

MANUAL DE MÉTODOS ANALÍTICOS OFICIAIS PARA FERTILIZANTES MINERAIS, ORGÂNICOS, ORGANOMINERAIS E CORRETIVOS

Capítulo I - ANÁLISE DE FERTILIZANTES MINERAIS	5
A. PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE.....	5
B. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	5
C. ANÁLISE QUÍMICA	8
1. NITROGÊNIO TOTAL.....	8
1.1. Macrométodo da liga de Raney	8
1.2. Micro método da liga de Raney	11
1.3 Método do ácido salicílico	14
1.4 Método do cromo metálico	16
2. FÓSFORO (P ₂ O ₅).....	18
2.1. Fósforo total	18
2.1.1. Método gravimétrico do quimociac	18
2.1.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico	19
2.2 Fósforo solúvel em água	21
2.2.1. Método gravimétrico do quimociac	21
2.2.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.	22
2.3. Fósforo solúvel em citrato neutro de amônio mais fósforo solúvel em água	24
2.3.1. Método gravimétrico do quimociac.	24
2.3.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico	26
2.4 Fósforo solúvel em ácido cítrico a 2%, relação 1:100.	28
2.4.1. Método gravimétrico do quimociac	28
2.4.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico	30
2.5. Métodos para amostras contendo fósforo na forma de fosfito.....	31
2.5.1. Análise com oxidação por mistura binária de ácidos.....	31
2.5.2) Análise com oxidação por ácido sulfúrico – P ₂ O ₅ total.....	34
3. POTÁSSIO (K ₂ O) SOLÚVEL EM ÁGUA	36
3.1 Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio.....	36
3.2 Método por fotometria de chama	38
4. CÁLCIO.....	40
4.1 Método volumétrico do EDTA	40
4.2. Método espectrométrico por absorção atômica	43
4.3. Método volumétrico do permanganato de potássio	45
5. MAGNÉSIO.....	47
5.1. Método volumétrico do EDTA	47
5.2. Método espectrométrico por absorção atômica	48
5.3. Método gravimétrico do pirofosfato	50

6.	ENXOFRE	52
6.1	Método gravimétrico simplificado do cloreto de bário.....	52
6.2	Método gravimétrico do peróxido de hidrogênio	53
6.3	Método gravimétrico do nitroclorato de potássio	55
7.	BORO.....	57
7.1	Método volumétrico do D-manitol (D-sorbitol)	57
7.2	Método espectrofotométrico da azomethina-H	60
8.	ZINCO	62
8.1	Método espectrométrico por absorção atômica	62
8.2	Método espectrofotométrico do zincon.....	63
9.	COBRE	65
9.1	Método espectrométrico por absorção atômica	65
9.2	Método volumétrico do tiosulfato de sódio.....	67
10.	MANGANÊS	69
10.1	Método espectrométrico por absorção atômica	69
10.2	Método espectrofotométrico do permanganato de potássio.....	70
11.	FERRO.....	72
11.1.	Método espectrométrico por absorção atômica.	72
11.2	Método volumétrico do dicromato de potássio.....	74
12.	MOLIBDÊNIO	75
12.1.	Método espectrométrico por absorção atômica	76
12.2.	Método espectrofotométrico do tiocianato de sódio	78
13.	COBALTO.....	80
13.1	Método espectrométrico por absorção atômica	80
13.2.	Método espectrofotométrico do sal nitroso-R.....	82
14.	NÍQUEL.....	84
14.1.	Método espectrométrico por absorção atômica	84
14.2	Método gravimétrico de dimetil glioxima	85
15.	MICRONUTRIENTES METÁLICOS SOLÚVEIS EM ÁCIDO CÍTRICO E CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO.....	87
16.	CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA	89
16.1	Método de Mohr.....	89
17.	SILÍCIO	90
17.1	Método espectrofotométrico do molibdato de amônio.	90
18.	BIURETO	93
18.1	Método espectrofotométrico do tartarato de sódio e potássio.....	93
	Capítulo II - CORRETIVOS DE ACIDEZ.....	96

