cloreto for positivo.
- d) Transferir o papel com o precipitado para um cadinho de porcelana tarado e levar à mufla para aquecimento até 800 °C, mantendo a porta entreaberta durante a fase inicial da elevação da temperatura. Fechar a porta do forno e conservá-lo a 800 ± 40°C durante 30 minutos.
- e) Retirar o cadinho, colocar em dessecador, esperar esfriar e pesar.
- f) Calcular a porcentagem de enxofre mediante a expressão:

$$S\left(\frac{\%m}{m}\right) = \frac{13,74m_p}{G}$$

, onde:

m_p = massa do precipitado de BaSO₄, em g.
G = massa inicial da amostra, em g.

9.6. Cuidados especiais e observações

- a) Nos procedimentos de lavagem do béquer e materiais retidos nos papéis de filtro trabalhar de forma criteriosa, de acordo com o descrito.
- b) Cuidado no manuseio e operações de aquecimento e digestão com solução *alcoólica* de hidróxido de potássio.
- c) Relação estequiométrica: 1 mg de S = 7,29 mg BaSO₄.
- d) Relação estequiométrica: 1 mL da solução de BaCl₂.2H₂O a 100 gL⁻¹ é capaz de precipitar 13,09 mg de enxofre.

10. BORO

10.1. Método volumétrico do D-manitol (D-sorbitol)

10.1.1. Princípio e aplicação

O método baseia-se na complexação do boro com D-manitol ou D-sorbitol após sua solubilização, a quente, em meio ácido. A determinação é realizada pela titulação do complexo formado com solução de hidróxido de sódio padronizada. Indicado para produtos com teor de boro de 0,5 % em massa ou acima.

10.1.2. Equipamento

- Potenciômetro para medida de pH, com sensibilidade de 0,05 unidade.

10.1.3. Reagentes

- a) **Solução estoque de ácido bórico:** dissolver 1,0000 g de H₃BO₃, p.a., em água, transferir para balão volumétrico de 1 litro e completar o volume. *Esta solução contém 0,1748 mg de boro por mL.*
- b) **Solução de HCl (1+1), com água previamente fervida.**
- c) **Solução de HCl, aproximadamente 0,5 molL⁻¹:** diluir 10 mL de HCl concentrado a 250 mL, com água previamente fervida.
- d) **Solução de HCl, aproximadamente 0,02 mol L⁻¹:** pipetar 10 mL da solução de HCl aproximadamente 0,5 molL⁻¹ e diluir a 250 mL com água previamente fervida.
- e) **Solução alcoólica de vermelho de metila 1 gL⁻¹:** dissolver 0,1 g do indicador em 100 mL de álcool etílico a 90-95%.
- f) **Cloreto de sódio, NaCl, p.a.**
- g) **Bicarbonato de sódio, NaHCO₃, p.a.**
- h) **D-manitol, p.a. ou D-sorbitol cristalizado, p.a.**
- i) **Solução de nitrato de chumbo – Pb(NO₃)₂, com 100 gL⁻¹:** pesar 10 g de nitrato de chumbo , dissolver em água fervida e completar o volume a 100 mL.
- j) **Solução de NaOH com 20 gL⁻¹, livre de CO₂:** dissolver 20 g de NaOH em 150-200 mL de água, esfriar, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume. Usar água fervida.Transferir para frasco plástico e conservá-lo bem fechado. A concentração desta solução é de aproximadamente 0,5 molL⁻¹.
- k) **Solução de NaOH aproximadamente 0,025 molL⁻¹, livre de CO₂:** pipetar 25 mL da solução de NaOH 20gL⁻¹, transferir para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água previamente fervida. Determinar a equivalência em boro desta solução, através do seguinte procedimento:

- i. Transferir 25 mL da solução padrão de H₃BO₃ para um béquer de 250 mL, adicionar 3,0 g de NaCl e 3-4 gotas de solução de vermelho de metila 1 gL⁻¹.
- ii. Adicionar solução de HCl 0,5 molL⁻¹, gota a gota e com agitação, até obter a cor avermelhada do indicador, diluir a aproximadamente 150 mL com água e ferver por 2-3 minutos para eliminar CO₂.
- iii. Deixar esfriar até a temperatura ambiente. Posicionar o béquer no agitador magnético e mergulhar o eletrodo previamente calibrado na solução. Ajustar o pH a exatamente 6,30 utilizando as soluções de NaOH 0,5 e 0,025 molL⁻¹ ou soluções diluídas de HCl, se necessário.
- iv. Adicionar 20 g de D-manitol ou D-sorbitol cristalizado à solução do béquer, com agitação, até dissolver completamente e homogeneizar. O pH da solução deverá apresentar uma variação para um valor mais baixo. Titular com a solução de NaOH 0,025 molL⁻¹, com agitação, até o pH retornar ao valor de 6,30 (este valor deve se manter estável durante, pelo menos, um minuto). Anotar o volume gasto (**V₁**), em mL.
- v. Desenvolver uma prova em branco, substituindo os 25 mL de solução padrão de H₃ BO₃ por água; anotar o volume gasto (**V₂**).
- vi. A quantidade de boro equivalente a 1 mL da solução de NaOH (fator **A**) é:

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

A = quantidade de boro equivalente, em mg B por mL de NaOH.
V₁ = volume da solução padronizada de NaOH consumido na titulação do padrão.
V₂ = volume da solução padronizada de NaOH consumido na titulação da prova em branco.

10.1.4. Extração

- a) Pesar uma massa (**G**) da amostra que contenha até 4,5 mg de boro provável e transferir para um béquer de 250-300 mL.
- b) Adicionar 50 mL de água, 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 a solução de Pb(NO₃)₂ usando 1 mL desta solução para cada 1,2 % de P₂O₅ especificado na composição da amostra.
- acrescentar NaHCO₃ sólido, um pouco por vez, até a suspensão aproximar-se da neutralização, o que é reconhecido pela formação de um precipitado branco junto ao material insolúvel presente.
- juntar 3-4 gotas da solução de vermelho de metila e continuar a adição de NaHCO₃, pouco por vez, até a suspensão adquirir a cor amarela ou alaranjada do indicador.

- c) Manter a solução quente, sem ferver, por 30 minutos, adicionando pequenas quantidades de NaHCO₃, se necessário, para manter a mesma cor do indicador. Se a cor do indicador clarear pela presença de nitrato, adicionar mais indicador. Após a neutralização e o aquecimento, devem restar 40 -50 mL de solução.
- d) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média, para um béquer de 250 mL. Lavar o béquer e o precipitado com 5 porções de 10 mL de água quente.

10.1.5. Determinação e cálculo

- a) Acidificar o filtrado do extrato com HCl (1+1), gota a gota, até obter a cor vermelha do indicador vermelho de metila e ferver por 2-3 minutos para eliminar CO₂.
- b) Neutralizar a solução quente com solução de NaOH 0,5 molL⁻¹, reacidificar com solução de HCl 0,5 molL⁻¹ e acrescentar 0,3-0,5 mL em excesso. Diluir a aproximadamente 150 mL, ferver novamente por 2-3 minutos para eliminar o CO₂ remanescente e esfriar à temperatura ambiente.
- c) Neutralizar grosseiramente com solução de NaOH 0,5 molL⁻¹ e levar o béquer para o conjunto de titulação, mergulhando os eletrodos na solução e posicionando o agitador. Ligar o agitador e ajustar o pH da solução a exatamente 6,30 pela adição de solução de NaOH 0,025 molL⁻¹ ou HCl 0,02 molL⁻¹, conforme o caso (quando adequadamente ajustado, o pH deve ser invariável; flutuações são freqüentemente devidas à incompleta remoção do CO₂).
- d) Encher a bureta com solução padronizada de NaOH 0,025 molL⁻¹. Adicionar 20 g de D-manitol ou D-sorbitol cristalizado à solução do béquer, com agitação, até dissolver completamente e homogeneizar. O pH da solução deverá apresentar uma variação para um valor mais baixo. Titular com a solução de NaOH 0,025 molL⁻¹, com agitação, até o pH retornar ao valor de 6,30 (este valor deve permanecer estável durante, pelo menos, um minuto). Anotar o volume gasto (**V₁**), em mL.
- e) Desenvolver uma prova em branco e anotar o volume de solução padronizada de NaOH 0,025 molL⁻¹ gasto (**V₂**).
- f) Calcular a porcentagem de boro na amostra pela expressão:

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

, onde:

A = mg de boro equivalente a 1 mL de solução de NaOH 0,025 molL⁻¹.
V₁ = volume da solução padronizada de NaOH gasto na titulação da amostra, em mL.
V₂ = volume da solução padronizada de NaOH gasto na titulação da prova em branco, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

NOTA: O boro é um micronutriente presente na composição dos fertilizantes multinutrientes. Entretanto, em matérias-primas e misturas para serem incluídas na composição final dos produtos, pode se apresentar em teores mais elevados. Nestes casos (B≥2,5%), o procedimento de extração pode ser adequado:

- Pesar uma massa (G) de 0,5 a 1g da amostra, com precisão de 0,1 mg, transferir para béquer de 250 mL, adicionar 50 mL de água e 3 mL de HCl concentrado, p.a..
- Aquecer até o início da ebulição e manter quente por 10 minutos. Esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL (ou outro balão que permita a tomada de uma alíquota mais adequada para a determinação) e completar o volume com água. Agitar e deixar em repouso por 5 minutos. Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina, se necessário.
- Tomar uma alíquota do extrato que contenha até 4,5 mg de boro provável e transferir para um béquer de 250-300 mL. Prosseguir como indicado em **10.1.4-Extração**, a partir do ítem “b”.
- Proceder à determinação como indicado em **10.1.5- Determinação**.
- Cálculo:

$$B\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{A(V_1-V_2)}{10Gs}$$

, onde:

A = mg de boro equivalente a 1 mL de solução de NaOH 0,025 molL⁻¹.
V₁ = volume da solução padronizada de NaOH gasto na titulação da amostra, em mL.
V₂ = volume da solução padronizada de NaOH gasto na titulação da prova em branco, em mL.
G_s = massa da amostra, em grama, contida na alíquota do extrato tomada para a determinação..

10.2. Método espectrofotométrico da azomethina–H

10.2.1. Princípio e aplicação

Em solução aquosa a azomethina-H se dissocia no ácido 4-amino-5-hidroxi-2,7-naftalenodissulfônico e aldeído salicílico. A complexação com ácido bórico, em condições controladas, permite a determinação do boro por espectrofotometria de Uv-visível a 410 nm.

10.2.2. Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

10.2.3. Reagentes

a) Ácido clorídrico concentrado, HCl p.a.

- Solução padrão de boro com 100 mgL⁻¹**: pesar uma massa em gramas de $\left[0.5716\left(\frac{100}{P}\right)\right]$ de ácido bórico, H₃BO₃, p.a., secado a 50-60°C, onde P é a pureza do sal utilizado em porcentagem em massa. Dissolver em água e diluir a um litro. Homogeneizar bem e armazenar em frasco plástico. Pode-se, também, fazer uso de soluções padrões adquiridas prontas, certificadas e de reconhecida qualidade
- Solução intermediária de boro com 5,0 mgL⁻¹**: tomar, com pipeta volumétrica, 10 mL da solução estoque de boro com 100 mgL⁻¹ para balão volumétrico de 200 mL e completar o volume com solução aquosa de HCl a 1% (m/v). Homogeneizar bem e transferir para frasco plástico.
- Solução de azomethina-H**: dissolver 0,9 g de azomethina-H (C₁₇H₁₃NS₂O₈), p.a., e 2,0 g de ácido ascórbico, p.a., em 100 mL de água. Conservar em geladeira. Descartar após 3 dias. O ideal é trabalhar com esta solução preparada no mesmo dia do seu uso. Usar à temperatura ambiente.
- Solução-tampão complexante**: dissolver 140 g de acetato de amônio (NH₄CH₃COO), p.a., 10 g de acetato de potássio (KCH₃COO), p.a., 4 g de ácido nitrilotriacético sal dissódico, p.a. (C₆H₇NO₆Na₂), e 10 g de EDTA, p.a., sal dissodico, em 350 mL de solução aquosa de ácido acético a 100 mL⁻¹. Diluir a 1 litro com água. Ajustar o pH a 5,4, se necessário, usando acetato de amônio ou acido acético a 10% (m/v), ou soluções diluídas de ambos.

Conservar em geladeira. Usar à temperatura ambiente. Armazenar em recipiente plástico.

10.2.4. Extração

- a) Pesar uma massa (G) de 0,5 a 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, transferir para béquer de 250 mL, adicionar 50 mL de água e 3 mL de HCl concentrado, p.a..
- b) Aquecer até o início da ebulição, manter quente por 10 minutos, esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL (**Vb**) e completar o volume com água. Homogeneizar, deixar em repouso por 5 minutos e filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina, se necessário.

Obs.: Para produtos de teor elevado, pode-se utilizar um balão (**Vb**) de maior volume de modo a propiciar a tomada de uma alíquota adequada para a solução de leitura.

10.2.5. Determinação e cálculo

Preparo da curva de calibração:

- a) Transferir 1 - 2 - 3 - 4 e 5 mL da solução intermediária de boro com 5,0 mgL⁻¹ para balões volumétricos de 25 mL; preparar o branco com água e os demais reagentes.
- b) Adicionar 5-10 mL de água e, em seguida, 5 mL da solução-tampão. Homogeneizar e aguardar 5 minutos.
- c) Acrescentar 2 mL da solução de azometina H, agitar e aguardar 5 minutos.
- d) Completar o volume com água e homogeneizar. Aguardar 60 minutos para fazer as leituras de absorbância a 410 nm. Estas soluções contêm, respectivamente, 0 (branco) - 0,2 - 0,4 - 0,6 , 0,8 e 1,0 mgL⁻¹.
- e) Construir a curva de calibração e calcular a equação de regressão linear da curva.

Tratamento das amostras:

- a) Transferir uma alíquota (**A**) do extrato que contenha, no máximo, 20 microgramas de boro para balão volumétrico de 25 mL. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração.

Obs: Para produtos concentrados poderá ser necessária uma diluição intermediária. Nestes casos, o fator de diluição será identificado como D. Por exemplo, para uma diluição intermediária de 5:100, o fator D será igual a 20.

- b) Adicionar 5 mL de água e em seguida 5 mL da solução-tampão. Homogeneizar e aguardar 5 minutos.
- c) Juntar 2 mL da solução de azometina, homogeneizar e aguardar 5 minutos.
- d) Completar com água e homogeneizar. Proceder à leitura após 60 minutos, a 410 nm.
- e) Obter a concentração (C) de boro na amostra, em mgL⁻¹, a partir da equação de regressão linear da curva ou por informação direta do equipamento.
- f) Calcular a porcentagem de boro na amostra conforme a expressão:

$$B_{(m/m)} = \frac{CV_b 0,25D}{100AG}$$
 , onde:

C = concentração de boro, na solução de leitura da amostra, em mgL⁻¹.
V_b= volume do balão do extrato, em mL.
A= volume da alíquota, em mL.
G= massa inicial da amostra, em g.
D = fator de diluição, obtido dividindo o volume do balão pela alíquota tomada, em caso de diluição adicional.

Quando Vb é 100 (balão de 100 mL):

$$B_{(m/m)} = \frac{C \cdot 0,25}{AG}$$

10.2.6. Cuidados especiais

- a) O controle do pH e de interferentes é crítico, sendo promovido pela presença da solução-tampão complexante.
- b) Soluções de azomethina-H armazenadas, mesmo por pequenos períodos, até 3 dias, podem comprometer os resultados, devendo-se dar preferência para soluções preparadas no mesmo dia, com reagentes de qualidade comprovada.
- c) Alternativamente pode-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.

11. ZINCO – método espectrométrico por absorção atômica

11.1. Princípio

Fundamenta-se na extração, por digestão ácida, do zinco contido na amostra e a medida da sua concentração por espectrometria de absorção atômica.

11.2. Equipamento

- Espectrômetro de absorção atômica equipado com lâmpada para zinco.

11.3. Reagentes

- a) **Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.**
b) **Solução de HCl (1+5)**, com água, aproximadamente 2 molL⁻¹.
c) **Solução de HCl (1+23) com água**, aproximadamente 0,5 molL⁻¹.
d) **Solução padrão estoque de Zn com 1000 mgL⁻¹**: preparar a partir de solução padrão de zinco com 1,0000 g de Zn (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1 L. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Alternativamente pode-se tomar 0,2500 g de zinco metálico, p.a., em béquer de 250 mL, adicionar 10 mL de solução aquosa de HCl (1+1), cobrir com vidro de relógio e aquecer até a completa solubilização. Em seguida, transferir para balão volumétrico de 250 mL, lavando o béquer com 5 porções de 10 mL de HCl (1+23) e completar o volume com água.
Pode-se, também, adquirir soluções certificadas prontas para o uso ou utilizar outro padrão primário.
e) **Solução intermediária de Zn com 50 mgL⁻¹**: transferir 10 mL da solução de Zn com 1000 mgL⁻¹ para balão volumétrico de 200 mL e completar o volume com solução de HCl (1+23). Homogeneizar.
f) **Soluções de leitura**: transferir 1,0 - 2,0 - 3,0 e 4,0 mL da solução de 50 mgL⁻¹ para balões de 100 mL e completar o volume com solução de HCl (1+23). Essas soluções contêm, respectivamente, 0,5 - 1,0 – 1,5 e 2,0 mgL⁻¹. Preparar o branco com HCl (1+23).

11.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método **8.2** para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, item **8.2.4**.

11.5. Determinação e cálculo

- a) Pipetar uma alíquota (**A**) do extrato que contenha até 100 microgramas de Zn para balão volumétrico de 50 mL. Completar o volume com HCl (1+23). Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração.

Obs.: Para produtos concentrados, poderá ser necessária uma diluição intermediária. Por exemplo, para uma diluição intermediária de 5:100, o fator de diluição “D” será igual a 20.

- b) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do zinco (lâmpada de Zn, comprimento de onda de 213,9 nm, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento).
c) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
d) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determinar sua concentração, em mgL⁻¹, através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
e) Calcular a porcentagem de zinco pela expressão:

$$Zn \left(\frac{\%m}{m} \right) = \frac{5C}{y}$$
, onde:

C = concentração de Zn na solução final de leitura, em mgL⁻¹.
y = massa da amostra, contida na alíquota A do extrato, em mg.

Considerar diluições intermediárias se tiver ocorrido.

Cálculo de y:

$$y = \frac{100 \bullet AG}{V_b D}$$
, onde:

G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.
V_b = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.
D = fator de diluição do extrato inicial, se tiver ocorrido.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para zinco.

12. COBRE

12.1. Método espectrométrico por absorção atômica

12.1.1. Princípio

Fundamenta-se na extração, por digestão ácida, do cobre contido na amostra e a medida da sua concentração por espectrometria de absorção atômica.

12.1.2. Equipamento

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

12.1.3. Reagentes

- a) **Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.**
- b) **Solução de HCl (1+5) com água**, aproximadamente 2 molL⁻¹.
- c) **Solução de HCl (1+23) com água**, aproximadamente 0,5 molL⁻¹.
- d) **Solução padrão estoque de cobre com 1000 mgL⁻¹**: preparar a partir de solução padrão de cobre com 1,0000 g de Cu (ampola ou embalagem similar). Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1 L, acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Alternativamente, transferir 0,2000 g de cobre metálico puro (eletrolítico) para béquer de 250 mL, adicionar 2-3 gotas de HNO₃ e 5 mL de solução aquosa de HCl (1+1). Cobrir com vidro de relógio e ferver moderadamente até quase secar. Retomar com 50 ml de HCl (1+23), transferir para balão de 1 litro e completar o volume com a mesma solução ácida.
Pode-se, também, adquirir soluções certificadas prontas para o uso ou utilizar outro padrão primário.
- e) **Solução intermediaria de cobre com 50 mgL⁻¹**: tomar 10 mL da solução com 1000 mgL⁻¹ para balão de 200 mL e completar o volume com ácido clorídrico (1+23).
- f) **Soluções de leitura**: transferir 2,0 – 5,0 – 10,0 e 15 mL da solução com 50 mgL⁻¹ para balões de 50 mL e completar o volume com solução de HCl (1+23). Estas soluções contêm 2 – 5 – 10 e 15 mgL⁻¹. Preparar o branco com HCl (1+23).

12.1.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método **8.2** para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, ítem **8.2.4**.

12.1.5. Determinação e cálculo

- a) Transferir uma alíquota (**A**) do extrato que contenha, no máximo, 0,75 miligrama de cobre para balão de 50 mL. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração. Fazer diluição intermediária, se necessário, considerando-a nos cálculos finais.
- b) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cobre (lâmpada de Cu, comprimento de onda de 324,7 nm, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento).
- c) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
- d) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determinar sua concentração, em mgL⁻¹, através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
- e) Calcular a porcentagem em massa de cobre pela expressão:

$$Cu\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{5C}{y}$$

, onde:

C = concentração de Cu na solução final de leitura, em mg L⁻¹.
y = massa da amostra, contida na alíquota A do extrato, em mg.

Considerar diluições intermediárias se tiver ocorrido.

Cálculo de y:

$$y=\frac{100oAG}{V_bD}$$

, onde:

G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.
V_b = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.
D = fator de diluição do extrato inicial, se tiver ocorrido.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para cobre.

12.2. Método volumétrico do tiosulfato de sódio

12.2.1. Princípio e aplicação

Consiste em extrair o cobre da amostra por digestão ácida e determinar sua concentração por volumetria com tiosulfato de sódio. Os íons cúpricos são reduzidos com iodeto de potássio em meio ácido, produzindo iodo (I₂). Este é titulado com uma solução padronizada de tiosulfato de sódio em presença de amido. Método mais indicado para a avaliação de matérias primas e produtos com teor de cobre da ordem de grandeza de 5% em massa ou acima.

12.2.2. Reagentes

a) **Ácido clorídrico (HCl) concentrado, p.a.**
b) **Solução de ácido clorídrico aproximadamente 2 molL⁻¹, (1+5), com água.**
c) **Solução de ácido clorídrico aproximadamente 1 molL⁻¹, (1+11), com água.**
d) **Ácido nítrico (HNO₃) concentrado, p.a.**
e) **Solução concentrada de hidróxido de amônio (NH₄OH) p.a., 28-30%.**
f) **Bifluoreto de amônio (NH₄HF₂) p.a.**
g) **Iodeto de potássio (KI) p.a.**
h) **Dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) padrão primário.**
i) **Solução de verde de bromocresol com 1 gL⁻¹:** transferir 0,1 g do indicador para uma cápsula de porcelana, acrescentar 3 mL de uma solução aquosa com 0,2g de NaOH/100 mL e misturar até dissolver. Transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água.
j) **Solução aquosa de amido a aproximadamente 1% (m/v):** transferir 1 g de amido p.a. para um béquer de 250 mL. Adicionar água suficiente para fazer uma pasta e mais 100 mL de água a 80-90 °C. Ferver por 1 minuto e deixar esfriar, agitando algumas vezes durante o resfriamento.
k) **Solução de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃) aproximadamente 0,1 molL⁻¹:** dissolver 25 g de Na₂S₂O₃.5H₂O em 1 litro de água. Ferver por 5 minutos e transferir ainda quente para um frasco escuro previamente lavado e enxaguado com água fervida. Esperar esfriar e padronizar.

Padronização

- Secar dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇, p.a., padrão primário), por 2 horas a 100±10°C e deixar esfriar em dessecador.
- Pesar 0,2000 g de K₂Cr₂O₇, com precisão de 0,1 mg e transferir para erlenmeyer de 250-300 mL. Acrescentar aproximadamente 80 mL de água e agitar até a completa dissolução. Adicionar, em seguida, mais 2 g de KI e agitar até dissolver completamente.
- Adicionar 20 mL de solução de HCl 1 molL⁻¹ e, imediatamente, colocar o frasco num lugar escuro por 10 minutos.
- Titular com a solução de Na₂S₂O₃ até a solução do erlenmeyer adquirir cor amarelada, clara.

- v. Interromper a titulação, adicionar 1 mL da solução de amido (a solução escurece) e prosseguir até o desaparecimento da cor azul escura. Anotar o volume gasto da solução de Na₂ S₂O₃ (**V**). Repetir mais duas vezes. Fazer a média das concentrações encontradas.
- vi. Calcular a concentração da solução pela expressão:

$$M = \frac{200}{49,03V}$$
, onde:

V = volume da solução de Na₂S₂O₃ gasto na titulação, em mL.

- l) **Na₂S₂O₃ - solução 0,025 molL⁻¹**: preparar por diluição cuidadosa da solução padronizada com 0,1 molL⁻¹, no momento do uso (pode-se diluir 50 mL para 200 mL, com água, em balão volumétrico aferido).

12.2.3. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método **8.2** para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, item **8.2.4**.

12.2.4. Determinação e cálculo

- a) Transferir uma alíquota que contenha de 10 a 40 mg de Cu para erlenmeyer de 250mL, acrescentar 5 mL de HNO₃ concentrado e levar à ebulição por alguns minutos até cessar a evolução de vapores castanhos. Deixar esfriar, adicionar 50 mL de água, ferver por 1 minuto e esfriar até a temperatura ambiente.
- b) 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).
- c) Deixar esfriar e, se o indicador mudar para a cor amarela, adicionar hidróxido de amônio diluído com água (1+3), gota a gota, até o indicador voltar a verde claro. Evitar excesso de NH₄OH.
- d) Adicionar 2 g de NH₄HF₂ (CUIDADO! TÓXICO), agitar até dissolver e deixar em repouso por 5 minutos.
- e) Adicionar 8-10 g de KI, agitar até dissolver e titular com a solução padronizada de Na₂S₂O₃ 0,025 mol L⁻¹ até a solução adquirir uma cor amarela clara. Interromper a titulação, adicionar 2 mL da solução de amido e prosseguir até o desaparecimento da cor azul escura, que não deverá voltar dentro de 20 segundos de repouso. Anotar o volume gasto (**V**) em mililitros.
- f) Calcular a porcentagem de cobre na amostra, pela expressão:

$$Cu \left(\frac{\%m}{m} \right) = \frac{6,354VM}{y}$$
, onde:

V = volume da solução de Na₂S₂O₃ gasto na titulação, em mL.
M = concentração da solução padronizada de Na₂S₂O₃, em mol L⁻¹.
y = massa da amostra contida na alíquota tomada para a determinação, em g.

Cálculo de y:

$$y = \frac{AG}{V_b}$$
, onde:

A = Volume da alíquota tomada para a determinação, em mL.
G = Massa inicial da amostra, em g.
V_b = Volume do balão utilizado na extração inicial, em mL.

13. MANGANÊS

13.1. Método espectrométrico por absorção atômica

13.1.1. Princípio

Fundamenta-se na extração, por digestão ácida, do manganês contido na amostra e a medida da sua concentração por espectrometria de absorção atômica.

13.1.2. Equipamento

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

13.1.3. Reagentes

- a) **Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.**
b) **Solução de HCl (1+5) com água**, aproximadamente 2 molL⁻¹.
c) **Solução de HCl (1+23) com água**, aproximadamente 0,5 molL⁻¹.
d) **Solução padrão estoque de Mn com 1000 mgL⁻¹**: preparar a partir de solução padrão de manganês com 1,0000 g de Mn (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1 L. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Alternativamente pode ser utilizado MnCl₂ como padrão primário. *Pode-se, também, aquirir soluções certificadas prontas para o uso ou utilizar outro padrão primário.*
e) **Solução intermediária de Mn com 50 mgL⁻¹**: transferir10 mL da solução de Mn com 1.000 mgL⁻¹ para balão de 200 mL e completar o volume com solução de HCl (1+23).
f) **Soluções de leitura**: transferir 2 – 4 – 6 e 8 mL da solução de Mn com 50 mgL⁻¹ para balões de 50 mL. Completar o volume com HCl (1+23). Essas soluções contêm 2 – 4 – 6 e 8 mgL⁻¹. Preparar o branco apenas com HCl (1+23).

13.1.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método **8.2** para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, ítem **8.2.4**.

13.1.5. Determinação e cálculo

- a) Transferir uma alíquota (**A**) do extrato que contenha, no máximo, 400 microgramas de Mn para balão de 50 mL. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração. Fazer diluição intermediária, se necessário, considerando-a nos cálculos finais.
b) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do manganês (lâmpada de Mn, comprimento de onda de 279,5 nm, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento).
c) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
d) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determinar sua concentração, em mgL⁻¹, através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
e) Calcular a porcentagem de manganês pela expressão:

$$Mn \left(\%m/m \right) = \frac{5C}{y}$$
, onde:

C = concentração de Cu na solução final de leitura, em mgL⁻¹.
y = massa da amostra, contida na alíquota A do extrato, em mg.

Considerar diluições intermediárias se tiver ocorrido.

Cálculo de y:

$$y = \frac{100oAG}{V_bD}$$
, onde:

G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.
V_b = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.
D = fator de diluição do extrato inicial, se tiver ocorrido.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para manganês.

13.2. Método espectrofotométrico do permanganato de potássio

13.2.1. Princípio

Consiste em solubilizar o manganês em meio ácido a quente, promover sua oxidação a permanganato com periodato de potássio e medir sua concentração por espectrofotometria de Uv-visível.

13.2.2. Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

13.2.3. Reagentes

- a) **Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.**
- b) **Solução de HCl (1+5) com água**, aproximadamente 2 molL⁻¹.
- c) **Ácido sulfúrico (H₂SO₄), p.a.**
- d) **Ácido nítrico (HNO₃) p.a.**
- e) **Ácido fosfórico (H₃PO₄) p.a.**
- f) **Solução de ácido fosfórico (H₃PO₄) (1+9), com água.**
- g) **Periodato de potássio (KIO₄) p.a.**
- h) **Solução padrão estoque de Mn com 1000 mgL⁻¹**: preparar a partir de solução padrão de manganês com 1,0000 g de Mn (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1 L. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água previamente fervida com 0,3 g de KIO₄ por litro. Alternativamente pode ser utilizado MnCl₂ como padrão primário. *Pode-se, também, aquirir soluções certificadas prontas para o uso ou utilizar outro padrão primário.*
- i) **Solução intermediária de Mn com 50 mgL⁻¹**: pipetar 25 mL da solução de Mn com 1000 mgL⁻¹ para béquer de 400 mL. Adicionar 100 mL de água, 15 mL de H₃PO₄, mais 0,3 g de KIO₄ e aquecer até a ebulição. Manter a 90-100 °C por 30 minutos, para que o desenvolvimento da cor se complete. Deixar esfriar. Transferir para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água previamente fervida com 0,3 g de KIO₄ por litro. Armazenar em frasco escuro.

13.2.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método **8.2** para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, item **8.2.4**.

13.2.5. Determinação e cálculo

Preparo da curva de calibração

- a) Transferir 2 – 5 – 10 – 15 e 20 mL da solução intermediária de Mn com 50 mgL⁻¹ para balões volumétricos de 50 mL e completar o volume com água previamente fervida com 0,3 gL⁻¹ de KIO₄, como descrito anteriormente. Estas soluções contem 2 – 5 – 10 – 15 e 20 mgL⁻¹, respectivamente, e devem ser recém-preparadas. Preparar, ao mesmo tempo, um branco da curva de calibração usando também a água previamente fervida com KIO₄.
- b) Determinar as absorbâncias no espectrofotômetro a 530 nm.
- c) Construir a curva de calibração e obter a equação de regressão linear.

Determinação na amostra

- a) Tomar 50 mL do extrato-amostra para béquer de 300 mL, acrescentar 5 mL de H₂SO₄ e 15 mL de HNO₃ concentrados. Preparar, simultaneamente, uma prova em branco a partir de 50 mL de água
- b) Aquecer brandamente até diminuir a evolução de vapores pardos e, em seguida, ferver por 30 minutos. Prosseguir até fumos brancos de H₂SO₄. Deixar esfriar.
- c) Adicionar 50 mL da solução de H₃PO₄ (1+9), ferver por alguns minutos e deixar esfriar. Transferir para balão volumétrico de 200 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- d) Tomar uma alíquota de 50 mL para béquer de 250 mL. Aquecer até próximo da ebulição e acrescentar, com agitação cuidadosa, 0,3 g de KIO₄ para cada 15 mg de Mn prováveis, de acordo com a especificação do produto em análise. Manter aquecido a 90-100 °C por 30-60 minutos, até que o desenvolvimento da cor esteja completo.
- e) Deixar esfriar e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL ou outro volume (V_a), de modo a obter uma concentração final de Mn na faixa intermediária entre 0 e 20 mgL⁻¹. Se necessário proceder a uma diluição intermediária, sempre utilizando água fervida com KIO₄ na relação de 0,3 g por litro.
- f) Proceder às leituras a 530 nm, determinando as concentrações (C) das soluções de leitura a partir da equação de regressão linear da curva de calibração ou por leitura direta do equipamento.
- g) Calcular a porcentagem de manganês na amostra analisada pela expressão:

$$Mn\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{0,1CVa}{y}$$

, onde:

C = concentração de Mn na solução de leitura, em mgL⁻¹.
V_a = volume final da solução de leitura, em mL.
y= massa da amostra contida na alíquota tomada para a solução de leitura, em miligramas, sendo:

$$y=\frac{1.25G10^4}{V_bD}$$

, onde:

G = massa inicial da amostra, em g.
V_b = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.
D = fator da diluição adicional (item “e”) para o preparo da solução de leitura, se tiver ocorrido.

14. FERRO

14.1. Método espectrométrico por absorção atômica.

14.1.1. Princípio

Fundamenta-se na extração, por digestão ácida, do ferro contido na amostra e a medida de sua concentração por espectrometria de absorção atômica.

14.1.2. Equipamento

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

14.1.3. Reagentes

- a) **Ácido clorídrico concentrado**, HCl, p.a.
- b) **Solução de HCl (1+5) com água**, aproximadamente 2 molL⁻¹.
- c) **Solução de HCl (1+23) com água**, aproximadamente 0,5 molL⁻¹.
- d) **Solução padrão estoque de Fe com 1000 mgL⁻¹**: preparar a partir de solução padrão de ferro com 1,0000 g de Fe (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Alternativamente, pode-se tomar 0,2500 g de ferro puro para béquer de 250 mL, adicionar 30 mL de HCl (1+1), cobrir com vidro de relógio e ferver até completa dissolução. Transferir para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com HCl (1+23). Pode-se, também, adquirir soluções certificadas prontas para o uso ou utilizar outro padrão primário.
- e) **Solução intermediária de Fe com 50 mgL⁻¹**: transferir 10 mL da solução com 1000 mgL⁻¹ para balão de 200 mL. Completar o volume com HCl (1+23) .
- f) **Soluções de leitura**: transferir 2 – 5 – 10 e 15 mL da solução de Fe com 50 mgL⁻¹ para balões volumétricos de 50 mL. Completar o volume com HCl (1+23). Essas soluções contêm 2 – 5 – 10 e 15 mgL⁻¹. Preparar o branco com HCl (1+23).

14.1.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método **8.2** para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, ítem **8.2.4**.

14.1.5. Determinação e cálculo

- a) Transferir uma alíquota (**A**) do extrato que contenha, no máximo, 750 microgramas de ferro para balão de 50 mL e avolumar com HCl (1+23). Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração. Fazer diluição intermediária, se necessário, considerando-a nos cálculos finais.
- b) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do ferro (lâmpada de Fe, comprimento de onda de 248,3 nm, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento).
- c) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
- d) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a

12 leituras e determinar sua concentração em mgL⁻¹ através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
e) Calcular a porcentagem de ferro pela expressão:

$$Fe\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{5C}{y}, \text{ onde:}$$

C = concentração de Fe na solução final de leitura, em mg L⁻¹.
y = massa da amostra, contida na alíquota A do extrato, em mg

Considerar diluições intermediárias se tiver ocorrido.

Cálculo de y:

$$y=\frac{100\textbf{.}AG}{V_bD}, \text{ onde:}$$

G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.
V_b = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.
D = fator de diluição do extrato inicial, se tiver ocorrido.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para ferro.

14.2. Método volumétrico do dicromato de potássio

14.2.1. Princípio e aplicação

Consiste em solubilizar o ferro em meio ácido e a quente e medir sua concentração por volumetria de oxi-redução com dicromato de potássio. Método mais indicado para a avaliação de matérias primas e produtos com teor de Fe a partir de 4% em massa.

14.2.2. Reagentes

- a) **Ácido clorídrico** concentrado, HCl, p.a.
- b) **Solução de HCl (1+5) com água**, aproximadamente 2 molL⁻¹.
- c) **Ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado, p.a.**
- d) **Ácido fosfórico (H₃PO₄) concentrado, p.a.**
- e) **Solução de difenilamina (C₁₂H₁₁N, p.a.), com 10 gL⁻¹:** dissolver 1g de difenilamina em 100 mL de H₂SO₄ concentrado.
- f) **Solução de difenilaminossulfonato de sódio com 5 gL⁻¹:** dissolver 0,5 g do sal em 70-80 mL de água, transferir para balão de 100 mL e completar o volume com água.
- g) **Solução de dicromato de potássio 0,01667 molL⁻¹:** transferir 4,9032 g de K₂Cr₂O₇, secado a 100°C durante 2 horas e conservado em dessecador, para balão volumétrico de 1 litro. Solubilizar e completar o volume com água. Homogeneizar.
- h) **Soluções de dicromato de potássio com 0,008335 molL⁻¹ e 0,001667 molL⁻¹:** preparar a partir da solução 0,01667 molL⁻¹ diluindo cuidadosamente com água nas relações 1:1 e 1:10, respectivamente.
- i) **Solução saturada de cloreto de mercúrio II (HgCl₂, p.a.):** dissolver 7 a 8 g de HgCl₂ em 500 mL de água e transferir para frasco de vidro com tampa esmerilhada; deixar em repouso durante 12 a 18 horas.
- j) **Solução de cloreto de estanho II, com 200 gL⁻¹:** transferir 20 g de SnCl₂.2H₂O para um béquer de 250 mL, adicionar 20 mL de HCl concentrado e aquecer suavemente. Adicionar 20 mL de água, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com solução aquosa de HCl (1+2). Podem-se adicionar alguns grânulos de Sn metálico à solução. Utilizar solução recém-preparada.
- k) **Solução de ácido fosfórico (H₃PO₄) (1+1), com água.**

14.2.3. Extração.

Proceder à extração conforme descrito no método **8.2** para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, ítem **8.2.4**.

14.2.4. Determinação

- a) Transferir uma alíquota (V_a) do extrato para erlenmeyer de 250-300 mL e aquecer à ebulição. Para amostras com teor de Fe entre 0,5 e 4% em massa, tomar uma alíquota contendo até 10 mg de Fe provável; para amostras com Fe > 4%, tomar alíquota contendo entre 15 e 40 mg de Fe provável. Fazer diluição intermediária, se necessário.
- b) Adicionar 3 gotas da solução de difenilaminossulfatonato de sódio e, em seguida, a solução de cloreto de estanho II, gota a gota, com agitação, até desaparecer a cor violeta e mais 2 gotas em excesso .
- c) Ajustar o volume da solução a 100-120 mL com água, esfriar rapidamente em água corrente e adicionar 10 mL da solução saturada de HgCl₂ (deve se precipitar pequena quantidade de HgCl).
- d) Adicionar 5 mL da solução de H₃PO₄ (1+1), duas a tres gotas da solução sulfúrica de difenilamina e titular com solução de K₂Cr₂O₇ 0,008335 molL⁻¹ (para amostras com teor de Fe acima de 4% em massa) ou 0,001667 molL⁻¹ (para amostras com teor de Fe abaixo de 4% em massa) até a solução adquirir cor azul, ou esverdeada, quando o teor de ferro for mais baixo.
- e) Calcular a porcentagem de ferro pela expressão:

$$Fe\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{33,51VM}{y}$$
, onde:

V = volume da solução de K₂Cr₂O₇ gasto na titulação, em mL.
M = concentração da solução de K₂Cr₂O₇ , em molL⁻¹
y = massa da amostra contida na alíquota (V_a) tomada para a titulação, em g.

Cálculo de y:

$$y=\frac{GVa}{Vb}$$

G = massa inicial da amostra, em g.
Va = volume da alíquota (V_a) tomada para a titulação
V_b = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.

15. MOLIBDÊNIO

15.1. Método espectrométrico por absorção atômica

15.1.1. Princípio

Fundamenta-se na extração, por digestão ácida, do molibdênio contido na amostra e a medida de sua concentração por espectrometria de absorção atômica.

15.1.2. Equipamento

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

15.1.3. Reagentes

- a) **Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.**
- b) **Solução de HCl (1+5) com água**, aproximadamente 2 molL⁻¹
- c) **Solução de HCl (1+23) com água**, aproximadamente 0,5 molL⁻¹
- d) **Solução padrão estoque de Mo contendo 1000 mgL⁻¹**: preparar a partir de solução padrão de molibdênio com 1,0000 g de Mo (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Alternativamente, pode-se tomar 1,5000 g de óxido de molibdênio (MoO₃), padrão primário, previamente secado em dessecador com H₂SO₄, por, no mínimo, 24 horas; umedecer com pequena quantidade de água, acrescentar cerca de 5 g de NOH para dissolver completamente e diluir a 1 L com água. Armazenar em frasco escuro. *Pode-se, também, aquirir soluções certificadas prontas para o uso ou utilizar outro padrão primário, como o molibdato de amônio tetrahidratado [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O].*
- e) **Solução intermediária de Mo com 50 mgL⁻¹**: transferir 25 mL da solução com 1.000 mgL⁻¹ para balão volumétrico de 500 mL, acrescentar 200 mL de água, 20 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Armazenar em frasco escuro.

- f) **Solução intermediária de Mo com 10 mgL⁻¹ de Mo:** transferir 50 mL da solução de Mo com 50 mgL⁻¹ para balão volumétrico de 250 mL, acrescentar 50 mL de água, 10 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Armazenar em frasco escuro
- g) **Solução de 8-hidroxiquinolina (oxina), C₉H₆NOH, com 200 gL⁻¹:** pesar 20 g de oxina, transferir para béquer 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.
- h) **Solução de HCl (1+11) com água, aproximadamente 1 molL⁻¹.**
- i) **Metil-isobutil-cetona (MIBK) ou 2-heptanona, p.a.**
- j) **Solução aquosa com 10 gL⁻¹ de alumínio :** dissolver 44,72 g de cloreto de alumínio hexahidratado, AlCl₃.6H₂O, p.a., em água. Transferir para balão de 500 mL, completar o volume e homogeneizar.

15.1.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método **8.2** para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, ítem **8.2.4**.

Observação: Para matérias-primas solúveis em água, como o molibdato de sódio, promover a simples solubilização, fazer a diluição adequada e passar à etapa de determinação.

15.1.5. Determinação

Preparo das soluções de leitura

Transferir alíquotas de 5, 10, 20 e 30 mL da solução intermediária de Mo com 50 mgL⁻¹ para balões volumétricos de 50 mL. Acrescentar a cada balão 5 mL da solução de cloreto de alumínio e completar o volume com água. Ao final, a concentração das soluções de leitura será de 5, 10, 20 e 30 mgL⁻¹. Preparar um branco usando apenas água e 5 mL da solução de cloreto de alumínio, também em balão volumétrico de 50 mL.