A. PREPARO DA AMOSTRA	96
B. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	96
C. ANÁLISE QUÍMICA	97
1. PODER DE NEUTRALIZAÇÃO (PN).....	97
1.1 Método da titulação ácido-base.....	97
2. ÓXIDO DE CÁLCIO (CaO).....	99
2.1) Método volumétrico do EDTA.....	99
2.2) Método por espectrometria de absorção atômica	101
3. ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO)	102
3.1) Método volumétrico do EDTA.....	102
3.2) Método por espectrometria de absorção atômica	103
5. PODER RELATIVO DE NEUTRALIZAÇÃO TOTAL (PRNT)	104
Capítulo III - FERTILIZANTES ORGÂNICOS E ORGANOMINERAIS	106
A. PREPARO DA AMOSTRA	106
B. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	106
C. UMIDADE e pH	107
1. Umidade a 65°C (U65).....	107
2. Determinação do pH	107
D. ANÁLISES QUÍMICAS.....	108
1. NITROGÊNIO TOTAL.....	108
1.1. Macrométodo da liga de Raney	108
1.2. Método da oxidação com o ácido perclórico	108
1.3) Método do ácido salicílico :.....	110
2. FÓSFORO.....	111
2.1. Fósforo total	111
2.1.1.Método gravimétrico do Quimociac	111
2.2. Fósforo solúvel em ácido cítrico a 2%.....	112
2.2.1. Método gravimétrico do Quimociac	112
2.3. Fósforo solúvel em citrato neutro de amônio (CNA) mais fósforo solúvel em água	112
2.3.1 Método gravimétrico do quimociac	112
2.4. Amostras contendo fósforo total ou parcialmente na forma de fosfito.....	112

3. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA.....	113
3.1. Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio.....	113
3.2. Método por fotometria de chama.....	113
4. CÁLCIO e MAGNÉSIO.....	113
5. ENXOFRE.....	115
6. BORO.....	117
7. MICRONUTRIENTES METÁLICOS – Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn.....	118
8. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA.....	119
9. SILÍCIO.....	120
10. CARBONO ORGÂNICO.....	120
11. CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC).....	123
12. CTC/C.....	125
13. RELAÇÃO C/N.....	125
14. EXTRATO HÚMICO TOTAL (EHT), ÁCIDOS HÚMICOS (AH's) e ÁCIDOS FÚLVICOS (AF's)	
125	
 Capítulo IV – FERTILIZANTES DESTINADOS À APLICAÇÃO FOLIAR, HIDROPONIA, FERTIRRIGAÇÃO E SOLUÇÕES PARA PRONTO USO.....	130
 I. PREPARO DA AMOSTRA.....	130
 II. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	130
A. NITROGÊNIO.....	131
B. FÓSFORO (P ₂ O ₅ solúvel em água).....	131
C. POTÁSSIO (K ₂ O).....	132
D. CÁLCIO.....	132
E. MAGNÉSIO.....	133
F. ENXOFRE.....	134
G. BORO.....	134
H. MICRONUTRIENTES METÁLICOS: Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn.....	134
I. CLORO.....	134
J. SILÍCIO.....	135
L. CARBONO ORGÂNICO TOTAL:.....	135
M. RESÍDUO SÓLIDO E SOLUBILIDADE A 20 °C.....	135
N. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FERTILIZANTES A 25 °C.....	136
O. ÍNDICE SALINO DE FERTILIZANTES.....	137
O. pH.....	138
 ANEXO 1.....	140
 LITERATURA CONSULTADA.....	140

Capítulo I - ANÁLISE DE FERTILIZANTES MINERAIS

A. PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE

1. Fertilizantes sólidos

Homogeneizar toda 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. A outra fração, destinada à análise química, deve ser moída e passada totalmente em peneira com abertura de malha de 0,84 mm (ABNT nº 20) para fertilizantes simples ou mistura úmida e de 0,42 mm (ABNT nº 40) para fertilizantes secos com tendência a segregar. Para fosfatos reativos, fritas e materiais que as contenham, moer e passar em peneira com abertura de malha 0,15 mm (ABNT nº 100).

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

Observação: Amostras 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.