Determinação e cálculo

- a) Tomar uma alíquota (**A**) do extrato inicial da amostra que contenha até 1500 microgramas de Mo e transferir para balão volumétrico de 50 mL. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração. Acrescentar 5 mL da solução de cloreto de alumínio e completar o volume com água. Preparar uma prova em branco. Fazer diluição intermediária, se necessário, considerando-a nos cálculos finais.
- b) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do molibdênio: lâmpada de Mo, comprimento de onda (313,3 nm), fenda e chama adequados, conforme manual do equipamento.
- c) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspirar água entre as leituras. Fazer uma verificação a cada 8 – 12 leituras com o branco e um padrão de controle; recalibrar, se necessário.
- d) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco e determinar sua concentração, em mgL⁻¹, através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
- e) Calcular a porcentagem de molibdênio no material analisado pela expressão:

$$Mo \left(\%m/m \right) = \frac{5C}{y}$$
, onde:

C = concentração de Mo na solução final de leitura, em mg L⁻¹.
y = massa da amostra, contida na alíquota A do extrato, em mg

Considerar diluições intermediárias se tiver ocorrido.
Cálculo de y:

$$y = \frac{100oAG}{V_bD}$$
, onde:

G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.
V_b = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.
D = fator de diluição do extrato inicial, se tiver ocorrido.

f) Para produtos com teores entre 0,01 e 0,05% em massa, pode-se tomar uma alíquota do extrato (**V₁**) e apenas acrescentar a ela um volume da solução de cloreto de alumínio medido com exatidão igual a 10% do volume da alíquota tomada (volume final **V₂**). Homogeneizar e proceder à leitura contra a curva de calibração. Neste caso,

calcular a porcentagem em massa de molibdênio no material analisado, pela expressão:

$$Mo\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{10^{-4}CV_2V_b}{GV_1}$$

, onde:

C = concentração de Mo na solução final de leitura, em mg L⁻¹.
V_b = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.
V₁= volume da alíquota do extrato da amostra, em mL
V₂ = volume da alíquota do extrato da amostra mais o volume da aliquota de solução de cloreto de alumínio empregada, em mL.

Por exemplo, tomando-se uma alíquota de 20 mL do extrato, a ela se acrescenta exatamente 2 mL da solução de cloreto de alumínio. Neste caso, o cálculo será dado por:

$$Mo\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{22.10^{-4}CV_b}{20G}$$

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para molibdênio.

15.1.6. Procedimento de análise alternativo

Para produtos com teor de molibdênio ≤ 0,01 % em massa, proceder à concentração das amostras em fase orgânica, como segue:

Preparo da curva de calibração

a) Transferir 2 – 5 –10 – 15 e 20 mL da solução padrão de Mo com 10 mgL⁻¹ para balões volumétricos de 100 mL. Preparar um branco com água e os demais reagentes.
b) Acrescentar 10 mL de solução de HCl 1 molL⁻¹, 5 mL da solução de oxina e avolumar com água para aproximadamente 80 mL. Agitar vigorosamente e deixar em repouso por 5 minutos.
c) Adicionar exatamente 10 mL de metil-isobutil-cetona (MIBK) ou 2-heptanona , agitar vigorosamente por 1-2 minutos e deixar em repouso por 5 minutos. Acrescentar água de maneira que a fase orgânica se localize na parte superior do pescoço do balão. As soluções padrão terão as concentrações finais de 2 – 5 – 10 – 15 e 20 mgL⁻¹.
Levar ao espectrômetro de absorção atômica para as leituras a partir do branco, aspirando apenas a fase orgânica, onde o molibdênio está concentrado.

Obs.: Pode-se executar este procedimento de concentração em fase orgânica utilizando-se um funil de separação de volume adequado, recolhendo-se a fase orgânica em um tubo de ensaio.

Determinação na amostra e cálculo

a) Transferir uma alíquota (A) do extrato que contenha, no máximo, 200 microgramas de Mo para balão volumétrico de 100. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração.
b) Acrescentar 10 mL de solução de HCl 1 molL⁻¹, 5 mL da solução de oxina e avolumar com água para aproximadamente 80 mL. Agitar vigorosamente e deixar em repouso por 2 – 3 minutos.
c) Adicionar exatamente 10 mL de metil-isobutil-cetona (MIBK) ou 2-heptanona, agitar vigorosamente por 1-2 minutos e deixar em repouso por 5 minutos. Acrescentar água de maneira que a fase orgânica se localize na parte superior do pescoço do balão.
d) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do molibdênio (lâmpada de molibdênio, comprimento de onda de 313,3 nm, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento).
e) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
f) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determinar sua concentração, em mgL⁻¹ através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
g) Calcular a porcentagem de molibdênio na amostra pela expressão:

$$Mo\left(\%m/m\right)=\frac{C}{y}, \text{ onde:}$$

C = concentração de Mo na fase orgânica, em mgL⁻¹.
y = massa da amostra, contida na alíquota A do extrato, em mg.

Esta equação pode, também, ser expressa como:

$$Mo\left(\%m/m\right)=\frac{10^{-3}CV_b}{GA}, \text{ onde:}$$

G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.
V_b = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para molibdênio.

15.2. Método espectrofotométrico do tiocianato de sódio

15.2.1. Princípio

O molibdênio é extraído em solução ácida e convertido a Mo (V) pelo cloreto estanoso (agente redutor), em presença de ferro. O Mo (V) forma com o íon tiocianato (SCN⁻) o complexo Mo(SCN)₅, de coloração avermelhada, que é quantificado a 460 nm.

15.2.2 Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

15.2.3. Reagentes

- a) **Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.**
- b) **Solução de HCl (1+5) com água**, aproximadamente 2 molL⁻¹.
- c) **Ácido perclórico concentrado, HClO₄, p. a.**
- d) **Ácido sulfúrico concentrado, H₂SO₄, p.a.**
- e) **Solução de ácido sulfúrico, H₂SO₄, (1+1), com água.**
- f) **Solução padrão estoque de molibdênio com 500 mgL⁻¹:** pesar 0,9201 g de molibdato de amônio (NH₄)₆Mo₇.4H₂O, p.a., e dissolver em água. Avolumar para 500 mL com água e homogeneizar. Alternativamente, pode-se adquirir solução-padrão certificada para pronto uso, de reconhecida qualidade.
- g) **Solução intermediária de Mo com 25 mgL⁻¹:** tomar 10 mL da solução com 500 mgL⁻¹ e diluir a 200 mL com água.
- h) **Solução de tiocianato de sódio, NaSCN, com 100 gL⁻¹:** pesar 25 g do reagente, dissolver em água e completar o volume a 250 mL.
- i) **Solução de sulfato férrico com 50 gL⁻¹:** dissolver 12,5 g de Fe₂(SO₄)₃.9H₂O em água, adicionar 25 mL de H₂SO₄ (1 +1) e diluir a 250 mL com água.
- j) **Solução de cloreto estanoso a 100 gL⁻¹:** pesar 10 g de SnCl₂, acrescentar 40 mL de HCl (1+1), ferver até dissolução e completar a 100 mL com água. Esta solução deve ser recente (ou mesmo preparada no momento da análise).

15.2.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método **8.2** para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, ítem **8.2.4**.

15.2.5. Determinação:

Preparo da curva de calibração:

- a) Tomar a solução intermediária de Mo com 25 mgL⁻¹ e transferir alíquotas de 0,5 –1,0 – 2,0 –3,0 e 4,0 mL para balões volumétricos de 25 mL. No preparo do branco tomar uma pequena quantidade de água e em seguida os

demais reagentes. Acrescentar, homogeneizando após cada adição:

- 1 mL de H₂SO₄ (1+1).
- 1 mL de HClO₄ concentrado mais 0,5 mL da solução de sulfato férrico. Aguardar 5 minutos.
- 4 mL da solução de NaSCN, adicionados lentamente e com agitação. Aguardar mais 5 minutos.
- 2,5 mL da solução de SnCl₂.

- b) Aguardar 5 minutos, completar o volume e homogeneizar. As soluções padrões de molibdênio contem 0,5 –1,0 – 2,0 – 3,0 e 4,0 mgL⁻¹ .
- c) Fazer as leituras de absorbância a 460 nm, zerando com o branco.
- d) Estabelecer a curva de calibração e calcular a equação de regressão linear da curva a partir das leituras obtidas.

Determinação e cálculo

- a) Transferir uma alíquota (**A**) do extrato-amostra que contenha até 100 microgramas de Mo, de acordo com a especificação do produto, para balão volumétrico de 25 mL. A alíquota a ser pipetada não deve exceder o volume de 10 mL. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração. Fazer diluição intermediária, se necessário, considerando-a nos cálculos finais.
- b) Seguir o procedimento indicado para obter a curva de calibração.
- c) Proceder às leituras de absorbância a 460 nm, e obter a concentração de Mo na solução de leitura da amostra, em mgL⁻¹ , através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
- d) Calcular a porcentagem de Mo na amostra pela expressão:

$$Mo \left(\%m/m \right) = \frac{5C}{y}$$
, onde:

C = concentração de Mo na solução final de leitura, em mgL⁻¹ .

y = massa da amostra, contida na alíquota A do extrato, em mg.

Considerar diluições intermediárias se tiver ocorrido.

Cálculo de y:

$$y = \frac{100oAG}{V_bD}$$
, onde:

G = massa inicial da amostra, em g.

A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.

V_b = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.

D = fator de diluição do extrato inicial, se tiver ocorrido.

15.2.6. Cuidados especiais e observações

- a) Executar criteriosamente o procedimento descrito, cuidando da escrupulosa limpeza do material, da forma de adição dos reagentes e soluções, homogeneização e tempo a ser respeitado em cada etapa.
- b) Tomar os cuidados necessários para a manipulação dos ácidos perclórico e sulfúrico.

16. COBALTO

16.1. Método espectrométrico por absorção atômica

16.1.1. Princípio

Fundamenta-se na extração, por digestão ácida, do cobalto contido na amostra e na determinação de sua concentração por espectrometria de absorção atômica.

16.1.2. Equipamento

- Espectrômetro de absorção atômica equipado com lâmpada para cobalto.

16.1.3. Reagentes

- a) **Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.**
b) **Solução de HCl (1+5) com água**, aproximadamente 2 molL⁻¹
c) **Solução de HCl (1+23) com água**, aproximadamente 0,5 molL⁻¹
d) **Solução padrão estoque de cobalto com 1000 mgL⁻¹**: preparar a partir de solução padrão de cobalto com 1,0000 g de Co (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Alternativamente, dissolver 4,0530 g de CoCl₂.6H₂O em 20 mL de solução aquosa de HCl (1+1). Transferir para balão volumétrico de 1 litro e completar o volume com água. *Pode-se, também, adquirir soluções certificadas prontas para o uso ou utilizar outro padrão primário.*
e) **Solução intermediária de Co com 100 mgL⁻¹**: transferir 25 mL da solução de Co com 1.000 mgL⁻¹ para balão volumétrico de 250 mL, adicionar água até cerca de 150 mL, 10 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Homogeneizar.
f) **Soluções de leitura para a curva de calibração**: transferir 1, 2, 3 e 4 mL da solução intermediária de Co com 100 mgL⁻¹ para balões volumétricos de 50 mL e completar o volume com HCl (1+23). Estas soluções contem 2,0 - 4,0 - 6,0 e 8,0 mgL⁻¹. Preparar o branco apenas com HCl (1+23).

16.1.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método **8.2** para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, ítem **8.2.4**.

16.1.5. Determinação e cálculo

- a) Tomar uma alíquota (**A**) do extrato da amostra que contenha até 400 microgramas de Co, de acordo com a especificação do produto, para balão volumétrico de 50 mL e completar o volume com ácido clorídrico (1+23). Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração. Fazer diluição intermediária, se necessário, considerando-a nos cálculos finais.
b) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cobalto: lâmpada de cobalto, comprimento de onda de 240,7 nm, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento.
c) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções padrão. Aspirar água entre as leituras. Fazer uma verificação a cada 8 – 12 leituras com o branco e um padrão de controle; recalibrar, se necessário.
d) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco e determinar sua concentração, em mgL⁻¹, através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento. Calcular a porcentagem de cobalto na amostra pela expressão:

$$Co\left(\frac{\%m}{m}\right) = \frac{5C}{y}$$
, onde:

C = concentração de Co na solução final de leitura, em mgL⁻¹.
y = massa da amostra, contida na alíquota A do extrato, em mg.

Considerar diluições intermediárias se tiver ocorrido.

Cálculo de y:

$$y = \frac{100oAG}{V_bD}$$
, onde:

G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.
V_b = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.
D = fator de diluição do extrato inicial, se tiver ocorrido.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para cobalto.

16.2. Método espectrofotométrico do sal nitroso-R

16.2.1. Princípio e aplicação

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

16.2.2. Equipamentos

- a) Espectrofotômetro digital.
- b) Potenciômetro com eletrodo para medida de pH.

16.2.3. Reagentes

- a) **Ácido clorídrico, HCl, concentrado, p.a.**
- b) **Ácido nítrico, HNO₃, concentrado, p.a .**
- c) **Hidróxido de sódio, NaOH. p.a.**
- d) **Ácido acético, H₄C₂O₂, p.a.**
- e) **HCl (1+5), com água, aproximadamente 2 molL⁻¹ .**
- f) **HCl (1+1), com água.**
- g) **HNO₃ (1+1), com água.**
- h) **Sal nitroso-R:** solução aquosa com 0,2 g em 100 mL de água.
- i) **Acetato de sódio:** solução aquosa com 100 g de acetato de sódio em 500 mL de solução.
- j) **Solução padrão estoque de Co com 250 mgL⁻¹:** pesar 1,0100g de cloreto de cobalto hexahidratado (CoCl₂.6H₂O), dissolver em água, acrescentar 10 mL de HCl concentrado e avolumar para 1 L em balão volumétrico. Alternativamente, pode-se adquirir solução-padrão certificada pronta para o uso, de reconhecida qualidade.
- k) **Solução intermediária de Co com 10 mgL⁻¹:** transferir 10 mL da solução com 250 mgL⁻¹ para balão volumétrico de 250 mL, adicionar cerca de 100 mL de água, 10 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Homogeneizar.

16.2.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método **8.2** para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, ítem **8.2.4**.

16.2.5. Determinação

Preparo da curva de calibração

- a) Transferir 1 – 2 – 4 e 5 mL da solução intermediária de Co com 10 mgL⁻¹ para béqueres de 100 mL. Preparar o branco com água e os demais reagentes.
- b) Fazer um volume de 10 mL com água, acrescentar 1 mL de HCl (1 + 1), mais 1 mL de HNO₃ (1 + 1) e ferver suavemente por 10 minutos.
- c) Deixar esfriar, adicionar 3 mL da solução de sal nitroso-R e mais 10 mL da solução de acetato de sódio. Verificar o pH que deverá estar ajustado em torno de 5,5. Se necessário, ajustá-lo com soluções aquosas diluídas de NaOH (4gL⁻¹) ou ácido acético (50 mL⁻¹).
- d) Ferver por 1 minuto e esperar esfriar.
- e) Acrescentar 1 mL de HCl concentrado. Homogeneizar.
- f) Transferir para balões de 50 mL e completar o volume com água. Homogeneizar. As soluções-padrão contem, respectivamente, 0,2- 0,4- 0,8 e 1,0 mgL⁻¹ de Co.
- g) Proceder às leituras a 500 nm, estabelecer a curva de calibração e calcular a equação de regressão linear.

Determinação e cálculo

- a) Transferir uma alíquota (**A**) do extrato que contenha até 50 microgramas de cobalto para béquer de 100 mL. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração. Fazer diluição intermediária, se necessário, considerando-a nos cálculos finais.
- b) Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
- c) Proceder como descrito para as soluções padrão, a partir do ítem **16.2.5.b**, do preparo da curva de calibração.
- d) Proceder às leituras a 500 nm e determinar a concentração de cobalto em mgL⁻¹ através da equação de regressão ou informação direta do equipamento.
- e) Calcular a porcentagem de cobalto nas amostras de acordo com a fórmula:

$$Co\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{5C}{y}$$

, onde:

C = concentração de Co na solução final de leitura, em mgL⁻¹.
y = massa da amostra, contida na alíquota A do extrato, em mg.

Considerar diluições intermediárias se tiver ocorrido.

Cálculo de y:

$$y=\frac{100oAG}{V_bD}$$

, onde:

G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.
V_b = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.
D = fator de diluição do extrato inicial, se tiver ocorrido.

17. NÍQUEL

17.1. Método espectrométrico por absorção atômica

17.1.1. Princípio

Fundamenta-se na extração do níquel contido na amostra por digestão ácida e determinação de sua concentração por espectrometria de absorção atômica.

17.1.2. Equipamento

- Espectrômetro de absorção atômica com lâmpada para determinação de níquel.

17.1.3. Reagentes

a) **Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a** .
b) **Solução aquosa de HCl (1+5)**, aproximadamente 2 molL⁻¹.
c) **Solução aquosa de HCl (1+23)**, aproximadamente 0,5 molL⁻¹.
d) **Solução padrão estoque de níquel com 1.000 mgL⁻¹**: transferir quantitativamente uma solução padrão com 1,0000 g de níquel (ampola ou embalagem similar) para balão volumétrico de 1000 mL, acrescentar 40 ml de HCl concentrado e completar o volume com água. Homogeneizar. Alternativamente pode-se utilizar Ni metálico (99,99%) ou outro padrão primário. *Pode-se, também, adquirir soluções certificadas prontas para o uso ou utilizar outro padrão primário.*
e) **Solução intermediaria de Ni com 100 mgL⁻¹**: transferir 25 mL da solução com 1.000 mgL⁻¹ para balão de 250 mL e completar o volume com HCl (1+23). Homogeneizar.
f) Soluções de leitura: transferir 1 –2 - 4 e 6 mL da solução intermediaria para balões volumétricos de 50 mL e completar o volume com HCl (1+23). As soluções padrão de leitura contem, respectivamente, 2-4-8 e 12 mgL⁻¹. Preparar o branco apenas com HCl (1+23).

17.1.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método **8.2** para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, ítem **8.2.4**.

17.1.5. Determinação e cálculo

a) Tomar uma alíquota (**A**) do extrato que contenha, no máximo, 600 microgramas de níquel e transferir para balão volumétrico de 50 mL. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração. Fazer diluição intermediária, se necessário, considerando-a nos cálculos finais.
b) Completar o volume com HCl (1+23) e homogeneizar.
c) Colocar o aparelho nas condições adequadas de leitura do Ni: lâmpada, comprimento de onda de 232,0 ou 352,4 nm, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento.
d) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções padrão; aspirar água entre as leituras. Fazer uma verificação a cada 8–12 leituras com o branco e um padrão de controle; recalibrar, se necessário.

e) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco e determinar sua concentração, em mgL⁻¹, através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento. Calcular a porcentagem de níquel na amostra pela expressão:

$$Ni\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{5C}{y}, \text{ onde:}$$

C = concentração de Ni na solução final de leitura, em mgL⁻¹.
y = massa da amostra, contida na alíquota A do extrato, em mg.

Considerar diluições intermediárias se tiver ocorrido.

Cálculo de y:

$$y=\frac{100oAG}{V_bD}, \text{ onde:}$$

G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.
V_b = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.
D = fator de diluição do extrato inicial, se tiver ocorrido.

Nota: Alternativamente as leituras poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para níquel.

17.2. Método gravimétrico da dimetil glioxima

17.2.1. Princípio e aplicação

O método baseia-se na precipitação do níquel na forma de dimetilglioximato de níquel pela adição de uma solução etanólica de dimetilglioxima a uma solução levemente acidulada da amostra, a quente, seguida do acréscimo de pequeno excesso de solução aquosa de hidróxido de amônio. Indicado para a análise de matérias primas e produtos com teor de níquel da ordem de 4% em massa ou acima.

17.2.2. Equipamentos

- a) Mufla
- b) Cadinho com placa de vidro sinterizado, de porosidade média a fina (16 a 40 µm), capacidade de 30 a 50 mL.

17.2.3. Reagentes

- a) **Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.**
- b) **Solução de HCl (1+5) com água**, aproximadamente 2 mol/L.
- c) **Solução de ácido tartárico (C₄H₆O₆) com 100 gL⁻¹**: pesar 50 g do reagente p.a. e solubilizar em água. Transferir para balão de 500 mL e completar o volume com água.
- d) **Solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) com 100 mL⁻¹**: transferir 50 mL do reagente p.a para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água.
- e) **Solução alcoólica de dimetilglioxima (C₄H₈N₂O₂) a 10 gL⁻¹**: pesar 5 g do reagente p.a., e dissolver em 500 mL de etanol (álcool etílico), p.a.
- f) **Solução aquosa de HNO₃ (1+1).**

17.2.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método **8.2** para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, ítem **8.2.4**.

17.2.5. Determinação e cálculo

- a) Tomar uma alíquota (**A**) do extrato que contenha de 20 a 80 mg de Ni, considerando a especificação do produto e transferir para béquer de 250 mL.
- b) Adicionar 5 mL de HNO₃ (1+1) e ferver por 5 minutos. Esfriar.
- c) Fazer um volume de aproximadamente 100 mL com água e aquecer até a temperatura atingir 70-80°C.

- Acrescentar 10 ml da solução de ácido tartárico e um volume da solução de dimetilglioxima que corresponda a 1 mL para cada 2 mg de Ni esperado.
- d) Adicionar lentamente a solução de hidróxido de amônio, diretamente na massa da solução e não pelas paredes do béquer, com agitação constante, até que se verifique a precipitação do dimetilglioximato de níquel (avermelhado). Usar um pequeno excesso da solução de hidróxido de amônio (2 a 3 mL) para garantir a alcalinização.
- e) Manter aquecido a 70 - 80°C por 30 minutos e confirmar a completa precipitação do Ni após o precipitado vermelho sedimentar.
- f) Esfriar e deixar em repouso por 1 hora.
- g) Filtrar a vácuo em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado (**G₁**) e lavar com 5-6 porções de água.
- h) Secar a 140 – 150 °C em estufa, até peso constante. Esfriar por 30 minutos em dessecador a vácuo e pesar (**G₂**).
- i) Calcular a porcentagem de Ni pela expressão:

$$Ni \left(\%m/m \right) = \frac{20,32m_p}{y} , \text{ onde:}$$

m_p = massa do precipitado, igual a (G₂-G₁), em gramas.
y = massa da amostra contida na alíquota (A) do extrato tomada para a determinação, em gramas.

Cálculo de y:

$$y = \frac{AG}{V_b} , \text{ onde:}$$

G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.
V_b = volume do balão utilizado na etapa de extração, em mL.

17.2.6. Observações e cuidados:

- a) Cada mL da solução alcoólica de dimetilglioxima a 10 gL⁻¹ promove a precipitação de 2,5 mg de níquel.
- b) O precipitado de dimetilglioximato de níquel [Ni (C₄H₇O₂N₂)₂], contem 20,32% de Ni.
- c) Deve-se evitar grande excesso de dimetilglioxima, pois esta não é muito solúvel em água ou em etanol muito diluído e pode precipitar. Além disso, se for adicionado um excesso muito grande, de modo que o teor de álcool na solução exceda 50%, parte do precipitado pode dissolver-se.

18. MICRONUTRIENTES SOLÚVEIS EM ÁCIDO CÍTRICO E CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO

18.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na solubilização dos micronutrientes nos extratores especificados e determinação de sua concentração por espectrofotometria de Uv-visível (para boro) e espectrometria de absorção atômica (para os demais elementos). Aplica-se aos fertilizantes mistos e complexos que contenham exclusivamente micronutrientes ou micro e macronutrientes secundários, para aplicação no solo. Não se aplica a fertilizantes simples.

Extratores:

- a) Para boro (B), cobalto (Co), ferro (Fe), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e zinco (Zn): solução de ácido cítrico com 20 gL⁻¹ em água.
- b) Para cobre (Cu) e manganês (Mn): solução de citrato neutro de amônio (CNA) diluída com água na relação 1:1.

18.2. Equipamentos

- a) Espectrômetro de absorção atômica
- b) Espectrofotômetro digital.

18.3. Reagentes

a) Solução de ácido cítrico com 20 gL⁻¹: pesar 20 g de ácido cítrico cristalizado monohidratado p.a. (C₆H₈O₇.H₂O), dissolver em água, transferir para balão volumétrico de 1 L e completar o volume. Utilizar solução recém-preparada.

b) **Citrato neutro de amônio – CNA:** dissolver 370 g de ácido cítrico monohidratado cristalizado, C₆H₈O₇.H₂O, p.a., em 1500 mL de água e adicionar 345 mL de hidróxido de amônio, NH₄OH, p.a. com 28 a 29% de NH₃. Esfriar e medir o pH. Ajustar o pH para 7,0 com hidróxido de amônio (1+9) ou com solução de ácido cítrico a 100 gL⁻¹. Guardar a solução em frasco hermeticamente fechado. Verificar o pH semanalmente, ajustando quando necessário.

c) **Solução de citrato neutro de amônio (CNA) + água, relação 1:1:** transferir 500 mL da solução de CNA para um balão volumétrico de 1 litro, completar o volume com água e homogeneizar.

18.4. Extração

18.4.1. Para boro (B), cobalto (Co), ferro (Fe), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e zinco (Zn)

- a) Pesar uma massa (G) de 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, transferir para béquer de 250 mL, adicionar 100 mL da solução de ácido cítrico com 20g L⁻¹, cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por 10 minutos em placa ou chapa aquecedora.
- b) Deixar esfriar e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 200 mL. Completar o volume com água e homogeneizar bem.
- c) Manter em repouso por 10 minutos e, a seguir, filtrar em papel de filtro de porosidade média a fina, obtendo um filtrado límpido. Utilizar papel de filtro de filtração lenta ou recorrer à centrifugação, se necessário.
- d) Simultaneamente, preparar uma prova em branco.

18.4.2. Para cobre (Cu) e manganês (Mn)

- a) Pesar uma massa (G) de 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, transferir para béquer de 250 mL, adicionar 100 mL da solução de CNA + água (relação 1:1), cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por 10 minutos em placa ou chapa aquecedora.
- b) Deixar esfriar e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 200 mL. Completar o volume com água e homogeneizar bem.
- c) Manter em repouso por 10 minutos e, a seguir, filtrar em papel de filtro de porosidade média a fina, obtendo um filtrado límpido. Utilizar papel de filtro de filtração lenta ou recorrer à centrifugação, se necessário.
- d) Simultaneamente, preparar uma prova em branco.

18.5. Determinação

18.5.1. Para Boro

Utilizar o método espectrofotométrico da azomethina-H (**método 10.2** deste capítulo) a partir da etapa **10.2.5. “Determinação e cálculo”**, incluindo o preparo da curva de calibração e a determinação da concentração de boro nas soluções de leitura. Estas deverão ser preparadas a partir do extrato obtido pelo procedimento anteriormente descrito, em **18.4.1.**

18.5.2. Para os demais micronutrientes (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn)

A partir dos extratos obtidos conforme descrito em **18.4**, determinar a concentração por espectrometria de absorção atômica. Utilizar os métodos específicos para cada elemento, descritos anteriormente neste capítulo, a partir do item **“Determinação”**, de cada método:

- Para cobalto – método **16.1**
- Para cobre – método **12.1**
- Para ferro – método **14.1**
- Para manganês – método **13.1**
- Para molibdênio – método **15.1**
- Para níquel – método **17.1**
- Para zinco – método **11.1**

Como estes procedimentos destinam-se a produtos normalmente concentrados – fertilizantes mistos e complexos que contenham exclusivamente micronutrientes ou micro e macronutrientes secundários – a solução da amostra deve passar por grande diluição, às vezes em mais de uma etapa, para preparar-se a solução de leitura. Dessa forma, a interferência do ácido cítrico ou citrato presente nas soluções de leitura das amostras na determinação por espectrometria de absorção atômica, em uma condição de chama com temperatura superior a 2000 °C, será desprezível.

Para alguma verificação que possa ser necessária, há, entre outras, duas opções para eliminar qualquer possível interferência de matéria orgânica decorrente do uso dos extratores ácido cítrico e citrato neutro de amônio (CNA):

- i. No preparo das soluções padrão da curva de calibração para cada elemento e das soluções finais de leitura das

amostras que serão levadas ao espectrômetro de absorção atômica, as diluições deverão ser feitas:

- com solução de ácido cítrico a 10 gL⁻¹ : para cobalto (Co), ferro (Fe), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e zinco (Zn).
- com solução de citrato neutro de amônio (CNA) diluída com água na relação (1:4): para cobre (Cu) e manganês (Mn).

ii. Tratamento com ácido nítrico, similar ao utilizado nas análises de fósforo:

- Tomar 25 mL do extrato da amostra, acrescentar 10 mL de HNO₃ (1+1) e ferver suavemente por 10 minutos, eliminando-se matéria orgânica e vapores de NO₂.
- Retirar do aquecimento, deixar esfriar até a temperatura ambiente e transferir para balão volumétrico de 50 mL. Completar o volume com água e homogeneizar.
- Fazer diluição adicional com (HCl (1+23), se necessário, para preparar as soluções de leitura, de acordo com as especificações de cada produto em análise. Considerar todas as diluições no cálculo final.

18.6. Observações importantes:

- a) Todos os extratos das amostras estarão na razão de 1 grama da amostra para um volume final de 200 mL (nas fórmulas, Vb = 200 mL).
- b) Ao passar à etapa de “Determinação”, poderão ser necessárias operações de diluição ou mesmo concentração dos extratos obtidos, que deverão ser consideradas para o cálculo do resultado final.
- c) No caso de haver diluição dos extratos das amostras avolumar as soluções de leitura com HCl (1+23) para os métodos espectrométricos por absorção atômica e com água para o método espectrofotométrico de Uv-visível.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para cada elemento.

19. MICRONUTRIENTES SOLÚVEIS EM ÁGUA

19.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na solubilização dos micronutrientes em água e determinação de sua concentração por espectrofotometria de Uv-visível (para boro) e espectrometria de absorção atômica (para os demais elementos). O cloro está contemplado em procedimento específico – **método 20** deste capítulo. Aplica-se aos fertilizantes minerais com micronutrientes para aplicação direta no solo

19.2. Equipamentos:

- a) Espectrômetro de absorção atômica
- b) Espectrofotômetro digital.

19.3. Reagentes

Descritos nos métodos aos quais se fará referência.

19.4. Extração

- a) Pesar 2,5 g (G) da amostra com precisão de 0,1 mg e transferir para erlenmeyer de 250 mL.
- b) Acrescentar 150 mL de água e tampar com rolha de borracha. Colocar o frasco no agitador Wagner e agitar por 15 minutos a 30-40 rpm.
- c) Retirar do agitador e filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina, dependendo das dimensões das partículas do resíduo insolúvel, para balão volumétrico de 250 mL. Completar o volume com água e homogeneizar.

Observação: Esta solução-amostra será usada para as determinações quantitativas requeridas, específicas para cada produto, fazendo-se as operações de diluição ou mesmo concentração que forem necessárias, adequando-se os cálculos.

d) **Se não for obtido um filtrado isento de partículas sólidas em suspensão**, deve-se recorrer à centrifugação do extrato aquoso. *Deve-se ajustar a velocidade de rotação e o tempo de centrifugação, até que se verifique a separação do insolúvel.*

19.5. Determinação

19.5.1. Para Boro

Utilizar o método espectrofotométrico da azomethina-H (**método 10.2** deste capítulo) a partir da etapa **10.2.5**. “Determinação e cálculo”.

19.5.2. Para os demais micronutrientes (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn)

A partir do extrato aquoso obtido, determinar a concentração por espectrometria de absorção atômica. Utilizar os métodos específicos para cada elemento, descritos anteriormente neste capítulo, a partir do item **“Determinação”**, de cada método:

- Para cobalto – método **16.1**
- Para cobre – método **12.1**
- Para ferro – método **14.1**
- Para manganês – método **13.1**
- Para molibdênio – método **15.1** ou **15.2**
- Para níquel – método **17.1**
- Para zinco – método **11.1**

19.6. Observação importante:

- a) Todos os extratos das amostras estarão na razão de 2,5 gramas da amostra (G) para um volume final de 250 mL (nas fórmulas, Vb = 250 mL).
- b) Ao passar à etapa de “Determinação”, poderão ser necessárias operações de diluição ou mesmo concentração dos extratos obtidos, que deverão ser consideradas para o cálculo do resultado final. No caso de haver diluição dos extratos das amostras avolumar as soluções de leitura com HCl (1+23) para os métodos espectrométricos de absorção atômica e com água para o método espectrofotométrico de Uv-visível.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para cada elemento.

20. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA – método de Mohr

20.1. Princípio

Fundamenta-se na solubilização em água quente do cloro contido na amostra em forma de cloreto, e titulação do cloreto com uma solução padronizada de nitrato de prata.

20.2. Reagentes

- a) **Solução de cromato de potássio com 50 gL⁻¹**: transferir 5 g de K₂CrO₄, p.a., para balão volumétrico de 100 mL. Dissolver com água, completar o volume. Homogeneizar.
- b) **Solução padrão de cloreto de sódio 0,050 molL⁻¹**: transferir 1,4611 g de NaCl, p.a., secado a 105-110°C por 1 hora, para balão volumétrico de 500 mL, dissolver com água, completar o volume e homogeneizar.
- c) **Solução de nitrato de prata 0,05 molL⁻¹**: transferir 4,25 g de AgNO₃, p.a., para balão volumétrico de 500 mL, dissolver com água, completar o volume e homogeneizar. Conservar em frasco escuro.

Padronização:

- i. Transferir 20 mL da solução de NaCl para erlenmeyer de 250-300 mL.
- ii. Adicionar 60-70 mL de água, 1 mL da solução indicadora de K₂CrO₄ e titular com a solução de AgNO₃ até a formação e persistência de um precipitado de coloração pardo-avermelhada (Ag₂CrO₄). Repetir por mais duas vezes e fazer a média das concentrações encontradas.
- iii. Calcular a concentração da solução de AgNO₃ pela expressão:

$$M = \frac{1}{V}$$

, onde:

M = Concentração da solução de AgNO₃, em molL⁻¹.
V = Volume da solução AgNO₃ gasto na titulação, em mL.

20.3. Procedimento e cálculo

- Pesar uma massa (G) de 2,5 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para um papel de filtro de porosidade média, adaptado em funil de filtração e colocar sobre um balão volumétrico de 250 mL.
- Lavar com 10 porções sucessivas de 15-20 mL de água quente (90-95°C), esfriar, completar o volume e homogeneizar.
- Tomar uma alíquota (A) contendo até 50 mg de cloreto provável para um erlenmeyer de 300 mL.
- Ajustar o volume a aproximadamente 100 mL com água e adicionar 1 mL da solução de K₂CrO₄.
- Titular com a solução padronizada de AgNO₃ até a formação e persistência de um precipitado de coloração pardo-avermelhada. Anotar o volume (V₁) gasto.
- Conduzir, em paralelo, uma prova em branco (V₂).
- Calcular o percentual em massa de cloro pela expressão:

$$Cl\left(\frac{\%m}{m}\right) = \frac{886,25M(V_1 - V_2)}{AG}$$

, onde:

V₁ = volume da solução de AgNO₃ gasto na titulação da amostra, em mL.
V₂ = volume da solução de AgNO₃ gasto na titulação da prova em branco, em mL.
M = concentração da solução de AgNO₃, em molL⁻¹.
A = alíquota tomada, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

Observações:

- Para a análise de amostras com teor de cloro inferior a 1% em massa deve-se utilizar uma solução de AgNO₃ com 0,01 molL⁻¹, obtida pela diluição cuidadosa de 50 mL da solução de AgNO₃ 0,05 molL⁻¹ padronizada para 250 mL, com água. A concentração M₁ final será dada por: $M_1 = \frac{M}{5}$, e na fórmula de cálculo deve-se substituir M por M₁. Esta solução deve ser preparada no momento do uso.
- Relação estequiométrica: 1 mL de AgNO₃ 0,05 molL⁻¹ equivale a 1,7725 mg de cloro.

21. SILÍCIO – método espectrofotométrico do molibdato de amônio

21.1. Princípio

A determinação de silício em fertilizantes é feita por espectrofotometria de Uv-visível, após a extração com ácido clorídrico e ácido fluorídrico, a frio. A quantificação refere-se, portanto, apenas ao teor extraído nestas condições. Os extratores são ácidos fortes que promovem a dissolução da amostra, liberando o tetrafluoreto de silício. Este reage com a água para formar os ácidos silícico e fluorsilícico, que irão interagir com o molibdato, formando os complexos sílico-molíblicos. O ácido bórico é utilizado para inativar eventual excesso de ácido fluorídrico e o ácido tartárico para eliminar interferências de ferro e fósforo.

21.2. Equipamentos

- Espectrofotômetro digital.
- Cadinho de platina ou ligas com 95% de Pt (com 5% de Au ou Rh), capacidade de 30 mL.

21.3. Reagentes

- Ácido fluorídrico concentrado (HF), p.a.**
- Ácido clorídrico concentrado (HCl), p.a.**
- Solução saturada de ácido bórico com 70 gL⁻¹:** solubilizar 70,0 g de ácido bórico, H₃BO₃, p.a., em 700 mL de água. Transferir a solução para balão de 1L e completar o volume com água (utilizar o sobrenadante).
- Ácido sulfúrico diluído (solução A):** adicionar, lenta e cuidadosamente, 15 mL de H₂SO₄ concentrado, p.a., a 100 mL de água. Transferir a solução para balão volumétrico de 200 mL, esfriar, completar o volume com água e homogeneizar.
- Solução estoque de silício com 1.000 mgL⁻¹:** transferir o conteúdo de uma ampola (ou embalagem similar)

com solução padrão de silício certificada contendo 1,0000 g de Si para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água. Armazenar em frasco plástico.

Além das soluções certificadas, prontas para o uso, que podem ser adquiridas, podem-se utilizar padrões primários- ver item 21.6.d.

f) **Solução intermediária de Si com 20 mgL⁻¹**: transferir 10mL da solução padrão com 1000 mgL⁻¹ para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água. Armazenar em frasco plástico.

g) **Solução de molibdato de amônio com 50 gL⁻¹**: dissolver 10,0 g de molibdato de amônio p.a. em 100 mL de água. Transferir a solução para balão volumétrico de 200 mL e completar o volume com água.

h) **Solução de ácido tartárico com 200 gL⁻¹**: dissolver 40 g de ácido tartárico em 100 mL de água. Transferir a solução para balão de 200 mL e completar o volume com água.

i) **Solução de ácido ascórbico com 3 gL⁻¹**: dissolver 0,3 g de ácido ascórbico p.a. em 50 mL de água. Transferir a solução para balão de 100 mL e completar o volume com água (este reagente deve ser preparado pouco antes do uso).

21.4. Extração

a) Pesar uma massa (G) de 0,1 a 0,2 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para béquer plástico de 150 mL.

b) Adicionar 5 mL de água e 1 mL de HCl concentrado, medidos com precisão, e agitar por alguns segundos.

c) Adicionar 4 mL de HF concentrado (medido com pipeta ou bureta plástica) e homogeneizar a mistura com auxílio de bastão de plástico. Cobrir com tampa plástica.

d) Deixar reagir durante a noite (12 horas) dentro da capela. Agitar suavemente o frasco algumas vezes durante os 15 minutos iniciais.

e) Utilizando uma pipeta volumétrica, adicionar lentamente 50 mL da solução saturada de ácido bórico. Agitar, cobrir o frasco novamente, e deixar reagir por 15 minutos.

f) Adicionar 40 mL de água utilizando uma bureta de 50 ou 100 mL, de modo a obter o extrato-amostra com volume total de 100 mL.

21.5. Determinação

Preparo da curva de calibração

a) Pipetar 2 –5 e 10 mL da solução padrão com 20 mgL⁻¹ de Si e transferir para balões volumétricos de 100 mL. Completar o volume dos balões com água. Esses padrões contem 0,4 – 1,0 e 2,0 mgL⁻¹ de Si.

b) Retirar uma alíquota de 20 mL de cada padrão e colocar num béquer plástico de 100 mL. Fazer um branco com 20 mL de água e os demais reagentes que serão acrescentados.

c) Acrescentar aos padrões e ao branco 1 mL da solução diluída de ácido sulfúrico (solução A). Agitar levemente e adicionar 5 mL da solução de molibdato de amônio com 50 gL⁻¹ . O ácido mono-silícico (H₄SiO₄), forma mais simples e solúvel de Si, reage com o molibdato desenvolvendo a cor amarela.

d) Depois de 10 minutos, acrescentar 5 mL da solução de ácido tartárico. Nesta etapa o fósforo é complexado e não fica mais na solução. Após 5 minutos, adicionar 10 mL da solução de ácido ascórbico. A redução do Si transforma o complexo amarelo para a cor azul.

e) Aguardar uma hora para que a reação se complete e proceder às leituras a 660 nm.

Determinação e cálculo

a) Pipetar uma alíquota de 2 mL do sobrenadante do extrato-amostra de 100 mL e colocar num béquer plástico de 100 mL. Acrescentar 18 mL de água medidos com uma bureta (total de 20 mL de solução).

b) A partir desta diluição, pipetar uma alíquota de 1 mL do extrato diluído e colocar em béquer plástico de 100 mL. Acrescentar 19 mL de água, medidos com bureta (total de 20 mL de solução).

Observação: *Para amostras com teores acima de 30% de Si, fazer nova diluição, tomando-se, com pipeta volumétrica, 1 mL do extrato mais 19 mL de água, sempre medidos com bureta (fator de diluição D=20). Sendo necessária uma diluição diferente desta ou se for necessário suprimir alguma diluição referida(no caso de amostras com teores muito baixos), isto deverá ser considerado nos cálculos.*

c) Seguir, como no procedimento para as soluções-padrões, acrescentando 1 mL da solução de ácido sulfúrico diluído. Agitar levemente e depois acrescentar 5 mL de molibdato de amônio com 50 gL⁻¹. Desenvolve-se a coloração amarela.

d) Depois de 10 minutos, acrescentar 5 mL da solução de ácido tartárico. Aguardar 5 minutos e adicionar 10 mL da solução de ácido ascórbico.

e) Aguardar uma hora para que a reação se complete e proceder às leituras a 660 nm.

f) Calcular a concentração C, em mgL⁻¹ de Si, a partir da equação de regressão linear da curva de calibração ou por leitura direta do equipamento e a porcentagem em massa de silício na amostra pela expressão:

$$Si\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{zC}{G}$$

, onde:

C = concentração de Si na solução de leitura, em mgL⁻¹
G = peso inicial da amostra, em g.

Observação: multiplicar pelo fator de diluição *D* se houver ocorrido diluição adicional ou adequar a expressão se uma diluição tiver sido suprimida ou alterada.

Esta fórmula pode, também, ser expressa como:

$$Si\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{zC}{G_a}$$

, onde G_a é a massa da amostra, *em miligramas*, contida na alíquota final tomada para a solução de leitura.

21.6. Cuidados especiais e observações

a) Observar os cuidados no trabalho com ácidos concentrados, sempre em capela e, especialmente, no manuseio com HF, quando se deve utilizar luvas e óculos.
b) As análises de silício devem ser conduzidas em recipientes de plástico, pois o vidro (borosilicato) é um contaminante de silício e, portanto, interfere e altera 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 interfere nos resultados, pois não há ácido fluorídrico no meio.
c) Para orientar as diluições a serem feitas, as soluções de trabalho descritas no método são, respectivamente, de 0,4 – 1,00 e 2,00 mgL⁻¹ de Si. Adicionados os reagentes para produzir as soluções de leitura, o volume final passa de 20 para 41 mL, de modo que as concentrações finais *reais* das soluções de leitura serão: 0,195 – 0,488 e 0,976 mgL⁻¹ de Si. Entretanto, pela sistemática de cálculo adotada, as concentrações a serem usadas para chegar à equação de regressão deverão ser 0,4 – 1,00 e 2,00 mgL⁻¹ de Si, respectivamente, para chegar-se à equação de cálculo final apresentada.

d) A solução padrão de silício pode ser obtida, alternativamente, de duas outras formas:

d.1) Fundir 0,0856 g de SiO₂ anidro, p.a., com 1 g de Na₂CO₃ anidro, p.a., em cadinho de platina. Esfriar, dissolver em água e diluir a 1 litro em balão volumétrico. Transferir para recipiente plástico. A concentração de silício nesta solução é de 40 mgL⁻¹ de Si.
d.2) Solubilizar 1,0120 g de metassilicato de sódio mono hidratado – Na₂SiO₃.H₂O, p.a. – em 1 litro, com água: esta solução contem 200 mgL⁻¹ de Si.

22. BIURETO

22.1. Biureto em uréia – método espectrofotométrico do tartarato de sódio e potássio.

22.1.1 Princípio e aplicação

Consiste em extrair o biureto da amostra a quente e determinar sua concentração por espectrofotometria com tartarato de sódio e potássio e sulfato de cobre. Em meio alcalino, na presença de tartarato de potássio e sódio, o biureto forma com o cobre bivalente um complexo cúprico violeta, cuja absorbância pode ser medida a 550 nm. Aplicável apenas a uréia; não se aplica a fertilizantes mistos.

22.1.2. Equipamentos

a) Banho de água com temperatura controlada.
b) Espectrofotômetro digital
c) Cadinho de filtração com placa de vidro sinterizado, de porosidade média a fina (16 a 40 µm), capacidade 30-50 mL.

22.1.3. Reagentes

a) **Solução alcalina de tartarato:** dissolver 40 g de hidróxido de sódio (NaOH, p.a.) em 500 mL de água, esfriar,

adicionar 50 g de tartarato de sódio e potássio (Na₂KC₄H₄O₆.4H₂O, p.a.) e diluir a 1 L. Deixar em repouso por 24 horas antes de ser usada.

b) **Solução de sulfato de cobre:** dissolver 15g de sulfato de cobre (CuSO₄.5H₂O, p.a.) em água livre de CO₂, fervida por 20 minutos e diluir a 1 L.

c) **Biureto (NH₂CONHCONH₂)**, purificado por recristalização: pesar 10 g de biureto grau reagente e transferir para bequer de 2 L. Adicionar 1 L de álcool absoluto e solubilizar. Concentrar por aquecimento suave até cerca de 250 mL. Resfriar a 5 °C e filtrar através de um cadinho com placa de vidro sinterizado de porosidade adequada. Repetir a cristalização e secar o produto final por 1 hora a 105-110 °C em estufa. Levar a um dessecador e deixar esfriar até a temperatura ambiente.

d) **Solução padrão de biureto contendo 1 mgL⁻¹:** dissolver 0,5000 g de biureto em água livre de CO₂, previamente fervida por 20 minutos, esfriar, transferir para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume.

e) **Solução de hidróxido de sódio (NaOH) em água, com 4,0 gL⁻¹.**

f) **Solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) aproximadamente 0,05 molL⁻¹:** diluir 1 mL do ácido concentrado em 360 mL de água.

g) **Solução de vermelho de metila 5 gL⁻¹ em álcool etílico:** 0,5 g para 100 mL de etanol, p.a..

22.1.4. Preparo da curva de calibração

a) Transferir 2 – 5 – 10 – 25 e 50 mL da solução padrão de biureto para balões volumétricos de 100 mL. Preparar, em paralelo, a prova em branco, sem adição de biureto.

b) Diluir a cerca de 50 mL com água livre de CO₂. Adicionar 1 gota da solução de vermelho de metila e neutralizar com solução de ácido sulfúrico aproximadamente 0,05 molL⁻¹ até obter a cor rósea do indicador.

c) Adicionar, com agitação, 20 mL da solução alcalina de tartarato e depois 20 mL da solução de sulfato de cobre.

d) Completar o volume, agitar por dez segundos e colocar os balões em banho-maria a 30 ± 5° C, por 15 minutos. Estas soluções contem, respectivamente, 20-50-100-250 e 500 mgL⁻¹ de biureto.

e) Determinar a absorbância de cada solução contra a prova em branco a 555 nm.

22.1.5. Determinação e cálculo – em uréia

a) Pesar uma massa (G) da amostra de até 10 g, contendo de 30 a 125 mg de biureto provável, transferir para béquer de 250-300 mL, adicionar 150 mL de água quente (50 ± °C), livre de CO₂, e agitar continuamente a esta temperatura por 30 minutos.

b) Filtrar em papel de filtro de porosidade média para balão volumétrico de 250 mL, lavando o béquer e filtro com porções de 10 mL de água quente. Esfriar e completar o volume.

c) Transferir uma alíquota de 50 mL da solução para balão volumétrico de 100 mL e desenvolver a cor como descrito no preparo da curva de calibração, a partir do item **22.1.4.b**.

d) Determinar a concentração (C) da solução de leitura da amostra, em mgL⁻¹, através da curva de calibração ou por informação direta do equipamento.

e) Calcular a porcentagem em massa de biureto pela expressão:

$$Biureto\left(\%m/m\right)=\frac{5C}{100G}, \text{ onde:}$$

C: concentração encontrada na solução de leitura da amostra.

G: massa inicial da amostra, em g.

22.2 Biureto – método espectrométrico por absorção atômica

22.2.1 Princípio

O biureto é determinado indiretamente a partir da formação do complexo Cu(C₂N₃O₂H₅)₂ em meio com a presença de amido. A suspensão de amido estabiliza o complexo em solução, permitindo sua separação e a determinação do cobre por espectrometria de absorção atômica. A partir da relação biureto x cobre, previamente estabelecida, determina-se o teor de biureto.

22.2.2. Equipamentos

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

22.2.3. Reagentes

a) **Solução de sulfato de cobre:** dissolver 15 g de CuS0₄.5H₂O em água e diluir a 1 L.

b) **Solução tampão - pH 13,4:** dissolver 24,6 g de KOH e 30 g de KCl em água e diluir a 1 L.

c) **Solução de amido:** tratar 1 g de amido solúvel com 10 mL de água fria, misturar até formar uma pasta fina e despejar gradualmente em 150 mL de água fervente contendo 1 g de ácido oxálico. Ferver até a solução clarear, esfriar e diluir a 200 mL. Preparar esta solução semanalmente.

d) **Indicador de púrpura de bromocresol:** dissolver 1 g de púrpura de bromocresol em 19 mL de NaOH 0,1 molL⁻¹ e diluir a 250 mL com água.

e) **Álcool etílico (etanol), p.a.**

f) **Solução de KOH** a 20% em água (m/v).

g) **Biureto:** ver 22.1.3.c

h) **Solução padrão de biureto a 0,4 mgmL⁻¹:** dissolver 0,4 g de biureto recristalizado em água quente, esfriar, transferir para um frasco de 1 L e diluir ao volume.

i) **Solução estoque de cobre com 1000 mgL⁻¹:** dissolver 1,000 g de cobre metálico puro em uma quantidade mínima de HNO₃ concentrado p.a. e adicionar 5 mL de HCl concentrado, p.a.. Evaporar até próximo à secura e diluir a 1 L com HCl 0,1 molL⁻¹. Alternativamente pode-se adquirir solução certificada para pronto uso.

j) **Soluções para o preparo da curva de calibração:** diluir alíquotas da solução padrão de cobre em balões volumétricos de 200 mL, de modo a serem obtidas concentrações finais de 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 e 4,0 mgL⁻¹, adicionando-se 5 mL de álcool, 4 mL da solução tampão e 4 mL de HCl 1 molL⁻¹, antes de completar-se o volume com água. Preparar, em paralelo, uma prova em branco. O equipamento de absorção atômica será calibrado com estas soluções.

22.2.4. Preparo da curva padrão

a) Transferir alíquotas da solução padrão de biureto contendo 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mg de biureto para balões de 100 mL. Preparar, em paralelo, uma prova em branco. Diluir a 30 mL com água onde for necessário e adicionar 25 mL de álcool a cada um deles. Enquanto se promove a agitação com um agitador magnético, adicionar 2 mL da solução de amido, 10 mL da solução de CuSO₄ e 20 mL da solução tampão.

b) Remover a barra magnética, enxaguar, completar o volume, homogeneizar e deixar em repouso por 10 minutos. Filtrar a vácuo através de um funil de vidro sinterizado de porosidade média (16 a 40 µm) para um frasco seco.

c) Transferir alíquotas de 25 mL de cada filtrado para um balão volumétrico de 250 mL, acidificar com 5 mL de solução de HCl 1 molL⁻¹ completar o volume com água e homogeneizar.

d) Determinar o cobre complexado na solução por espectrometria de absorção atômica, calibrando o equipamento utilizando os padrões de cobre preparados com a adição de quantidades equivalentes de álcool, solução-tampão e solução de HCl 1 molL⁻¹. Fazer, pelo menos, 3 leituras de cada solução. A partir dos valores médios da concentração de cobre, preparar a curva padrão relacionando [mg de Cu encontrado x mg de biureto adicionado]. Redeterminar esta relação diariamente.

22.2.5. Determinação

22.2.5.1. Em uréia

Pesar acuradamente a amostra teste contendo até 10 mg de biureto provável. Dissolver em água, transferir para um balão volumétrico de 100 mL, adicionar 25 mL de álcool e proceder como em **22.2.4.a**, começando com " Enquanto se promove a agitação com um agitador magnético...". A partir do teor de cobre encontrado, calcular a concentração de biureto, utilizando a relação determinada no item **22.2.4** anterior.

22.2.5.2. Em misturas fertilizantes

a) Pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa da amostra contendo até 40 mg de biureto provável, transferir para um béquer de 250 mL e adicionar 1 mL de água para cada g da amostra (pesar no máximo 5 g).

b) Aquecer, adicionar 65 mL de álcool, 7 gotas de púrpura de bromocresol e ajustar o pH para a primeira cor azul (pH 6-7) utilizando KOH 20%. Colocar em chapa aquecedora, levar ao ponto de ebulição, esfriar e, se o pH se alterar, fazer um ajuste final à primeira cor azul.

c) Filtrar a vácuo utilizando uma almofada de papel de filtro lavada com álcool. Lavar a almofada de papel e o retido com álcool. Transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com álcool.

d) Transferir uma alíquota de 25 mL para um balão volumétrico de 100 mL e proceder como em **22.2.4.a**, começando com “Enquanto se promove a agitação com um agitador magnético...”. A partir do teor de cobre encontrado, calcular a concentração de biureto, utilizando a relação determinada no item **22.2.4** anterior.

CAPÍTULO II – ANÁLISE DE FERTILIZANTES MINERAIS DESTINADOS À APLICAÇÃO FOLIAR, AO CULTIVO HIDROPÔNICO, À FERTIRRIGAÇÃO, A APLICAÇÃO VIA SEMENTE E DAS SOLUÇÕES PARA PRONTO USO

A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE

A.1. Fertilizantes sólidos

As amostras deverão ser preparadas para análise de acordo com sua classificação, conforme descrito no capítulo **I** – Análise de fertilizantes minerais destinados à aplicação via solo. Se os produtos apresentarem especificação granulométrica, a avaliação será realizada, também, conforme descrito no capítulo anterior.

A.2. Fertilizantes líquidos

Amostras de fertilizantes líquidos deverão, apenas, ser agitadas até completa homogeneização, no momento da tomada da alíquota para pesagem.
Amostras em embalagens com vazamento devem ser rejeitadas.

B – PROPRIEDADE FÍSICO-QUÍMICA REQUERIDA DOS FERTILIZANTES DESTINADOS À APLICAÇÃO FOLIAR, HIDROPONIA, FERTIRRIGAÇÃO E SOLUÇÕES PARA PRONTO USO.

Os fertilizantes minerais destinados à aplicação foliar, hidroponia, fertirrigação e soluções para pronto uso deverão ter seus nutrientes na forma totalmente solúvel em água, como já ocorre com aqueles que são soluções verdadeiras, estendendo-se essa exigência aos produtos sólidos e suspensões. Sendo assim, a primeira etapa para a determinação dos teores dos constituintes solúveis em água presentes nestes fertilizantes é a etapa de solubilização em água, obtendo-se a **solução-amostra**, a partir da qual as análises serão desenvolvidas, sendo eliminado qualquer resíduo insolúvel por filtração ou centrifugação.

*Obs.: Os fertilizantes para aplicação via semente deverão ter a análise do teor do(s) nutriente(s) especificado(s) em sua composição pelo(s) método(s) descrito(s) neste e no capítulo **I** deste Manual, de acordo com sua classificação como produto sólido ou líquido, solúvel em água, em outro extrator ou sem especificação de solubilidade, conforme informado pelo produtor ou importador.*

C – SOLUBILIZAÇÃO

C.1. Equipamentos

- Agitador tipo Wagner.
- Bomba de vácuo.
- membrana ...

C.2. Reagente

- Solução de HCl concentrado, p.a., em água, na relação (1:1).

C.3. Preparo da solução-amostra

Tomar uma massa (**G**) de 2,5 ± 0,1 g da amostra, pesada com precisão de 0,1 mg, e transferir para erlenmeyer de 250-300 mL. Acrescentar 150 mL de água e tampar com rolha de borracha. Colocar o frasco no agitador tipo Wagner e agitar por 15 minutos a 30-40 rpm.

Retirar do agitador e transferir quantitativamente o conteúdo do erlenmeyer para balão volumétrico de 250 mL.

Completar o volume com água, homogeneizar e deixar em repouso por 15 minutos. Se necessário, filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina, para obter a **solução-amostra**. Esta solução será usada para as determinações quantitativas requeridas, específicas para cada produto.

Se não for obtido um filtrado isento de partículas sólidas em suspensão, deve-se recorrer a:

- i. Centrifugação do extrato aquoso, separando-se o sobrenadante. O tempo e a intensidade de rotação devem ser ajustados de maneira que se obtenha um extrato isento de partículas em suspensão, o que pode variar de amostra para amostra.
- ii. Filtração a vácuo em membrana de 0,45 µm. **especificar melhor**

Obs.: A escolha da centrífuga deverá considerar a capacidade de rotação (rpm) e a FCR (força centrífuga relativa), que depende do raio de centrifugação. Deve-se ajustar, também, o tempo de centrifugação, até que se verifique a separação do insolúvel.

Nota: Se após a obtenção de um filtrado límpido e sem partículas insolúveis o mesmo se turvar progressivamente, repetir o procedimento de pesagem e solubilização com agitação, obtendo-se a solução-amostra no balão de 250 mL, como descrito anteriormente. Em seguida, proceder à filtração em papel de filtro de porosidade adequada e receber o filtrado em um balão volumétrico de 200 mL, seco, ao qual foram previamente adicionados 5,0 mL de

HCl (1+1). Interromper a filtração no exato momento em que se atingir o traço de referência do balão. Homogeneizar. Neste caso, os cálculos deverão considerar um fator de diluição de 200/195.

No caso das soluções para pronto uso, estas devem ser tomadas já como a **solução-amostra**, da qual serão retiradas, diretamente, alíquotas para a etapa de “determinação” dos procedimentos analíticos descritos neste manual, ou diluídas com água de acordo com as especificações de cada produto, adequando-se os cálculos para a obtenção dos resultados finais.

Para as amostras que são soluções verdadeiras, pode-se simplesmente tomar a massa da amostra de 2,5 ± 0,1 g, com precisão de 0,1 mg, transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar por agitação manual durante alguns minutos.

Aqui, pode-se indicar, também, o acréscimo dos 5 mL de HCl (1:1) para acidificação da solução-amostra.

Obtida a **solução-amostra**, parte das determinações quantitativas dos nutrientes seguirá métodos descritos no capítulo anterior deste Manual, aos quais se fará referência, fazendo-se as operações necessárias de diluição ou mesmo concentração do extrato aquoso e as adequações dos cálculos. Outros procedimentos serão descritos de forma completa.

D – ANÁLISES QUÍMICAS – MÉTODOS

1. NITROGÊNIO SOLÚVEL EM ÁGUA

1.1. Macrométodo da liga de Raney

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **1.1.** – “Macrométodo da liga de Raney”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

1.1.1. Reagentes adicionais

- a) **Solução de ácido sulfúrico, H₂SO₄, aproximadamente 0,10 molL⁻¹:** transferir 14 mL de ácido sulfúrico concentrado para balão volumétrico de 500 mL contendo aproximadamente 400 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (esta solução tem aproximadamente 0,50 molL⁻¹). Homogeneizar. Tomar 100 mL desta solução e diluir com água para 500 mL, em balão volumétrico. Homogeneizar.
- b) **Solução de ácido clorídrico, HCl, aproximadamente 0,20 molL⁻¹:** transferir 42 mL de ácido clorídrico concentrado para balão volumétrico de 500 mL contendo aproximadamente 400 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (esta solução tem aproximadamente 1,0 molL⁻¹). Homogeneizar. Tomar 100 mL desta solução e diluir com água para 500 mL, em balão volumétrico. Homogeneizar.

Padronização das soluções de H₂SO₄ 0,10 molL⁻¹ ou HCl 0,20 molL⁻¹:

- a) Tomar uma massa (G) de 1,0 g de carbonato de sódio, com precisão de 0,1 mg, transferir para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e agitar até completa solubilização.
- b) Transferir 50 mL da solução de carbonato de sódio para erlenmeyer de 250 mL.
- c) Adicionar 25-30 mL de água e 4 a 5 gotas do indicador alaranjado de metila 1 gL⁻¹.
- d) Titular com a solução de ácido até começar a variar a cor do indicador em relação a uma solução de referência (usar uma solução com 80 mL de água fervida por dois minutos acrescidos de 3 gotas de alaranjado de metila).
- e) Interromper a titulação, ferver por 2 a 3 minutos, esfriar e prosseguir a titulação até variação definitiva da cor do indicador para um tom laranja-avermelhado; anotar o volume final, em mililitros.
- f) Repetir este procedimento de titulação por mais duas vezes e calcular a concentração pelas expressões abaixo, utilizando as massas pesadas de carbonato de sódio. Fazer a média das concentrações encontradas.

$$M_{(H_2SO_4)} = \left(\frac{GP}{105,988V} \right)$$

ou

$$M_{(HCl)} = \left(\frac{GP}{52,994V} \right)$$
 , onde:

M = concentração da solução, em molL⁻¹;
V = volume da solução ácida gasto na titulação, em mL;
P = pureza do reagente padrão (Na₂CO₃) utilizado, em porcentagem em massa;
G = massa exata de carbonato de sódio que foi pesada, em g.

Observações:

1. A padronização destas soluções pode ser feita contra outros reagentes padrões.
2. Na análise de amostras com baixo teor de nitrogênio, soluções padronizadas mais diluídas de H₂SO₄ ou HCl poderão ser utilizadas.

1.1.2 Procedimento

- a) Tomar uma alíquota (A) da solução-amostra, que contenha de 10 a 40 mg de N e transferir para um frasco Kjeldahl de 800 mL. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
- b) Adicionar 50 mL de água, 2,0 g de liga de Raney, 30 g de K₂SO₄ e 60 mL de H₂SO₄ (1+1).
- c) Agitar para misturar o conteúdo do frasco e colocá-lo no digestor regulado para o teste de 5 minutos. Manter em ebulição até a liberação dos fumos brancos de H₂SO₄ tornarem límpido o bulbo do frasco de reação.
- d) Deixar esfriar até a temperatura ambiente, adicionar 300 mL de água, agitar até a formação de uma suspensão da massa digerida e esfriar novamente.
- e) Acrescentar 3-4 grânulos de zinco, inclinar o frasco Kjeldahl e adicionar, escorrendo pelas paredes do frasco e sem agitação, 110 mL da solução de NaOH 450 gL⁻¹. Junto com os grânulos de zinco, podem-se acrescentar, também, pérolas de vidro para homogeneizar o processo de ebulição.
- f) Ligar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação. O destilado deverá ser recebido em um erlenmeyer de 400-500 mL contendo 25 mL da solução de ácido bórico a 40 gL⁻¹ com a mistura de indicadores, mais 25 mL de água e a ponta do condensador deverá estar mergulhada nesta solução.
- g) Agitar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl e aquecer para destilar, recebendo, no mínimo, 150 mL do destilado.
- h) Retirar o erlenmeyer e lavar a ponta do condensador com água.
- i) Titular com solução de H₂SO₄ padronizada com 0,10 molL⁻¹ ou HCl 0,20 molL⁻¹ e anotar o volume (V).
- j) Titular a prova em branco (V_b).

1.1.2. Cálculo

Calcular o teor de nitrogênio na amostra pelas expressões:

$$N_{(\%m/m)} = \frac{700,35M(V - V_b)}{AG}$$
, usando-se a solução de H₂SO₄ 0,10 molL⁻¹.

ou

$$N_{(\%m/m)} = \frac{350,175M(V - V_b)}{AG}$$
, usando-se a solução de HCl 0,20 molL⁻¹, onde:

- M = concentração da solução ácida padronizada, em molL⁻¹.
- V = volume da solução ácida gasto na titulação da amostra, em mL.
- V_b = volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mL.
- A = alíquota tomada da solução da amostra, em mL.
- G: massa inicial da amostra, em gramas (2,5 ± 0,1g).

1.2. Micrométodo da liga de Raney

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **1.2**. “Micrométodo da liga de Raney”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos. Aplica-se aos produtos contendo formas inorgânicas de nitrogênio em sua composição, mais propriamente as mais comuns, amoniacal, nítrica e amídica da uréia.

1.2.1 Procedimento

- a) Tomar uma alíquota “**A**” da solução-amostra que contenha de 2,5 a 15 mg de nitrogênio provável e transferir para o tubo do microdigestor ou béquer (digestão alternativa). Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
- b) Prosseguir de acordo com o método **1.2** do capítulo I, a partir do item **1.2.4.d** (“Extração e digestão”) até o item **1.2.5** (“Destilação e cálculo”).

1.2.2. Cálculo

- Usando solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄):

$$N_{(\%m/m)} = \frac{700,35M(V - V_b)}{AG}$$

- Usando solução de ácido clorídrico (HCl):

$$N_{(m/m)} = \frac{350,175M(V - V_b)}{AG}$$
, onde:

M: concentração da solução ácida padronizada de H₂SO₄ ou HCl, em molL⁻¹.
V: volume da solução ácida gasto na titulação da amostra, em mL.
V_b: volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mL.
A: alíquota tomada da solução-amostra, em mL.
G: massa inicial da amostra, em gramas (2,5 ± 0,1g).

2. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁGUA

2.1 Método gravimétrico do Quimociac

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **3.1**. – “Determinação do fósforo solúvel em água pelo método gravimétrico do Quimociac”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

2.1.1. Procedimento

- a) Tomar uma alíquota da solução-amostra que contenha de 10 a 25 mg de P₂O₅ e transferir para béquer de 300 mL. Diluir, se necessário, a 50 mL, com água.
- b) Prosseguir de acordo com o procedimento descrito no **capítulo I**, método **3.1**, a partir do item **3.1.5.b**. “Determinação e cálculo”.
- c) Calcular o percentual de fósforo, expresso como P₂O₅:

$$P_2O_5(m/m) = \frac{801,75m_p}{AG}$$
, onde:

m_p = massa do precipitado, em g.
A= alíquota da solução-amostra tomada para a determinação, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

2.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **3.2** – “Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

2.2.1. Procedimento

- a) Tomar uma alíquota “**A**” da solução-amostra que contenha de 1,0 a 2,0 mg de P₂O₅,
- b) Prosseguir de acordo com o procedimento descrito no **capítulo I**, método **3.2**, a partir do ítem **3.2.5** (“Determinação”).
- c) Cálculo:

$$P_2O_5(m/m) = \frac{1,25C}{AG}$$
, onde:

C = concentração de P₂O₅ na solução de leitura da amostra, em mgL⁻¹.
A = alíquota tomada da solução-amostra, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

3. FÓSFORO EM AMOSTRAS CONTENDO FOSFITO.

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **6**. – “Determinação de fósforo em amostras contendo fosfito”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

3.1. Método gravimétrico do Quimociac.

3.1.1.Procedimento:

a) Tomar uma alíquota “A” da solução-amostra contendo de 10 a 25 mg de P₂O₅ , transferir para béquer e prosseguir de acordo com o método **6**, do **capítulo I**, a partir do item **6.5.1**: “Determinação e cálculo por gravimetria, com o reagente “Quimociac”.

b) Cálculo:

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{801,75 \, m_p}{AG} \text{ , onde:}$$

m_p = massa do precipitado, em g.
A= alíquota da solução-amostra tomada para a determinação, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

3.2 Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

3.2.1. Procedimento

a) Tomar uma alíquota “**A**” da solução-amostra contendo de 1,0 a 2,0 mg de P₂O₅.

b) Prosseguir de acordo com o **capítulo I**, método **6**, item **6.5.2** – “Determinação e cálculo por espectrofotometria”, que inclui “Preparo da curva de calibração” e “Determinação e cálculo”.

c) Cálculo:

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{1,25C}{AG} \text{ , onde:}$$

C = concentração obtida na solução de leitura da amostra, em mgL⁻¹.
A = alíquota tomada da solução-amostra, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

4. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA

4.1. Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **7.1** – “Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

4.1.1. Procedimento:

a) Tomar 100 mL da solução-amostra, transferir para um béquer de 300 mL e acrescentar 20 mL da solução de oxalato de amônio. Ferver suavemente por 15 minutos. Esfriar, transferir para um balão volumétrico de 200 mL, completar o volume com água e homogeneizar.

Observação: Se for verificada a formação de algum precipitado, promover a filtração através de papel de filtro de porosidade média, sem lavar o retido.

b) Pipetar uma alíquota “**A**” contendo de 10 a 40 mg de K₂O provável e prosseguir de acordo com o método **7.1** do **capítulo I**, item **7.1.4** - “Determinação e cálculo”.

c) Cálculo:

$$K_2O \left(\%m/m \right) = \frac{50F_2 \left[V_3 - (2V_4F_1) \right]}{AG} \text{ , onde:}$$

V₃ = volume da solução de TFBS adicionado, em mL.
V₄ = volume da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio gasto na titulação, em mL.
F₁ = fator de correspondência da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio x TFBS.
F₂ = fator de correspondência da solução de TFBS x K₂O.
A = alíquota tomada da solução-amostra, no item “b”, em mililitros.
G = massa inicial da amostra, em g.

4.2. Método por fotometria de chama

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **7.2** – “Método para determinação do potássio por fotometria de chama”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

4.2.1. Procedimento:

a) Tomar uma alíquota “**A**” da solução-amostra e transferir para um balão volumétrico de volume **V_b**, escolhidos de forma a se obter uma solução com concentração provável de K₂O de 16 mgL⁻¹.

Obs.: No caso de volumes fracionados, pode-se tomar um volume próximo ao calculado para o qual se disponha de uma pipeta volumétrica ou fazer uso de uma bureta, tomando-se exatamente o volume calculado.

b) Prosseguir de acordo com o **capítulo I**, método 7.2 - “Método por fotometria de chama”, a partir do item **7.2.5.b** – em “Determinação e cálculo”.

c) Calcular a percentagem em massa de potássio, expresso em K₂O:

$$K_2O \left(\%m/m \right) = \frac{0,005LV_b}{AG}$$
, ou

$$K_2O \left(\%m/m \right) = \frac{0,025CV_b}{AG}$$
, onde:

L : leitura da solução diluída da amostra em valor de escala.
C : leitura da solução diluída da amostra, em mgL⁻¹.
G : massa inicial da amostra, em g.
A : volume da alíquota da solução-amostra, em mL.
V_b: volume do balão utilizado no preparo da solução de leitura.
Considerar diluição intermediária, se tiver sido necessária.

Nota 1: Caso a leitura “L” encontrada tenha sido abaixo de 75 (C=15 mg/L) ou acima de 85 (C=17 mg/L), o resultado é considerado aproximado. Deve-se, então, repetir a etapa de determinação retirando uma nova alíquota A_r de volume próximo ao calculado pelas fórmulas abaixo:

$$A_r = \frac{80A}{L}$$
, ou

$$A = \frac{16A}{C}$$
.

Substituir nas fórmulas de cálculo do K₂O o valor de A pelo de A_r.

Nota 2: Para equipamentos com pontos de ajuste (concentrações de K ou K₂O) diferentes, próprios da concepção do instrumento, devem ser preparadas as soluções de calibração recomendadas, feitas as diluições adequadas e o ajuste dos cálculos, sempre de forma que:

$$K_2O \left(\%m/m \right) = 100 \left(\frac{\textit{massa de K}_2\textit{O na alíquota}}{\textit{massa da amostra na alíquota}} \right)$$
.

5. CÁLCIO E MAGNÉSIO SOLÚVEIS EM ÁGUA

5.1. Método volumétrico do EDTA para cálcio e magnésio

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **8.1** – “Método volumétrico do EDTA”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

Este método deve ser destinado a produtos com teor de cálcio e magnésio da ordem de 5% em massa ou acima e com teor de manganês ou zinco inferior a 0,25 % em massa.

5.1.1. Procedimento para determinação do cálcio

- a) Transferir 100 mL da solução-amostra para um béquer de 400 mL.
- b) Verificar o pH da solução e, se necessário, ajustá-lo a 4±0,1 com solução de KOH 200 gL⁻¹, utilizando um

- potenciômetro e agitador magnético para homogeneizar a solução. Se o pH passar de 4 corrigir com HCl (1+5). Para ajustar o pH nas proximidades do ponto desejado podem ser utilizadas soluções mais diluídas de KOH ou HCl.
- c) Adicionar um volume variável da solução de sulfato duplo de ferro III e amônio, de acordo com o teor de P₂O₅ do fertilizante (5 mL para fertilizantes com menos de 7% de P₂O₅, 10 mL para fertilizantes com 7 a 15% de P₂O₅, 15 mL para fertilizante com 16 a 30% de P₂O₅ e quantidades proporcionais para P₂O₅ > 30%.
- d) Ajustar o pH da solução a 5±0,1, com solução de KOH 200 gL⁻¹ e corrigir, se necessário, com solução de HCl (1+ 5), ou soluções mais diluídas de ambos.
- e) Esfriar e filtrar a suspensão do béquer para balão volumétrico de 250 mL com papel de filtro de porosidade média. Lavar o béquer e o resíduo com várias porções de água, acrescentando cada porção após a anterior ter percolado pelo resíduo, até obter um volume próximo de 250 mL. Completar o volume e homogeneizar.
- f) Transferir uma alíquota (V_b) de 10 a 25 mL da solução para erlenmeyer de 250-300 mL e adicionar 70-80 mL de água.
- g) Adicionar 10 mL de solução de hidróxido de potássio - cianeto de potássio; 2 gotas da solução de trietanolamina; 5 gotas da solução de ferrocianeto de potássio e uma pitada (10-15 mg) do indicador calceína ou 6 gotas da solução do indicador calcon.
- h) Colocar o frasco sobre um fundo branco e de preferência usar agitador magnético em frente a uma luz fluorescente. Titular imediatamente com a solução padronizada de EDTA 4 gL⁻¹, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para rosa/vinho; o calcon muda de vinho para azul puro. Anotar o volume (V₁) da solução de EDTA consumido.
- i) Desenvolver uma prova em branco (V₂).
- j) Calcular a percentagem em massa de cálcio pela expressão:

$$Ca\left(\%m/m\right)=\frac{62,5t_1(V_1-V_2)}{V_b\ G}, \text{ onde:}$$

V₁ = volume da solução de EDTA consumido na titulação da alíquota da amostra, em mL.
V₂ = volume da solução de EDTA consumido na titulação da prova em branco, em mL.
t₁ = fator de correlação da solução de EDTA expresso em (mg de Ca) x (mL de EDTA).
V_b=volume da alíquota tomada para a titulação do cálcio, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

5.1.2. Procedimento para a determinação do magnésio

- a) Tomar uma alíquota (V_b) de 10 a 25 mL da solução obtida no **item 5.1.1.e** , do procedimento anterior para a determinação do cálcio, transferir para erlenmeyer de 250-300 mL e adicionar 70-80 mL de água. Esta alíquota deve ser idêntica à escolhida para a determinação do cálcio.
- b) Adicionar 5 mL da solução-tampão de pH 10; 2 mL da solução de KCN a 2%; duas gotas da solução de trietanolamina (1:1) ; 5 gotas da solução de ferrocianeto de potássio e 8 gotas da solução de negro de eriocromo T, homogeneizando após a adição de cada reagente.
- c) Colocar o erlenmeyer sobre um fundo branco e de preferência usar um agitador magnético em frente a uma luz fluorescente. Titular (cálcio + magnésio) imediatamente com a solução padronizada de EDTA 4 g L⁻¹, agitando continuamente até que a solução passe da cor vinho para azul. Anotar o volume gasto (V₃), em mililitros.
- d) Desenvolver uma prova em branco (V₄).
- e) Calcular a percentagem em massa de magnésio pela expressão:

$$Mg\left(\%m/m\right)=\frac{62,5t_2(V_3-V_4)(V_1-V_2)}{V_b\ G}, \text{ onde:}$$

V₃ = volume da solução de EDTA consumido na titulação do cálcio + magnésio, em mL.
V₄ = volume da solução de EDTA consumido na titulação da prova em branco do cálcio + magnésio, em mL.
V₁ = volume da solução de EDTA consumido na titulação do cálcio, em mL.
V₂ = volume da solução de EDTA consumido na titulação da prova em branco do cálcio, em mL.
t₂ = fator de correlação da solução de EDTA expresso em (mg de Mg) x (mL de EDTA).
V_b=volume da alíquota tomada para a titulação do cálcio + magnésio, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

5.2. Cálcio - Método espectrométrico por absorção atômica

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **8.2** – “Cálcio: método espectrométrico por absorção atômica”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.
O método é aplicável de modo geral e especialmente indicado para produtos com teor de cálcio ≤ 5% em

massa.

5.2.1. Procedimento

a) Tomar uma alíquota “**A**” da solução-amostra que contenha no máximo 0,5 mg de cálcio e transferir para balão volumétrico de 25 mL. Deve-se escolher uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração, que será de zero a 20 mgL⁻¹ de Ca.

Observação: Para produtos mais concentrados poderá ser necessária uma diluição intermediária, com água. Nesses casos, o fator de diluição será identificado como “D”. Por exemplo: para uma diluição intermediária de 10:100, o fator D = 10.

- b) Juntar 5 mL da solução de óxido de lantânio e completar o volume com água.
c) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cálcio (lâmpada de Ca, comprimento de onda de 422,7 nm ou linha secundária, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento).
d) Calibrar o aparelho com o branco e os padrões, preparados conforme descrito no **método 8.2 do capítulo I**. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
e) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determinar sua concentração, em mgL⁻¹, através da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
f) Calcular a porcentagem em massa de cálcio pela expressão:

$$Ca\left(\%m/m\right)=\frac{0,625C}{AG}$$
, onde:

C = concentração de Ca na solução final de leitura, em mgL⁻¹
G = massa inicial da amostra, em g.
A = alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.

Se ocorrer diluição intermediária:

$$Ca\left(\%m/m\right)=\frac{0,625CD}{AG}$$
, onde D é o fator de diluição.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para cálcio.

5.3. Magnésio - Método espectrométrico por absorção atômica

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **8.3** – “Magnésio : método espectrométrico por absorção atômica”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

O método é aplicável de modo geral e especialmente indicado para produtos com teor de magnésio ≤ 5% em massa.

5.3.1. Procedimento

a) Tomar uma alíquota “**A**” da solução-amostra que contenha, no máximo 0,05 mg de magnésio e transferir para balão volumétrico de 25 mL. Deve-se escolher uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração, que será de zero a 2,0 mgL⁻¹ de Mg.

Observação: Para produtos mais concentrados poderá ser necessária uma diluição intermediária, utilizando-se água como diluente. Nesses casos, o fator de diluição será identificado como “D”. Por exemplo: para uma diluição de 5:100, o fator D = 20.

- b) Juntar 5 mL da solução de óxido de lantânio e completar o volume com água.
c) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cálcio (lâmpada de Mg, comprimento de onda de 285,2 nm ou linha secundária, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento).
d) Calibrar o aparelho com o branco e os padrões preparados conforme descrito no **método 8.3** referido. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
e) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a

12 leituras. Determinar sua concentração, em mgL⁻¹, através da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
f) Calcular a porcentagem em massa de magnésio pela expressão:

$$Mg\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{0,625CD}{AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração de Mg na solução final de leitura, em mgL⁻¹.
G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.
D= fator de diluição, quando houver.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para magnésio.

6. ENXOFRE SOLÚVEL EM ÁGUA

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **9** – “Enxofre: método gravimétrico do sulfato de bário”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

Este método se aplica à determinação do enxofre presente em produtos minerais, na forma de sulfato, solúvel em água.

6.1. Procedimento

- a) Tomar uma alíquota “A” do extrato-amostra que contenha de 20 a 150 mg de enxofre e transferir para béquer de 250-300 mL. Se necessário, acrescentar água até obter um volume de aproximadamente 100 mL.
- b) Adicionar 10 mL de HCl concentrado, cobrir com vidro de relógio e ferver por 10 minutos. Esfriar levemente.

Observação: Se for verificada a formação de algum precipitado, proceder à filtração em papel de filtro de porosidade adequada.

- c) Reaquecer a solução até a ebulição, adicionar 5-6 gotas da solução de cloreto de bário com 100 gL⁻¹ e, após um minuto, acrescentar lentamente mais 15 mL da solução de BaCl₂, completando-se a precipitação do sulfato.
- g) Cobrir com vidro de relógio, manter aquecido em banho-maria, placa ou chapa aquecedora com aquecimento brando, sem fervura, durante uma hora. Remover, deixar esfriar, e aguardar a sedimentação do precipitado. Filtrar em papel de filtração lenta, de porosidade fina (faixa azul ou equivalente). Alternativamente, pode-se filtrar com sucção (bomba de vácuo) utilizando um cadinho ou funil de Buchner com o papel de filtro de filtração lenta perfeitamente ajustado de modo a não ocorrer perda de precipitado.

Observação: Deve-se confirmar a completa precipitação do sulfato, recolhendo-se uma alíquota dos primeiros volumes de filtrado (cerca de 25 mL) e adicionar-se a ela, ainda quente, 5 mL da solução de cloreto de bário. Se ocorrer formação de precipitado (BaSO₄), o procedimento deverá ser reiniciado tomando-se uma alíquota “A” menor.

- d) Lavar com 10 porções de aproximadamente 25 mL de água a 80-90°C, e continuar a lavagem enquanto o teste de cloreto executado no filtrado, com 2-3 mL de solução de AgNO₃ 10 gL⁻¹, acusar a presença de cloreto (com o aparecimento de uma turvação/precipitado branco do AgCl).
- e) Colocar o papel com o precipitado num cadinho de porcelana tarado e levar à mufla para aquecimento até 800 °C, mantendo a porta entreaberta durante a fase inicial da elevação da temperatura. Fechar a porta do forno e conservá-lo a 800 °C ± 40°C durante 30 minutos. Retirar o cadinho, esfriar em dessecador e pesar.
- f) Calcular a porcentagem em massa de enxofre pela expressão:

$$S\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{13,74.250m_p}{AG}, \text{ onde:}$$

m_p = massa do precipitado de BaSO₄, em g.
G = massa inicial da amostra, em g.
A = alíquota tomada da solução-amostra, em mL

Nota: Para amostras contendo formas solúveis de enxofre que não sulfato, será necessário um tratamento

preliminar de oxidação da solução-amostra, de acordo com o seguinte procedimento:

i. Tomar uma alíquota “A” da solução-amostra contendo entre 20 e 100 mg de enxofre provável. Se necessário, juntar água até perfazer um volume mínimo de cerca de 50 mL. Adicionar 3 mL de uma solução aquosa de NaOH a 30% em massa/volume e 2 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 30%. Cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por 1 hora. Neste período, resfriar ligeiramente e adicionar peróxido de hidrogênio, em porções de 1 mL, enquanto houver reação (máximo de 5 mL). Deixar esfriar e adicionar 20 mL de HCl (1+1). Homogeneizar e levar à ebulição por 10 minutos. Esfriar levemente.

Observação: Se for verificada a formação de algum precipitado, proceder à filtração em papel de filtro de porosidade adequada.

ii. Fazer um volume mínimo de cerca de 100 mL por adição de água.

iii. Prosseguir a partir do item “c” do procedimento descrito acima.

7. BORO SOLÚVEL EM ÁGUA

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **10.2** – “Boro: método espectrofotométrico da azomethina–H”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

7.1. Procedimento

a) Preparar a curva de calibração conforme descrito no método **10.2.**, ítem **10.2.5** - “Preparo das soluções de leitura”.

b) Tomar uma alíquota “A” da solução-amostra que contenha, no máximo, 20 microgramas de boro, para balão volumétrico de 25 mL.

Observação: Para produtos mais concentrados poderá ser necessária uma diluição intermediária, utilizando-se água como diluente. Nesses casos, o fator de diluição será identificado como “D”. Por exemplo: para uma diluição de 10:100, o fator D = 10.

c) Adicionar 5 mL de água e em seguida 5 mL da solução-tampão. Homogeneizar e aguardar 5 minutos.
d) Juntar 2 mL da solução de azometina e aguardar 5 minutos. Completar com água e homogeneizar. Aguardar 60 minutos e proceder à leitura a 410 nm.
e) Determinar a concentração, em mgL⁻¹, através da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
f) Calcular a porcentagem em massa de boro pela expressão:

$$B_{\left(\%m/m\right)} = \frac{0.625CD}{AG}$$
, onde:

C = concentração de boro na solução de leitura, em mgL⁻¹
G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.
D = fator de diluição intermediaria, se houver ocorrido.

8. MICRONUTRIENTES SOLÚVEIS EM ÁGUA: Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn

Utilizar os métodos descritos no **capítulo I**, método **19** - “Micronutrientes solúveis em água”, com determinação por espectrometria de absorção atômica (ou ICP-OES). Estes métodos estão identificados a seguir, para cada elemento. Para molibdênio (Mo) há, também, o método alternativo do tiocianato de sódio.

8.1 Procedimento

a) Preparar as curvas de calibração de acordo com o descrito nos métodos específicos para cada elemento.
b) Tomar uma alíquota da solução-amostra de acordo com a especificação de cada elemento a ser analisado e sua respectiva curva de calibração, buscando sempre colocar a concentração esperada na parte intermediária da faixa da curva de calibração.
c) Seguir de acordo com a etapa de “Determinação e cálculo” de cada método, fazendo as adequações de diluição (ou mesmo concentração) e cálculo final que se fizerem necessárias. As diluições, se necessárias, deverão ser

feitas utilizando-se solução aquosa de HCl (1+23), aproximadamente 0,5 molL⁻¹, e devem ser consideradas no cálculo final

d) Métodos referidos:

- Para cobalto (Co) – método **16.1**
- Para cobre (Cu) – método **12.1**
- Para ferro (Fe) – método **14.1**
- Para manganês (Mn) – método **13.1**
- Para molibdênio (Mo) – método **15.1** ou **15.2**
- Para níquel (Ni) – método **17.1**
- Para zinco (Zn) – método **11.1**

e) Cálculos:

- i. Para os elementos do item **8.1.2** acima, exceto para molibdênio, a fórmula geral de cálculo será:

$$E_{\left(\%m/m\right)}=\frac{1,25CD}{AG}$$

- ii. Para molibdênio (Mo): método **15.1**.

- Fórmula de cálculo para o procedimento de determinação **15.1.5**:

$$Mo_{\left(\%m/m\right)}=\frac{1,25CD}{AG}$$

- Fórmula de cálculo para o procedimento de determinação **15.1.6 (extração em fase orgânica)**:

$$Mo_{\left(\%m/m\right)}=\frac{0,25C}{AG}$$

Em todas as fórmulas apresentadas:

E = Micronutrientes (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni ou Zn)
C = concentração do elemento em análise na solução final de leitura, em mgL⁻¹.
D = fator de diluição intermediária do extrato-amostra, se tiver ocorrido.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

- iii. Para molibdênio (Mo): método **15.2**

Para molibdênio (Mo) pode-se, também, utilizar do **capítulo I**, o método **15.2** – “Método espectrofotométrico do tiocianato de sódio”, tomando-se uma alíquota da solução-amostra e seguindo-se o procedimento de “Determinação”, incluindo: “Preparo da curva de calibração” e “Determinação e cálculo”.