2. Fertilizantes fluidos

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

B. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

1. Para 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 magnésiano, termofosfato magnésiano grosso e multifosfato.

Equipamento:

a) Peneiras com aro de 20 cm de diâmetro, 5 cm de altura e aberturas de malha de: 4,8 mm (ABNT nº 4), 4,0 mm (ABNT nº 5), 3,36mm (ABNT nº 6), 2,8 mm (ABNT nº 7), 2 mm (ABNT nº 10), 1,0 mm (ABNT nº 18), 0,84 mm (ABNT nº 20), 0,5 mm (ABNT nº 35), 0,3 mm (ABNT nº 50), 0,15 mm (ABNT nº 100) e 0,075 mm (ABNT nº 200), limpas, secas e taradas com aproximação de 0,01 g, com fundo tarado e tampa.

b) Agitador mecânico de peneiras.

Procedimento:

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, observando as aberturas de malha, de acordo com cada caso:

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

Tampar, fixar as peneiras no agitador mecânico e agitar durante 5 minutos. Pesar cada peneira e o fundo, e calcular a fração neles retida; em seguida, calcular o percentual do material passante em cada peneira pelas expressões, de acordo com cada caso:

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

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

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

G = massa (g) da amostra analisada.

R₁ = massa (g) da fração retida na 1^a ou única peneira especificada.

R₂ = massa (g) da fração retida na 2^a peneira especificada.

R₃ = massa (g) da fração retida na 3^a peneira especificada.

2. Para fosfatos naturais moídos

Equipamento:

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

Procedimento:

Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,1 g. Transferir

totalmente a amostra para a peneira com a abertura de malha de 0,075 mm. Lavar com água de torneira com um fluxo moderado, até que a água que passa através da peneira esteja límpida. Tomar cuidado para evitar perda da amostra por respingos.

Secar a 105-110°C, até massa constante (aproximadamente 30 minutos), pesar e calcular a fração retida na peneira. Calcular o percentual de material passante na peneira pela expressão:

% da amostra passante pela peneira = $100 - (R \cdot 100)/G$, onde :

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

G = massa (g) da amostra analisada.

3. Para fosfatos naturais moídos contendo argila coloidal e para fosfatos naturais moídos e granulados

Reagente:

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

Equipamentos:

- Peneira com aro de 20 cm de diâmetro, 5 cm de altura e abertura de malha de 0,075 mm (ABNT n° 200), limpa, seca e tarada com aproximação de 0,1 g.
- Agitador de haste ou magnético.

Procedimento:

Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,1 g. Transferir para um béquer contendo 50 mL de solução do agente dispersante e 450 mL de água destilada. 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. 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. Secar a fração retida na peneira, a 105-110°C, até massa constante (aproximadamente 30 minutos) e pesar. Calcular a fração retida na peneira e, em seguida, o percentual de material passante pela expressão:

% da amostra passante pela peneira = $100 - (R \cdot 100)/G$, onde :

R = massa da fração retida na peneira, em gramas

G = massa inicial da amostra, em gramas

C. ANÁLISE QUÍMICA

1. NITROGÊNIO TOTAL

1.1. Macrométodo da liga de Raney

a) 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 em excesso de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com ácido sulfúrico padronizado. Aplicável a todos os tipos fertilizantes, inclusive com conteúdo de matéria orgânica, exceto a nitrofosfatos contendo enxofre não sulfato.