Cálculo:

$$Mo_{\left(\%m/m\right)}=\frac{0,625CD}{AG}$$

, onde C, D, A e G tem o mesmo significado descrito acima.

9. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA – método de Mohr

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **20** para cloro solúvel em água – “Método de Mohr” – com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

9.1. Procedimento

- a) Transferir uma alíquota (**A**) da solução-amostra (2,5g : 250 mL) para um erlenmeyer de 300 mL.
b) Ajustar o volume a aproximadamente 100 mL com água e adicionar 1 mL da solução de K₂CrO₄ .

- c) Titular com a solução padronizada de AgNO₃ até a formação e persistência de um precipitado de coloração pardo-avermelhada. Anotar o volume (V₁) gasto.
d) Conduzir uma prova em branco (V₂).
e) Calcular o percentual de cloro pela expressão:

$$Cl\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{886,25M\left(V_1-V_2\right)}{AG}, \text{ onde:}$$

V₁ = volume da solução de AgNO₃ gasto na titulação da amostra, em mL.
V₂ = volume da solução de AgNO₃ gasto na titulação da prova em branco, em mL.
M = concentração da solução de AgNO₃, em mol/L.
A = alíquota tomada, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

Observações:

1. Para a análise de amostras com teor de cloro inferior a 1% em massa deve-se utilizar uma solução de AgNO₃ com 0,01 molL⁻¹, obtida pela diluição cuidadosa, com água, de 50 mL da solução de AgNO₃ 0,05 molL⁻¹ padronizada para 250 mL. A concentração M₁ final será dada por: $M_1 = \frac{M}{5}$, e na fórmula de cálculo deve-se substituir M por M₁. Esta solução deve ser preparada no momento do uso.
2. Relação estequiométrica: 1 mL de AgNO₃ 0,05 molL⁻¹ equivale a 1,7725 mg de cloro.

10. SILÍCIO SOLÚVEL EM ÁGUA – método espectrofotométrico do molibdato de amônio

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **21**- “Silício: método espectrofotométrico do molibdato de amônio”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos. Aplicado aos fertilizantes destinados à adubação foliar, à fertirrigação, ao cultivo hidropônico e soluções para pronto uso, irá determinar apenas o teor de silício solubilizado em água, presente na solução-amostra (2,5 g : 250 mL).

10.1 Procedimento

- a) Preparar as soluções-padrões da curva de calibração conforme descrito no capítulo I, método **21**, item **21.5**.
b) Tomar um volume (V_b) de 10 a 20 mL da solução-amostra, transferir para um balão volumétrico de 100 mL, adicionar 1 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Homogeneizar.
c) Tomar 2 mL desta solução e transferir para um béquer plástico de 100 mL. Acrescentar 18 mL de água medidos com uma bureta (volume final = 20 mL).
d) A partir desta diluição, pipetar uma alíquota de 1 mL do extrato diluído e colocar em bequer plástico de 100 mL. Acrescentar 19 mL de água, medidos com bureta (volume final = 20 mL).

Observação: Dependendo do teor de silício, pode ser necessária uma nova diluição, que deve ser feita cuidadosamente em recipiente plástico ou mesmo suprimir alguma diluição referida. Isto deverá ser considerado nos cálculos. Para teores muito reduzidos, o volume (V_b) da alíquota da solução-amostra poderá ser maior.

- e) Seguir, como no procedimento para as soluções de leitura, acrescentando 1 mL da solução de ácido sulfúrico diluído. Agitar levemente e depois acrescentar 5 mL de molibdato de amônio 50 gL⁻¹. Desenvolve-se a coloração amarela.
f) Depois de 10 minutos, acrescentar 5 mL da solução de ácido tartárico. Aguardar 5 minutos e adicionar 10 mL da solução de ácido ascórbico.
g) Aguardar uma hora para que a reação se complete e proceder às leituras a 660 nm.
h) Calcular a concentração C, em mgL⁻¹ de Si, a partir da equação de regressão ou por leitura direta do equipamento e a porcentagem em massa de silício na amostra pela expressão:

$$Si\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{500CD}{Gv_b}, \text{ onde:}$$

C = concentração na solução de leitura, em mgL⁻¹ de Si.
D = fator de diluição adicional, se tiver ocorrido.
G = peso inicial da amostra, em g.
V_b= volume tomado da solução-amostra, em mL.

Observações:

1. As análises de silício devem ser conduzidas em recipientes de plástico porque o vidro (borosilicato) é um contaminante de silício e, portanto, interfere e altera 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 interfere nos resultados, por não existir ácido fluorídrico (HF) no meio.

2. Para orientar as diluições a serem feitas, as soluções de trabalho descritas no método são, respectivamente, de 0,4 – 1,00 e 2,00 mgL⁻¹ de Si. Adicionados os reagentes para produzir as soluções de leitura, o volume final passa de 20 para 41 mL, de modo que as concentrações finais reais das soluções de leitura serão: 0,195 – 0,488 e 0,976 mgL⁻¹ de Si. Entretanto, pela sistemática de cálculo adotada, as concentrações a serem usadas para chegar à equação de regressão deverão ser 0,4 – 1,00 e 2,00 mgL⁻¹ de Si, respectivamente, para chegar-se à equação de cálculo final apresentada.

11. RESÍDUO SÓLIDO

11.1. Princípio

Fundamenta-se na determinação gravimétrica da massa de resíduo sólido insolúvel (RI) restante após sua dissolução em água a 20 ± 1°C. A dissolução deve ser levada a efeito de acordo com a especificação da relação soluto/solvente declarada pelo fabricante. Aplica-se aos fertilizantes sólidos e suspensões para uso em fertirrigação e hidroponia.

11.2. Equipamnetos

- a) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade média a fina (16 a 40 µm).
- b) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade média a fina (10 a 16 µm).

Observação: A escolha do cadinho a ser usado irá depender da dimensão das partículas do resíduo insolúvel.

- c) Termômetro com escala de zero a 50°C ou similar, com precisão de 0,5°C.

11.3. Procedimento

- a) Pesar uma porção da amostra (G), com precisão de 0,01 g, e transferir para um béquer de capacidade adequada ao volume (V) de água que será adicionado para solubilizar a amostra. Este volume será determinado a partir da relação soluto/solvente informada pelo fabricante para o produto em análise.
- b) Medir com precisão o volume (V) de água a 20 ± 1 °C e transferi-lo para o béquer contendo a amostra.
- c) Agitar para promover a solubilização e aguardar 30 minutos, mantendo a temperatura da água e homogeneizando por agitação com bastão de vidro ou outro meio (ex.: com o uso de agitador magnético) a cada 5 minutos.
- d) Filtrar a vácuo em cadinho de placa porosa (vidro sinterizado) previamente pesado (G₁). O frasco que irá recolher o filtrado deverá estar seco e limpo, pois este será reutilizado em seguida.
- e) Lavar o béquer com o próprio filtrado, para encaminhar todo o insolúvel para o cadinho de filtração.
- f) Secar o cadinho com o resíduo a 100 ± 5 °C em estufa, até peso constante.
- g) Retirar e deixar esfriar em dessecador à temperatura ambiente por 30 minutos.
- h) Pesar e obter o peso do resíduo mais o peso do cadinho (G₂).

- i) Calcular o teor do resíduo insolúvel (RI) pela expressão:

$$RI_{(\%)} = \frac{100(G_2 - G_1)}{G}$$
, onde:

G = massa inicial da amostra, em g.
G₁ = massa do cadinho de vidro, em g.
G₂ = massa do cadinho mais a parte insolúvel da amostra após secagem a 105-110°C, em g.

Observação: O resíduo insolúvel normalmente será avaliado em uma relação exatamente proporcional à informada pelo fabricante. Por exemplo, o resíduo insolúvel para um produto cuja especificação da relação soluto/solvente é de 10 kg em 100 litros de água, poderá ser avaliado na relação proporcional de 10 g em 100 mL de água. Se a especificação for em v/v, da mesma forma, pesando-se o volume medido ou fazendo-se a conversão pela densidade.

12. SOLUBILIDADE A 20 °C

12.1. Princípio

Fundamenta-se na dissolução de uma massa da amostra em água, de acordo com a relação soluto x solvente especificada para o fertilizante em análise, seguindo-se a quantificação do resíduo insolúvel.

12.2. Equipamentos

- a) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade média a fina (16 a 40 µm).
- b) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade média a fina (10 a 16 µm).

Observação: A escolha do cadinho a ser usado irá depender da dimensão das partículas do resíduo insolúvel.

- c) Termômetro com escala de zero a 50 °C ou similar, com precisão de 0,5 °C.

12.3. Procedimento

- a) Pesar uma porção da amostra (G), com precisão de 0,01 g, e transferir para um béquer de capacidade adequada ao volume (V) de água que será adicionado para solubilizar a amostra. Este volume será determinado a partir da relação soluto/solvente informada pelo fabricante para o produto em análise.
- b) Medir com precisão o volume (V) de água a 20 ± 1 °C e transferi-lo para o béquer contendo a amostra.
- c) Agitar para promover a solubilização e verificar visualmente a presença de resíduo insolúvel. Se positivo, aguardar 30 minutos, mantendo a temperatura da água e homogeneizando por agitação com bastão de vidro ou outro meio (ex.: com o uso de agitador magnético) a cada 5 minutos. Se não for observada a presença de resíduo não dissolvido, pesar quantidades adicionais da amostra – acréscimos de 5% da massa original pesada (G) – e adicionar à solução, com homogeneização, até verificar-se deposição de resíduo. Registrar a massa total pesada.
- d) Decorrido o tempo para solubilização, filtrar a vácuo em cadinho de placa porosa (vidro sinterizado) previamente pesado (G₁). O frasco que irá recolher o filtrado deverá estar seco e limpo, pois este será reutilizado em seguida.
- e) Lavar o béquer com o próprio filtrado, para encaminhar todo o insolúvel para o cadinho de filtração.
- f) Secar o cadinho com o resíduo a 100 ± 5 °C em estufa, até peso constante.
- g) Retirar e deixar esfriar em dessecador à temperatura ambiente por 30 minutos.
- h) Pesar e obter o peso do resíduo mais o peso do cadinho (G₂).
- i) Cálculo da solubilidade, em gramas por litro de água *adicionada*:

*Solubilidade*_(g L⁻¹) = $\frac{G - (G_2 - G_1)}{v}$, onde:

G = massa total da amostra, em g.
G₁ = massa do cadinho de vidro, em g.
G₂ = massa do cadinho mais a parte insolúvel da amostra, após secagem a 105-110°C, em g.
V = volume de água a 20 ± 1 °C usado para a solubilização da amostra, em L.

Exemplo: Se um produto tem a especificação de solubilidade correspondente a 100g em um litro de água, pode-se pesar 10 g em um bequer de 250mL e adicionar 100mL de água. Se houver uma dissolução completa, adicionar porções de 0,5 grama até verificar-se a saturação da solução com precipitação de resíduo insolúvel.

NOTA: Para produtos em que o resíduo insolúvel é extremamente fino, não sendo retido pela placa filtrante do cadinho, pode-se recorrer à centrifugação, de acordo com o seguinte procedimento:

- i. Homogeneizar a mistura da amostra + água adicionada , tomar uma alíquota (V_a) da mesma e transferir para um tubo de centrífuga, de vidro, previamente tarado, de peso P₁.
Obs.: A escolha da centrífuga deverá considerar a capacidade de rotação (rpm) e a FCR (força centrífuga relativa), que depende do raio de centrifugação. Deve-se ajustar, também, o tempo de centrifugação, até que se verifique a separação do insolúvel.
- ii. Promover a centrifugação até a obtenção de um sobrenadante límpido.
- iii. Eliminar o sobrenadante e levar o tubo com o resíduo para secagem em estufa 100 ± 5 °C, até peso constante.
- iv. Esfriar e pesar o tubo com o resíduo (P₂).
- v. Cálculo da solubilidade:

*Solubilidade*_(g L⁻¹) = $\frac{G_a - (P_2 - P_1)}{V_a}$, onde:

G_a = massa da amostra, em gramas, contida na alíquota de volume V_a .
P₂ = massa do tubo + resíduo insolúvel, em g.
P₁ = massa do tubo da centrifuga, em g.
V_a = volume da mistura tomada para a centrifugação.

13. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA A 25 °C

13.1. Princípio e aplicação

Método para avaliação da condutividade elétrica a 25 °C (CE₂₅) de fertilizantes minerais destinados à hidroponia, tratamento de sementes e soluções para pronto uso, baseado na medida por equipamento convencional de determinação da condutividade (condutivímetro), ajustado a partir da condutância de células fixadas em eletrodos. Esta 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.

13.2. Equipamento

- Condutivímetro digital com célula de condutividade.

13.3. Reagentes

a) **Solução de referência de cloreto de potássio (KCl, p.a.) 0,01 molL⁻¹**: secar o reagente KCl por 2 horas a 110 – 120°C em estufa. Pesar 0,7455 g do mesmo, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL, dissolver o sal e completar o volume com água deionizada. A CE₂₅ dessa solução é de 1,41 mScm⁻¹. Alternativamente, pode-se adquirir uma solução-padrão certificada ou mesmo utilizar outra solução de referência recomendada para o equipamento utilizado de acordo com o manual do fabricante, desde que adequada à faixa de determinação em que serão feitas as medidas.

13.4. Preparo das soluções de leitura

a) Para fertilizantes destinados ao cultivo hidropônico: pesar uma massa da amostra sólida, com precisão de 0,1 mg, ou pesar/medir um volume da amostra líquida do fertilizante e transferir para béquero de capacidade adequada. Adicionar o volume de água de acordo com a relação soluto(amostra)/solvente (água) indicada pelo fabricante. Homogeneizar e filtrar, se necessário, usando papel de filtro de porosidade média ou de filtração lenta, obtendo um filtrado límpido.
b) Para fertilizantes sólidos ou fluidos para uso em sementes: o preparo deve ser feito também de acordo com a relação soluto /solvente especificada para o produto em análise.
c) Para soluções para pronto uso, a leitura da condutividade será feita diretamente na solução tal como se encontra ou em solução preparada segundo a relação soluto/solvente (água) informada pelo fabricante para o produto em análise.

13.5. Determinação

Proceder à leitura da condutividade das soluções das amostras, lavando com água e enxugando bem a célula de condutividade após cada determinação.

Nota: Para soluções com baixa condutividade elétrica, o condutivímetro poderá ser ajustado com soluções de referência de CE mais baixa, de acordo com o manual do equipamento utilizado.

13. 6. Expressão dos resultados

Os resultados serão expressos em mScm⁻¹.

Observação: Os condutivímetros geralmente contam com dispositivo para fazer a compensação de temperatura e informar a condutividade elétrica referida a 25 °C. Para equipamentos que não possuem este recurso, em medições realizadas a temperaturas diferentes de 25 °C (CE_t), , o resultado deverá ser corrigido pelo fator de correção f_c, entre os limites de 18°C e 27°C:

$CE_{25} = CE_t \cdot f_c$, sendo:

$f_c = 1 + 0,02325 - t$), onde t a temperatura no momento da leitura, em °C.

14. ÍNDICE SALINO

14.1. Princípio e aplicação

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 gL⁻¹ em água, cuja condutividade elétrica, medida em mScm⁻¹, arbitrariamente terá o índice adimensional 1, equivalente a 100% de salinidade.

14.2. Equipamento

- Condutivímetro digital com célula de condutividade.

14.3. Solução-referência de salinidade

- **Nitrato de sódio 10 gL⁻¹**: pesar 1,0 g de NaNO₃, p.a., com aproximação de 0,1 mg, e solubilizar com água deionizada em balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume, homogeneizar.

14.4. Procedimento

a) Pesar 1,0 g da amostra de fertilizante, com aproximação de 0,1 mg, solubilizar com água deionizada em balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume e homogeneizar. Filtrar, se necessário, com papel de filtro de porosidade média ou fina (filtração lenta).
b) Proceder à leitura da condutividade elétrica em mScm⁻¹ da solução de nitrato de sódio 10 g L⁻¹ e das soluções das amostras. Registrar as leituras.

14.5. Cálculo e expressão dos resultados

Os resultados serão expressos em percentagem com precisão de uma casa decimal.

$$IS_{\infty} = \frac{100CE_1}{CE_2}$$
, onde:

CE₁ = medida da condutividade elétrica da solução-amostra, em mScm⁻¹.
CE₂ = medida da condutividade elétrica da solução de referência de NaNO₃ a 10 gL⁻¹.

15. pH

15.1. Princípio e aplicação

O grau de acidez é definido através da escala de pH, que determina a atividade de íons hidrogênio na solução. O pH dos fertilizantes será determinado pela medida potenciométrica em soluções de fertilizantes destinados à hidroponia e soluções para pronto uso.

15.2. Equipamento

- Potenciômetro com eletrodo combinado (medidor de pH) e termocompensador de temperatura.

15. 3. Soluções-tampão para calibração do equipamento

As soluções padrões de pH 7,0 e 4,0 podem ser adquiridas como soluções certificadas prontas para o uso, de qualidade referenciada.

15.4. Preparo das soluções/suspensões para leitura:

a) Para fertilizantes destinados ao cultivo hidropônico, tomar uma massa da amostra e adicionar um volume de água deionizada de maneira a produzir uma solução/suspensão de acordo com a relação soluto/solvente informada pelo fabricante. Proceder a uma boa homogeneização por agitação e deixar em repouso por 15 minutos.

b) No caso de fertilizantes fluidos para pronto uso, a leitura será feita diretamente tal como se encontra o produto ou em solução preparada segundo a relação soluto/solvente indicada pelo fabricante.

15.5. Determinação

- a) Ajustar o potenciômetro para medida de pH com as soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0 e verificar este ajuste com uma dessas soluções após a determinação de cada série de amostras.
- b) Sem agitar, mergulhar cuidadosamente o eletrodo na solução/suspensão, evitando o contato com algum material decantado, aguardar a estabilização e registrar a leitura.

16. DENSIDADE ABSOLUTA DE FERTILIZANTES FLUIDOS – Método do picnômetro

16.1 Princípio e aplicação

Este método se aplica à determinação da densidade absoluta de fertilizantes fluidos, com a utilização de picnômetro.

16.2 Equipamentos

- a) Banho de água termostatizado.
- b) Termômetro de 0°C a 50°C, com precisão de 0,5 °C.
- c) Picnômetro Gay-Lussac com capilar, com capacidade de 25 mL.
- d) Picnômetro Hubbard-Carmick, com capacidade de 25 mL.

16.3 Procedimento:

16.3.1 Determinação do volume do picnômetro

- a) Pesar o picnômetro limpo e seco, com precisão de 0,1 mg (M).
- b) Encher o picnômetro com água destilada e imergir em banho de água termostatizado a 20 ± 0,5°C. Deixar o picnômetro no banho por 20 minutos.
- c) Tampar o picnômetro, retirá-lo do banho e enxugar as paredes com papel absorvente, sem retirar água do capilar.
- d) Em seguida, pesar o picnômetro com precisão de 0,1 mg (M₁).

16.3.2 Determinação nas amostras

- a) Para fertilizantes fluidos que são soluções verdadeiras usar o picnômetro de Gay-Lussac. Para fertilizantes que contenham partículas sólidas em suspensão, usar o picnômetro de Hubbard-Carmick.
- b) Repetir o procedimento descrito em 16.3.1, substituindo a água pela amostra, evitando a formação de bolhas de ar.
- c) Pesar o picnômetro com a amostra com precisão de 0,1 mg (M₂).

Observações:

1. Durante a manipulação do picnômetro, não tocá-lo com os dedos, recomendando-se a utilização de papel absorvente.
2. Ao secar o picnômetro externamente, evitar tocar sua parte superior (tampa).

16.4. Expressão dos resultados

16.4.1 Deteminação do volume do picnômetro

Calcular o volume do picnômetro pelas seguintes equações:

$E = M_1 - M$ e

$V = \frac{E}{D_{\text{água}}}$, onde

E = equivalente em água.

V = volume do picnômetro, em mL.

M₁ = massa do picnômetro com a água destilada, em g.

M = massa do picnômetro vazio, em g.

D_{água} = densidade da água a 20 °C, em g·mL⁻¹ (g·cm⁻³).

Nota: A densidade da água a 20 °C é 0,9982 g·cm⁻³.

16.4.2 Determinação da densidade absoluta a 20 °C

Calcular a densidade absoluta do fertilizante a 20 °C pela seguinte equação:

$$D_{20^{\circ}C} = \frac{(M_2 - M)}{V}$$
, onde:

D_{20 °C} = densidade absoluta a 20 °C do fertilizante, g mL.

V = volume do picnômetro, em mL;

M₂ = massa do picnômetro com a amostra, em g.

M = massa do picnômetro vazio, em g.

CAPÍTULO III – ANÁLISE DOS FERTILIZANTES ORGÂNICOS E ORGANOMINERAIS
DESTINADOS À APLICAÇÃO VIA SOLO

A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE

A.1. Fertilizantes sólidos

Homogeneizar toda a amostra e reduzir por quarteação até obter uma quantidade de aproximadamente 250 g. Reservar de 30 a 40 g para a determinação do pH na amostra “in natura”.

Para amostras úmidas e/ou com especificação de umidade, colocar o restante em uma cápsula de porcelana, bandeja ou vidro de relógio com diâmetro adequado, devidamente tarados, pesar e registrar a massa (**G₁**) da amostra “in natura”.

Levar à estufa regulada para a temperatura de 65 ± 5°C e deixar secar até massa constante. Retirar da estufa, esfriar em dessecador, pesar e registrar a massa (**G₂**) da amostra após a finalização da secagem. Estes dados (**G₁** e **G₂**) servirão ao cálculo do teor de umidade a 65 °C.

Homogeneizar e quartear a amostra secada em duas partes. Uma será utilizada na análise granulométrica, quando houver especificação de granulometria, e a outra deve ser moída e passada em peneira com abertura de malha de 0,5 mm para ser utilizada nas análises químicas.

Fertilizantes organominerais granulados, secos, que não apresentam especificação de umidade, deverão apenas ser submetidos a quarteação e moagem. Para a análise granulométrica, quando houver especificação de granulometria, deve-se utilizar uma das frações quarteadas.

Amostras coletadas com massa menor que 100 g devem ter sua análise cancelada. Para aquelas com massa entre 100 e 200 g, executar apenas as análises químicas.

A.2. Fertilizantes fluídos

Amostras fluídas não devem sofrer qualquer preparação, apenas agitação manual cuidadosa, de maneira a promover sua completa homogeneização antes da análise.

B – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Tem por objetivo verificar a especificação granulométrica de fertilizantes apresentados na forma de granulados, farelados ou pós.

1. Equipamentos

- a) Peneiras com 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.
- b) Agitador mecânico de peneiras.

2. Procedimento

a) 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, ficando a de malha maior acima, observando as aberturas de malha, de acordo com cada caso:

Natureza física do fertilizante	Peneiras (abertura)
Granulado, mistura de grânulos, mistura granulada	4,0 mm e 1,0 mm
Farelado grosso	4,8 mm e 1,0 mm
Farelado e farelado fino	3,36 mm e 0,5 mm
Microgranulado	2,8 mm e 1,0 mm
Pó	2,0 mm, 0,84 mm e 0,30 mm

b) Tampar o conjunto, fixar as peneiras no agitador e agitar durante 10 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:

Porcentagem da amostra passante na 1ª ou única peneira = $100 - \left(\frac{100R_1}{G}\right)$

Porcentagem da amostra passante na 2ª peneira = $100 - \left[\frac{100(R_1 + R_2)}{G}\right]$

Porcentagem da amostra passante na 3ª peneira = $100 - \left[\frac{100(R_1 + R_2 + R_3)}{G}\right]$

Sendo:
G = massa da amostra analisada, em g.
R₁ = massa da fração retida na 1ª ou única peneira especificada, em g.
R₂ = massa da fração retida na 2ª peneira especificada, em g.
R₃ = massa da fração retida na 3ª peneira especificada, em g.

C – UMIDADE e pH

C.1. Determinação da umidade a 65°C (U₆₅)

Calcular o percentual de umidade da amostra a 65°C utilizando os dados (G₁ e G₂) referidos anteriormente no item A, de acordo com a expressão:

$U_{65(\%)}$ = $\frac{100(G_1 - G_2)}{G_1}$, onde:

G₁ = massa da amostra "in natura", em gramas.
G₂ = massa da amostra secada a 65°C, em gramas.

Observação importante: Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), os resultados finais das análises executadas utilizando a amostra seca serão referidos ao material “in natura”, pela multiplicação pelo fator:

F = $\frac{100 - U_{65}}{100}$, exceto para carbono orgânico e CTC.

C.2. Determinação do pH

1.1. Princípio e aplicação

Consiste em suspender a amostra em solução de CaCl₂ 0,01 molL⁻¹ e proceder à medida potenciométrica do

pH. Aplica-se aos fertilizantes orgânicos.

1.2. Equipamento

- Potenciômetro com termocompensador e eletrodo combinado, para a medida de pH, com sensibilidade de 0,01 unidade de pH.

1.3. Reagentes

- a) Soluções-tampão para calibração do pHmetro, de pH 4 e 7.
- b) Cloreto de cálcio dihidratado, p.a.– CaCl₂.2H₂O.
- c) Solução de cloreto de cálcio 0,01 molL⁻¹: pesar 1,47 g ± 1 mg do sal e dissolver em água. Transferir para balão volumétrico de 1000 mL, completar o volume com água e homogeneizar.

1.4. Procedimento

- a) Pesar 10 g (±1 mg) da parte da amostra “in natura” reservada para tal, transferir para béquer de 100 mL, adicionar 50 mL da solução de CaCl₂ 0,01 molL⁻¹, homogeneizar e aguardar 30 minutos, agitando de 10 em 10 minutos.
- b) Ligar o potenciômetro 30 minutos antes do uso e calibrá-lo com as soluções-tampão de pH 7 e 4. Trabalhos em série requerem a lavagem do eletrodo entre uma leitura e outra, com água, e secagem com papel-toalha ou similar.
- c) Medir o pH da solução ou suspensão da amostra pela inserção cuidadosa do eletrodo de forma que este se mantenha no nível da solução, sem entrar em contato com algum material decantado da amostra. Registrar a leitura.
- d) Expressar o resultado com a indicação "pH em solução de CaCl₂ 0,01 molL⁻¹".

D – ANÁLISES QUÍMICAS - MÉTODOS

1. NITROGÊNIO TOTAL

1.1 Macrométodo da liga de Raney

1.1.1. Princípio e aplicação

Este método fundamenta-se na amonificação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio, inclusive as orgânicas, seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida em uma quantidade em excesso de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com uma solução ácida padronizada. Aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais sólidos ou líquidos para aplicação via solo.

1.1.2. Procedimento

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **1.1** – “Macrométodo da liga de Raney” para os fertilizantes minerais, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

1.1.3. Extração e digestão

- a) Pesar uma quantidade de amostra (**G**) de 0,2 a 2 g, com precisão de 0,1 mg, para frasco Kjeldahl de 800 mL. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.

Observação: A massa inicial da amostra não deve conter mais de 42 mg de nitrogênio na forma nítrica, nos fertilizantes organominerais..

- b) Juntar 1,7 g de pó catalítico de Raney e 150 mL da solução de H₂SO₄ - K₂SO₄. Se houver mais de 0,6 g de matéria orgânica, acrescentar 2,5 mL da solução ácida para cada 0,1 g de matéria orgânica que exceder aquela quantidade.
- c) Misturar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl e colocá-lo sobre o aquecedor frio ou que esteja desligado a 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.

Observação: Testes de 5 e 10 minutos equivalem a uma intensidade de aquecimento necessária para levar à ebulição 250 mL de água em balão Kjeldahl de 800 mL em 5 e 10 minutos, respectivamente.

- d) Depois de 10 minutos, suspender o frasco na posição vertical e juntar 1,0 g de CuSO₄.5H₂O ou 1,0 g de Na₂SeO₃ e mais 15 g de K₂SO₄.

e) 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 até cessar). Manter a ebulição até os densos fumos brancos de H₂SO₄ tornarem límpido o bulbo do frasco. Agitar, por rotação, o frasco Kjeldahl e continuar a digestão por 2 horas.

f) Esfriar, juntar com cuidado 200 mL de água e 25 mL de solução de tiosulfato de sódio ou de sulfeto de potássio e homogeneizar. Deixar esfriar.

1.1.4. Destilação e cálculo

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **1.1** acima referido, a partir do item **1.1.5** - “Destilação e cálculo”.

Fórmulas de cálculo:

- Titulando com solução de H₂SO₄ 0,25 molL⁻¹ padronizada:

$$N_{(N/m)} = \frac{2,8014M(V - V_b)}{G}$$

- Titulando com solução de HCl 0,50 molL⁻¹ padronizada:

$$N_{(N/m)} = \frac{1,4007M(V - V_b)}{G}, \text{ onde:}$$

M = concentração da solução ácida padronizada de H₂SO₄ ou HCl, em molL⁻¹.
V = volume da solução ácida padronizada gasto na titulação da amostra, em mL.
V_b = volume da solução ácida padronizada gasto na titulação da prova em branco, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator F:

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

1.1.5. Cuidados Especiais

- a) 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.
- b) Adicionar ácido sulfúrico com cuidado, lentamente, evitando sobreaquecimento. Sempre aguardar esfriar para proceder a qualquer mistura ácido-base.
- c) Vistoriar periodicamente o destilador visando evitar perdas de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.
- d) Manusear todos os ácidos fortes com auxílio de EPI’s.

1.2 Método do ácido salicílico

1.2.1. Princípio e aplicação

Este método fundamenta-se na amonificação 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 solução ácida padronizada. Aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais. Não se aplica a produtos líquidos.

1.2.2. Procedimento

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **1.3** – “Determinação do nitrogênio total pelo método do ácido salicílico”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

1.2.3. Extração e digestão

- a) Pesar uma quantidade da amostra (**G**) de 0,2 a 2 g, com precisão de 0,1 mg, e transferir para um balão Kjeldahl de 800 mL. Juntar 40 mL de ácido sulfúrico concentrado em que foram dissolvidos 2 g de ácido salicílico, agitar

para misturar perfeitamente e deixar por, pelo menos, 30 minutos, agitando a intervalos. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.

b) Acrescentar 5 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou 2 g de zinco em pó, agitar, esperar 5 minutos e aquecer moderadamente até cessar a espuma.

c) Interromper o aquecimento, juntar 1,0 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou 1,0 g de Na_2SeO_3 e mais 15 g de sulfato de potássio (K_2SO_4) ou 15 g de sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) em pó, e levar à ebulição até a solução tornar-se clara, continuando por, no mínimo, mais 2 horas.

d) Esfriar, acrescentar, com cuidado, 200 mL de água, homogeneizar e esperar esfriar novamente. Adicionar 25 mL de solução de tiossulfato de sódio ou sulfeto de potássio e misturar.

1.2.4. Determinação e cálculos:

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **1.3** acima referido, a partir do item **1.3.5** – “Destilação e cálculo”.

Fórmulas de cálculo:

- Titulando com solução de H_2SO_4 0,25 molL⁻¹ padronizada:

$$N_{(\%m/m)} = \frac{2,8014M(V - V_b)}{G}$$

- Titulando com solução de HCl 0,50 molL⁻¹ padronizada:

$$N_{(\%m/m)} = \frac{1,4007M(V - V_b)}{G}, \text{ onde:}$$

M = concentração da solução ácida padronizada de H_2SO_4 ou HCl, em molL⁻¹.
V = volume da solução ácida padronizada gasto na titulação da amostra, em mL.
V_b = volume da solução ácida padronizada gasto na titulação da prova em branco, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator F:

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

1.2.5. Cuidados Especiais

- a) Adicionar ácido sulfúrico com cuidado, lentamente, evitando sobreaquecimento. Sempre aguardar esfriar para proceder a qualquer mistura ácido-base.
- b) Vistoriar periodicamente o destilador visando evitar perdas de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.
- c) Manusear todos os ácidos fortes com auxílio de EPI’s.

2. FÓSFORO TOTAL

2.1. Princípio e aplicação

Consiste na solubilização do fósforo da amostra por extração fortemente ácida e posterior precipitação do íon ortofosfato como fosfomolibdato de quinolina, o qual é filtrado, secado e pesado. A extração é feita com a utilização de ácidos fortemente oxidantes de modo a promover a oxidação completa da matéria orgânica. Aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais sólidos e líquidos para aplicação via solo.

2.2. Procedimento

A descrição deste método se reportará aos descritos no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos:

- **Método 2.1** – “Método gravimétrico do Quimociac”.

- **Método 2.2** – “Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico”.

2.3. Extração

2.3.1. Extração com mistura nítrico-clorídrica

- a) Pesar uma massa (G) de 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para béquer de 250 mL. Adicionar 30 mL de ácido nítrico e 5 mL de ácido clorídrico e ferver até destruir a matéria orgânica e a solução clarear. Adicionar 50 mL de água e ferver por mais 5 minutos. Esfriar até a temperatura ambiente.
- b) Transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- c) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média, seco. Desprezar os primeiros 20 a 30 mL e separar um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

Observação: caso não se verifique a digestão completa da matéria orgânica, proceder como descrito a seguir, no item 2.3.2.

2.3.2. Extração com mistura nitroperclórica

- a) Transferir uma massa de 1 g da amostra (G), pesada com precisão de 0,1 mg, para béquer de 250 mL.
- b) Adicionar 25 mL de ácido nítrico concentrado, levar à ebulição e ferver suavemente durante 30 minutos, para oxidar a matéria orgânica.
- c) Esfriar, adicionar de 10 a 20 mL de ácido perclórico, ferver com muito cuidado até a solução ficar quase incolor e desprender densos vapores de HClO₄, sem deixar secar, o que poderia provocar explosão (CUIDADO). Manter a ebulição até a mistura clarear, repondo o ácido perclórico com cuidado (esfriar a mistura), se necessário. Deixar esfriar parcialmente e então adicionar 50 mL de água prosseguindo a fervura por 5 minutos. Esfriar.
- d) Transferir para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- e) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média, seco. Desprezar os primeiros 20 a 30 mL e, em seguida, separar um volume de filtrado límpido suficiente para a determinação.

2.4. Determinação

2.4.1. Pelo método gravimétrico do Quimociac

- a) Tomar uma alíquota (A) do extrato-amostra e prosseguir conforme descrito no **capítulo I**, método **2.1** referido acima, a partir do item **2.1.5** -“Determinação”.

Cálculo:

$$P_2O_5(m/m) = \frac{801,7 m_p}{AG}$$
, onde:

m_p = massa do precipitado, em gramas.
G = massa inicial da amostra, em gramas.
A = volume da alíquota tomada do extrato, em mililitros.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator:

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

2.4.2 Pelo método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

- Tomar uma alíquota (A) do extrato-amostra e seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **2.2** referido acima, a partir do item **2.2.5** – “Determinação”, incluindo o preparo da curva de calibração.

Cálculo:

$$P_2O_5(m/m) = \frac{1,25C}{AG}$$
, onde:

C = concentração de P₂O₅ (em mgL⁻¹), na solução de leitura.
A = volume da alíquota tomada do extrato, em mililitros.
G = massa inicial da amostra, em grama.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator F, de correção da umidade.

3. FÓSFORO SOLÚVEL EM CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO MAIS ÁGUA – método gravimétrico do Quimociac

3.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na extração do fósforo com água e citrato neutro de amônio a 65°C, seguida de precipitação do fósforo extraído como fosfomolibdato de quinolina, filtração, secagem e pesagem desse precipitado. Aplica-se aos fertilizantes organominerais com especificação para P₂O₅ (CNA+H₂O).

3.2. Procedimento

Proceder conforme método do fósforo solúvel em citrato neutro de amônio mais água descrito para os fertilizantes minerais: **capítulo I**, método **4.1**- ”Método gravimétrico do Quimociac”.

3.3. Cálculo:

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{1603,5m_p}{AG}$$
, onde:

m_p = massa do precipitado, em grama.
A = volume da alíquota do extrato tomada para a determinação, em mililitros.
G = massa inicial da amostra, em grama.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator:

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

4. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁCIDO CÍTRICO A 2% - método gravimétrico do Quimociac

4.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na extração do fósforo com solução de ácido cítrico a 2 % m/v, na relação 1:100, precipitação do fosfato na forma de fosfomolibdato de quinolina, filtração, secagem e pesagem desse precipitado. Aplica-se aos fertilizantes organominerais com especificação para P₂O₅ (AC 2%).

4.2. Procedimento

Proceder conforme método do fósforo solúvel em ácido cítrico a 2% descrito para os fertilizantes minerais: Capítulo I, método 5.1- Método gravimétrico do Quimociac.

4.3. Cálculo

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{320,7m_p}{AG}$$
-, onde:

m = massa do precipitado, em grama.
A= volume da alíquota do extrato tomada para a determinação, em mililitros.
G = massa inicial da amostra, em grama.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator:

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

5. FÓSFORO TOTAL OU PARCIALMENTE NA FORMA DE FOSFITO

5.1. Princípio e aplicação

Para a determinação do teor de fósforo em amostras contendo fosfito deve-se, preliminarmente, promover a

oxidação do fosfito, utilizando-se misturas de ácidos nítrico e clorídrico. O íon fosfato produzido pode ser determinado por gravimetria com o reagente “Quimociac” ou por espectrofotometria através da formação de um composto amarelo pela reação com íons vanadato e molibdato, quantificado a 400-420 nm. Aplica-se aos fertilizantes organominerais sólidos e líquidos para aplicação via solo com conteúdo de fósforo total ou parcial na forma de fosfito.

5.2. Procedimento

Proceder conforme o método descrito para os fertilizantes minerais: **capítulo I**, método **6**- “Determinação do fósforo em amostras contendo fosfito” , com seus reagentes e equipamentos.

5.3. Determinação por gravimetria com Quimociac

Cálculo:

$$P_2O_5(m/m) = \frac{3,207m_p V_b}{AG}$$
 , onde:

m = massa do precipitado, em gramas.
V_b= volume do balão volumétrico utilizado na etapa de extração, em mililitros.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.
G= massa inicial da amostra, em gramas.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator:

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

5.4. Determinação por espectrofotometria – método do ácido molibdovanadofosfórico

Cálculo:

$$P_2O_5(m/m) = \frac{5CV_b}{100aAG}$$
 , onde:

C = concentração, em mgL⁻¹ de P₂O₅, obtida na solução de leitura.
V_b= volume do balão volumétrico utilizado na etapa de extração, em mililitros.
A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.
G= massa inicial da amostra, em gramas.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator F, de correção da umidade.

6. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA

6.1. Princípio e aplicação

Esta análise baseia-se na extração a quente do potássio solúvel em água e sua quantificação por volumetria com tetrafenilborato de sódio ou por fotometria de chama. Aplica-se aos fertilizantes organominerais e orgânicos sólidos ou líquidos com especificação de potássio em sua composição.

6.2. Procedimentos

6.2.1. Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio (TFBS)

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I** dos fertilizantes minerais em **7.1**- “Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio (TFBS)”, com seus equipamentos, reagentes e as devidas adequações do procedimento.

- Neste método será necessário o uso de carvão ativo, purificado e isento de K₂O.

6.2.1.1. Extração

Pesar 2,5 g da amostra (G), com aproximação de 0,1 mg, e juntar 2 g de carvão ativo antes da fervura com a solução de oxalato de amônio. A fervura com carvão ativo visa eliminar a presença de matéria orgânica no filtrado da extração. A partir daí, seguir como descrito em **7.1.3**, sem alterações. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.

6.2.1.2. Cálculo:

$$K_2O\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{25F_2[V_3-(2V_4F_1)]}{AG}$$

, onde:

V₃ = volume da solução de TFBS adicionado, em mililitros.
V₄ = volume da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio gasto na titulação, em mililitros.
F₁ = fator da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio x TFBS.
F₂ = fator da solução de TFBS x K₂O.
A = alíquota do extrato tomada para a determinação, em mililitros,
G = massa inicial da amostra, em gramas.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator:

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

NOTA: Se o ensaio da prova em branco acusar contaminação significativa do carvão ativo com potássio, deve-se fazer a correção, descontando-se no resultado final.

Procedimento:

Conduzir a análise de uma massa de 2 g de carvão ativo – utilizado para reter a matéria orgânica presente na amostra – considerando o carvão como uma amostra e determinando-se o teor (% em massa) de K₂O presente em sua composição.

Obs.: A determinação do teor de potássio no carvão pode ser feita, também, pelo método 6.2.2- Determinação de K₂O por fotometria de chama apresentado a seguir.

Seja, então:

P_{KC} = percentagem em massa de K₂O contido no carvão, encontrada na análise.
K_C = miligramas de K₂O contido na alíquota “A” tomada para a determinação de K₂O na amostra, devido à presença de K₂O na composição do carvão.

Cálculo de K_C:

$$K_C=\frac{M_C\cdot 1000\cdot A\cdot P_{KC}\cdot 10^{-2}}{250}$$

, onde:

M_C: massa do carvão (2,000 g ± 0,1 mg).
A = alíquota do extrato tomada para a determinação, na amostra, em mililitros,
P_{KC} = percentagem em massa de K₂O contido no carvão.
Simplificando:

$$K_C=0,08AP_{KC}$$

Cálculo de K₂O na amostra, corrigindo-se a contaminação devida ao carvão:

$$K_2O_{\left(\frac{\%m}{(m)}}\right)=25\{F_2[V_3-(2V_4F_{1.1})-K_{1C}]\}/AG$$

6.2.2. Método por fotometria de chama

A descrição deste método se reportará ao descrito no **capítulo I** dos fertilizantes minerais em **7.2** – “Método por fotometria de chama”, com seus equipamentos e reagentes.

No processo de preparo da solução da amostra para leitura por fotometria de chama igualmente será necessário promover a eliminação da matéria orgânica.

6.2.2.1. Extração

a) Pesar uma massa (G) da amostra , com aproximação de 0,1 mg, conforme tabela 3, transferir para béquer de 250 - 300 mL, adicionar 50 mL de água para massas até 2 gramas e 100 mL para massas maiores e ferver por 10 minutos.

Tabela 3 – Quantidade a pesar conforme a especificação do produto (g = garantia em porcentagem em massa para a amostra “in natura”), volumes de diluição e alíquotas.

Garantia (g*) % em massa	Massa (G) (em grama)	Volume do balão 1 (Vb ₁) (mL)	Alíquota A (mL)	Volume do balão 2 (Vb ₂) (mL)
0 < g ≤ 4	4/g	500	50	250
4 < g ≤ 8	8/g	200	10	250
8 < g ≤ 16	16/g	200	5	250
16 < g ≤ 30	20/g	250	5	250
30 < g	40/g	500	5	250

(g*): para amostras com umidade declarada, calcular o valor de g* dividindo-se a garantia declarada para o produto “in natura” pelo fator F de correção da umidade.
g*= g.100/(100-U₆₅)

- b) Esfriar, transferir para balão volumétrico (Vb₁), completar o volume com água e homogeneizar. Deixar em repouso por 10 minutos.
c) Filtrar em papel de filtro de porosidade média.

6.2.2.2. Determinação e cálculo

a) Pipetar uma alíquota (A) do filtrado e submeter ao tratamento para eliminação da matéria orgânica solúvel presente no extrato:

- i. Transferir a alíquota A do filtrado para um béquer de 250 mL. Para alíquotas maiores que 10 mL, levar à ebulição e manter em fervura branda até reduzir o volume a aproximadamente 10 mL e deixar esfriar. Para alíquotas menores que 10 mL adicionar água até completar um volume de aproximadamente 10 mL.
ii. Adicionar 10 mL de HNO₃ concentrado. Cobrir com vidro de relógio e levar à ebulição até a solução clarear, com a evolução dos fumos castanhos de NO₂. Deixar esfriar até a temperatura ambiente. Lavar as paredes do béquer com pequena quantidade de água, ferver por 5 minutos, esfriar e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 250 mL (Vb₂). Completar o volume com água e homogeneizar.

- b) Ajustar o fotômetro de chama em "80" (valor de escala), ou em 16 mgL⁻¹ (direto em concentração) com a solução padrão de 16 mgL⁻¹ de K₂O, usando água para zerar o aparelho.
c) Medir o valor da emissão do potássio na solução diluída da amostra, registrando a leitura (L ou C).
d) Calcular a porcentagem em massa de K₂O, pela expressão:

$$K_2O\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{0,2.0,025LV_{b_1}}{AG}$$

, ou

$$K_2O\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{0,025CV_{b_1}}{AG}$$

, onde:

Vb₁: Volume do balão utilizado na primeira diluição (balão 1).
L: leitura da solução diluída da amostra em valor de escala.
C: leitura da solução diluída da amostra, em mgL⁻¹.
G: massa inicial da amostra, em grama.
A: alíquota tomada do filtrado, em mililitros.

Observação importante: Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator F, de correção da umidade.

Nota 1: Caso a leitura (L) encontrada tenha sido abaixo de 75 (C=15 mgL⁻¹) ou acima de 85 (C=17 mgL⁻¹), o resultado é considerado aproximado. Deve-se, então, repetir a análise, recalculando a massa "G" da amostra, usando o porcentual aproximado encontrado, ou repetir a etapa de determinação retirando uma nova alíquota A_r de volume calculado pelas fórmulas abaixo:

$$A_r = \frac{80A}{L} \text{ , ou}$$

$$A = \frac{16A}{C}$$

Substituir nas fórmulas de cálculo do K₂O o valor de A pelo de A_r.

Nota 2: A tabela 3 é uma sugestão de manuseio das amostras para, partindo-se da especificação do produto, obter-se uma solução final de leitura com 16 mgL⁻¹ de K₂O. Outras diluições utilizando-se vidraria disponível podem ser utilizadas desde que levem ao mesmo resultado final, com a adequação dos cálculos.

Nota 3: Para equipamentos com pontos de ajuste (concentrações de K ou K₂O) diferentes, próprios da concepção do instrumento, devem ser preparadas as soluções de calibração recomendadas, feitas as diluições adequadas e o ajuste dos cálculos, sempre de forma que:

$$K_2O \left(\%m/m \right) = 100 \left(\frac{massa\ K_2O\ na\ aliquota}{massa\ da\ amostra\ na\ aliquota} \right)$$

7. CÁLCIO e MAGNÉSIO

7.1. Princípio e aplicação

Consiste na extração do cálcio e magnésio da amostra através de processos que promovam a eliminação da matéria orgânica presente nos fertilizantes orgânicos ou organominerais sólidos ou líquidos para aplicação via solo. Sua determinação se fará por volumetria com EDTA ou espectrometria de absorção atômica, métodos constantes no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais, ítem **8**, com seus reagentes, procedimentos e aplicações, aos quais se fará referência.

7.2. Procedimento

7.2.1. Extração: a extração de Ca e/ou Mg dos produtos orgânicos e organominerais deve contemplar simultaneamente a eliminação de seu conteúdo de matéria orgânica. Pode ser efetuada pelos seguintes processos:

7.2.1.1. Extração com calcinação prévia da amostra – aplicável apenas aos adubos orgânicos sólidos.

- a) Pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa (G) de 1 a 5 gramas da amostra secada a 65°C e pulverizada. Transferir para uma cápsula de porcelana refratária de 30-40 mL, levar à mufla e calcinar a 500-550°C por uma hora, proporcionando uma adequada aeração, principalmente no início.
- b) Retirar da mufla, esfriar e transferir as cinzas para béquero de 100 - 150 mL. Adicionar 10 mL de HCl concentrado e ferver em placa ou chapa aquecedora até próximo à securo, sem deixar queimar o resíduo. Acrescentar 20 mL de HCl (1+5), levar à ebulição e manter em fervura branda por 10 minutos. Esfriar até a temperatura ambiente.
- c) Transferir quantitativamente para balão de volume (Vb), que irá depender das concentrações de cálcio e magnésio e do método que será adotado para a determinação. Completar o volume com água, homogeneizar e filtrar em papel de filtro de porosidade média ou, se necessário, de filtração lenta, para a obtenção de um filtrado límpido.

7.2.1.2. Extração com mistura nítrico-clorídrica- aplicável aos fertilizantes organominerais e orgânicos sólidos e líquidos, para aplicação no solo

- a) Pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa (G) de 1 g da amostra secada a 65°C e pulverizada. Transferir para béquero de 250 mL, adicionar 30 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 5 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrados. Ferver até cessar o desprendimento de vapores castanhos (NO₂) e a solução clarear. Evaporar até quase securo (1-2 mL), sem deixar espirrar. Esfriar.
- b) Adicionar 20 mL de HCl (1+5), levar à ebulição e manter em fervura branda por 10 minutos. Esfriar até a temperatura ambiente.
- c) Transferir para balão de volume “Vb”, que irá depender das concentrações de cálcio e magnésio e do método

que será adotado para a determinação. Completar o volume com água e homogeneizar.

Observação: Para a determinação pelo método volumétrico do EDTA o volume **Vb** deverá ser de 250 mL. Para a determinação por espectrometria de absorção atômica), o volume **Vb** poderá ser de 100 mL ou maior, dependendo do teor de cálcio ou magnésio contido na amostra.

- d) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média ou, se necessário, de filtração lenta.
- e) Desprezar os primeiros 20 a 30 mL e recolher um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

Observação: caso não se verifique a digestão completa da matéria orgânica, proceder como descrito a seguir, no item 7.2.1.3.

7.2.1.3. Extração com mistura nitroperclórica- aplicável de modo geral aos fertilizantes orgânicos e organominerais, sólidos e líquidos, para aplicação no solo.

- a) Pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa (G) de 1 g da amostra secada a 65°C e pulverizada. Transferir para béquer de 250-300 mL e adicionar 25 mL de HNO₃. Ferver em placa ou chapa aquecedora até oxidação parcial da matéria orgânica, reduzindo-se o volume a cerca de 5 mL. Esfriar.
- b) Adicionar 5 mL de ácido perclórico (HClO₄) concentrado, levar à ebulição com cuidado até o completo clareamento da solução, reduzindo-se o volume a cerca de 2 mL, com o desprendimento de densos vapores do ácido perclórico (**Cuidado** para não deixar a mistura secar). Esfriar. Repetir a operação com HClO₄, se necessário.
- c) Adicionar 20 mL de HCl (1+5), ferver por 5 minutos, esfriar, transferir para balão de volume “Vb”, que irá depender das concentrações de cálcio e magnésio e do método que será adotado para a determinação e completar o volume com água.

Observação: Para a determinação pelo método volumétrico do EDTA o volume **Vb** deverá ser de 250 mL. Para a determinação por espectrometria de absorção atômica, o volume **Vb** poderá ser de 100 mL ou maior, dependendo do teor de cálcio ou magnésio contido na amostra.

- d) Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou, se necessário, de filtração lenta, para a obtenção de um filtrado límpido.

7.2.2 Determinação e cálculos:

7.2.2.1. Para Cálcio: a determinação quantitativa do cálcio poderá ser feita através dos procedimentos apresentados a seguir, descritos no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais, com seus reagentes, processos e aplicações.

a) Método volumétrico do EDTA,

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **8.1** – “Método volumétrico do EDTA”, item **8.1.4** - “Determinação e cálculo”.

Observação: Para os fertilizantes sólidos com umidade (*U₆₅*), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator:

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

b) Método espectrométrico por absorção atômica

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **8.2**, item **8.2.5** – “Determinação e cálculo”.

Observação: Para os fertilizantes sólidos com umidade (*U₆₅*), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator *F*, de correção da umidade.

7.2.2.2. Para Magnésio

a) Método volumétrico do EDTA

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **8.1** – “Método volumétrico do EDTA”, item **8.1.5** - “Determinação e cálculo”.

Observação: Para os fertilizantes sólidos com umidade (*U₆₅*), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator:

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

b) Método espectrométrico por absorção atômica

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **8.3** – “Método espectrométrico por absorção atômica”, item **8.3.5** - “Determinação e cálculo”.

***Observação:** Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator F, de correção da umidade.*

8. ENXOFRE – método gravimétrico do sulfato de bário

8.1. Princípio e aplicação

O método consiste na extração do enxofre que pode estar presente sob diversas formas na composição dos fertilizantes, sua precipitação como sulfato de bário e quantificação deste precipitado. Aplica-se à determinação do enxofre nos adubos orgânicos e organominerais sólidos ou líquidos, para aplicação via solo.

8.2. Procedimento

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, item **9** – “Método gravimétrico do sulfato de bário” – com seus reagentes, equipamentos e procedimentos. Entretanto, são necessárias adequações devido à natureza particular dos fertilizantes orgânicos e organominerais, devido a seu conteúdo de matéria orgânica.

Reagente adicional:

- Ácido nítrico (HNO₃) concentrado 65%, p.a.

8.2.1. Extração

8.2.1.1. Extração com mistura nítrico-clorídrica – aplicável aos fertilizantes organominerais para aplicação via solo que não contenham enxofre na forma elementar.

- a) Pesar uma massa (G) da amostra, com precisão de 0,1 mg, contendo de 20 a 100 mg de enxofre provável, em béquer de 250 mL. Adicionar 30 mL de ácido nítrico e 5 mL de ácido clorídrico concentrados. Ferver até cessar o desprendimento de vapores castanhos (NO₂) e a solução clarear. Evaporar até quase seca (1-2 mL), sem deixar espirrar. Esfriar.
- b) Adicionar 50 mL de água, 10 mL de HCl concentrado, cobrir com vidro de relógio e ferver por 10 minutos. Esfriar.
- c) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média ou fina (se necessário), para béquer de 400 mL.
- d) Lavar o resíduo da filtração (retido) com água quente (85-90 °C), em pequenas porções, adicionando cada porção até a anterior ter percolado o papel de filtro, juntando-se ao filtrado, até um volume de aproximadamente 200 mL. O filtrado deve ser perfeitamente límpido. Reservar este filtrado para a determinação do teor de enxofre por precipitação com cloreto de bário.

8.2.1.2. Extração alcalina com hidróxido de potássio e oxidação com peróxido de hidrogênio - aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais para aplicação via solo, contendo o enxofre em qualquer de suas formas, inclusive elementar.

Pesar uma quantidade de amostra contendo de 20 a 100 mg de enxofre provável e seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **9**, a partir do **item 9.4.2**.

8.2.2. Determinação

Tomar o filtrado do procedimento de extração escolhido e seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **9**, a partir do item **9.5** - “Determinação e cálculo”

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator:

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

9. BORO – método espectrofotométrico da azomethina-H

9.1. Princípio e aplicação

Em solução aquosa a azomethina-H se dissocia no ácido 4-amino-5-hidroxi-2,7-naftalenodissulfônico e aldeído salicílico. A complexação com ácido bórico, em condições controladas, permite a determinação do boro por espectrofotometria de Uv-visível a 410 nm.

Aplica-se à análise do teor de boro em fertilizantes orgânicos ou organominerais destinados à aplicação via solo.

9.2. Procedimento

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I, método 10.2** – “Método espectrofotométrico da azomethina-H” , com seus equipamentos, reagentes e procedimentos. Entretanto, são necessárias adequações devido à natureza particular dos fertilizantes orgânicos e organominerais, com seu conteúdo de matéria orgânica. Sendo assim, a etapa de extração deverá contemplar a eliminação da matéria orgânica da composição destes fertilizantes.

9.2.1. Reagente adicional

- Carvão ativo em pó, purificado, p.a.

9.2.2. Extração

9.2.2.1. Extração com calcinação prévia da amostra – aplicável aos fertilizantes orgânicos sólidos, destinados à aplicação via solo.

- a) Tomar uma massa (G) de 1 a 5 gramas da amostra secada a 65°C e pulverizada, pesada com precisão de 0,1 mg. Transferir para uma cápsula de porcelana refratária de 30-40 mL, levar à mufla e calcinar a 500-550°C por uma hora, proporcionando uma adequada aeração, principalmente no início.
- b) Retirar da mufla, esfriar e transferir as cinzas para béquer de 100 - 150 mL. Umedecer as cinzas e acrescentar vagarosamente 10 mL de HCl (1+1). Cobrir com vidro de relógio e aquecer até próximo da secura, sem deixar espirrar.
- c) Adicionar 20 mL de HCl (1+9) e levar à ebulição, mantendo uma fervura branda por 10 minutos Deixar esfriar.
- d) Filtrar utilizando papel de porosidade média, recebendo o filtrado em um balão de 100 mL (ou de um volume **V_b** mais adequado à especificação do teor de boro). Lavar o resíduo da filtração com água quente (85-90°C), em pequenas porções, adicionando cada porção até a anterior ter percolado o papel de filtro, juntando-se ao filtrado. Deixar esfriar, completar o volume com água e homogeneizar.
- e) Tomar uma alíquota “A” e seguir o procedimento descrito no **capítulo I, método 10.2**, a partir do item **10.2.5-** “Determinação e cálculo”, incluindo o preparo da curva de calibração.

Cálculo:

$$B\left(\frac{\%m}{m}\right) = \frac{2,5CV_b}{100oAG}$$
, onde:

- C = concentração de boro, em mgL⁻¹, na solução de leitura.
- A = volume da alíquota tomada para a determinação, em mililitros.
- G = massa inicial da amostra, em gramas.
- V_b = volume do balão escolhido na extração, em mililitros.

Observação: Se for necessário fazer diluição intermediária, multiplicar o resultado final pelo fator de diluição.

9.2.2.2. Extração e eliminação da matéria orgânica com uso de carvão ativado – aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais sólidos ou líquidos para aplicação no solo.

- a) Pesar uma massa (G) de 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para béquer de 250 mL. Adicionar 50 mL de água e 3 mL de HCl concentrado. Para amostras líquidas, homogeneizar por agitação cuidadosa, tomar uma alíquota com massa aproximada de 1 g, pesada com precisão de 0,1 mg, e submeter ao mesmo tratamento.
- b) Aquecer até o início da ebulição, manter por 10 minutos, esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL (ou de um volume **V_b** mais adequado à especificação do teor de boro) e completar o volume com água. Homogeneizar e filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina, se necessário.
- c) Transferir quantitativamente 50 mL do extrato-amostra para béquer de 100-150 mL. Acrescentar de 0,5 a 1,0 g de carvão ativado purificado. Para fertilizantes que apresentem um teor de matéria orgânica solubilizada maior,

pode-se acrescentar, também, uma quantidade proporcionalmente maior de carvão. Levar à ebulição, fervendo suavemente por 15 minutos.

d) Deixar esfriar e filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina para balão volumétrico de 100 mL. Lavar o retido com pequenas porções de água quente (70-80 °C), deixar esfriar e completar o volume com água. Homogeneizar. A solução final deve estar límpida, sem matéria orgânica, normalmente de cor escura, presente na solução.

e) Tomar uma alíquota “A” e seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **10.2**, a partir do ítem **10.2.5**-“Determinação e cálculo”, incluindo o preparo da curva de calibração.

Cálculo:

$$B\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{5CV_b}{100AG}$$

, onde:

C = concentração de boro, em mgL⁻¹, na solução de leitura.
A = volume da alíquota tomada para a determinação, em mililitros.
G = massa inicial da amostra, em gramas.
V_b = volume do balão escolhido na extração, em mililitros.

Observação: Se for necessário fazer diluição intermediária, multiplicar o resultado final pelo fator de diluição.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator:

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

9.3. Cuidados especiais

- a) O controle do pH e de interferentes é crítico, sendo promovido pela presença da solução tampão complexante.
- b) Soluções de azomethina-H armazenadas, mesmo por pequenos períodos, até 3 dias, podem comprometer os resultados, devendo-se dar preferência para soluções preparadas no mesmo dia, com reagentes de qualidade comprovada.
- c) Alternativamente pode-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.

10. MICRONUTRIENTES – Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn – determinação por espectrometria de absorção atômica

10.1. Princípio e aplicação

Extração ácida com eliminação do conteúdo de matéria orgânica das amostras e determinação por espectrometria de absorção atômica. Aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais para aplicação via solo.

10.2. Procedimento

Os procedimentos de extração deverão promover a eliminação do conteúdo de matéria orgânica, antes de se passar à etapa de determinação quantitativa. A determinação se fará basicamente pelos procedimentos já descritos no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais, por espectrometria de absorção atômica ou ICP- OES, utilizando equipamentos e reagentes químicos já referenciados.

10.2.1. Extração

Os procedimentos de extração são os mesmos descritos neste **capítulo III**, item 7 – “Métodos para Cálcio e Magnésio”.

10.2.2. Determinação

Na etapa de quantificação, utilizar os métodos descritos no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais destinados à aplicação via solo, com determinação por espectrometria de absorção atômica (ou ICP OES). Estes métodos estão especificados a seguir, para cada elemento. Para molibdênio (Mo) há, também, o método alternativo do tiocianato

de sódio, por espectrofotometria de Uv-visível.

Procedimentos:

a) Preparar as curvas de calibração de acordo com o descrito para cada elemento nos métodos referidos no item “d” à frente.

b) Tomar uma alíquota da solução-amostra de acordo com a especificação de cada elemento a ser analisado e sua respectiva curva de calibração, buscando sempre colocar a concentração esperada na parte intermediária da faixa de concentrações da curva de calibração.

c) Seguir de acordo com a etapa de “Determinação e cálculo” de cada método, fazendo as adequações de diluição e cálculo final que se fizerem necessárias. As diluições, se necessárias, deverão ser feitas utilizando-se solução aquosa de HCl (1+23), aproximadamente 0,5 molL⁻¹.

d) Métodos do **capítulo I** referidos – todos por espectrometria de absorção atômica:

- Para cobalto (Co): método **16.1**
- Para cobre (Cu): método **12.1**
- Para ferro (Fe): método **14.1**
- Para manganês (Mn): método **13.1**
- Para níquel (Ni): método **17.1**
- Para zinco (Zn): método **11.1**

Para estes elementos (E), a fórmula geral de cálculo será:

$$E\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{5.10^{-3}CDV_b}{AG}$$

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator:

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

- Para molibdênio (Mo): **Método 15.1**, por espectrometria de absorção atômica.

Fórmula de cálculo para o procedimento de determinação- **Capítulo I**, método **15.1**, item **15.1.5**.:

$$Mo\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{5.10^{-3}CV_bD}{AG}$$

Fórmula de cálculo para o procedimento de determinação alternativo- **Capítulo I**, método **15.1**, item **15.1.6**, , com concentração em fase orgânica e destinado especialmente a amostras com teor de molibdênio menor ou igual a 0,01% em massa:

$$Mo\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{10^{-3}CV_b}{AG}$$

Em todas as fórmulas apresentadas:

- C = concentração do elemento em análise na solução final de leitura, em mgL⁻¹.
- D = fator de diluição intermediária do extrato-amostra, se tiver ocorrido.
- A = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.
- G = massa inicial da amostra, em grama.
- V_b = volume do balão volumétrico utilizado na etapa inicial da extração, em mililitros.

Da mesma forma, em todas as determinações, para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator:

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

e) Método alternativo para molibdênio: **capítulo I**, método **15.2** - “Método espectrofotométrico do tiocianato de sódio”.

Tomar uma alíquota do extrato-amostra e seguir o procedimento para a determinação descrito no **capítulo I**, método **15.2**, item **15.2.5**, incluindo o preparo da curva de calibração, determinação e cálculo.

Cálculo:

$$Mo\left(\frac{\%m}{m}\right) = \frac{2,5.10^{-3}CV_bD}{AG}, \text{ onde:}$$

C, V_b, D, A e G tem o mesmo significado descrito acima.

Observação: *Aqui também, para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator F de correção da umidade.*

10.3. Cuidados

- a) Trabalhar atentamente com as soluções de ácido perclórico, evitando chegar próximo à secura nos procedimentos de digestão a quente.
- b) Em trabalhos com o espectrômetro de absorção atômica jamais conduzir soluções com significativa concentração de perclorato.

11. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA

11.1. Método de Mohr

11.1.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na solubilização em água, a quente, do cloro contido em amostras de fertilizantes organominerais, na forma de cloreto, eliminação da matéria orgânica por fervura com carvão ativado e determinação por titulação com solução padronizada de nitrato de prata.

11.1.2. Procedimento e cálculo

A descrição deste método se reportará ao capítulo **I**, método **20** – “**Cloro solúvel em água – Método de Mohr**”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos. Entretanto, são necessárias adequações devido à natureza particular dos fertilizantes orgânicos e organominerais, com seu conteúdo de matéria orgânica. Sendo assim, a etapa de determinação deverá contemplar a eliminação da matéria orgânica da composição destes fertilizantes, com a utilização de carvão ativado.

- a) Pesar uma massa (G) de 2,5 **a 5 g** da amostra, com precisão de 0,1 mg, transferir para um papel de filtro de porosidade média, adaptado em funil de filtração e colocar sobre um balão volumétrico de 250 mL.
- b) Lavar com porções sucessivas de 15-20 mL de água quente (90-95°C), até um volume aproximado de 200-220 mL, esfriar, completar o volume e homogeneizar. Para amostras líquidas, soluções ou suspensões, diluir a massa pesada a 250 mL com água, em balão volumétrico, homogeneizar, aguardar 10 minutos e filtrar, se necessário.
- c) Tomar uma alíquota (**A**) contendo até 50 mg de cloreto provável para um béquer de 250-300 mL, acrescentar água e uma quantidade de 0,5 a 1,5 g carvão ativado, dependendo do teor de matéria orgânica solúvel contido na alíquota tomada. Ferver moderadamente por 15 minutos, deixar esfriar e filtrar em papel de filtro de filtração lenta para erlenmeyer de 300 mL. Lavar com 6-8 porções sucessivas de 15-20 mL de água quente (90-95°C), e deixar esfriar.
- d) Adicionar 1 mL da solução de K₂CrO₄ e titular com a solução padronizada de AgNO₃ até a formação e persistência de um precipitado de coloração pardo-avermelhada. Anotar o volume (**V₁**) gasto.
- e) Conduzir, em paralelo, uma prova em branco (**V₂**).
- f) Calcular o percentual em massa de cloro pela expressão:

$$Cl\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{886,25M\left(V_1-V_2\right)}{AG}, \text{ onde:}$$

V₁ = volume da solução de AgNO₃ gasto na titulação da amostra, em mL.
V₂ = volume da solução de AgNO₃ gasto na titulação da prova em branco, em mL.
M = concentração da solução de AgNO₃, em molL⁻¹.
A = alíquota tomada, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator:

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

Observações:

1. Para a análise de amostras com teor de cloro inferior a 1% em massa deve-se utilizar uma solução de AgNO₃ com 0,01 molL⁻¹, obtida pela diluição cuidadosa de 50 mL da solução de AgNO₃ 0,05 molL⁻¹ padronizada para 250 mL, com água. A concentração M₁ final será dada por: $M_1=\frac{M}{5}$, e na fórmula de cálculo deve-se substituir M por M₁. Esta solução deve ser preparada no momento do uso.
2. Relação estequiométrica: 1 mL de AgNO₃ 0,05 molL⁻¹ equivale a 1,7725 mg de cloro.

11.2. Método alternativo

11.2.1. Princípio

Fundamenta-se na solubilização em água quente do cloro contido na amostra em forma de cloreto, precipitação do cloreto com uma solução padronizada de nitrato de prata em excesso e determinação do excesso de prata por espectrometria de absorção atômica. A determinação feita de forma indireta se deve à presença de matéria orgânica solubilizada, que pode dificultar a visualização do ponto de viragem como é feita no método de Mohr, adotado para os fertilizantes minerais.

11.2.2. Equipamento

- Espectrômetro de absorção atômica, com lâmpada para determinação de prata (Ag).

11.2.3. Reagentes

- a) **Solução de cromato de potássio com 50 gL⁻¹**: transferir 5 g de K₂CrO₄, p.a., para balão volumétrico de 100 mL. Dissolver com água, completar o volume. Homogeneizar.
- b) **Solução padrão de cloreto de sódio 0,050 molL⁻¹**: transferir 1,4611 g de NaCl, p.a., secado a 105-110°C por 1 hora, para balão volumétrico de 500 mL, dissolver com água, completar o volume e homogeneizar.
- c) **Solução de nitrato de prata a aproximadamente 0,05 molL⁻¹**: como este sal é higroscópico e não pode ser secado sem risco de decomposição, transferir 4,50 g de AgNO₃, p.a., para balão volumétrico de 500 mL, dissolver com água, completar o volume e homogeneizar. Conservar em frasco escuro. Padronizar com a solução de NaCl 0,05 molL⁻¹.

Padronização:

- i. Transferir 20 mL da solução de NaCl para erlenmeyer de 250-300 mL.
- ii. Adicionar 60-70 mL de água, 1 mL da solução indicadora de K₂CrO₄ e titular com a solução de AgNO₃ até a formação e persistência de um precipitado de coloração pardo-avermelhada (Ag₂CrO₄). Repetir por mais duas vezes e fazer a média das concentrações encontradas.
- iii. Calcular a concentração exata da solução de AgNO₃ pela expressão:

$$M=\frac{1}{V}, \text{ onde:}$$

M = Concentração da solução de AgNO₃, em molL⁻¹.
V = Volume da solução AgNO₃ gasto na titulação, em mL.

11.2.4. Procedimento e cálculo

a) Pesar uma massa (G) de 2,5 a 5 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, transferir para um papel de filtro de porosidade média, adaptado em funil de filtração e colocar sobre um balão volumétrico de 250 mL.
b) Lavar com porções sucessivas de 15-20 mL de água quente (90-95°C), até um volume de 200-220 mL, esfriar, completar o volume e homogeneizar.
c) Tomar uma alíquota (A) contendo até 40 mg de cloreto provável para um erlenmeyer de 250-300 mL.
d) Acrescentar, com agitação e utilizando uma bureta, a solução padronizada de AgNO₃, acompanhando a formação do precipitado de AgCl, em volume suficiente para reagir com o cloreto esperado na alíquota da solução da amostra e mais um excesso de 5 mL. Homogeneizar bem e deixar em repouso por 10 minutos.

Obs.: Considerando V_e o volume da solução de AgNO₃ necessário para reagir com todo o cloreto presente na alíquota tomada, teremos:

$$V_e = \frac{mgCl. 0,05}{1,7725.M}$$
, onde mgCl é a quantidade esperada de cloreto, em miligramas, de acordo com a especificação do produto e M é a concentração real da solução de AgNO₃, em molL⁻¹.
Deve-se, portanto, acrescentar com a bureta um volume total (Vt)= (V_e+5) mL da solução de AgNO₃.

e) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média ou fina (filtração lenta), se necessário, recolhendo o filtrado em um balão volumétrico de volume V_b. Lavar o retido com água quente (90-95°C), esfriar, completar o volume e homogeneizar.
f) Determinar a concentração (C) de prata nesta solução, em mgL⁻¹, por espectrometria de absorção atômica conforme descrito no **anexo do método**, ao final.
Determinada a concentração (C), o excesso de prata (E_{Ag}), em miligramas, que não reagiu com o cloreto, será dado por:
E_{Ag} = C.V_b.10⁻³, onde:

C: Concentração encontrada de Ag, em mgL⁻¹.
V_b: volume do balão no ítem “11.2.4.e”.

g) **Cálculos:**

g.1) Cálculo da massa total de prata (**Ag_t**), em miligramas, que foi adicionada para a precipitação do cloreto, mais o excesso, contida no volume V_v da solução de AgNO₃.

Ag_t = V_v.M.107,87, onde:

V_v: volume total da solução de AgNO₃ adicionado.
M: concentração da solução de AgNO₃, em molL⁻¹.
107,87: massa atômica da prata (Ag).

g.2) Cálculo da massa de prata (**Ag_r**), em miligramas, que reagiu com o cloreto presente na alíquota (A) da solução da amostra.

Ag_r = **Ag_t** – E_{Ag}

g.3) Cálculo de porcentagem em massa de cloro solúvel presente na amostra:

Cl(%)= $\frac{Ag_r. 3,545.250}{107,87.G.A}$, onde:

A = alíquota tomada, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

Observação:
Relação estequiométrica: 1 mL de AgNO₃ 0,05 molL⁻¹ equivale a 1,7725 mg de cloro.

ANEXO ao método: Parâmetros para a determinação da concentração da prata na solução obtida no ítem “e”, por espectrometria de absorção atômica:

- Equipamento: Espectrômetro de absorção atômica com lâmpada para a determinação de prata (Ag).
- Solução padrão estoque de Ag com 1000 mgL⁻¹: dissolver 1,0000 g de prata metálica (99,9% de pureza) em 20 mL de HNO₃ (1:1) e diluir a 1000 mL com água. Outros sais de prata de elevada pureza, como o nitrato de prata (AgNO₃), podem ser utilizados. Pode-se, igualmente, utilizar soluções adquiridas prontas para o uso, certificadas, de reconhecida qualidade.
- Preparar a solução intermediária e as soluções de leitura a partir da solução-estoque.
- Curva de calibração: faixa de concentração dos padrões de 0,0 a 10 mgL⁻¹.
- Comprimento de onda: 328,1 nm.
- Chama ar x acetileno oxidante.
- Demais condições operacionais de acordo com o manual do equipamento utilizado.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para a prata.

12. SILÍCIO – método espectrofotométrico do molibdato de amônio

12.1. Princípio e aplicação

A determinação de silício em fertilizantes é feita por espectrofotometria, após a extração com ácido clorídrico e ácido fluorídrico, a frio. A quantificação, portanto, refere-se tão somente ao teor de silício extraído nestas condições. Os extratores são ácidos fortes que promovem a dissolução da amostra, liberando o tetrafluoreto de silício. Este reage com a água para formar os ácidos silícico e fluorsilícico, que irão interagir com o molibdato, formando os complexos sílico-molíblicos. O ácido bórico é utilizado para inativar eventual excesso de ácido fluorídrico e o ácido tartárico para eliminar interferências de ferro e fósforo. Aplicável aos fertilizantes organominerais com conteúdo de silício.

12.2. Material adicional

- Mufla
- Cadinhos de níquel de 30 mL
- Cadinhos de platina ou ligas com 95% de platina (com 5% de Au ou Rh) de 30 ml (alternativo)
- Cadinhos de teflon de 30-40 mL
- Reagente: ácido nítrico (HNO₃), concentrado, p.a.
- Reagente: nitrato de amônio (NH₄NO₃), p.a.

12.3. Procedimento

O procedimento irá se reportar ao **capítulo I**, dos fertilizantes minerais para aplicação via solo, **método 21**, com seus equipamentos e reagentes.

12.3.1. Para amostras sólidas

- Pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa (G) de 0,5 a 2,0 g da amostra, de acordo com a especificação do produto e transferir para cadinho de níquel de 25-30 mL.
- Levar à mufla para aquecimento a 550 ± 10°C, mantendo a porta entreaberta durante a fase inicial de elevação da temperatura. Fechar a porta do forno e deixar calcinar por 45 minutos. Retirar, transferir para dessecador e deixar esfriar até a temperatura ambiente.
- Tomar as cinzas, transferir para um béquer plástico de 150 mL e prosseguir conforme descrito no capítulo **I**, método **21**, a partir do item **21.4.b**.

Observações:

- Para obter cinzas claras, pode-se preparar uma solução a 5% (m/v) de nitrato de amônio (NH₄NO₃e) em água e umedecer a amostra com 1-2 gotas desta solução, antes de levar a amostra à calcinação na mufla.
- Pode-se conduzir o processo de queima e tratamento com HCl/HF diretamente em cadinho de platina de 30 mL. Neste caso não será necessária a transferência das cinzas. Entretanto, a partir da adição da solução saturada de ácido bórico o material submetido à fluorização deverá ser transferido quantitativamente para o béquer plástico (com o uso da própria solução de ácido bórico).

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “in natura”, multiplicando-se pelo fator:

$$F = \frac{(100 - U_{65})}{100} .$$

12.3.2. Para amostras líquidas, que sejam **soluções verdadeiras**, destinadas à aplicação via solo.

Neste tipo de amostra o silício já se encontra solubilizado, em meio no qual existe matéria orgânica solúvel.

- a) Homogeneizar bem e pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa (G) da amostra de 0,1 a 0,2 g em um cadinho de teflon de 30 mL (alternativa: cadinho de platina).
- b) Adicionar 5 mL de HNO₃ mais 1 mL de HCl concentrados. Levar a aquecimento controlado em banho-maria ou placa de aquecimento (pode-se utilizar uma tela de amianto sob o cadinho) até a secura, cuidando para não espirrar, com a eliminação da matéria orgânica. Deixar esfriar. Repetir a operação, se necessário.
- c) Acrescentar 5 mL de água e 1 mL de HCl concentrado medidos com precisão e agitar por alguns segundos. Em seguida, adicionar 4 mL de HF concentrado medido em pipeta ou bureta plástica e homogeneizar a mistura com um bastão plástico. Deixar reagir durante 12 horas.
- d) Prosseguir conforme descrito no capítulo **I**, método **21**, a partir do item **21.4.e**.

12.3.3. Para suspensões com partículas sólidas em mistura, destinadas à aplicação via solo.

- a) Homogeneizar bem e pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa (G) da amostra de 0,1 a 0,2 g em um cadinho de teflon de 30 mL (alternativa: cadinho de platina).
- b) Adicionar 5 mL de HNO₃ mais 1 mL de HCl concentrados. Levar a aquecimento controlado em banho-maria ou placa de aquecimento (pode-se utilizar uma tela de amianto sob o cadinho) até a secura, cuidando para não espirrar, com a eliminação da matéria orgânica. Deixar esfriar. Repetir a operação, se necessário.
- c) Acrescentar 5 mL de água e 1 mL de HCl concentrado medidos com precisão e agitar por alguns segundos. Em seguida, adicionar 4 mL de HF concentrado medido em pipeta ou bureta plástica e homogeneizar a mistura com um bastão plástico. Deixar reagir durante 12 horas.
- d) Prosseguir conforme descrito no capítulo **I**, método **21**, a partir do item **21.4.e**.

Observações:

- 1. Alternativa à pesagem de pequenas massas: pode-se tomar uma massa maior (de 1 g, por exemplo) e preparar, em balão volumétrico, uma solução ou suspensão homogênea de 100 mL. Tomando-se, por exemplo, 10 mL da solução ou suspensão homogênea, este volume corresponde a 0,1 g da amostra. Assim, pode-se transferir 10 mL da solução ou suspensão homogeneizada para o cadinho de teflon ou platina, reduzir o volume por aquecimento controlado em estufa, placa de aquecimento ou banho-maria, até aproximadamente 5 mL, deixar esfriar e prosseguir conforme descrevem os procedimentos **12.3.2** e **12.3.3**, a partir do item **“b”**. Deve-se adequar a fórmula de cálculo.
- 2. Alternativa para a eliminação prévia da matéria orgânica: tomar a amostra em um cadinho de níquel ou platina, reduzir o volume por evaporação da água em estufa a 80 ± 5°C, até praticamente secar, e deixar esfriar até a temperatura ambiente. Levar à mufla ainda à temperatura ambiente e promover o aquecimento controlado até 550 ± 10°C, mantendo a porta entreaberta durante a fase inicial de elevação da temperatura, cuidando para não espirrar. Atingida a temperatura de 550 °C, fechar a porta do forno e deixar calcinar por 45 minutos. Retirar, transferir para dessecador e deixar esfriar até a temperatura ambiente. Tomar as cinzas, transferir para um béquer plástico de 150 mL e prosseguir conforme descrito no capítulo **I**, método **21**, a partir do item **21.4.b**.
- 3. As massas e volumes tomados, assim como as diluições, poderão ser alterados em função da especificação do produto em análise, desde que não se altere o princípio do método e sejam feitas as adequações de cálculo.

NOTA: Em todos os procedimentos, após a extração e obtenção do extrato quantitativo da amostra, a determinação do silício poderá, também, ser levada a efeito com o uso da técnica de ICP/OES, respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação para o silício.

13. CARBONO ORGÂNICO – método volumétrico do dicromato de potássio

13.1. Princípio e aplicação

O método baseia-se na oxidação do carbono orgânico contido na amostra, por via úmida, com dicromato de potássio em excesso e ácido sulfúrico concentrado, promovendo-se aquecimento externo. O aquecimento é conduzido sob refluxo para condensar os vapores, evitar a concentração das soluções reagentes e, conseqüentemente, impedir a elevação da temperatura de ebulição. Minimiza-se, assim, a decomposição térmica

do dicromato. Segue-se a determinação do dicromato remanescente por titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal padronizada.

- Aplica-se aos fertilizantes orgânicos e organominerais
- Para os fertilizantes sólidos, o resultado de carbono orgânico deve ser apresentado para a amostra em base seca.

13.2. Equipamento

- a) Conjunto para digestão com aquecimento sob refluxo (bateria de extração do tipo Sebelin), contendo:
 - digestor com placas aquecedoras para 6 provas ou similar, com controle individual de aquecimento;
 - condensadores e suportes para fixação;
 - frascos de reação que podem ser balões para destilação de fundo chato de 500 mL ou erlenmeyers de 250-300 mL, com boca esmerilhada, para conexão com os condensadores.
- O equipamento deve ser montado junto a uma fonte de água para fornecimento aos condensadores durante a operação.

13.3. Reagentes

- a) **Ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado, 98 % m/m, p.a.**
- b) **Solução de ácido sulfúrico concentrado com sulfato de prata (Ag₂SO₄) a 10 gL⁻¹**, para a análise de fertilizantes organominerais contendo cloreto. Preparo: tomar 10 g do sal Ag₂SO₄ em um béquer de 1000 mL. Abrir um frasco de um litro de ácido sulfúrico concentrado e transferir cerca de 400 ml do ácido para o béquer. Dissolver o sal com auxílio de um bastão de vidro e, em seguida, retornar o ácido ao frasco, homogeneizando, com cuidado, o conteúdo total.
- c) **Solução de ácido sulfúrico H₂SO₄ (1+1):** misturar cuidadosamente volumes iguais de ácido sulfúrico e água. Homogeneizar com bastão de vidro, deixar esfriar e armazenar em frasco de vidro.
- d) **Solução de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) 0,33 mol L⁻¹:** dissolver 98 g de K₂Cr₂O₇, p.a., em água, transferir para balão volumétrico de 1000 mL, completar o volume e homogeneizar.
- e) **Ácido fosfórico concentrado** (H₃PO₄), 85% m/m, p.a.
- f) **Solução de H₃PO₄ (1+3):** misturar, com cuidado, 250 mL do ácido fosfórico concentrado a cerca de 500 mL de água. Transferir para balão volumétrico de 1000 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- g) **Solução indicadora de difenilaminasulfonato de bário [Ba(C₁₂H₁₀NO₃S)₂]:** dissolver 0,16 g do sal em água, adicionar 1 mL de H₂SO₄ concentrado e ajustar o volume final a 100 mL com água, em balão volumétrico. Deixar decantar a fração insolúvel e usar o sobrenadante, conservando-o em frasco escuro.

Observação: a solução indicadora de difenilamina (C₁₂H₁₁N) pode ser utilizada em substituição à solução de difenilaminasulfonato de bário. 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.

- h) **Solução padrão de dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) com 0,020 molL⁻¹:** dissolver em água 2,9418 g de K₂Cr₂O₇, padrão primário, secado a 110-120°C por duas horas, e completar o volume a 500 mL. O dicromato de potássio tem 294,18 g mol⁻¹.
- i) **Solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA) a aproximadamente 0,1 molL⁻¹:** tomar 39,2 g do sal (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O, p.a., em béquer de 600 mL, juntar cerca de 400 mL de água e agitar até dissolver. Adicionar 5 mL de H₂SO₄ concentrado, homogeneizar, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água. Armazenar a solução recém-preparada em frasco de vidro escuro e padronizar para determinar a concentração exata no momento do uso. O sulfato ferroso amoniacal tem 392,1 g mol⁻¹.

Padronização da solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA):

- i. Transferir uma alíquota de 10 mL da solução padrão de K₂Cr₂O₇ 0,020 mol L⁻¹ para erlenmeyer de 250 mL.
- ii. Juntar em sequência: 3 mL da solução de H₂SO₄ (1+1), 10 mL da solução de H₃PO₄ (1+3), 4 a 5 gotas de solução da solução indicadora de difenilaminasulfonato de bário, água suficiente para que o volume total atinja de 50 a 70 mL e homogeneizar. A solução do erlenmeyer adquire cor castanha.
- iii. Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal até o ponto final caracterizado pelo nítido aparecimento de cor verde pura. Anotar o volume gasto. Repetir mais duas vezes e fazer a média dos volumes (V_m), em mililitros. Esta padronização da solução titulante deve ser feita a cada dia de trabalho.

A concentração (C) será dada por:

$$C = \frac{0,02.6.10}{V_m}$$

13.4. Extração/digestão

a) Pesar uma massa (G) da amostra, com precisão de 01 mg, contendo entre 40 e 100 mg de carbono orgânico provável e transferir para o frasco de reação – balão de fundo chato ou erlenmeyer, com boca esmerilhada.
b) Adicionar 20 ml da solução de K₂Cr₂O₇ 0,33 molL⁻¹, agitar o frasco para homogeneizar seu conteúdo e colocá-lo em banho de água com gelo. Girando o frasco continuamente, adicionar lentamente, utilizando uma bureta, 26 mL de ácido sulfúrico concentrado puro (ou o ácido sulfúrico com Ag₂SO₄ a 10 g L⁻¹, se a amostra contiver íon Cl⁻ : ver observação a seguir). Este procedimento em banho de gelo evita uma reação inicial violenta de oxidação por sobreaquecimento.

Observação: O íon cloreto (Cl⁻) presente em fertilizantes organominerais ou mesmo orgânicos reage com o íon Cr₂O₇²⁻ interferindo no resultado do teor de carbono orgânico total (superestimativa). Para eliminar esta interferência precipita-se o íon cloreto na forma de AgCl usando-se o ácido sulfúrico concentrado contendo Ag₂SO₄ dissolvido.
A quantidade adicionada de 26 mL de ácido sulfúrico concentrado com 10 gL⁻¹ de Ag₂SO₄ dissolvido é suficiente para precipitar uma massa de até 60 mg de Cl⁻. Se houver mais de 60 mg de cloreto provável na massa (G) da amostra deve-se verificar a quantidade de Ag₂SO₄ necessária e pode-se supri-la adicionalmente.

c) Preparar, simultaneamente, uma prova em branco, repetindo-se o procedimento anterior com omissão da adição de amostra.
d) Juntar algumas pérolas de vidro para facilitar a ebulição e levar os frascos de reação para o aquecimento sob refluxo, acoplando-os aos condensadores do equipamento.
e) Quando a ebulição se iniciar, diminuir o aquecimento sem interromper a mesma e manter por 10 minutos. Findo esse período, desligar o aquecimento e deixar esfriar antes de desconectar os frascos de reação dos condensadores, o que deve ser feito com muito cuidado.
f) Transferir o conteúdo dos frascos de reação para balão volumétrico de 200 mL. Esperar atingir a temperatura ambiente antes de avolumar com água devido ao calor de diluição do H₂SO₄. Homogeneizar.