b) Materiais

b.1) Equipamento

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

b.2) Reagentes e soluções

- **Pó catalítico de Raney p.a. (50% de Ni e 50% de Al, em massa)**
- **Ácido sulfúrico, p.a., H_2SO_4**
- **Sulfato de cobre, p.a., $CuSO_4 \cdot 5H_2O$**
- **Sulfato de potássio, p.a., K_2SO_4 .**
- **Zinco granulado 8 mesh, p.a.**
- **Solução de ácido sulfúrico - sulfato de potássio:** acrescentar, vagarosamente e com cuidado, 200 mL de H_2SO_4 a 625 mL de água destilada e misturar. Sem esfriar, juntar 106,7 g de K_2SO_4 e continuar a agitação até dissolver todo o sal. Diluir a quase 1 litro e agitar. Esfriar, diluir para 1 litro com água destilada e homogeneizar.
- **Solução de sulfeto ou tiosulfato:** Dissolver em água 40 g de K_2S ou 80g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ e completar o volume a 1 litro.
- **Solução de hidróxido de sódio com 450 g /L** Pesar 450 g do reagente p.a. e dissolver em água. Esfriar e completar a 1 litro com água destilada.
- **Indicador verde de bromocresol 1 g/L;** Pesar 0,25 g do indicador, triturar em almofariz com 7-8 mL de NaOH 4g/L, transferir para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada.
- **Indicador vermelho de metila 1 g/L:** Dissolver 0,1g de vermelho de metila em álcool etílico e transferir para um balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com álcool etílico.
- **Indicador alaranjado de metila 1 g/L:** Dissolver 0,1g do indicador em água destilada e completar o volume a 100 mL.

- **Mistura de indicadores:** Misturar 1 volume da solução de vermelho de metila 1 g/L e 10 volumes da solução de verde de bromocresol 1 g/L
- **Ácido bórico, H₃BO₃, 40 g /L com indicadores:** Pesar 40g de H₃BO₃ p.a. dissolver em água destilada morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1.000 mL. Acrescentar 20 mL da mistura de indicadores e completar o volume com água destilada.
- **Solução de ácido sulfúrico aproximadamente 0,25 M** – transferir 14 mL de ácido sulfúrico concentrado p.a. para balão de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.

Padronização da solução H₂SO₄ 0,25M

- i. Pesar exatamente 3,0000g de carbonato de sódio, Na₂CO₃, padrão primário, secado a 280-290 °C em forno elétrico por 2h e esfriado em dessecador. Transferir para um balão volumétrico de 200 mL e completar o volume com água destilada. Homogeneizar e guardar em refrigerador;
- ii. Tomar 50 mL da solução de carbonato de sódio e transferir para erlenmeyer de 250 mL; adicionar 50 mL de água destilada e 3 gotas do indicador alaranjado de metila;
- iii. Titular com a solução de H₂SO₄ até começar a variar a cor do indicador em relação a uma solução de referência (usar uma solução de 80 mL de água fervida por dois minutos acrescidos de três gotas de alaranjado de metila);
- iv. Interromper a titulação e ferver por dois a três minutos, esfriar e prosseguir até variação definitiva da cor do indicador para tom laranja-avermelhado;
- v. Efetuar três repetições e anotar o volume médio gasto (V);
- vi. Calcular a molaridade da solução pela expressão:

$$M = \frac{7,0756}{V}, \text{ onde:}$$

V = média dos volumes, em mL, da solução de H₂SO₄ gastos na titulação

Observação: soluções padrões podem ser preparadas a partir de soluções padrões concentradas, de qualidade referenciada, adquiridas prontas.

c) Procedimento

c.1) Extração

- a) Pesar uma quantidade de amostra de 0,2 a 2,0 g, com aproximação de 0,1 mg (G), para frasco Kjeldahl de 800 mL;
Observação: a massa inicial da amostra não deve conter mais de 42 mg de nitrogênio - nítrico
- b) Juntar 1,7 g de pó catalítico de Raney e 150 mL de 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 0,6g .
- 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;

OBS.: Teste de 5 e 10 minutos equivale a uma intensidade de aquecimento necessário 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 sulfato de cobre p.a. e 15 g de K₂SO₄ p.a.;

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). Aquecer, com aquecedor regulado para teste de digestão de 5 minutos, até os densos fumos brancos de H₂SO₄ tornarem o bulbo do frasco límpido. A digestão está completa para amostras contendo somente N amoniacal, nítrico e amídico. Para outras formas de nitrogênio, agitar, por rotação, o frasco e continuar a digestão por 30 minutos. Para amostras com conteúdo orgânico, continuar por 2 horas.

f) Esfriar, juntar 200 mL de água destilada e 25 mL de solução de tiosulfato de sódio ou de sulfeto de potássio, e homogeneizar.