13.5. Determinação e cálculo

a) Preencher uma bureta com a solução titulante de SFA 0,1 molL⁻¹ padronizada.
b) Transferir uma alíquota de 10 mL do extrato da amostra para erlenmeyer de 250 mL. Juntar em sequência: 10 mL da solução de H₃PO₄ (1+3), 4 a 5 gotas da solução do indicador difenilaminasulfonato de bário, água para que o volume total atinja de 50 a 70 mL e homogeneizar. A solução do erlenmeyer adquire cor castanha.
c) Titular com a solução padronizada de SFA. Quando a solução adquirir um tom arroxeado estará próximo o ponto de viragem, caracterizado pelo nítido aparecimento de cor verde pura. Anotar o volume **V_a** gasto, em mililitros.
d) Procede-se igualmente à titulação de uma alíquota de 10 mL da solução da prova em branco, seguindo o mesmo procedimento efetuado para a solução da amostra. Obtém-se, neste caso, um volume **V_b** da solução titulante.

O cálculo do teor de carbono orgânico é efetuado com base na premissa de que 1 mol de K₂Cr₂O₇ reage com 1,5 mol de carbono.

Cálculo:

C. O. (%m/m) = $\frac{6C \left(V_b - V_a \right)}{G}$, onde:

Va = volume da solução titulante de sulfato ferroso amoniacal (SFA) consumido na titulação da amostra, em mililitros.
Vb = volume da solução titulante de SFA consumido na titulação da prova em branco, em mililitros.
C = concentração da solução titulante de sulfato ferroso amoniacal, em molL⁻¹.
G = massa inicial da amostra, em grama.

Para os fertilizantes sólidos, o resultado de carbono orgânico é referido à amostra em base seca.

13.6. Tratamento e disposição dos resíduos

O cromo na forma hexavalente é extremamente tóxico. Deste modo, o dicromato residual requer um trabalho adicional de tratamento, antes do descarte.

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

Para cada litro de solução de dicromato residual recomenda-se adicionar 3 mL de álcool etílico 96% (v/v) , uma fonte barata de carbono orgânico. Deve-se obter a coloração verde pura. Pode-se testar se a reação foi completa titulando-se uma alíquota com solução de SFA como se fosse uma amostra.

Completado o processo, ajusta-se o pH da solução tratada ao pH 8 adicionando solução concentrada de

hidróxido de sódio (NaOH). O precipitado obtido é deixado decantar e a solução sobrenadante pode ser descartada. O precipitado, após secagem, deve ser reservado para depósito em local apropriado para descarte de resíduos sólidos.

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

A redução do cromo VI pode ser feita, também, com o uso de açúcar, metabissulfito de sódio, bissulfito de sódio ou outro produto orgânico.

14. EXTRATO HÚMICO TOTAL (EHT), ÁCIDOS HÚMICOS E ÁCIDOS FÚLVICOS – método do dicromato de potássio

14.1. 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 outra insolúvel (ácidos húmicos), que precipita e pode ser redissolvida em solução alcalina. As amostras são submetidas a extração alcalina para obter o extrato húmico total e, posteriormente, se precipitam neste extrato os ácidos húmicos a pH 1, restando em solução os ácidos fúlvicos. Na sequência, tanto para o extrato húmico total (EHT) como para os ácidos húmicos (AH's) e os ácidos fúlvicos (AF's), se determina o conteúdo de carbono orgânico total, por oxidação química com dicromato.

Aplicável aos fertilizantes orgânicos sólidos e fluídos, para aplicação no solo, com conteúdo especificado em EHT, AH e AF. Para os fertilizantes sólidos os resultados são referidos às amostras em base seca.

14.2. Equipamentos e Material

- a) Agitador Wagner
- b) Centrífuga com FCR de 2000 g ou maior
- c) Filtro de membrana de éster de celulose com porosidade de 0,45 µm
- d) Sistema de filtração a vácuo para filtros de membrana
- e) Potenciômetro para medida de pH

Observação: A Força Centrífuga Relativa (FCR) é calculada pela expressão $FCR = 0,00001118 \times R \times N^2$ onde *R* é o raio de centrifugação em centímetros; *N* é a velocidade de centrifugação em rotações por minuto e a unidade de medida da força centrífuga relativa é o "g", sendo 1 g equivalente à aceleração da gravidade na superfície da terra.

14.3. Reagentes

- a) **Solução extratora de pirofosfato de sódio 0,1 molL⁻¹ em NaOH 0,1 molL⁻¹:** solubilizar 44,6 g de Na₄P₂O₇·10H₂O em água, acrescentar 4,0 g de NaOH e completar o volume a 1000 mL em balão volumétrico.
- b) **Solução de NaOH 0,1 molL⁻¹:** solubilizar 4,0 g de NaOH em água e completar o volume a 1000mL em balão volumétrico.
- c) **Solução de H₂SO₄ a 20% (v/v):** adicionar, com cuidado, 100 mL de H₂SO₄ concentrado a um béquer contendo 300 mL de água e deixar esfriar. Transferir para balão volumétrico de 500 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- d) **Solução de K₂Cr₂O₇ 0,33 mol L⁻¹:** dissolver em água 98 g de K₂Cr₂O₇ , completando-se o volume a 1000mL.
- e) **Solução padrão de K₂Cr₂O₇ 0,020 mol L⁻¹:** dissolver em água 2,9418 g de K₂Cr₂O₇, padrão primário, secado a 110-120°C por duas horas, e completar o volume a 500 mL. O dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) tem 294,18 g·mol⁻¹.
- f) **Ácido sulfúrico concentrado, p.a.**
- g) **Solução de ácido sulfúrico concentrado com sulfato de prata (Ag₂SO₄) a 10 gL⁻¹,** para a análise de fertilizantes organominerais contendo cloreto. Preparo: tomar 10 g do sal Ag₂SO₄ em um béquer de 1000 mL. Abrir um frasco de um litro de ácido sulfúrico concentrado e transferir cerca de 400 ml do ácido para o béquer. Dissolver o sal com auxílio de um bastão de vidro e, em seguida, retornar o ácido ao frasco, homogeneizando, com cuidado, o conteúdo total.
- h) **Solução de ácido sulfúrico H₂SO₄ (1+1):** transferir 250mL do ácido para um béquer com cerca 400 mL de água. Deixar esfriar, transferir a solução para balão volumétrico de 500mL e avolumar.
- i) **Solução de ácido fosfórico H₃PO₄ (1+3):** transferir 250mL do ácido para béquer com cerca 500mL de água. Transferir para balão volumétrico de 1000mL e avolumar.
- j) **Solução indicadora de difenilaminasulfonato de bário [Ba(C₁₂H₁₀NO₃S)₂]:** dissolver 0,16 g do sal em água, adicionar 1 mL de H₂SO₄ concentrado e ajustar o volume final a 100 mL com água, em balão volumétrico. Deixar decantar a fração insolúvel e usar o sobrenadante, conservando-o em frasco escuro.

Observação: a solução indicadora de difenilamina (C₁₂H₁₁N) pode ser utilizada em substituição à solução de

difenilaminasulfonato de bário. 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.

k) **Solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA) a aproximadamente 0,05 mol L⁻¹**: tomar 19,6 g do sal (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O, p.a. (392,1 g mol⁻¹), em béquer de 600 mL, juntar cerca de 400 mL de água e agitar até dissolver. Adicionar 5 mL de H₂SO₄ concentrado, homogeneizar, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água. Armazenar a solução recém-preparada em frasco de vidro escuro e padronizar para determinar a concentração exata no momento do uso.

Padronização da solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA):

- i. Transferir uma alíquota de 5 mL da solução padrão de K₂Cr₂O₇ 0,020 mol L⁻¹ para erlenmeyer de 250 mL.
- ii. Juntar em sequência: 3 mL da solução de H₂SO₄ (1+1), 10 mL da solução de H₃PO₄ (1+3), 4 a 5 gotas de solução da solução indicadora de difenilaminasulfonato de bário, água suficiente para que o volume total atinja de 50 a 70 mL e homogeneizar. A solução do erlenmeyer adquire cor castanha.
- iii. Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal até o ponto final caracterizado pelo nítido aparecimento de cor verde pura. Anotar o volume gasto. Repetir mais duas vezes e fazer a média dos volumes (V_m), em mililitros. Esta padronização da solução titulante deve ser feita a cada dia de trabalho.

A concentração (C) será dada por:

$$C = \frac{0,02.6.5}{V_m},$$
 onde:

C = concentração da solução de SFA.
V_m = volume gasto na titulação, em mL.

14.4. Extração

- a) Pesar uma massa(G) da amostra, contendo de 30 a 60 mg de carbono orgânico total provável. Para amostra sólida pesar após a amostra ser secada a 65°C ± 5°C em estufa e moída até passar totalmente em peneira de 0,5 mm de abertura. Para amostra fluída pesar após homogeneização dentro do próprio frasco.
- b) Transferir para tubo de centrífuga de 50 mL.
- c) Adicionar 20 mL de pirofosfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ em NaOH 0,1 mol L⁻¹.
- d) Agitar manualmente e deixar em repouso por 24 horas.
- e) Centrifugar a 2000 g por 15 minutos (se for necessário utilizar maior rotação ou maior tempo).
- f) Recolher o sobrenadante em tubo de centrífuga de 50mL e reservar.
- g) Adicionar mais 20 mL de pirofosfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ em NaOH 0,1 mol L⁻¹ a cada amostra e agitar manualmente até o desprendimento e suspensão do precipitado.
- h) Deixar em repouso por 1 hora.
- i) Centrifugar novamente a 2000 g por 15 minutos (se for necessário utilizar maior rotação ou maior tempo).
- j) Recolher o sobrenadante junto ao previamente reservado no tubo de centrífuga de 50 mL, obtendo a solução de extrato húmico total (EHT).

Nota 1: Se houver interesse apenas no EHT não é necessário realizar o fracionamento do AH e do AF. Avolumar para 100 mL e seguir o procedimento para a determinação do carbono orgânico.

Nota 2: Para produtos líquidos de pH alcalino, com as substâncias húmicas já solubilizadas, na fase de extração deve-se suprimir o tempo de repouso de 24 horas com a solução de pirofosfato de sódio 0,1 molL⁻¹ em NaOH 0,1 mol L⁻¹ (**item 14.4.d**).

14.5. Fracionamento dos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF)

- a) Ajustar o pH do extrato alcalino (**solução de extrato húmico total - EHT**) para pH 1 pela adição de gotas de solução de H₂SO₄ 20%.
- b) Deixar decantar por 18 horas.
- c) Filtrar por filtro de membrana de 0,45 µm sob vácuo. Alternativamente pode-se centrifugar a 2000 g por 15 minutos (se for necessário, utilizar maior rotação ou maior tempo).
- d) Recolher o filtrado e avolumar para 100 mL com água (**fração ácidos fúlvicos - AF**).
- e) Adicionar NaOH 0,1 mol L⁻¹ sobre o precipitado até a lavagem completa do filtro, recolhendo o solubilizado em balão de 100 mL. Avolumar com água e homogeneizar (**fração ácidos húmicos - AH**).

14.6. Determinação do teor de carbono orgânico total nas frações

- a) Transferir uma alíquota de 10 mL da solução de extrato húmico total (EHT) ou das soluções de ácido húmico (AH) e fúlvico (AF), e transferir para o frasco de reação – balão de fundo chato ou erlenmeyer, com boca

esmerilhada.
b) Adicionar 2 ml da solução de K₂Cr₂O₇ 0,33 mol L⁻¹, agitar o frasco para homogeneizar seu conteúdo e colocá-lo em banho de água com gelo. Girando o frasco continuamente, adicionar lentamente 16 mL de ácido sulfúrico concentrado puro (ou o ácido sulfúrico com Ag₂SO₄ a 10 gL⁻¹, se a amostra contiver íon Cl⁻ : ver observação a seguir. Este procedimento em banho de gelo evita uma reação inicial violenta de oxidação por sobreaquecimento.
c) Preparar, simultaneamente, uma prova em branco, repetindo-se o procedimento anterior com omissão da adição de amostra.

Observação: O íon cloreto (Cl⁻) presente em fertilizantes organominerais ou mesmo orgânicos reage com o íon Cr₂O₇²⁻ interferindo no resultado do teor de carbono orgânico total (superestimativa). Para eliminar esta interferência precipita-se o íon cloreto na forma de AgCl usando-se o ácido sulfúrico concentrado contendo Ag₂SO₄ dissolvido.
A quantidade adicionada de 16 mL de ácido sulfúrico concentrado com 10 g L⁻¹ de Ag₂SO₄ dissolvido é suficiente para precipitar uma massa de até 37 mg de Cl⁻. Se houver mais de 37 mg de cloreto provável na massa (G) da amostra deve-se verificar a quantidade de Ag₂SO₄ necessária e pode-se supri-la adicionalmente.

- d) Juntar algumas pérolas de vidro para facilitar a ebulição e levar os frascos de reação para o aquecimento sob refluxo, acoplando-os aos condensadores do equipamento.
e) Quando a ebulição se iniciar, diminuir o aquecimento sem interromper a mesma e manter por 10 minutos. Findo esse período, desligar o aquecimento e deixar esfriar antes de desconectar os frascos de reação dos condensadores, o que deve ser feito com muito cuidado.
f) Transferir o conteúdo do frasco de reação para um balão volumétrico de 100 mL. Esperar esfriar e avolumar.
g) Tomar uma alíquota de 20 mL e transferir para um erlenmeyer de 250 mL.
h) Acrescentar 5 mL de solução H₃PO₄ (1+3), 4 gotas de solução de indicador difenilaminasulfonato de bário e água para que o volume total atinja cerca de 50 mL e titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal SFA 0,05 mol L⁻¹.
i) Conduzir, simultaneamente, uma prova em branco, omitindo-se a presença da amostra.
j) Calcular o teor das frações em equivalente a carbono orgânico.

14.7. Cálculos

$$Carbono\ orgânico\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{15C\left(V_b-V_a\right)}{G}$$
, onde:

C = concentração da solução de SFA padronizada.
V_a = volume da solução de SFA gasto na titulação da amostra, em mL.
V_b = volume da solução de SFA gasto na titulação da prova em branco, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

Expressão dos resultados

O resultado final do teor de carbono orgânico nas frações EHT, AH e AF deve ser multiplicado pelo fator 1,724:

$$EHT\left(\frac{\%m}{m}\right)=1,724.Carbono\ Orgânico\left(\frac{\%m}{m}\right)$$
$$AH\left(\frac{\%m}{m}\right)=1,724.Carbono\ Orgânico\left(\frac{\%m}{m}\right)$$
$$AF\left(\frac{\%m}{m}\right)=1,724.Carbono\ Orgânico\left(\frac{\%m}{m}\right)$$

Quando o EHT não for determinado, pode ser calculado pela soma das frações húmica e fúlvica:

$$EHT\left(\frac{\%m}{m}\right)=AH\left(\frac{\%m}{m}\right)+AF\left(\frac{\%m}{m}\right)$$

15. CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC)

15.1. Princípio e aplicação

A determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) em produtos orgânicos se fundamenta, essencialmente, na ocupação dos sítios de troca do material com íons hidrogênio, provenientes de uma solução diluída de ácido clorídrico, eliminação 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 sólidos.

15.2. Equipamentos

- a) Funil de Büchner com 5 cm de diâmetro.
- b) Kitasato com capacidade de 1000 mL.
- c) Agitador tipo Wagner.
- d) Bomba de vácuo.
- e) Potenciômetro para medida de pH.

15.3. Reagentes

- a) Carvão ativado, purificado, p.a.
- b) Solução de ácido clorídrico com concentração de aproximadamente 0,5 molL⁻¹: diluir 42 mL de HCl concentrado, p.a., em água e completar o volume a 1000 mL em balão volumétrico.
- c) Solução de acetato de cálcio monohidratado 0,5 molL⁻¹: pesar 88,10 g do sal monohidratado (CaC₄H₆O₄.H₂O, p.a.), transferir para béquer de 1000 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 1000 mL e completar o volume com água.
- d) Ftalato ácido de potássio (KHC₈H₄O₄), p.a.- secar a 120°C por 2 horas e conservar em dessecador.
- e) Solução de fenolftaleína a 1% (m/v) em etanol, p.a.
- f) Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 molL⁻¹, padronizada: pesar 4,00 g do reagente, dissolver em água e transferir para balão volumétrico de 1000 mL. Completar o volume com água e homogeneizar.

Padronização:

- i. Tomar uma massa (G) de 0,5 g de ftalato ácido de potássio, pesada com aproximação de 0,1 mg, em erlenmeyer de 250-300 mL. Acrescentar cerca de 50 mL de água, agitar até completa dissolução e juntar 5 a 8 gotas da solução indicadora de fenolftaleína.
- ii. 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.
- iii. Anotar o volume gasto e calcular o valor da concentração (M) pela fórmula:

$$M = \frac{1000G}{204,23V}$$
, onde:

G = massa de ftalato ácido de potássio, em g.
V = volume de NaOH gasto na titulação, em mL.

- iv. Repetir mais duas vezes e calcular a média dos valores encontrados para a concentração. Este valor médio será o valor final da concentração (M) da solução de NaOH, que será utilizado no cálculo da CTC.

15.4. Extração

- a) Pesar uma massa (G) de 2 g do fertilizante orgânico preparado (secado a 65°C e pulverizado), com precisão de 0,1 mg. Acrescentar 1 g de carvão ativado, pesado com a mesma precisão, e transferir para erlenmeyer de 250 mL.
- b) Juntar 100 mL de HCl 0,5 molL⁻¹, medidos em proveta, tampar e agitar por 30 minutos no agitador tipo Wagner a 30-40 rpm.
- c) 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 2-3 mm.
- d) Umedecer o papel de filtro, aplicar sucção moderada e transferir o conteúdo do erlenmeyer, recebendo o filtrado em kitasato de 1000 mL.
- e) Lavar o retido com porções de água, procedendo a uma nova lavagem só após todo líquido da lavagem anterior ter sido drenado.
- f) Efetuar um número de lavagens suficiente para se ter um volume de 350 a 400 mL no kitasato.
- g) Terminada a fase das lavagens, trocar o kitasato utilizado até aqui substituindo-o por outro de igual capacidade.

15.5. Determinação e cálculo

- a) Transferir 100 mL da solução de acetato de cálcio 0,5 molL⁻¹ para béquer de 250 mL. Este volume de solução será distribuído sobre toda superfície do material orgânico retido no funil de Büchner em sucessivas porções de 10 a 15 mL, sob vácuo reduzido, para permitir uma lenta percolação. Uma nova porção de solução de acetato de cálcio só deverá ser adicionada após a porção anterior ter sido drenada para o kitasato.
- b) Na sequência, lavar com porções de água até totalizar um volume de aproximadamente 300 mL no kitasato.
- c) Levar o kitasato ao sistema de titulação e titular com a solução 0,1 molL⁻¹ de NaOH padronizada, utilizando a solução de fenolftaleína como indicador.
- d) Simultaneamente, conduzir prova em branco em duplicata, com o carvão ativado, sem a presença da amostra.

Calcular o valor da CTC, em mmol_c kg⁻¹, pela expressão:

$$CTC_{(mmol_c kg^{-1})} = \frac{100 \cdot M (V_a - V_b)}{G}$$
, onde:

V_a = volume da solução de NaOH 0,1 molL⁻¹ gasto na titulação da amostra, em mL.
V_b = volume médio da solução de NaOH 0,1 molL⁻¹ gasto na titulação das provas em branco, em mL.
G = massa da amostra, em g.
M = concentração da solução de NaOH padronizada, em molL⁻¹.

Observação: As operações de titulação, na padronização da solução de NaOH, na verificação das provas em branco e nas determinações da CTC, podem ser conduzidas verificando-se o ponto final potenciometricamente, utilizando-se um medidor de pH. As soluções serão tituladas com o eletrodo inserido nas mesmas para acompanhamento da elevação do pH e o volume será registrado ao atingir-se o pH 7.

E - CÁLCULO DA RELAÇÃO CTC/C

A relação CTC/C é dada pela razão numérica entre os valores encontrados para a capacidade de troca catiônica (CTC), em mmol_c kg⁻¹, e o carbono orgânico, em porcentagem em massa, ambos referidos à amostra em base seca.
Esta relação é um parâmetro do grau de maturação e qualidade dos fertilizantes orgânicos.

F – CÁLCULO DA RELAÇÃO C/N

A relação C/N é calculada pela divisão dos resultados em porcentagem em massa obtidos para o carbono orgânico e o nitrogênio, ambos referidos à amostra em base seca. Assim, o resultado obtido para N na amostra “in natura” precisa ser convertido para base seca (N_s). Aplica-se aos fertilizantes orgânicos mistos, compostos e vermicompostos.

$$N_s = \frac{100 \cdot N}{(100 - U_{65})}$$
, onde:

N_s: teor de nitrogênio em base seca.
N : teor de nitrogênio na amostra “in natura”.
U₆₅: teor de umidade a 65 °C.

A relação será, portanto, calculada pelo quociente $\frac{C}{N_s}$.

CAPÍTULO IV – ANÁLISE DOS FERTILIZANTES ORGÂNICOS OU ORGANOMINERAIS DESTINADOS À APLICAÇÃO FOLIAR, AO CULTIVO HIDROPÔNICO, À FERTIRRIGAÇÃO, À APLICAÇÃO VIA SEMENTE E DAS SOLUÇÕES PARA PRONTO USO

A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE

A.1. Fertilizantes sólidos

As amostras deverão ser preparadas para análise de acordo com sua classificação, conforme descrito no **capítulo III**, item **A** – “Preparo da amostra para análise”. Se tiverem especificação granulométrica, sua avaliação se fará, também, conforme descrito no **capítulo III**, item **B**- “Análise granulométrica”.

A.2. Fertilizantes fluidos

Amostras de fertilizantes fluidos deverão apenas ser agitadas até completa homogeneização, no momento da tomada da alíquota para pesagem.
Amostras em embalagens com vazamento devem ser rejeitadas.

B – PROPRIEDADE FÍSICO-QUÍMICA REQUERIDA DOS FERTILIZANTES DESTINADOS À APLICAÇÃO FOLIAR, HIDROPONIA, FERTIRRIGAÇÃO E SOLUÇÕES PARA PRONTO USO.

Os fertilizantes orgânicos e organominerais destinados à aplicação foliar, hidroponia, fertirrigação e soluções para pronto uso deverão ter seus nutrientes na forma totalmente solúvel em água, como já ocorre com aqueles que são soluções verdadeiras, estendendo-se essa exigência aos produtos sólidos e suspensões. Sendo assim, a primeira etapa para a determinação dos teores dos constituintes solúveis em água presentes nestes fertilizantes é a etapa de solubilização em água, obtendo-se a **solução-amostra**, a partir da qual as análises serão desenvolvidas, sendo eliminado qualquer resíduo insolúvel por filtração ou centrifugação.

*Obs.: Os fertilizantes para aplicação via semente deverão ter a análise do teor do(s) nutriente(s) especificado(s) em sua composição pelo(s) método(s) descrito(s) neste e no capítulo **III** deste Manual, de acordo com sua classificação como produto sólido ou fluido, solúvel em água, em outro extrator ou sem especificação de solubilidade, conforme informado pelo produtor ou importador.*

C – SOLUBILIZAÇÃO

C.1. Equipamentos

- Agitador tipo Wagner.
- Bomba de vácuo.

C.2. Reagente

- Solução de HCl concentrado, p.a., em água, na relação (1:1).

C.3. Preparo da solução-amostra

Tomar uma massa (G) de 2,5 ± 0,1 g da amostra pesada com precisão de 0,1 mg e transferir para erlenmeyer de 250-300 mL. Acrescentar 200 mL de água e tampar com rolha de borracha. Colocar o frasco no agitador Wagner e agitar por 15 minutos a 30-40 rpm.

Retirar do agitador e transferir quantitativamente o conteúdo do erlenmeyer para balão volumétrico de 250 mL. Completar o volume com água, homogeneizar e deixar em repouso por 15 minutos. Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina (filtração lenta), se necessário, obtendo-se a solução-amostra. Esta solução será usada para as determinações quantitativas requeridas, específicas para cada produto.

Se não for obtido um filtrado isento de partículas sólidas em suspensão, deve-se recorrer a:

- Centrifugação do extrato aquoso. O tempo e a intensidade de rotação devem ser ajustados de maneira que se obtenha um extrato límpido, o que pode variar de amostra para amostra.
- Filtração a vácuo em membrana de 0,45 µm.

Observação: A escolha da centrífuga deverá considerar a capacidade de rotação (rpm) e a FCR (força centrífuga relativa). Deve-se ajustar, também, o tempo de centrifugação, até que se verifique a separação total do insolúvel.

Nota: Se após a obtenção de um filtrado límpido e sem partículas insolúveis o mesmo turvar progressivamente, repetir o procedimento de pesagem e solubilização com agitação, obtendo-se a solução-amostra no balão de 250 mL, como descrito anteriormente. Em seguida, proceder à filtração em papel de filtro de porosidade adequada e receber o filtrado em um balão volumétrico de 200 mL, seco, ao qual foram previamente adicionados 5,0 mL de HCl (1+1). Interromper a filtração no exato momento em que se atingir o traço de referência do balão. Homogeneizar. Neste caso, os cálculos deverão considerar um fator de diluição de 200/195.

No caso das soluções para pronto uso, estas devem ser tomadas já como a solução-amostra, da qual serão retiradas, diretamente, alíquotas para a etapa de “determinação” dos procedimentos analíticos descritos neste manual, ou diluídas com água de acordo com as especificações de cada produto, adequando-se os cálculos para a obtenção dos resultados finais.

Para as amostras que são soluções verdadeiras, deve-se simplesmente tomar a massa da amostra (2,5 ± 0,1 g), pesada com precisão de 0,1 mg , transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar por agitação manual durante alguns minutos.

Obtida a **solução-amostra**, parte das determinações quantitativas dos nutrientes seguirá métodos descritos em capítulos anteriores deste Manual, aos quais se fará referência, fazendo-se as operações necessárias de diluição ou mesmo concentração do extrato aquoso, tratamento para eliminação da matéria orgânica e as adequações dos cálculos. Outros procedimentos serão descritos de forma completa.

D – ANÁLISES QUÍMICAS - MÉTODOS

1. NITROGÊNIO SOLÚVEL EM ÁGUA

1.1 Macrométodo da liga de Raney

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **1.1**. – “Macrométodo da liga de Raney”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

Esta determinação do teor de nitrogênio solúvel em água deverá levar em consideração a presença de formas orgânicas solúveis na solução-amostra, que requerem um procedimento de digestão mais enérgico.

1.1. Reagentes adicionais

a) **Solução de ácido sulfúrico, H₂SO₄, aproximadamente 0,10 molL⁻¹:** transferir 14 mL de ácido sulfúrico concentrado para balão volumétrico de 500 mL contendo aproximadamente 400 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (esta solução tem aproximadamente 0,50 molL⁻¹). Homogeneizar. Tomar 100 mL desta solução e diluir com água para 500 mL, em balão volumétrico. Homogeneizar.

b) **Solução de ácido clorídrico, HCl, aproximadamente 0,20 molL⁻¹:** transferir 42 mL de ácido clorídrico concentrado para balão volumétrico de 500 mL contendo aproximadamente 400 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (esta solução tem aproximadamente 1,0 molL⁻¹). Homogeneizar. Tomar 100 mL desta solução e diluir com água para 500 mL, em balão volumétrico. Homogeneizar.

Padronização das soluções de H₂SO₄ 0,10 molL⁻¹ ou HCl 0,20 molL⁻¹:

a) Tomar uma massa (G) de 1,0 g de carbonato de sódio, com precisão de 0,1 mg, transferir para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e agitar até completa solubilização.

b) Transferir 50 mL da solução de carbonato de sódio para erlenmeyer de 250 mL.

c) Adicionar 20-30 mL de água e 4 a 5 gotas do indicador alaranjado de metila 1 gL⁻¹.

d) Titular com a solução de ácido até começar a variar a cor do indicador em relação a uma solução de referência (usar uma solução com 80 mL de água fervida por dois minutos acrescidos de 3 gotas de alaranjado de metila).

e) Interromper a titulação, ferver por 2 a 3 minutos, esfriar e prosseguir a titulação até variação definitiva da cor do indicador para um tom laranja-avermelhado; anotar o volume final, em mililitros.

f) Repetir este procedimento de titulação por mais duas vezes e calcular a concentração pelas expressões abaixo,

utilizando as massas pesadas de carbonato de sódio. Fazer a média das concentrações encontradas.

$$M_{(H_2SO_4)} = \left(\frac{GP}{105,988V} \right)$$

ou

$$M_{(HCl)} = \left(\frac{GP}{52,994V} \right), \text{ onde:}$$

M = concentração da solução, em molL⁻¹;
V = volume da solução ácida gasto na titulação, em mL;
P = pureza do reagente padrão (Na₂CO₃) utilizado, em porcentagem em massa;
G = massa exata de carbonato de sódio que foi pesada, em g.

Observações:
1. A padronização destas soluções pode ser feita contra outros reagentes padrões.
2. Na análise de amostras com baixo teor de nitrogênio, soluções padronizadas mais diluídas de H₂SO₄ ou HCl poderão ser utilizadas.

1.2. Procedimento:

a) Tomar uma alíquota (A) da solução-amostra, que contenha de 10 a 40 mg de N e transferir para um frasco Kjeldahl de 800 mL. Se necessário, fazer um volume aproximado de 100 mL, com água. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
b) Adicionar 1,7 g de liga de Raney, 16 g de K₂SO₄ e 60 mL de H₂SO₄ (1+1).
c) Misturar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl e colocá-lo sobre o aquecedor frio ou que esteja desligado a 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.

Observação: Testes de 5 e 10 minutos equivalem a uma intensidade de aquecimento necessária para levar à ebulição 250 mL de água em balão Kjeldahl de 800 mL em 5 e 10 minutos, respectivamente.

d) Depois de 10 minutos, suspender o frasco na posição vertical e juntar 1,0 g de CuSO₄.5H₂O ou 1,0 g de Na₂SeO₃ e mais 15 g de K₂SO₄.
e) 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 até cessar). Manter em ebulição até os densos fumos brancos de H₂SO₄ tomarem o bulbo do frasco límpido. Agitar, por rotação, o frasco e continuar a digestão por 2 horas.
f) Deixar esfriar até a temperatura ambiente, adicionar 200 mL de água e 25 mL de solução de tiossulfato de sódio ou de sulfeto de potássio, agitar até a formação de uma suspensão da massa digerida e esfriar novamente.
g) Acrescentar 3-4 grânulos de zinco, inclinar o frasco Kjeldahl e adicionar, escorrendo pelas paredes do frasco e sem agitação, 110 mL da solução de NaOH 450 gL⁻¹. Junto com os grânulos de zinco, podem-se acrescentar, também, pérolas de vidro para homogeneizar o processo de ebulição.
h) Ligar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação. O destilado deverá ser recebido em um erlenmeyer de 400-500 mL contendo 25 mL da solução de ácido bórico a 40 gL⁻¹ com a mistura de indicadores, mais 25 mL de água e a ponta do condensador deverá estar mergulhada nesta solução.
i) Agitar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl e aquecer para destilar, recebendo, no mínimo, 150 mL do destilado.
j) Retirar o erlenmeyer e lavar a ponta do condensador com água.
k) Titular com solução padronizada de H₂SO₄ 0,10 molL⁻¹ ou HCl 0,20 molL⁻¹ e anotar o volume (V).
l) Titular a prova em branco (V_b).

1.1.2. Cálculo

Calcular o teor de nitrogênio na amostra pelas expressões:

$$N_{(N/m)} = \frac{700,35M(V - V_b)}{AG}, \text{ usando-se a solução de H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,10 molL}^{-1}.$$

ou

$$N_{(N/m)} = \frac{350,175M(V - V_b)}{AG}, \text{ usando-se a solução de HCl 0,20 molL}^{-1}, \text{ onde:}$$

M = concentração da solução ácida padronizada, em molL⁻¹.

V = volume da solução ácida gasto na titulação da amostra, em mL.
V_b = volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mL.
A = alíquota tomada da solução da amostra, em mL.
G: massa inicial da amostra, em gramas (2,5 ± 0,1g).

1.2 Micrométodo da liga de Raney

1.2.1 Princípio e aplicação

Este método fundamenta-se na amonificação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio, seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida em solução de ácido bórico. O borato formado é titulado com ácido padronizado. Aplicável a fertilizantes contendo nitrogênio solúvel em água que será avaliado a partir da solução da amostra, onde há presença de matéria orgânica solubilizada e mesmo formas orgânicas de nitrogênio.

1.2.2. Equipamento

- Conjunto bloco digestor e destilador para nitrogênio, com reguladores de potência.
(Bloco digestor com tubos para 6-8 provas e destilador adequado aos tubos escolhidos)

1.2.3. Reagentes

- a) **Pó catalítico ou liga de Raney** (50% Al – 50% Ni)
- b) **Ácido sulfúrico concentrado**, H₂SO₄, p.a.
- c) **Ácido clorídrico concentrado**, HCl, p.a.
- d) **Sulfato de cobre pentahidratado, p.a.**, CuSO₄ .5H₂O.
- e) **Sulfato de potássio, p.a.**, K₂SO₄.
- f) **Tiossulfato de sódio pentahidratado,p.a.**, Na₂S₂O₃.5H₂O
- g) **Solução de hidróxido de sódio, NaOH, com 450 gL⁻¹.**
- h) **Indicador verde de bromocresol 1 gL⁻¹:** pesar 0,25 g do indicador, triturar em almofariz com 7 a 8 mL de solução aquosa de NaOH 4 gL⁻¹, transferir para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água.
- i) **Indicador vermelho de metila 1 gL⁻¹:** dissolver 0,1 g de vermelho de metila em álcool etílico e transferir para um balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com álcool etílico.
- j) **Mistura de indicadores:** misturar 1 volume da solução de vermelho de metila 1 gL⁻¹ e 10 volumes da solução de verde de bromocresol 1 gL⁻¹.
- k) **Ácido bórico, H₃BO₃, 20 gL⁻¹ com mistura de indicadores:** pesar 20 g de ácido bórico p.a. e dissolver em água morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1 litro. Acrescentar 20 mL da mistura de indicadores, completar o volume com água e homogeneizar.
- l) **Carbonato de sódio, Na₂CO₃, p.a.**, padrão primário, secado a 270-300 °C em forno elétrico, até peso constante, resfriado e mantido em dessecador.
- m) **Indicador alaranjado de metila 1 gL⁻¹:** dissolver 0,1 g de alaranjado de metila em água e completar o volume a 100 mL.
- n) **Solução de ácido sulfúrico, H₂SO₄, aproximadamente 0,025 molL⁻¹:** transferir 14 mL de ácido sulfúrico concentrado para balão volumétrico de 1 litro contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (H₂SO₄ aproximadamente 0,25 molL⁻¹). Homogeneizar. Tomar 100 mL desta solução e diluir com água para 1000 mL, em balão volumétrico. Homogeneizar.
- o) **Solução de ácido clorídrico aproximadamente 0,05 molL⁻¹:** transferir 42 mL de ácido clorídrico concentrado para balão volumétrico de 1000 mL contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (HCl aproximadamente 0,5 molL⁻¹). Homogeneizar. Tomar 100 mL desta solução e diluir com água para 1000 mL, em balão volumétrico. Homogeneizar.

Padronização da solução de H₂SO₄ 0,025 molL⁻¹ ou HCl 0,05 molL⁻¹:

- a) Tomar uma massa (G) de 0,5 g de carbonato de sódio, com precisão de 0,1 mg, transferir para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e agitar até completa solubilização.
- b) Transferir 25 mL da solução de carbonato de sódio para erlenmeyer de 250 mL.
- c) Adicionar 50 mL de água e 4 a 5 gotas do indicador alaranjado de metila 1 gL⁻¹.
- d) Titular com a solução de ácido até começar a variar a cor do indicador em relação a uma solução de referência (usar uma solução com 80 mL de água fervida por dois minutos acrescidos de 3 gotas de alaranjado de metila).
- e) Interromper a titulação, ferver por 2 a 3 minutos, esfriar e prosseguir a titulação até variação definitiva da cor do indicador para um tom laranja-avermelhado; anotar o volume final, em mililitros.

f) Repetir este procedimento de titulação por mais duas vezes e calcular a concentração pelas expressões abaixo, utilizando as massas pesadas de carbonato de sódio. Fazer a média das concentrações encontradas.

$$M_{(H_2SO_4)} = \left(\frac{GP}{105,988V} \right)$$

ou

$$M_{(HCl)} = \left(\frac{GP}{52,994V} \right), \text{ onde:}$$

M = concentração da solução, em molL⁻¹;
V = volume da solução ácida gasto na titulação, em mL;
P = pureza do reagente padrão (Na₂CO₃) utilizado, em porcentagem em massa;
G = massa exata de carbonato de sódio que foi pesada, em g.

1.2.4. Extração e digestão

- a) Tomar uma alíquota “**A**” do extrato-amostra que contenha de 2,5 a 15 mg de N e colocar no tubo de vidro do digestor. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
- b) Levar o volume a 25 mL com água quando for necessário, adicionar 0,7 g de liga de Raney, 3,7 g de K₂SO₄ e 7 mL de H₂SO₄ concentrado, nessa ordem.
- c) Levar à ebulição por 10 minutos, retirar do digestor, deixar esfriar ligeiramente e adicionar 0,25 g de CuSO₄.5H₂O e mais 3,5 g de K₂SO₄. Levar à ebulição vigorosa no digestor até o aparecimento de densos fumos brancos do H₂SO₄ e prosseguir por mais 30 minutos ou 2 horas dependendo do conteúdo de matéria orgânica.
- d) Esfriar em ambiente com exaustão. Adicionar 20 mL de água e aquecer novamente até suspender todo o conteúdo.
- e) Esfriar, acrescentar 0,5 g de tiosulfato de sódio, homogeneizar e levar ao destilador.

1.2.5. Destilação e cálculo

- b) Adaptar ao destilador o tubo contendo a amostra digerida, com a ponta do condensador já mergulhada em uma solução composta por 10 mL da solução de H₃BO₃ 20 gL⁻¹ com indicadores, mais 40 mL de água, em um erlenmeyer de 250 mL.
- b) Adicionar 25 mL da solução com 450 gL⁻¹ de NaOH ao tubo de destilação.
- c) Imediatamente, colocar o destilador em funcionamento e aguardar que o mesmo promova a destilação da amostra até a obtenção de um volume total de aproximadamente 100 mL no erlenmeyer de recepção.
- d) Retirar o erlenmeyer e titular o destilado com solução 0,025 molL⁻¹ de H₂SO₄ ou 0,05 molL⁻¹ de HCl padronizadas. Anotar o volume gasto (**V**).
- e) Titular a prova em branco (**V_b**).
- f) Calcular o teor de nitrogênio total (porcentagem em massa) presente na amostra pela expressão:

- Usando solução padronizada de ácido sulfúrico (H₂SO₄):

$$N_{(N/m)} = \frac{700,35M(V - V_b)}{AG}$$

- Usando solução padronizada de ácido clorídrico (HCl):

$$N_{(N/m)} = \frac{350,175M(V - V_b)}{AG}, \text{ onde:}$$

M: concentração da solução ácida padronizada de H₂SO₄ ou HCl, em molL⁻¹.
V: volume da solução ácida gasto na titulação da amostra, em mL.
V_b: volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mL.
A: alíquota tomada da solução-amostra, em mL.
G: massa inicial da amostra, em gramas (2,5 ± 0,1g).

1.2.6. Cuidados especiais

- b) O pó catalítico de Raney reage vagarosamente com água ou umidade do ar formando alumina; evitar contato prolongado com água ou umidade durante a estocagem ou uso.
- b) Proceder às adições de acido sulfúrico cuidadosamente, para evitar reação violenta. Não adicionar hidróxido de sódio a soluções ácidas ainda quentes.

2. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁGUA

A descrição deste método se reportará aos métodos descritos no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos:
- **Método 2.1** – Método gravimétrico do Quimociac, para P₂O₅ total.
- **Método 2.2** – Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico, para P₂O₅ total.

O método inclui uma etapa inicial de eliminação da matéria orgânica solúvel contida na solução-amostra.

2.1. Procedimento inicial para o tratamento do extrato-amostra:

- a) Transferir exatamente 100 mL da solução-amostra (2,5 g: 250mL) para béquer de 250-300 mL, levar à ebulição moderada e manter o aquecimento até reduzir o volume a 10-15 mL. Deixar esfriar por alguns minutos.
- b) Adicionar 10 mL de HNO3 concentrado, cobrir com vidro de relógio e levar à ebulição até clarear, pela evolução dos fumos castanhos de NO2. Se necessário, repetir a operação adicionando mais 20 mL de HNO₃ (1+1).
- c) Esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume e homogeneizar. Se houver algum resíduo, promover a filtração, sem lavar o retido (**solução B**).

2.2. Determinação por gravimetria (Quimociac):

- a) Tomar uma alíquota “A” da **solução B** que contenha de 10 a 25 mg de P2O5 provável e transferir para béquer de 300 mL.
- b) Fazer um volume de aproximadamente 100 mL com água e aquecer até início da ebulição.
- c) Prosseguir de acordo com o procedimento descrito no **capítulo I**, método **2.1**, a partir do item **2.5.b** – “Determinação”.

- d) Cálculo:

$$P_2O_5(m/m) = \frac{801,75m_p}{AG}$$
, onde:

m_p = massa do precipitado, em grama.
A= volume da alíquota tomada da **solução B**, em mililitros.
G = massa inicial da amostra, em grama.

2.3. Determinação por espectrofotometria:

- a) Tomar uma alíquota “A” da **solução B** que contenha de 1,0 a 2,0 mg de P₂O₅ provável, devendo-se buscar uma quantidade próxima da metade dessa faixa.
- b) Prosseguir de acordo com o procedimento descrito no **capítulo I**, método **2.2** a partir do item **2.2.5** “Determinação”, contendo o preparo da curva de calibração e determinação e cálculo.

- c) Cálculo:

$$P_2O_5(m/m) = \frac{1,25C}{AG}$$
, onde:

C = concentração de P2O5 na solução de leitura, em mgL⁻¹.
A= volume da alíquota tomada da **solução B**, em mililitros.
G = massa inicial da amostra, em grama.

3. FÓSFORO – MÉTODOS PARA AMOSTRAS CONTENDO FÓSFORO TOTAL OU PARCIALMENTE NA FORMA DE FOSFITO (PO₃)⁻³.

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **6** – “Determinação de fósforo em amostras contendo fosfito”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos:

O método inclui uma etapa inicial de eliminação da matéria orgânica solúvel contida na solução-amostra.

3.1. Procedimento para o tratamento inicial do extrato-amostra:

- a) Transferir exatamente 100 mL da solução-amostra (2,5 g: 250 mL) para béquer de 250-300 mL, levar à ebulição moderada e manter o aquecimento até reduzir o volume a 10-15 mL. Deixar esfriar por alguns minutos.
- b) Adicionar 10 mL de HNO₃ concentrado, cobrir com vidro de relógio e levar à ebulição até clarear, pela

evolução dos fumos castanhos de NO₂. Se necessário, repetir a operação adicionando mais 20 mL de HNO3 (1+1).
c) Esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume e homogeneizar (solução B).

3.2. Determinação por gravimetria (Quimociac):

- a) Tomar uma alíquota “A” da **solução B** que contenha de 10 a 25 mg de P2O5 provável e transferir para béquer de 300 mL.
b) Prosseguir de acordo com o procedimento descrito no **capítulo I**, método **6**, item **6.4.1**- “Determinação e cálculo por gravimetria com solução Quimociac”.

c) Cálculo:

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{801,7 m_p}{AG}$$
, onde:

m_p = massa do precipitado, em grama.
A= volume da alíquota tomada da **solução B**, em mililitros.
G = massa inicial da amostra, em grama.

3.3. Determinação por espectrofotometria:

- a) Tomar uma alíquota “A” da **solução B** que contenha de 1,0 a 2,0 mg de P₂O₅ provável, devendo-se buscar uma quantidade próxima da metade dessa faixa.
b) Prosseguir de acordo com o procedimento descrito no **capítulo I**, método **6**, item **6.4.2** - “Determinação e cálculo por espectrofotometria”

c) Cálculo:

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{1,25 C}{AG}$$
, onde:

C = concentração de P2O5 na solução de leitura, em mgL⁻¹.
A= volume da alíquota tomada da **solução B**, em mililitros.
G = massa inicial da amostra, em g.

4. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA

4.1. Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **7.1** – “Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.
Aplicável a produtos com teor de K₂O ≥ 4% em massa.

4.1.1. Procedimento:

- a) Tomar 100 mL da solução-amostra (2,5 g: 250 mL), transferir para um béquer de 300 mL, acrescentar 20 mL da solução de oxalato de amônio e 1,0 a 2,0 g de carvão ativo, purificado. Ferver suavemente por 15 minutos. Esfriar, transferir para um balão volumétrico de 200 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
b) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média ou de filtração lenta, sem lavar o retido.
c) Pipetar uma alíquota (A) do filtrado contendo de 10 a 40 mg de K₂O provável, e prosseguir de acordo com o descrito no **capítulo I**, método **7.1**, item **7.1.4** - “Determinação e cálculo”.

Cálculo do teor de K₂O:

$$K_2O \left(\%m/m \right) = \frac{50 F_2 [V_3 - (2 V_4 F_1)]}{AG}$$
, onde:

V₃ = volume da solução de TFBS adicionado, em mililitros.
V₄ = volume da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio gasto na titulação, em mililitros.
F₁ = fator da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio x TFBS.
F₂ = fator da solução de TFBS x K2O.
A = volume da alíquota, em mL.
G = massa inicial da amostra, em gramas.

NOTA: Se o ensaio da prova em branco acusar contaminação significativa do carvão ativo com potássio, deve-se fazer a correção, descontando-se no resultado final. O procedimento é similar ao descrito na NOTA do **capítulo I**, método **7.1**, com as adequações de cálculo.

4.2. Método para determinação do potássio por fotometria de chama

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **7.2** – “Método por fotometria de chama”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

O procedimento inclui uma etapa inicial de eliminação da matéria orgânica solúvel contida na solução-amostra.

4.2.1. Procedimento inicial para o tratamento da solução-amostra:

- a) Transferir exatamente 100 mL do extrato aquoso da amostra (2,5 g: 250 mL) para béquer de 250-300 mL, levar à ebulição moderada e manter o aquecimento até reduzir o volume a 10-15 mL. Deixar esfriar por alguns minutos.
- b) Adicionar 10 mL de HNO₃ concentrado, cobrir com vidro de relógio e levar à ebulição até clarear, pela evolução dos fumos castanhos de NO₂. Se necessário, repetir a operação adicionando mais 20 mL de HNO₃ (1+1).
- c) Esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume e homogeneizar. Se houver algum resíduo, promover a filtração, sem lavar o retido (**solução B**).

4.2.2. Determinação:

- a) Tomar uma alíquota (A) da **solução B**, contendo 4,0 mg de K₂O provável e transferir para um balão volumétrico de 250 mL.

Observação: No caso de volumes fracionados, pode-se tomar um volume próximo ao calculado para o qual se disponha de uma pipeta volumétrica ou fazer uso de uma bureta, tomando-se exatamente o volume calculado.

- b) Prosseguir de acordo com o descrito no **capítulo I**, método **7.2**, partir do item **7.2.5.b** – em “Determinação e cálculo”.

Cálculo do teor de K₂O solúvel:

$$K_2O \left(\%m/m \right) = \frac{0,2.6,2sL}{AG}$$
, ou

$$K_2O \left(\%m/m \right) = \frac{6,2sC}{AG}$$

L: leitura da solução diluída da amostra em valor de escala.

C: leitura da solução diluída da amostra, em mg/L

G: massa inicial da amostra, em grama.

A: volume da alíquota tomada da **solução B**, em mL.

Nota 1: Caso a leitura “L” encontrada tenha sido abaixo de 75 (C=15 mg/L) ou acima de 85 (C=17 mg/L), o resultado é considerado aproximado. Deve-se, então, repetir a etapa de determinação retirando uma nova alíquota Ar de volume próximo ao calculado pelas fórmulas abaixo:

$$Ar = \frac{80A}{L}$$
, ou

$$A = \frac{16A}{C}$$

Substituir nas fórmulas de cálculo do K₂O o valor de A pelo de Ar .

Nota 2: Para equipamentos com pontos de ajuste (concentrações de K ou K2O) diferentes, próprios da concepção do instrumento, devem ser preparadas as soluções de calibração recomendadas, feitas as diluições adequadas e o ajuste dos cálculos, sempre de forma que:

$$K_2O\left(\frac{\%m}{m}\right)=100\left(\frac{massa\ K_2O\ na\ aliquota}{massa\ da\ amostra\ na\ aliquota}\right)$$

5. CÁLCIO E MAGNÉSIO SOLÚVEIS EM ÁGUA

5.1. Método volumétrico do EDTA

A descrição deste método se reportará aos métodos descritos nos **capítulos I e II anteriores**, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos:

- **Capítulo I**, método **8.1** – Método volumétrico do EDTA para a determinação de Cálcio e Magnésio.
- **Capítulo II**, método **5.1** - Método volumétrico do EDTA para Cálcio e Magnésio.

O método inclui uma etapa inicial de eliminação da matéria orgânica solúvel contida na solução-amostra.

5.1.1. Procedimento inicial para o tratamento da solução-amostra:

- Transferir exatamente 100 mL da solução-amostra (2,5 g: 250 mL) para béquer de 250-300 mL, levar à ebulição moderada e manter o aquecimento até reduzir o volume a 10-15 mL. Deixar esfriar por alguns minutos.
- Adicionar 10 mL de HNO₃ concentrado, cobrir com vidro de relógio e levar à ebulição até clarear, pela evolução dos fumos castanhos de NO₂. Se necessário, repetir a operação adicionando mais 20 mL de HNO₃ (1+1).
- Esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume e homogeneizar. Se houver algum resíduo, promover a filtração, sem lavar o retido (**solução B**).

5.1.2. Determinação do cálcio:

- Tomar uma alíquota (**V_b**) de 25 a 50 mL da **solução B** para um béquer de 300-400 mL e acrescentar água até um volume aproximado de 100 mL.
- Verificar o pH da solução e ajustá-lo a 4,0 ± 0,1, com solução de KOH 200 gL⁻¹, utilizando um potenciômetro e agitador magnético para homogeneizar a solução. Se o pH passar de 4 corrigir com HCl (1+5). Para ajustar o pH nas proximidades do ponto desejado podem ser utilizadas soluções mais diluídas de KOH ou HCl.
- Adicionar um volume variável da solução de sulfato duplo de ferro III e amônio, de acordo com o teor de P₂O₅ do fertilizante (5 mL para fertilizantes com menos de 7% de P₂O₅, 10 mL para fertilizantes com 7 a 15% de P₂O₅, 15 mL para fertilizante com 16 a 30% de P₂O₅ e quantidades proporcionais para P₂O₅ > 30%.
- Ajustar o pH da solução a 5±0,1, com solução de KOH 200 gL⁻¹ e corrigir, se necessário, com solução de HCl (1+ 5), ou soluções mais diluídas de ambos.
- Esfriar e filtrar a suspensão do béquer para balão volumétrico de 250 mL com papel de filtro de porosidade média. Lavar o béquer e o resíduo com várias porções de água, acrescentando cada porção após a anterior ter percolado pelo resíduo, até obter um volume próximo de 250 mL. Completar o volume e homogeneizar (**Solução C**).
- Transferir uma alíquota (**V_c**) de 50 mL da **solução C** para erlenmeyer de 250-300 mL e adicionar água até um volume de aproximadamente 70-80 mL. Pode-se tomar uma alíquota (**V_c**) maior, dependendo do teor especificado para cálcio.
- Acréscentar 10 mL de solução de hidróxido de potássio - cianeto de potássio, 2 gotas da solução de trietanolamina, 5 gotas da solução de ferrocianeto de potássio e uma pitada (10-15 mg) do indicador calceína ou 6 gotas da solução do indicador calcon.
- 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 gL⁻¹, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para rosa/vinho; o calcon muda de vinho para azul puro. Anotar o volume (V_i) da solução de EDTA consumido.
- Paralelamente, desenvolver uma prova em branco (V₂).
- Calcular a percentagem em massa de cálcio pela expressão:

$$Ca\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{6,25.10^3t_1(V_1-V_2)}{GV_bV_c}$$

, onde:

- V₁ = volume da solução de EDTA consumido na titulação da alíquota da amostra, em mL.
- V₂ = volume da solução de EDTA consumido na titulação da prova em branco, em mL.
- t₁ = fator de correspondência da solução de EDTA x Cálcio, expresso em mg de Ca por mL da solução de EDTA.
- G = massa inicial da amostra, em g.
- V_b= volume da alíquota tomada da solução B (item “a”), em mL.
- V_c = volume da alíquota tomada da solução C (item “f”), em mL.

5.1.3. Determinação do magnésio:

- a) Transferir uma alíquota (**V_c**) de 50 mL da **solução C** (obtida no ítem “**e**” anterior) para erlenmeyer de 250-300 mL e adicionar água até um volume de aproximadamente 70-80 mL. Pode-se tomar uma alíquota (**V_c**) maior, dependendo do teor especificado para magnésio.
- b) Adicionar 5 mL da solução-tampão de pH 10, 2 mL da solução de KCN a 2% m/v , duas gotas da solução de trietanolamina (1:1), 5 gotas da solução de ferrocianeto de potássio e 8 gotas da solução de negro de eriocromo T, homogeneizando após a adição de cada reagente.
- c) Colocar o erlenmeyer sobre um fundo branco e de preferência usar um agitador magnético em frente a uma luz fluorescente. Titular (cálcio + magnésio) imediatamente com a solução padronizada de EDTA 4 g L⁻¹, agitando continuamente até que a solução passe da cor vinho para azul. Anotar o volume gasto (**V₃**), em mililitros.
- d) Desenvolver uma prova em branco (**V₄**).
- e) Calcular a porcentagem em massa de magnésio pela expressão:

$$Mg\left(\%m/m\right)=\frac{6,25.10^3t_2(V_3-V_4)(V_1-V_2)}{GV_bV_c}$$

, onde:

V₃ = volume da solução de EDTA consumido na titulação do cálcio + magnésio, em mL.
V₄ = volume da solução de EDTA consumido na titulação da prova em branco do cálcio + magnésio, em mL.
V₁ = volume da solução de EDTA consumido na titulação do cálcio, em mL.
V₂ = volume da solução de EDTA consumido na titulação da prova em branco do cálcio, em mL.
t₂ = fator de correlação da solução de EDTA expresso em mg de Mg por mL da solução de EDTA.
G = massa inicial da amostra, em g.
V_b= volume da alíquota tomada da solução B, em mL.
V_c = volume da alíquota tomada da solução C, em mL.

5.2. Método espectrométrico para a determinação de cálcio e magnésio por absorção atômica

A descrição deste método se reportará aos métodos descritos nos **capítulos I e II anteriores**, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos:

- **Capítulo I**, método **8.2** – Método espectrométrico por absorção atômica para a determinação de Cálcio.
- **Capítulo II**, método **5.2** – Método espectrométrico por absorção atômica para a determinação de Cálcio.
- **Capítulo I**, método **8.3** – Método espectrométrico por absorção atômica para a determinação de Magnésio.
- **Capítulo II**, método **5.3** – Método espectrométrico por absorção atômica para a determinação de Magnésio.

O procedimento inclui uma etapa inicial de eliminação da matéria orgânica solúvel contida no extrato-amostra, descrita no procedimento anterior, **ítem 5.1.1**, obtendo-se a **solução B**.

5.2.1. Determinação do cálcio:

- a) Tomar uma alíquota (A) da **solução B** que contenha até 0,5 mg de cálcio e transferir para balão volumétrico de 25 mL. Deve-se escolher uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração, que será de zero a 20 mgL⁻¹.

Observação: Para produtos mais concentrados poderá ser necessária uma diluição intermediária, utilizando-se HCl (1+23) como diluente. Nesses casos, o fator de diluição será identificado como “D”. Por exemplo: para uma diluição intermediária de 10:100, fator D = 10.

- b) Juntar 5 mL da solução de óxido de lantânio 50 gL⁻¹ e completar o volume com água.
- c) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cálcio (lâmpada de Ca, comprimento de onda de 422,7 nm ou linha secundária, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento).
- d) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções de leitura, preparados conforme descrito no **capítulo I, método 8.2** referido. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
- e) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras e determinar sua concentração, em mgL⁻¹, através da curva de calibração, equação de regressão ou informação direta do equipamento.
- f) Calcular a porcentagem em massa de cálcio na amostra a partir da concentração encontrada, pela expressão:

$$Ca\left(\%m/m\right)=\frac{0,625C}{AG}$$

, onde:

C = concentração de cálcio em mgL⁻¹ na solução final de leitura.
G = massa inicial da amostra, em grama.
A = volume da alíquota tomada da **solução B**, em mL.

Se ocorreu diluição intermediária:

$$Ca\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{0,62sCD}{AG}$$

, onde D é o fator de diluição.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP- OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para cálcio.

5.2.2. Determinação do Magnésio

a) Tomar uma alíquota (A) da **solução B** que contenha até 0,05 mg de magnésio e transferir para balão volumétrico de 25 mL. Deve-se escolher uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração, que será de zero a 2,0 mgL⁻¹.

***Observação:** Para produtos mais concentrados poderá ser necessária uma diluição intermediária, utilizando-se HCl (1+23) como diluente. Nesses casos, o fator de diluição será identificado como “D”. Por exemplo: para uma diluição de 5:100, fator D = 20.*

- b) Juntar 5 mL da solução de óxido de lantânio 50 gL⁻¹ e completar o volume com água.
c) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do magnésio (lâmpada de Mg, comprimento de onda de 285,2 nm ou linha secundária, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento).
d) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções de leitura preparados conforme descrito no **capítulo I, método 8.3** referido. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
e) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras e determinar sua concentração, em mgL⁻¹, através da curva de calibração, equação de regressão ou informação direta do equipamento.
f) Calcular a porcentagem de magnésio a partir da concentração encontrada, pela expressão:

$$Mg\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{0,62sC}{AG}$$

, onde:

C = concentração em mgL⁻¹ na solução final de leitura.
G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada da **solução B**, em mL.

Se ocorreu diluição intermediária:

$$Mg\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{0,62sCD}{AG}$$

, onde D é o fator de diluição

.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP- OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para magnésio.

6. ENXOFRE SOLÚVEL EM ÁGUA

6.1. Princípio e aplicação

O método baseia-se na oxidação a sulfato das diversas formas de enxofre possivelmente presentes no extrato aquoso dos fertilizantes orgânicos e organominerais por peróxido de hidrogênio em meio alcalino, seguindo-se

sua precipitação como sulfato de bário.

6.2. Equipamentos

- a) Bomba de vácuo
- b) Estufa
- c) Mufla
- d) Cadinho ou funil de filtração de Buchner

6.3. Reagentes

- a) Solução de ácido clorídrico (HCl), p.a ., em água, na relação 1:1.
- b) Solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 30% (m/v) em água: dissolver 30 g de NaOH, p.a., em água e avolumar para 100 mL.
- c) Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) p.a., a 30 % em massa.
- d) Solução de cloreto de bário com 100 gL⁻¹: pesar 100,0 g de cloreto de bário, transferir para balão volumétrico de 1000 mL, adicionar 500 mL de água, agitar até dissolução do sal. Completar o volume com água e homogeneizar.
- e) Solução de nitrato de prata com 10 gL⁻¹: pesar 1,0 g de nitrato de prata, transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar com água e homogeneizar. Guardar em frasco de vidro âmbar com tampa esmerilhada.

6.4. Procedimento:

- a) Tomar uma alíquota (A) da solução-amostra (2,5 g: 250 mL) de até 50 mL, contendo entre 20 e 100 mg de enxofre, para béquer de 300 mL. Se necessário, acrescentar água até obter um volume de aproximadamente 50 mL.
- b) Adicionar 3 mL da solução de hidróxido de sódio e 2 mL da solução de peróxido de hidrogênio. Cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por uma hora sobre a placa de aquecimento. Nesse período, acrescentar cuidadosamente, a intervalos, alíquotas de 1 mL de peróxido de hidrogênio, enquanto se verificar reação, até um máximo de 5 mL.
- c) Deixar esfriar, retirar o vidro de relógio e lavar sua parte inferior para o béquer. Adicionar 20 mL de HCl (1+1), acrescentar água até um volume de aproximadamente 200 mL e homogeneizar. Se for verificada a presença de algum precipitado, deve-se promover a filtração antes de prosseguir.
- d) Aquecer a solução até a ebulição, adicionar 5-6 gotas da solução de cloreto de bário e, após 1 minuto, acrescentar lentamente mais 15 mL da solução de cloreto de bário.
- e) Cobrir com vidro de relógio, manter aquecido em banho-maria, placa ou chapa aquecedora com aquecimento brando, sem fervura, durante uma hora. Remover, deixar esfriar, e aguardar a sedimentação do precipitado. Filtrar em papel de filtração lenta, de porosidade fina (faixa azul ou equivalente). Alternativamente, pode-se filtrar com sucção (bomba de vácuo) usando um cadinho de Büchner com papel de filtro de filtração lenta perfeitamente adaptado ao cadinho, para evitar perda de precipitado.

Observação: Deve-se confirmar a completa precipitação do sulfato, recolhendo-se uma alíquota dos primeiros volumes de filtrado (cerca de 25 mL) e adicionar-se a ela, ainda quente, 5 mL da solução de cloreto de bário. Se ocorrer formação de precipitado (BaSO4), o procedimento deverá ser reiniciado tomando-se uma massa menor de amostra.

- f) Lavar com 10 porções de aproximadamente 25 mL de água a 80-90°C, e continuar a lavagem enquanto o teste de cloreto executado no filtrado, com 2-3 mL de solução de AgNO₃ 10 gL⁻¹, acusar a presença de cloreto (com o aparecimento de uma turvação/precipitado branco do AgCl).
- g) Transferir o papel com o precipitado para um cadinho de porcelana tarado e levar à mufla programada para aquecimento até 800°C, mantendo a porta entreaberta durante a fase inicial da elevação da temperatura. Fechar a porta do forno e conservá-lo a 800°C ± 40°C durante 30 minutos. Retirar o cadinho, colocar em dessecador, esperar esfriar e pesar.

6.5. Cálculo

Calcular a porcentagem em massa de enxofre total mediante a expressão:

$$S\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{13,74.25m_p}{AG}$$

, onde:

m_p = massa do precipitado de BaSO₄, em g.
G = massa inicial da amostra, em g.
A = alíquota tomada da solução-amostra, em mL.

Observação: Para amostras com teores de enxofre inferiores a 4% em massa, pode-se tomar uma alíquota (A) maior que 50 mL, adicionar um volume proporcionalmente maior da solução de NaOH a 30% (m/v) e ferver suavemente, reduzindo o volume. Esfriar ligeiramente e, a partir daí, retomar a partir do item “c”, com a adição de H₂O₂.

7. BORO SOLÚVEL EM ÁGUA

A descrição deste método se reportará aos métodos descritos nos **capítulos I** e **III** anteriores, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos:

- **Capítulo I**, método **10.2** – Método espectrofotométrico da azomethina-H.
- **Capítulo III**, método **9** – Método espectrofotométrico da azomethina-H.

O procedimento inclui uma etapa de eliminação da matéria orgânica solúvel contida na solução-amostra com o uso de carvão ativo, purificado, p.a..

7.1. Procedimento inicial para o tratamento da solução-amostra

- a) Transferir quantitativamente 50 mL da solução-amostra (2,5 g: 250 mL) para béquer de 100-150 mL. Acrescentar 1 mL de HCl concentrado e uma quantidade de 0,5 a 1,0 g de carvão ativado purificado. Para fertilizantes que apresentem um teor de matéria orgânica solubilizada maior, pode-se acrescentar, também, uma quantidade proporcionalmente maior de carvão. Levar à ebulição, fervendo suavemente por 15 minutos.
- b) Deixar esfriar e filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina para balão volumétrico de 100 mL. Lavar o retido com pequenas porções de água quente (70-80°C), deixar esfriar e completar o volume com água. Homogeneizar. A solução final deve estar límpida (**solução B**).

7.2. Determinação

- a) Preparar a curva de calibração conforme descrito no **Capítulo I**, método **10.2**, item **10.2.5** – “Preparo das soluções leitura”.
- b) Transferir uma alíquota (**A**) da **solução B** que contenha até 20 µg de boro para balão volumétrico de 25 mL. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração.
- c) Para produtos concentrados poderá ser necessária uma diluição intermediária. Nestes casos, o fator de diluição será identificado como D. Por exemplo, para uma diluição intermediária de 5:100, o fator D será igual a 20.
- d) Adicionar 5 mL de água e em seguida 5 mL da solução-tampão. Homogeneizar e aguardar 5 minutos.
- e) Juntar 2 mL da solução de azometina-H e aguardar 5 minutos.
- f) Completar com água e homogeneizar. Proceder à leitura após 60 minutos, a 410 nm.
- g) Estabelecer a correlação entre absorbância e concentração de B em mgL⁻¹ na solução, através da curva de calibração ou por informação direta do equipamento.
- h) Calcular a percentagem em massa de boro na amostra conforme a expressão:

$$B \left(\%m/m \right) = \frac{1,25C}{AG}$$
, onde:

C = concentração de boro na solução de leitura, em mgL⁻¹.
G = massa inicial da amostra, em g.
A = volume da alíquota tomada da solução B, em mL

Se houver ocorrido diluição intermediária, multiplicar pelo fator de diluição D.

8. MICRONUTRIENTES SOLÚVEIS EM ÁGUA: Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn

A descrição destes métodos se reportará aos métodos descritos no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais destinados à aplicação via solo, com determinação por espectrometria de absorção atômica (ou mesmo ICP-OES). Estes métodos estão identificados a seguir, para cada elemento. Para molibdênio (Mo) há, também, o método alternativo do tiocianato de sódio.
O procedimento inclui uma etapa inicial de eliminação da matéria orgânica solúvel contida na solução-amostra original, obtendo-se uma solução de trabalho que será denominada **solução C**.

8.1. Procedimento inicial para o tratamento da solução-amostra

- a) Transferir exatamente 100 mL da solução-amostra (2,5 g: 250 mL) para béquer de 250-300 mL, levar à ebulição moderada e manter o aquecimento até reduzir o volume a 10-15 mL. Deixar esfriar por alguns minutos.

b) Adicionar 10 mL de HNO₃ e 3 mL de HCl concentrados, cobrir com vidro de relógio e levar à ebulição até reduzir o volume a 2-3 mL e a solução clarear, pela evolução dos fumos castanhos de NO₂. Se a solução não clarear apenas com o tratamento nítrico-clorídrico, deixar esfriar, adicionar 2 mL de HCLO₄ concentrado e retomar o aquecimento até a evolução dos fumos brancos do HCLO₄, **com cuidado para não deixar secar**. Alíquotas adicionais de 1 mL de HCLO₄ poderão ser acrescentadas até atingir um máximo de 5 mL, completando-se a oxidação da matéria orgânica com os mesmos cuidados. Esfriar, retomar com 25 mL de água e 5 mL de HCl concentrado e ferver moderadamente por 10 minutos. Deixar esfriar.

c) Transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume e homogeneizar. Se houver algum resíduo, promover a filtração, sem lavar o retido (**solução C**).

8.2. Determinação e Cálculo

a) Preparar as curvas de calibração de acordo com o descrito para cada elemento nos métodos referidos no item “d” à frente.

b) Tomar uma alíquota (V_c) da **solução C** de acordo com a especificação de cada elemento a ser analisado e sua respectiva curva de calibração, buscando sempre colocar a concentração esperada na parte intermediária da faixa da curva de calibração.

c) Seguir de acordo com a etapa de “Determinação e cálculo” de cada método, fazendo as adequações de diluição e cálculo final que se fizerem necessárias. As diluições, se necessárias, deverão ser feitas utilizando-se solução aquosa de HCl (1+23), aproximadamente 0,5 molL⁻¹.

d) Métodos do capítulo I referidos – todos por espectrometria de absorção atômica:

- Para cobalto (Co): método **16.1**
- Para cobre (Cu): método **12.1**
- Para ferro (Fe): método **14.1**
- Para manganês (Mn): método **13.1**
- Para níquel (Ni): método **17.1**
- Para zinco (Zn): método **11.1**

Para estes elementos (E), a fórmula geral de cálculo será:

$$E\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{1,25CD}{V_cG}$$

- Para molibdênio (Mo): método **15.1**

No caso do molibdênio há dois procedimentos de determinação:

Fórmula de cálculo para o procedimento de determinação **15.1.5**:

$$Mo\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{1,25CD}{V_cG}$$

Fórmula de cálculo para o procedimento de determinação **15.1.6 (extração em fase orgânica)**:

$$Mo\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{0,25CD}{V_cG}$$

Em todas as fórmulas apresentadas:

C = concentração do elemento em análise na solução final de leitura, em mgL⁻¹.
D = fator de diluição intermediária do extrato-amostra, se tiver ocorrido.
V_c= volume da alíquota tomada da **solução C**, em mL.
G = massa inicial da amostra, em g.

e) Método alternativo para molibdênio:

Para molibdênio (Mo) pode-se utilizar o “Método espectrofotométrico do tiocianato de sódio”, do **capítulo I**, método **15.2.**, tomando-se uma alíquota (V_c) da **solução C** e seguindo-se o procedimento descrito em **15.2.5** - “Determinação”, incluindo preparo da curva de calibração e determinação e cálculo.

Cálculo:

$$Mo\left(\%m/m\right)=\frac{0,625CD}{V_cG}$$

, onde:

C, D, V_c e G tem o mesmo significado descrito acima.

9. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA

9.1. Método de Mohr

Tomar uma alíquota (A) da solução-amostra e proceder conforme descrito no cap.**III**, método **11.1**, em **11.1.2**. “Procedimento e cálculo”, a partir do ítem “**c**”.

9.2. Método alternativo

Tomar uma alíquota (A) da solução-amostra e proceder conforme descrito no cap.**III**, método **11.2**, em **11.2.4**. “Procedimento e cálculo”, a partir do ítem “**c**”.

10. SILÍCIO SOLÚVEL EM ÁGUA

10.1. Princípio

A determinação de silício em fertilizantes é feita por espectrofotometria de uv-visível. O silício em água forma os ácidos silícico e fluorsilícico, que irão interagir com o molibdato, formando os complexos sílico-molíblicos. O ácido bórico é utilizado para inativar eventual excesso de ácido fluorídrico e o ácido tartárico para eliminar interferências de ferro e fósforo.

10.2. Procedimento

A descrição deste método irá se reportar ao capítulo **I**, método **21**, ao capítulo **II**, método **10** e ao capítulo **III**, método **12**, com seus equipamentos e reagentes.

A partir da propriedade exigida dos produtos contemplados neste capítulo, na solução-amostra (2,5 g : 250 mL) o silício já se encontra solubilizado, em meio no qual existe matéria orgânica.

- a) Tomar de 10 mL a 20 mL da solução-amostra (o que corresponde a 0,1 a 0,2 g da amostra) para um cadinho de teflon de 30 mL (alternativa: cadinho de platina) e reduzir o volume até aproximadamente 5 mL por aquecimento controlado em estufa a 80 ± 5 °C, placa de aquecimento ou banho-maria. Deixar esfriar.
- b) Adicionar 5 mL de HNO₃ mais 1 mL de HCl concentrados. Levar a aquecimento controlado em banho-maria ou placa de aquecimento (pode-se utilizar uma tela de amianto sob o cadinho) até a secura, cuidando para não espirrar, com a eliminação da matéria orgânica. Deixar esfriar. Repetir a operação, se necessário.
- c) Acrescentar 5 mL de água e 1 mL de HCl concentrado medidos com precisão e agitar por alguns segundos. Em seguida, adicionar 4 mL de HF concentrado medido em pipeta ou bureta plástica e homogeneizar a mistura com um bastão plástico. Deixar reagir durante 12 horas.
- d) Prosseguir conforme descrito no capítulo **I**, método **21**, a partir do ítem **21.4.e**.

Obs.: Os volumes tomados e diluições poderão ser alterados conforme a especificação do produto em análise, desde que não se altere o princípio do método e sejam feitas as adequações de cálculo.

NOTA: A etapa de determinação do silício poderá, também, ser levada a efeito com o uso da técnica de ICP/OES, respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação para o silício.

11. RESÍDUO SÓLIDO

Seguir o procedimento descrito no **capítulo II, método 11**.

12. SOLUBILIDADE A 20 °C

Seguir o procedimento descrito no **capítulo II, método 12**.

13. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA A 25 °C

Seguir o procedimento descrito no capítulo II, método 13.

14. ÍNDICE SALINO

Seguir o procedimento descrito no capítulo II, método 14.

15. pH

Seguir o procedimento descrito no capítulo II, método 15.

16. CARBONO ORGÂNICO

Seguir o procedimento descrito no capítulo III, método 13.

Observação: Neste método, diferentemente dos demais, os procedimentos de análise são aplicados diretamente à amostra de fertilizante foliar, de fertilizante destinado à hidroponia, à fertirrigação ou às soluções para pronto uso. Para esta análise não é feita a solubilização em água.

17. EXTRATO HÚMICO TOTAL (EHT), ÁCIDOS HÚMICOS E ÁCIDOS FÚLVICOS

Seguir o procedimento descrito no capítulo III, método 14.

Observação: Neste método, diferentemente dos demais, os procedimentos de análise são aplicados diretamente à amostra de fertilizante foliar, de fertilizante destinado à hidroponia, à fertirrigação ou às soluções para pronto uso. Para estas determinações, também não é feita a solubilização em água.

CAPÍTULO V – ANÁLISE DOS CORRETIVOS DE ACIDEZ

A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE

Homogeneizar a amostra e dividi-la, por quarteação, em duas frações: uma destinada à análise granulométrica e a outra às análises químicas.

A parte da amostra que será destinada à análise granulométrica deverá ser previamente secada em estufa à temperatura de 105 ± 5°C, até peso constante.

Observação: Para amostras com teor de umidade tal que justifique a execução da análise granulométrica por via úmida, como descrito à frente no item **B.2.b**, a parte da amostra reservada à análise granulométrica não deverá ser secada.

A fração destinada às análises químicas deverá ser reduzida por quarteação cuidadosa a aproximadamente 60 gramas. Pesar e registrar a massa da amostra “in natura” (P₁). Transferir para vidro de relógio ou cápsula de

porcelana previamente tarados e levar à secagem em estufa a 105 ± 5°C até peso constante. Retirar, deixar esfriar em dessecador e, após esfriar, pesar o conjunto e determinar a massa da amostra secada (P₂). Estes dados serão utilizados no cálculo da umidade (**U**), sendo:

$$U = \frac{100(P_1 - P_2)}{P_1}, \text{ onde:}$$

P₁: massa da amostra “in natura”, em gramas.
P₂: massa da amostra, após a secagem, em gramas.

Esta massa da amostra secada deverá ser totalmente moída e passada em peneira com abertura de malha de 0,30 mm (ABNT nº 50) e destinada às análises químicas do Poder de Neutralização (PN), Óxido de Cálcio (CaO) e Óxido de Magnésio (MgO).

Amostras coletadas com massa menor que 100 gramas deverão ter sua análise cancelada. Para aquelas com massa entre 100 e 200 gramas, executar apenas as análises químicas.

B – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

1. Equipamentos

- a) Peneiras com aberturas de malha de 2 mm (ABNT nº10), 0,84 mm (ABNT nº 20) e de 0,30 mm (ABNT nº 50), mais o recipiente de fundo, limpas, secas e pesadas com aproximação de 0,01 g.
- b) Agitador mecânico de peneiras.

2. Procedimento

2.1. Análise granulométrica via seca: procedimento usual para os corretivos.

- a) Pesar a fração da amostra reservada para a análise granulométrica, com precisão de 0,01 g.
- b) Transferir sobre as peneiras encaixadas uma sobre a outra, em ordem crescente de abertura das malhas, ficando a de maior abertura de malha acima e o recipiente de fundo abaixo da última peneira.
- c) Agitar durante 10 minutos, no agitador mecânico. Pesar cada peneira mais os retidos com aproximação de 0,01 g e calcular as frações retidas em cada uma.
- d) Calcular a porcentagem de massa passante em cada peneira, de acordo com as expressões:

$$P_1 = 100 - \left(\frac{100R_1}{G} \right)$$
$$P_2 = 100 - \left[\frac{100(R_1 + R_2)}{G} \right]$$
$$P_3 = 100 - \left[\frac{100(R_1 + R_2 + R_3)}{G} \right], \text{ ou}$$
$$P_4 = \frac{100R_4}{G}, \text{ onde:}$$

P₁: porcentagem em massa passante na peneira ABNT nº 10 (2 mm).
P₂: porcentagem em massa passante na peneira ABNT nº 20 (0,84 mm).
P₃: porcentagem em massa passante na peneira ABNT nº 50 (0,30 mm).
G = massa da amostra, em gramas.
R₁ = massa do material retido na peneira nº 10, em gramas.
R₂ = massa do material retido na peneira nº 20, em gramas.
R₃ = massa do material retido na peneira nº 50, em gramas.
R₄ = massa do material recolhido no recipiente de fundo, em gramas.

2.2. Análise granulométrica por via úmida

Aplicável aos corretivos que apresentem teor de umidade que impossibilite a realização da análise granulométrica pelo procedimento usual, descrito anteriormente. Esta condição deverá ser informada pelo produtor e verificada.

- a) Pesar a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,01 g.
- b) Transferir para as peneiras, como no procedimento anterior.

- c) 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.
- d) Secar as peneiras com os retidos a $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$, até peso constante. Esfriar, pesar cada peneira mais o retido com aproximação de 0,01g e calcular a fração retida nas peneiras.
- e) Calcular a porcentagem de massa passante em cada peneira de acordo com as expressões anteriormente descritas, usando nas fórmulas de cálculo o valor referente à **massa seca (G_s)**, descontada a umidade, sendo:

$$G_s = G - \left(\frac{GU}{100}\right)$$
, onde U é a porcentagem de umidade da amostra e G a massa da amostra “in natura” tomada para a análise granulométrica.

Justificativa: como a amostra “in natura” apresenta teor significativo de umidade, deve-se considerar nos cálculos a massa da amostra em base seca. Caso contrário, a massa de água relativa ao teor de umidade irá somar-se à fração passante pelas peneiras. Portanto, nas fórmulas de cálculo, a massa da amostra (**G**) deverá ser substituída por **G_s**.

C – ANÁLISES QUÍMICAS - MÉTODOS

1. PODER DE NEUTRALIZAÇÃO (PN)

1.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se em colocar em contato uma massa conhecida do corretivo de acidez com uma quantidade conhecida e em excesso de solução de ácido clorídrico padronizada, fazendo com que o corretivo neutralize uma parte do ácido. O excesso de ácido será quantificado por alcalimetria, obtendo-se indiretamente quanto do ácido foi neutralizado pelo corretivo, por titulação com indicador ou com indicação potenciométrica. Aplicável aos corretivos de acidez do solo.

1.2. Equipamentos

- a) Potenciômetro com eletrodo para medida do pH e termocompensador.
- b) Agitador magnético.

1.3. Reagentes

- a) **Solução alcoólica de fenolftaleína a 1 % (m/v):** pesar 1 g do indicador fenolftaleína p.a. e diluir a 100 mL com álcool etílico p.a..
- b) **Solução do indicador alaranjado de metila a 0,1 % (m/v):** dissolver 0,1 g do indicador alaranjado de metila p.a. em água e completar o volume a 100 mL.
- c) **Solução de HCl 0,5 ± 0,01 molL⁻¹, padronizada:** diluir 42 mL de HCl concentrado p.a. em água, transferir para balão volumétrico de 1 litro, completar o volume e homogeneizar.
carbonato de sódio (Na₂CO₃), padrão primário, deverá ser previamente secado por 2h a 280-290°C em forno elétrico e conservado em dessecador.
- d) **Carbonato de sódio (Na₂CO₃)**, p.a., padrão primário, previamente secado por 2h a 280-290°C em forno elétrico e conservado em dessecador.

Padronização:

- i) Pesar 0,5 g de Na₂CO₃ com precisão de 0,1 mg e transferir para erlenmeyer de 250 – 300 mL. Adicionar 50 – 70 mL de água, agitar com cuidado até a completa dissolução do sal e adicionar 4 a 5 gotas da solução de alaranjado de metila.
- ii) Transferir a solução de HCl para uma bureta de 25 ou 50 mL e titular a solução do erlenmeyer até esta começar a apresentar variação de cor.
- iii) Ferver suavemente a solução do erlenmeyer por 2 minutos (para eliminação do CO₂), esfriar em água corrente até a temperatura ambiente e prosseguir a titulação até a solução apresentar a coloração levemente avermelhada, diferenciada da coloração de uma solução de referência preparada com 80 mL de água fervida e a mesma quantidade em gotas do indicador.
- iv) Anotar o volume gasto. Repetir mais duas vezes e calcular a média das concentrações obtidas.
- v) Calcular a concentração da solução ácida pela expressão:

$$M_{\text{HCl}} = \left(\frac{500P}{5299,4V} \right), \text{ onde:}$$

V: volume da solução de HCl gasto na titulação, em mililitros.
P: porcentagem de pureza do reagente padrão (Na₂CO₃) utilizado.

Observações:

1. Soluções padrões de HCl também podem ser obtidas a partir de soluções padrões de qualidade referenciada, adquiridas prontas. De qualquer forma, devem ser padronizadas periodicamente.
2. A concentração final da solução de HCl poderá variar na faixa de 0,5 ± 0,01 molL⁻¹. Se diferir deste valor, corrigir por concentração com ácido clorídrico (1+1) ou por diluição com água.

d) Solução de NaOH 0,25 molL⁻¹, padronizada.

Preparo: pesar 10 gramas do reagente (NaOH), p.a. e dissolver em água. Transferir para balão volumétrico de 1 litro, completar o volume e homogeneizar.

Padronização:

- a) Tomar 10 mL da solução de HCl 0,5 molL⁻¹ padronizada e transferir para erlenmeyer de 250 mL.
- b) Fazer um volume de aproximadamente 50 mL com água e acrescentar 3-5 gotas da solução alcoólica de fenolftaleína.
- c) Titular com a solução de NaOH aproximadamente 0,25 molL⁻¹ até verificar-se a viragem de incolor para uma leve cor rosada do indicador.
- d) Repetir mais duas vezes e fazer a média das concentrações obtidas.

A concentração M₂ deve ser calculada por:

$$M_2 = \left(\frac{10M_1}{V} \right), \text{ onde:}$$

M₁ = concentração exata da solução de HCl padronizada, em molL⁻¹.
V = volume gasto no procedimento de titulação, em mL.

1.4. Procedimento

- a) Pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa da amostra de 1 g, se calcário, ou 0,5 g, se calcário calcinado ou cal hidratada. Deve-se tomar a parte da amostra que foi secada, moída e passada em peneira de 0,30 mm. Esta massa da amostra será identificada nos cálculos como “G”.
- b) Transferir para erlenmeyer de 250 mL, adicionar exatamente 50 mL da solução de HCl 0,5 molL⁻¹ padronizada, cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por 5 minutos. Esfriar, transferir para balão de 100 mL e completar o volume com água. Homogeneizar bem e filtrar em papel de filtro de porosidade média para um recipiente seco. Cuidado: após filtrar, não lavar o retido no papel de filtro. Esta solução é o **extrato-amostra** e será utilizada, também, na determinação dos teores de cálcio (como CaO) e magnésio (como MgO).
- c) Pipetar 50 mL e transferir para erlenmeyer de 125 mL.
- d) Acrescentar 3-5 gotas da solução de fenolftaleína e titular o excesso do ácido com a solução padronizada de NaOH 0,25 molL⁻¹, até o aparecimento de uma leve cor rosada do indicador. Anotar o volume gasto (V_b).
- e) Calcular o poder de neutralização (PN) do corretivo, em porcentagem em massa de CaCO₃ equivalente, pela expressão:

$$PN = 10 \left[\frac{(25M_1) - (V_b M_2)}{G} \right], \text{ onde:}$$

M₁ = concentração da solução de HCl, em molL⁻¹.
V_b = volume (mL) da solução de NaOH gasto na titulação.
M₂ = concentração da solução de NaOH, em molL⁻¹.
G = massa inicial da amostra, em gramas.

1.5. Procedimento alternativo:

Para produtos escuros, para os quais há dificuldade de visualização do ponto final da titulação com o uso do indicador fenolftaleína, esta poderá ser efetuada tendo o ponto final de neutralização do excesso de HCl indicado potenciométricamente, ao se atingir o pH 7:

- a) Preparar o extrato-amostra da mesma forma descrita acima em 1.**4.a e 1.4.b.**
- b) Pipetar 50 mL e transferir para um béquer de 150 mL.
- c) Colocar o béquer sobre o agitador magnético, introduzir o eletrodo de pH na solução e posicionar a bureta contendo a solução padronizada de NaOH, para a titulação.
- d) Acionar o agitador magnético, promovendo uma agitação moderada com o magneto e titular cuidadosamente com a solução padronizada de NaOH até o pH atingir o valor 5.
- e) Continuar a titulação gota a gota até o pH atingir o valor 7 e assim permanecer por um minuto, mantendo-se a agitação. Anotar o volume gasto (V_b).
- f) Proceder ao cálculo do PN (poder de neutralização) da mesma forma descrita em 1.**4.e.**

2. ÓXIDO DE CÁLCIO (CaO) E ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO) – método complexométrico do EDTA

2.1. Princípio e aplicação

O método fundamenta-se na solubilização do cálcio e magnésio contidos no corretivo em meio ácido e sua determinação por volumetria com EDTA. Os resultados são apresentados como porcentagem em massa de seus óxidos. Aplicável a corretivos com teor de CaO ≥ 7% e MgO ≥ 8%. Não aplicável a produtos com alto teor de fosfato, ferro, manganês, zinco e outras impurezas (Mn e Zn ≤ 0,25%).

2.2. Reagentes

- a) Solução de ácido clorídrico, HCl, (1+1),** com água.
- b) Solução de ácido nítrico, HNO₃, (1+1),** com água.
- c) 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. Usar reagentes p.a..
- d) Indicadores: calceína ou calcon:**
 - **Calceína:** moer a mistura formada de 0,2 g de calceína, 0,12 g de timolftaleína e 20 g de nitrato de potássio (KNO₃) . Passar em peneira de abertura de 0,50 mm. Homogeneizar bem. Viragem: verde para vinho (sem reflexos de verde). Usar reagentes p.a..
 - **Calceína – opção:** juntar 0,1 g de calceína e 10 g de cloreto de sódio (NaCl), homogeneizar bem e moer, passando em peneira de abertura de 0,50 mm. A viragem é de verde para laranja (isento de reflexos verdes). Usar reagentes p.a..
- **Calcon (ácido calconcarbônico) :** transferir 0,100 g de calcon para um béquer de 100 mL, contendo 10 mL de trietanolamina e 10 mL de álcool metílico – reagentes p.a.. Homogeneizar, esperar dissolver, transferir para recipiente de plástico e conservar em geladeira (duração: 30-45 dias). Viragem: vermelho para azul.

- e) **Solução padrão de CaCO₃ 0,020 molL⁻¹ :** dissolver 2,0000 g de carbonato de cálcio, CaCO₃ padrão primário, previamente secado a 105° - 110°C, por 1 hora, em um volume mínimo de solução de HCl (1+1) e completar o volume a 1 litro, com água.
- f) **EDTA** - sal dissódico di-hidratado do ácido etilenodiamino tetracético (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈. 2H₂O), p.a., previamente secado a 70-80°C, por 2 horas.
- g) **Solução de EDTA 0,020 molL⁻¹ :**

Preparo: dissolver 7,4450 g de EDTA em água, completar o volume a 1 litro e homogeneizar.

Padronização:

- i.Transferir 20 mL da solução de CaCO₃ 0,020 molL⁻¹ para erlenmeyer de 250 mL.
- ii.Adicionar 50 mL de água, 5 mL da solução KOH-KCN e uma porção (15±1mg) do indicador calceína, ou 6 gotas da solução do indicador calcon, agitando após a adição de cada reagente.
- iii.Titular imediatamente o cálcio com a solução de EDTA 0,020 molL⁻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. Anotar o volume da solução de EDTA consumido. Repetir por mais duas vezes e fazer a média das

concentrações encontradas. A concentração da solução de EDTA, em molL⁻¹, será dada por:

$$M = \frac{0,4}{V}$$
, onde V é o volume da solução de EDTA gasto na titulação.

- h) **Solução tampão de pH 10**: dissolver 67,5 g de cloreto de amônio (NH₄Cl) em água, acrescentar 570 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado, 2 g de cianeto de potássio (KCN – cuidado, **veneno!**), 50 mL de trietanolamina e 0,616 g de sulfato de magnésio (MgSO₄.7H₂O) e 0,931 g de EDTA dissódico di-hidratado. Completar o volume a 1 litro e homogeneizar. Usar reagentes p.a..
- i) **Solução de negro de eriocromo T a 0.5 % m/v**: dissolver 0,25 do indicador e 2 g de cloridrato de hidroxilamina em 50 mL de metanol. Estável por 20-25 dias; conservar em geladeira. Usar reagentes p.a..
- j) **Solução de KCN a 2%** em massa/volume: dissolver 2 g de KCN p.a. em 100 mL de água.(Cuidado: **veneno!**)
- k) **Solução de trietanolamina (1+1) em água**.

2.3. Extração

Utilizar o **extrato-amostra** preparado para a determinação do poder de neutralização (PN) obtido em **1.4.b**.

2.4. Determinação e cálculo do teor de óxido de cálcio (CaO)

- a) Transferir 5 mL do extrato para erlenmeyer de 125 mL.
- b) Adicionar 50 mL de água, 5 mL da solução KOH-KCN, duas gotas da solução de trietanolamina (1+1) e uma porção (15±1) mg do indicador calceína, ou 6-8 gotas da solução do indicador calcon, agitando após a adição de cada reagente.
- c) Titular imediatamente o cálcio com a solução de EDTA 0,020 molL⁻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. Anotar o volume (V₁) da solução de EDTA consumido.
- d) Desenvolver, em paralelo, uma prova em branco e anotar o volume consumido (V₂).
- e) Calcular a porcentagem em massa de CaO, pela expressão:

$$CaO \left(\%m/m \right) = \frac{112,16M (V_1 - V_2)}{G}$$
, onde:

M = concentração da solução de EDTA, em molL⁻¹.
V₁ = volume (mL) da solução de EDTA padronizado gasto na titulação.
V₂ = volume (mL) da solução de EDTA padronizado gasto na titulação da prova em branco.
G = massa inicial da amostra, em gramas.

2.5. Determinação e cálculo do teor de óxido de magnésio (MgO)

- a) Transferir 5 mL do extrato para erlenmeyer de 125 mL.
- b) Adicionar 50 mL de água, 5 mL da solução tampão de pH 10, 2 mL da solução de KCN a 2%, duas gotas da solução de trietanolamina (1+1) e 6-8 gotas da solução de negro de eriocromo T, agitando após a adição de cada reagente.
- c) Titular imediatamente o cálcio mais magnésio com a solução de EDTA 0,020 molL⁻¹ padronizada até a viragem do indicador, da cor vermelha vinho para azul puro e estável. Anotar o volume (V₃) da solução de EDTA consumido.
- d) Desenvolver, em paralelo, uma prova em branco e anotar o volume (V₄) consumido.
- e) Calcular a porcentagem em massa de MgO, mediante a expressão:

$$MgO \left(\%m/m \right) = \frac{80,62M [(V_3 - V_4) - (V_1 - V_2)]}{G}$$
, onde:

M = concentração da solução de EDTA, em molL⁻¹.
V₁ = volume (mL) da solução de EDTA padronizada gasto na titulação do cálcio.
V₂ = volume (mL) da solução de EDTA padronizada gasto na titulação da prova em branco do cálcio.
V₃ = volume (mL) da solução de EDTA padronizada gasto na titulação do cálcio mais magnésio.
V₄ = volume (mL) da solução de EDTA padronizada gasto na titulação da prova em branco do cálcio mais magnésio.
G = peso inicial da amostra, em gramas.

Observações:

- i. A relação estequiométrica EDTA-metal nas análises complexométricas é sempre 1:1, seja qual for o número de oxidação do metal.
- ii. Os complexos metal-indicador são relativamente estáveis e a viragem pode ser demorada. Sendo assim, as últimas gotas de EDTA devem ser adicionadas lentamente e deve-se cuidar para não ultrapassar o ponto de viragem.
- iii. Os indicadores complexométricos são muitas vezes sensíveis à ação do ar e a solução pode tornar-se mais clara durante a titulação. Devem ser adicionadas, então, pequenas quantidades do indicador. Acontece principalmente com o negro de eriocromo T e o calcon.
- iv. A viragem deve ser observada horizontalmente, através da solução e o recipiente contendo o analito deve ser colocado em uma posição favorável em relação à luz.
- v. As soluções contendo cianeto não podem ser descartadas sem tratamento. Sugestão: oxidação pelo hipoclorito de sódio após alcalinização. **Cuidado:** nunca adicionar estas soluções a meios ácidos.

3. ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO) – método por espectrometria de absorção atômica

3.1. Princípio e aplicação

O método se baseia na determinação do teor de magnésio a partir do extrato-amostra da determinação do poder de neutralização (PN), por espectrometria de absorção atômica. Os resultados são apresentados como porcentagem em massa de seu óxido (MgO). Aplicável de modo geral e mais indicado a produtos com teores de MgO da ordem de 8% em massa ou abaixo o que corresponde a $Mg \leq 4,8 \%$. Nos produtos em que os teores de óxido de magnésio forem mais elevados (calcários dolomíticos), serão necessárias cuidadosas diluições em duas etapas. Por outro lado, este método é menos susceptível a interferências de outros metais.

3.2.Equipamento

- Espectrômetro de absorção atômica, com lâmpada para a determinação de Magnésio.

3.3. Reagentes

a) **Solução de lantânio, com 50 gL⁻¹** : tomar 29,33 g de óxido de lantânio, La₂O₃, p.a., em um béquer de 400 mL 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.
Alternativa - Solução de cloreto de estrôncio (SrCl₂. 6H₂O): dissolver 75 gramas de cloreto de estrôncio com uma solução de ácido clorídrico (1+23), aproximadamente 0,5 molL⁻¹, e avolumar para 500 mL com este ácido diluído. A solução de cloreto de estrôncio pode ser usada em substituição à solução de lantânio e deve ser acrescentada às soluções padrões de calibração e soluções de leitura das amostras na relação de 10% (v/v) em relação ao volume final.

b) Solução padrão de magnésio com 500 mgL⁻¹:

Opções de preparo:

b.1 - Preparar a partir de uma solução padrão certificada de magnésio, adquirida pronta.
b.2 – Pesar 2,5354 g de MgSO₄.7H₂O p.a. (246,47 gmoL⁻¹) e solubilizar com HCl (1+23), aproximadamente 0,5 molL⁻¹, em balão volumétrico de 500 mL. Considerar a pureza do reagente p.a. utilizado. O sulfato de magnésio heptahidratado contem 9,861% de Mg.
b.3 – Outros padrões primários podem ser utilizados, como magnésio metálico e óxido de magnésio calcinado, p.a..

c) **Solução padrão intermediária de magnésio com 25 mgL⁻¹:** tomar 10 mL da solução com 500 mgL⁻¹ e diluir em balão volumétrico de 200 mL com ácido clorídrico (1+23). Homogeneizar.
d) **Soluções padrões de leitura:** transferir 0,5 – 1,0 – 1,5 e 2,0 mL da solução com 25 mgL⁻¹ para balão volumétrico de 25 mL. Adicionar 2,5 mL da solução de lantânio a todos os balões e completar o volume com água. Estas soluções contêm 0,5 – 1,0 – 1,5 e 2,0 mgL⁻¹ e devem ser recém preparadas. Preparar um “branco” com água e 2,5 mL da solução de lantânio também em balão volumétrico de 25 mL.

3.4. Determinação e cálculo

Utilizar o **extrato-amostra** preparado para a determinação do poder de neutralização (PN) ou prepará-lo conforme descrito em **1.4**.

a) Tomar uma alíquota (A) do extrato que contenha no máximo 80 microgramas de óxido de magnésio e transferir para balão de 25 mL.

Observações:

i.*Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração esperada da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração.*

ii.*Pode ser necessário fazer uma diluição intermediária, com HCl (1+23), considerando-se, no cálculo final o fator de diluição “D”. Por exemplo, para uma diluição de 5:100, o fator de diluição D = 20.*

- b) Adicionar 2,5 mL de óxido de lantânio a 50 gL⁻¹, completar o volume com água e homogeneizar.
c) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do magnésio (lâmpada de Mg, comprimento de onda, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento).
d) Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
e) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras e determinar sua concentração em mgL⁻¹ através da curva de calibração, equação de regressão ou informação direta do equipamento.

f) Calcular a porcentagem em massa de MgO pela expressão:

$$MgO \left(\%m/m \right) = \frac{0,4167CD}{AG}$$
, onde:

C = concentração de magnésio, em **mgL⁻¹**, na solução de leitura
D = fator de diluição.
A = alíquota (mL) tomada do extrato diluído ou diretamente do extrato do PN.
G = massa inicial da amostra, em gramas.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para o magnésio.

4. OUTROS MÉTODOS

Para corretivos de acidez que tenham uma composição com mais impurezas, presença de outros metais e mesmo fosfato podem ser empregados os métodos descritos a seguir, sendo dois deles de execução mais laboriosa: o método permanganométrico para a determinação do óxido de cálcio e o método gravimétrico do pirofosfato para a determinação do óxido de magnésio.
Já o método espectrométrico (absorção atômica) para a determinação do óxido de cálcio é mais adequado a produtos que venham a apresentar teores de óxido de cálcio abaixo de 7% em massa (Ca ≤ 5 %), que não é o caso dos calcários. Aplicado a estes, irá exigir cuidadosa execução, especialmente nas operações de diluição. Pode-se, também, utilizar linhas de ressonância secundárias do cálcio, de modo a minimizar as diluições. Por outro lado, é um método menos susceptível a interferências.

4.1 ÓXIDO DE CÁLCIO (CaO): método volumétrico do permanganato de potássio

4.1.1. Princípio

O método baseia-se na precipitação do cálcio como oxalato de cálcio, solubilização deste com ácido sulfúrico, formando-se o ácido oxálico, que será titulado com uma solução padronizada de permanganato de potássio.

4.1.2. Reagentes

a) **Ácido clorídrico** (HCl), p.a.

- b) **Hidróxido de amônio** (NH₄OH), p.a.
- c) **Solução de bromofenol azul a 0,2 % (m/v):** tomar 0,10 g de bromofenol azul em uma cápsula de porcelana, adicionar 3 mL de uma solução aquosa de NaOH a 0,2 % (m/v), aos poucos (porções de 0,2-0,3 mL), homogeneizando até dissolver o material sólido. Transferir para um balão volumétrico de 50 mL, completar o volume com água e homogeneizar. Utilizar reagentes p.a..
- d) **Solução de hidróxido de amônio (1 + 4),** com água.
- e) **Solução de ácido clorídrico (1 + 4),** com água.
- f) **Solução saturada de oxalato de amônio:** suspender 80 g de (NH₄)₂C₂O₄.H₂O em 50 mL de água, transferir para balão volumétrico de 1 litro, completar o volume e homogeneizar. Deixar em repouso por 12 – 18 horas. Utilizar reagente p.a..
- g) **Soluções de ácido sulfúrico – H₂SO₄ – (1 + 9) e (1 + 19),** com água.
- h) **Oxalato de sódio – Na₂C₂O₄,** padrão primário secado a 105 ± 5°C por 1 hora e conservado em dessecador.
- i) **Solução de permanganato de potássio,** KMnO₄ padronizada, com **0,02 molL⁻¹.**

Preparo: Dissolver 3,2 g de KMnO₄, p.a., em um litro de água destilada, ferver por uma hora, cobrir com vidro de relógio e deixar repousar durante 12 a 18 horas. Filtrar, com sucção, através de funil com placa filtrante de vidro sinterizado de porosidade média (16 a 40 µm) ou fina (10 a 16 µm), e transferir o filtrado para um recipiente de vidro escuro.

Padronização:

- i) Pesar 0,2 g de oxalato de sódio com precisão de 0,1 mg e transferir para erlenmeyer de 500 mL; acrescentar 250 mL da solução de H₂SO₄ (1 + 19) previamente fervida por 15 minutos e esfriada à temperatura ambiente.
- ii) Transferir a solução de KMnO₄ para uma bureta; adicionar 25 mL dessa solução para dentro do erlenmeyer durante 60-90 segundos, com agitação contínua. Deixar em repouso até a cor desaparecer (caso não desapareça, repetir adicionando menor volume de KMnO₄).
- iii) Aquecer a solução do erlenmeyer a 50-60 °C e prosseguir a titulação, até uma leve cor rósea persistir por 30 segundos, adicionando o permanganato, no final, gota a gota, esperando cada gota perder completamente a cor antes da adição da próxima.
- iv) Calcular a concentração (M) da solução de permanganato, em molL⁻¹, pela expressão:

$$M = \frac{2,9851m}{V}$$
, onde:

m= massa de oxalato de sódio, em gramas.
V= volume da solução de KMnO₄ gasto na titulação, em mililitros.
Repetir por mais duas vezes e fazer a média dos valores de concentração obtidos.

4.1.3. Procedimento de análise

Utilizar o **extrato-amostra** preparado para a determinação do poder de neutralização (PN) ou prepará-lo conforme descrito em **1.4**.

- a) Transferir uma alíquota (A) do extrato que contenha de 15 a 80 mg de CaO provável para um béquer de 300-400 mL, adicionar 70-80 mL de água destilada e homogeneizar.
- b) Adicionar 4 gotas da solução de bromofenol azul e solução de amônia (1 + 4), aos poucos, até o indicador passar da cor amarela a verde (pH 3,5 a 4,0). Em seguida, adicionar mais 40-50 mL de água.

Observações:

- i. *Pode ser usado o indicador vermelho de metila em solução alcoólica a 0,2 % m/v (0,2 g do indicador em 100 mL de álcool etílico p.a.) e a mudança de cor deverá ser de vermelho para rosa (pH 3,5-4,0).*
- ii. *O pH deve ser mantido na faixa de 3,5-4,0. Se a coloração mudar de verde para azul ou voltar a amarelo novamente, corrigir com HCl (1+4) ou NH₄OH (1+4), respectivamente.*

- c) Aquecer até quase atingir a ebulição e adicionar, aos poucos, 30 mL da solução saturada de oxalato de amônio a 85-90 °C, agitando continuamente. Verifica-se a precipitação do oxalato de cálcio.

Obs.: Nessa operação, manter o pH da solução indicada pela cor verde do indicador (ou cor rósea, se o indicador

for vermelho de metila) através do emprego da solução de NH4OH (1+4) ou de HCl (1 + 4).

- d) Deixar em banho-maria durante 1 hora e esfriar, mantendo sempre o pH indicado.
- e) Filtrar através do papel de filtro de porosidade média ou de cadinho com fundo de vidro sinterizado de porosidade média (16 a 40 µm), recebendo o filtrado em um erlenmeyer de 300 mL ou em um frasco de filtração a vácuo, de 300 mL.
- f) Lavar o precipitado com 10 porções de água quente (70-80°C), de 10 mL cada uma.
- g) Retirar o recipiente (erlenmeyer ou o frasco de filtração a vácuo) que recebeu o filtrado, conservando o seu conteúdo para uma possível **determinação gravimétrica do magnésio**, e substituir por outro similar.
- h) Dissolver o oxalato de cálcio com 10 porções, de 10 mL cada, da solução de H2SO4 (1+ 9) a 70-80°C.
- i) Titular a 70-80°C com a solução padronizada de permanganato de potássio 0,02 molL⁻¹.
- j) Desenvolver, em paralelo, uma prova em branco.

k) Calcular o porcentual em massa de CaO pela expressão:

$$CaO\left(\frac{\%m}{m}\right)=\frac{14M\left(V_1-V_2\right)}{G}$$
, onde:

V₁= volume da solução de permanganato gasto na titulação da amostra, em mililitros.
V₂= volume da solução de permanganato gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.
M= concentração da solução de KMnO₄ , em molL⁻¹.
G= massa da amostra contida na alíquota (A) tomada no item “a”, em gramas.

Obs.: 1 mL de KMnO₄ 0,02 molL⁻¹ equivale a 2 mg de Ca e 2,8 mg de CaO.

4.2. ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO): método gravimétrico do pirofosfato

4.2.1. Princípio e aplicação

O método baseia-se na precipitação do magnésio como fosfato duplo de amônio e magnésio hexahidratado – MgNH₄PO₄.6H₂O – seguindo-se a calcinação do precipitado a pirofosfato de magnésio – Mg₂P₂O₇ – forma sob a qual será pesado para a determinação gravimétrica. Aplica-se aos corretivos de acidez com teor de MgO ≥ 8%.

4.2.2. Equipamento

- Mufla

4.2.3. Reagentes

- a) **Ácido clorídrico (HCl)**, p.a.
- b) **Solução de bromofenol azul a 0,2 % (m/v)**: tomar 0,10 g de bromofenol azul em uma cápsula de porcelana, adicionar 3 mL de uma solução aquosa de NaOH a 2% (m/v), aos poucos (porções de 0,2-0,3 mL), homogeneizando até dissolver o material sólido. Transferir para um balão volumétrico de 50 mL, completar o volume com água e homogeneizar. Utilizar reagentes p.a..
- c) **Hidróxido de amônio (NH₄OH)**, p.a.
- d) **Soluções de NH₄OH e água** nas relações **(1 + 1)**, **(1 + 4)** e **(1+ 9)**.
- e) **Solução saturada de oxalato de amônio**: suspender 80 g de (NH₄)₂C₂O₄.H₂O em 50 mL de água, transferir para balão volumétrico de 1 litro, completar o volume e homogeneizar. Deixar em repouso por 12 – 18 horas.
- f) **Solução de ortofosfato diamônio a 20 % (m/v)**: dissolver 20,0 g de (NH₄)₂HPO₄ em 100 mL de água.
- g) **Solução de ácido cítrico** (C₆H₈O₇.H₂O), **a 10% (m/v)**: dissolver 10 g de ácido cítrico mono-hidratado em 70-80 mL de água e completar o volume a 100 mL.
- h) **Solução de bromotimol azul a 0,2 % (m/v)**: tomar 0,10 g de bromotimol azul em uma cápsula de porcelana, adicionar 3,2 mL de uma solução aquosa de NaOH a 2% (m/v) aos poucos (proporções de 0,20-0,30 mL), homogeneizando até dissolver o material sólido. Transferir para um balão volumétrico de 50 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.

4.2.4. Procedimento de análise

Utilizar o **extrato-amostra** preparado para a determinação do poder de neutralização (PN) ou prepará-lo conforme descrito em **1.4**.

- a) Transferir uma alíquota (A) do extrato que contenha de 30 a 160 mg de MgO provável para um béquer de 300-400 mL, adicionar 70-80 mL de água destilada e homogeneizar.
- b) Adicionar 4 gotas de solução bromofenol azul e solução de amônia (1 + 4), aos poucos, até o indicador passar da cor amarela a verde (pH 3,5 a 4,0). Em seguida, adicionar mais 40-50 mL de água destilada.

Observações:

- i. Pode ser usado o indicador vermelho de metila em solução alcoólica a 0,2 % m/v (0,2 g do indicador em 100 mL de álcool etílico p.a.) e a mudança de cor deverá ser de vermelho para rosa (pH 3,5-4,0).
- ii. O pH deve ser mantido na faixa de 3.5-4,0. Se a coloração mudar de verde para azul ou voltar a amarelo novamente, corrigir com HCl (1+4) ou NH4OH (1+4), respectivamente.

- c) Aquecer até quase atingir a ebulição e adicionar, aos poucos, 30 mL de solução saturada de oxalato de amônio a 85-90°C, agitando continuamente. Verifica-se a precipitação do oxalato de cálcio.

Observação: *Nessa operação, manter o pH da solução indicada pela cor verde do indicador (ou cor rósea, se o indicador for vermelho de metila) através do emprego da solução de NH4OH (1 + 4) ou de HCl (1 + 4).*

- d) Deixar em banho-maria durante 1 hora e esfriar, mantendo sempre o pH indicado.
- e) Filtrar através do papel de filtro de porosidade média ou de cadinho com fundo de vidro sinterizado de porosidade média (16 a 40 µm), para um erlenmeyer de 300 mL ou um frasco de filtração a vácuo, de 300 mL.
- f) Lavar o precipitado com 10 porções de água quente (70-80°C), de 10 mL cada uma.

Observação: *Este procedimento até este ponto é o mesmo da determinação do Óxido de Cálcio com permanganato – Método 4.1 anterior – podendo ser executado apenas uma vez para as duas determinações.*

- g) Transferir para um béquer de 400 mL o filtrado obtido da separação do oxalato de cálcio.
- h) Adicionar ao filtrado 10 mL da solução de ácido cítrico a 10%, 4 gotas da solução de bromotimol azul, solução de NH4OH (1 + 1) até a viragem do indicador (a solução deverá ficar azul) e 10 mL da solução do ortofosfato diamônico a 20 % m/v.
- i) Agitar vigorosamente a solução com o auxílio de um bastonete de vidro sem encostar ou atritar as paredes do copo até a formação de precipitado.
- j) Adicionar 15 mL de NH4OH, deixar em repouso por 2 horas, agitando 2 a 3 vezes na primeira hora (quando a quantidade de precipitado for muito pequena ou quando não se percebe a sua formação, deixar em repouso durante a noite).
- k) Filtrar através de papel de filtro de filtração lenta, adaptado a um funil de haste longa, para um erlenmeyer de 500 mL ou copo de 600 mL.
- l) Lavar o copo em que foi feita a precipitação, o papel de filtro e o precipitado com 10 porções, de 10 mL cada uma, de solução de NH4OH (1 + 9).
- m) Transferir o papel de filtro contendo o precipitado para um cadinho de porcelana, previamente tarado, colocar o cadinho na entrada da mufla a 850-900°C e deixar até queimar o papel. Transferir o cadinho para o centro do forno e deixar a 900°C durante uma hora.
- n) Retirar o cadinho da mufla, colocá-lo em dessecador, deixar esfriar e pesar.
- o) Calcular o percentual em massa de MgO pela expressão:

$$MgO \left(\%m/m \right) = \frac{36,21P}{G}$$

, onde:

P= massa do precipitado (Mg2P2O7), em gramas.
G= massa da amostra, contido na alíquota (A) tomada no item “a”, em gramas.

4.3 ÓXIDO DE CÁLCIO (CaO): método por espectrometria de absorção atômica

4.3.1. Princípio e aplicação

O método se baseia na determinação do teor de cálcio a partir da extração em solução de HCl 0,5 ± 0,01 molL⁻¹ semelhante à descrita na determinação do Poder de Neutralização (PN), por espectrometria de absorção atômica, expressando-se o resultado como óxido de cálcio (CaO). Aplicável de modo geral e mais indicado a produtos com o teor de óxido de cálcio menor ou igual a 7 % em massa ($Ca \leq 5\%$). Como os teores de óxido de cálcio nos corretivos de acidez são normalmente elevados, será necessário proceder às diluições de forma cuidadosa. Por outro lado, este método é menos susceptível a interferências de outros metais.

4.3.2. Equipamento

- Espectrômetro de absorção atômica, com lâmpada para a determinação de Ca.

4.3.3. Reagentes

a) **Solução de lantânio, com 50 gL⁻¹:** tomar 29,33 g de óxido de lantânio, La₂O₃, p.a., em um béquer de 400 mL 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.

Opção: Solução de cloreto de estrôncio (SrCl₂. 6H₂O): dissolver 75 gramas de cloreto de estrôncio com uma solução de ácido clorídrico (1+23), aproximadamente 0,5 molL⁻¹, e avolumar para 500 mL com este ácido diluído. A solução de cloreto de estrôncio pode ser usada em substituição à solução de lantânio e deve ser acrescentada às soluções padrões de calibração e soluções de leitura das amostras na relação de 10% (v/v) em relação ao volume final.

b) **Solução padrão de cálcio, contendo 500 mgL⁻¹:** tomar 1,2486 g de CaCO₃, padrão primário, secado a 105-110 °C, em um béquer de 250 mL, dissolver com 20 mL de solução aquosa de HCl (1+5) e transferir para balão volumétrico de 1 litro. Completar o volume com água e homogeneizar. Pode-se, também, fazer uso de soluções-padrões adquiridas prontas, de qualidade referenciada.

c) **Solução padrão intermediária contendo 25 mgL⁻¹:** transferir 25 mL da solução de 500 mg L⁻¹ para um balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com HCl (1+23).

d) **Soluções padrões de leitura contendo 5 - 10 - 15 e 20 mg L⁻¹ de Ca:** transferir para balões de 25 mL: 5 - 10 - 15 e 20 mL da solução com 25 mgL⁻¹. Adicionar 2,5 mL da solução de lantânio ou estrôncio a todos os balões e completar o volume com água. Preparar um “branco” com água e 2,5 mL da solução de lantânio ou estrôncio também em balão volumétrico de 25 mL. Estas soluções devem ser recém-preparadas.

4.3.4. Extração

a) Pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa da amostra de 0,5 g . Deve-se tomar a parte da amostra que foi secada, moída e passada em peneira de 0,30 mm. Esta massa da amostra será identificada nos cálculos como “G”.
b) Transferir para erlenmeyer de 125 mL, adicionar exatamente 25 mL da solução de HCl 0,5 molL⁻¹ padronizada, cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por 5 minutos. Esfriar, filtrar em papel de filtro de porosidade média para balão volumétrico de 250 mL e lavar o retido com porções de água, deixando cada porção percolar completamente pelo papel de filtro antes de acrescentar a próxima, até um volume de aproximadamente 200 mL. Acrescentar 10 ml de HCl concentrado, completar o volume com água e homogeneizar bem.

Observação: *O extrato da amostra com uma relação massa da amostra x volume de 0,5 g para 250 mL propiciará menores diluições no procedimento por espectrometria de absorção atômica.*

4.3.5. Determinação e cálculo

a) Tomar uma alíquota (A) da solução que contenha até 700 microgramas de óxido de cálcio e transferir para balão de 25 mL. Se necessário, fazer uma diluição intermediária e considerar o fator de diluição (D) no cálculo. Por

exemplo, para uma diluição intermediária de 5 mL : 100 mL, com água, o fator D será igual a 20.

Observação: Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração esperada da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração.

- b) Adicionar 2,5 mL da solução de óxido de lantânio ou estrôncio e completar o volume com água.
- c) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cálcio (lâmpada de Ca, comprimento de onda, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento).
- d) Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
- e) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras e determinar sua concentração em **mgL⁻¹** através da curva de calibração, equação de regressão ou informação direta do equipamento.

f) Calcular a porcentagem em massa de CaO pela expressão:

$$CaO \left(\%m/m \right) = \frac{0,875CD}{AG}$$
, onde:

- C = concentração de cálcio em mgL⁻¹ na solução de leitura.
- A = alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.
- G = massa inicial da amostra, em gramas.
- D = fator de diluição intermediária, se houver ocorrido.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para o cálcio.

5. DETERMINAÇÃO DE CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CÁDMIO (Cd) e CHUMBO (Pb)

5.1. Princípio e aplicação

O método consiste na extração ácida dos metais contidos na amostra e sua determinação em espectrômetro de absorção atômica (EAA) ou, alternativamente, em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). Aplicável aos corretivos de acidez.

5.2. Equipamentos

- a) Espectrômetro de absorção atômica com chama.
- b) Lâmpadas para Cd e Pb do tipo catodo oco ou de descarga (EDL).
- c) Banho-maria, bloco, placa ou chapa aquecedora com controle de temperatura.

5.3. Reagentes

- a) **Ácido clorídrico, HCl, concentrado, p.a.**
- b) **Solução aquosa de HCl (1+23), aproximadamente 0,5 molL⁻¹.**
- c) **Soluções padrões estoque com 1000 mgL⁻¹ dos metais Cd e Pb:** podem ser utilizadas soluções certificadas adquiridas prontas ou serem preparadas a partir de padrões primários contendo os metais referidos.
- d) **Soluções de concentração intermediária (100 mgL⁻¹)** dos metais, preparadas por diluição da solução-estoque com solução de HCl (1+23).
- e) **Soluções padrões de leitura**, com concentrações de acordo com a faixa de leitura, para cada um dos elementos.

5.4. Extração

- a) Pesar de 1 a 2 g da amostra (massa “G”) com precisão de 0,1 mg e transferir para um béquer de 150 mL, erlenmeyer de 125 mL ou tubo de digestão apropriado.
- b) Acrescentar à amostra 5-10 mL de água e adicionar, com cuidado, principalmente no início (devido à efervescência), 10 mL de HCl concentrado para cada grama de amostra tomada.

c) Cobrir com vidro de relógio, levar ao banho-maria, placa, chapa ou bloco de aquecimento com temperatura controlada e ferver até reduzir o volume a 2-3 mL (estado xaroposo). Esfriar, adicionar 20 mL de água e 5 mL de HCl concentrado. Ferver por 10 minutos e deixar esfriar ligeiramente para permitir o manuseio. Filtrar com papel de filtro de porosidade média (ou fina, se necessário) para balão volumétrico de 100 mL ou de um volume **V_b** mais adequado, de acordo com a concentração do contaminante na amostra, de modo a minimizar as operações de diluição.

d) Lavar o retido com água quente (80-90°C), deixar esfriar e completar o volume. Homogeneizar, obtendo-se o **extrato-amostra**.

e) Fazer as diluições necessárias para leitura, utilizando soluções aquosas de ácido clorídrico (1+23) para leitura em espectrômetro de absorção atômica.

5.5. Determinação e cálculo

5.5.1. Preparo das curvas de calibração:

- a) Preparar os padrões de leitura, por diluições da solução intermediária de 100 mgL⁻¹.
- b) As faixas de concentração e condições *sugeridas* são:

i. Para **cádmio**:

- Comprimento de onda: 228,8 nm.
- Faixa de concentração (padrões de leitura): 0 a 3 mgL⁻¹.
- Branco: HCl (1+23).
- Padrões primários: Cd metálico (99,99%) ou sulfato de cádmio, p.a. (CdSO₄.8 H₂O). Alternativamente, pode-se adquirir soluções certificadas prontas, de qualidade referenciada.
- Tipo de chama: ar x acetileno, oxidante. A absorbância é fortemente dependente do ajuste correto da corrente da lâmpada e estequiometria da chama.

Considerando-se uma extração de 2 g de amostra para 100 mL, pode-se estimar um limite de quantificação seguro da ordem de 10 mgKg⁻¹.

ii. Para **chumbo**:

- Utilizando o comprimento de onda de 217 nm: faixa de 0 a 15 mgL⁻¹.
- Trabalhando no comprimento de onda de 283,3 nm: faixa de 0 a 30 mgL⁻¹.
- Branco: HCl (1+23).
- Padrões primários: chumbo metálico (99,99%) ou nitrato de chumbo [Pb(NO₃)₂], p.a.. Alternativamente, pode-se adquirir soluções certificadas prontas, de qualidade referenciada.
- Tipo de chama: ar x acetileno, oxidante.

Considerando-se uma extração de 2 g de amostra para 100 mL, pode-se estimar um limite de quantificação seguro da ordem de 50 mgkg⁻¹.

- c) Colocar o equipamento nas condições operacionais adequadas para a obtenção das leituras.
- d) Feitas as leituras dos padrões, preparar a curva de calibração e calcular a equação de regressão.

5.5.2. Avaliação das amostras

- a) Tomar uma alíquota (A) do **extrato-amostra** e transferir para balão volumétrico de volume **V_c**, de modo que a concentração final da solução de leitura esteja no intervalo de concentração dos padrões, de preferência na faixa média da curva de calibração para cada elemento.
- b) Proceder às leituras e registrá-las. Converter as leituras encontradas para as concentrações correspondentes através da equação de regressão linear ou obtê-las por informação direta do equipamento utilizado. A partir das concentrações, calcular o teor nas amostras, reportando-se à massa (G) tomada inicialmente.
- c) Conduzir, paralelamente, uma prova em branco.
- d) Fórmula geral de cálculo:

$$E_{(mgKg^{-1})} = \frac{CV_cV_b}{AG}$$
, onde:

E: teor do elemento (Cd ou Pb) na amostra, em mgKg⁻¹.

C: concentração do elemento na solução de leitura, em mgL⁻¹.

V_c: volume do balão volumétrico da solução de leitura.

V_b: volume do balão volumétrico utilizado na preparação do extrato-amostra.

G: massa inicial da amostra, em gramas.

A: alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.

Observação: A leitura poderá, também, ser feita diretamente no extrato-amostra: $E_{(mgKg^{-1})} = \frac{CV_b}{G}$.

Se, ao contrário,for necessária uma diluição intermediária, multiplicar pelo fator de diluição.

Nota: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para os elementos cádmio e chumbo.

D – CÁLCULO DO PODER RELATIVO DE NEUTRALIZAÇÃO TOTAL (PRNT)

D.1. Cálculo da Reatividade nos Corretivos (RE)

RE = 0,2(P₁-P₂)+ 0,6(P₂-P₃)+P₃ , com dados obtidos da análise granulométrica, onde:
P₁, P₂, P₃, são os valores percentuais das frações passantes nas peneiras **ABNT 10, 20 e 50**, respectivamente.

D.2. Cálculo do PRNT:

$$PRNT = \frac{RE.PN}{100}$$
 , onde PN é o poder de neutralização (% equivalente em CaCO₃).

D.3. Um exemplo

Na análise de um corretivo, obtivemos:
PN = 90%

Frações passantes pelas peneiras (Pn’s):

P₁ (Pn 10) = 99,0%,
P₂ (Pn 20) = 74,4%
P₃ (Pn 50) = 56,3%

A partir daí, teremos:

1. Cálculo da **RE**:

$$RE = 0,2(99,0 - 74,4) + 0,6(74,4 - 56,3) + 56,3$$

$$RE = 72,08\%$$

2. Cálculo do **PRNT**:

$$PRNT = \frac{72,08.90}{100}$$

$$PRNT = 64,87\%$$

REFERÊNCIAS DOS MÉTODOS

1. ALCARDE, J. C. **Metodologia de análise de fertilizantes e corretivos**. Piracicaba: Instituto do Açúcar e do Alcool, 1979. 274 p.

2. ALCARDE, J. C. **Métodos simplificados de análise de fertilizantes (N, P, K) minerais**. Brasília: Ministério da Agricultura, 1982. 49 p.

3. ALCARDE, J. C. et al. **Avaliação da higroscopicidade de fertilizantes e corretivos**. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 49, n. 1,

p. 137-144, 1992.

4. ALCARDE, J. C.; RODELLA, A. A. **Caracterização de fertilizantes simples contendo zinco**. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 50, n. 1, p. 121-126, 1993.

5. ALCARDE, J. C.; RODELLA, A. A. **O equivalente em carbonato de cálcio dos corretivos da acidez dos solos**. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 53, n. 2/3, p. 204-210, 1996.

6. ALCARDE, J. C.; RODELLA, A. A. **Avaliação química de corretivos de acidez para fins agrícolas: uma nova proposição**. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 53, n. 2/3, p. 211-216, 1996.

7. ALCARDE, J.C.; VALE, F. **Avaliação química de fertilizantes com micronutrientes comercializados no Brasil**, In: **Congresso Latino Americano de la Ciencia del Suelo**, 14 1999, Pucon, Chile, CLACS99, ANAIS. Temuco: Universidade de La Frontera, 1999, 1 CD-ROM.

8. ALCARDE, J.C.; VALE, F. **Solubilidade de micronutrientes contidos em misturas de fertilizantes, em extratores químicos**. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, 27: 363-372, 2003.

9. ALCARDE, J.C. **Manual de análise de fertilizantes**, Piracicaba: Fundação de Estudos Agrários “Luiz de Queiróz”, 2009, 259p.

10. ALCARDE, J.C. **Metodologia oficial de análise de corretivos de acidez**, 2ª ed., 2009 – Boletim editado pela Associação Brasileira dos Produtores de Calcário (ABRACAL) e Sindicato das Indústrias de Calcário e Derivados para Uso Agrícola no Estado de São Paulo (SINDICAL).

11. ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C.; FALCÃO, A. A. **Protocolos de análises químicas**. In: ANDRADE, J. C.; ABREU, M. F. **Análise química de resíduos sólidos para monitoramento e estudos agroambientais**. Campinas: Instituto Agronômico, 2006. cap. 9, p. 121-158.

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

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

14. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 15822:2010, primeira edição 12.04.2010, válida a partir de 12.05.2010: Fertilizantes fluidos, determinação da densidade, método do picnômetro, 4p.

15. BATAGLIA, O. C.; VAN RAIJ, B. **Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solo**. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.13, p.205-212, 1989.

16. BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo**: um procedimento simplificado de baixo custo. Rio de Janeiro, 2003. 7p. (Embrapa Solos- Comunicado Técnico, 16).

17. BENITES, V. M. et al. **Comparação de métodos de determinação de carbono por via úmida em solos tropicais**. Rio de Janeiro, 2004. 5p. (Embrapa Solos- Circular Técnica, 27).

18. BISUTTI, I.; HILKE, I.; RAESSLER, M. **Determination of total organic carbon – an overview of current methods**. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v.23, n. 10-11, p. 716-726, 2004.

19. CAMARGO, F. A. O.; SANTOS, G. A.; GUERRA, J. G. M. **Macromoléculas e substâncias húmicas**. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo**: ecossistemas tropicais e subtropicais. Porto Alegre: Genesis, 1999. cap. 3.

20. DIAS, L. E. et al. **Comparação de diferentes métodos de determinação de carbono orgânico em amostras de solos**. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.15, p.157-162, 1991.

21. JEFFERY, G. H. et al. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992. 712 p.

22. KANE, P. F. Fertilizers. In: HORWITZ, W. (Ed.). **Official methods of analysis of AOAC International**. 17. ed. Gaithersburg: AOAC International, 2000. v. 1.

23. KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; NOLLA, A. **Análise de silício**: solo, planta e fertilizante. Uberlândia: GPSI, ICIAG/UFU, 2004. (GPSI- Boletim Técnico, 2).

24. MATSUO, H.; MIYASAKI, Y.; TAKEMURA.; MATSUOKA, S.; SAKASHITA, H.; YOSHIMURA, K.B. **NMR study on the interation of boric acid with Azomethine H**. Polyhedron, Vol.23, 995-961, 2004.

25. MENDONÇA, E. S.; MATOS, E. S. **Matéria orgânica do solo**: métodos de análises. Viçosa: UFV, 2005. 107 p.

26. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA (Brasil). Decreto Nº 4.954 de 14 de Janeiro de 2004. Aprova o Regulamento da Lei nº 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, e dá outras providências. Diário Oficial da União, 15 de Janeiro de 2004. Brasília, DF.

27. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA (Brasil). Ministério da Agricultura. **Análises de corretivos, fertilizantes e inoculantes** - Métodos oficiais. Brasília, Laboratório Nacional de Defesa Agropecuária, 1983, 104p.

28. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA (Brasil). Laboratório Nacional de Referência Vegetal. **Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes:** métodos oficiais. Brasília: LANARV, 1988. 104 p.

29. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA (Brasil). Instrução Normativa nº 10, de 28 de outubro de 2004. Dispõe sobre as definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes minerais, destinados à Agricultura. Diário Oficial da União nº 212, de 04 de novembro de 2004. Brasília, DF.

30. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA (Brasil). Instrução Normativa nº 27, de 05 de junho de 2006. Dispõe sobre os limites estabelecidos para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas, presentes em fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. Diário Oficial da União de 09 de junho de 2006, Seção 2. Brasília, DF.

31. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA (Brasil). Instrução Normativa nº 24, de 20 de junho de 2007. Reconhece métodos analíticos constantes do Anexo da IN, para a determinação de metais pesados tóxicos em fertilizantes, corretivos agrícolas, condicionadores de solo e substratos para plantas. Diário Oficial da União de 21 de junho de 2007, Seção 1. Brasília, DF.

32. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA (Brasil). Instrução Normativa nº 28, de 27 de julho de 2007. Aprova os métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos, constantes do Anexo da IN. Diário Oficial da União de 31 de julho de 2007, Seção 1. Brasília, DF.

33. OLIVEIRA, E. A. B. Avaliação de método alternativo para extração e racionamento de substâncias húmicas em fertilizantes orgânicos. 2011. 48 f. Dissertação(Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agronômico, Campinas, 2011.

34. OLIVEIRA, S.C. **Solubilidade e disponibilidade de micronutrientes e metais pesados tóxicos em fertilizantes comercializados no Brasil.** Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2003. 156p.

35. RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. **Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes.** Scientia Agrícola, Piracicaba, v. 51, n.3, p. 556-562, 1994.

36. RODELLA, A.A. **Análise química de fosfito. Texto didático. Dados não publicados.** 6 p, s.d.

37. SNELL, F. D.; ETTRE, L. S. (Ed.). **Encyclopedia of industrial chemical analysis.** New York: Intercience, 1973. v. 18. 545 p.

38. THE NATIONAL INSTITUTE OF AGRICULTURAL SCIENCES (Japan). **Official methods of analysis of fertilizers.** Nishigahara: Ministry of Agriculture and Forestry, 1977. 116 p.

39. TREVIZAM, A. R. **Solubilidade de micronutrientes e elementos contaminantes em fertilizantes.** Piracicaba, 2005. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005. 132p

40. UNIÃO EUROPÉIA. Regulamento (CE) nº 2003/2003 do Parlamento Europeu e do Conselho de 13 de outubro de 2003 relativo aos adubos. **Jornal Oficial da União Européia,** Luxemburgo, L 304 de 21 nov. 2003. 194 p.

41. VAN RAIJ, B. et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais.** Campinas: Instituto Agronômico, 2001. 285 p.

42. VALE, F. & ALCARDE, J. C. **Extratores para avaliar a disponibilidade do zinco em fertilizantes.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 26, p. 655-662, 2002.

43. VALE, F.; ALCARDE, J. C. **Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, Campinas, v. 23, p. 441-451, 999.