c.2) Determinação

a) Juntar 3-4 grânulos de zinco, inclinar o frasco Kjeldahl, adicionar 105 mL de solução de NaOH a 450 g/L, sem agitar o frasco;

b) Ligar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação, com a ponta do condensador já mergulhada no erlenmeyer de 500 mL contendo 50 mL da solução de ácido bórico 40 g/L com a mistura de indicadores;

c) Agitar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl, e aquecer para destilar, recebendo, no mínimo 150 mL do destilado;

d) Retirar o erlenmeyer e lavar a ponta do condensador;

e) Titular com solução de ácido sulfúrico padronizada 0,25 M e anotar o volume (V₁);

f) Fazer uma prova em branco (V₂);

g) Calcular o teor de nitrogênio na amostra pela expressão:

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

V₁ = volume (mL) do ácido gasto na titulação da amostra

M = concentração molar (exata) da solução de ácido sulfúrico.

V₂ = volume (mL) do ácido gasto na titulação da prova em branco.

G = massa inicial da amostra, em grama.

d) Cuidados Especiais

- 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;

- Proceder às adições de ácido sulfúrico cuidadosamente, para evitar reação violenta;

- Vistoriar periodicamente o aparelho destilador visando evitar perdas de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.

- Destilar uma amostra de referência periodicamente;
- Manusear todos os ácidos fortes com a proteção de EPI's

1.2. Micro método da liga de Raney

a) 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 em excesso de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com ácido padronizado. Aplicável a fertilizantes contendo formas de nitrogênio solúveis em água, como a amoniacal, nítrica e amídica da uréia, que são as mais comumente utilizadas nas formulações de fertilizantes minerais.

b) Materiais

b.1) Equipamentos

- Conjunto microdigestor e microdestilador para nitrogênio

b.2) Reagentes e soluções

- **Indicador verde de bromocresol 1 g/L:** Pesar 0,25 g do indicador, triturar em almofariz com 7-8 mL de NaOH 4g/L, transferir para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada.
- **Indicador vermelho de metila 1 g/L:** Dissolver 0,1g de vermelho de metila em álcool etílico e transferir para um balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com álcool etílico.
- **Indicador alaranjado de metila 1 g/L:** Dissolver 0,1g do indicador em água destilada e completar o volume a 100 mL.
- **Mistura de indicadores:** Misturar 1 volume da solução de vermelho de metila 1 g/L e 10 volumes da solução de verde de bromocresol 1 g/L
- **Ácido bórico, H₃BO₃, 20 g/L com mistura de indicadores:** Pesar 20g de ácido bórico p.a. dissolver em água destilada morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1 L. Acrescentar 20 mL da mistura de indicadores e completar o volume com água destilada.
- **Hidróxido de sódio, NaOH, 450 g/L:** Pesar 450g de NaOH p.a., dissolver em água destilada e transferir para um balão volumétrico de 1 litro. Esfriar e completar o volume.
- **Ácido sulfúrico concentrado, H₂SO₄ p.a.**
- **Liga ou pó catalítico de Raney (50% Al – 50% Ni)**
- **Solução de ácido sulfúrico, H₂SO₄, aproximadamente 0,025 M:** Diluir 14 mL de H₂SO₄ p.a. em 1.000 mL com água destilada. Transferir 100 mL desta solução para um balão volumétrico de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.

Padronização

- a. Pesar exatamente 1,0000g de carbonato de sódio, Na₂CO₃, padrão primário, secado por 2h a 280-

290 °C em forno elétrico, resfriado e mantido em dessecador;

b. Transferir para um balão volumétrico de 200 mL, completar o volume com água destilada e agitar até completa solubilização;

c. Transferir 10 mL da solução de carbonato de sódio para erlenmeyer de 250 mL;

d. Adicionar 50 mL de água destilada e 5 gotas do indicador alaranjado de metila 1 g/L;

e. Titular com a solução de H₂SO₄ até começar a variar a cor do indicador em relação a uma solução de referência (usar uma solução de 80 mL de água fervida por dois minutos acrescidos de 3 gotas de alaranjado de metila);

f. 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 mL;

g. Repetir este procedimento de titulação por três vezes e calcular o volume médio gasto (V);

h. Calcular a molaridade da solução pela expressão;

$$M = \frac{0,47175}{V}, \text{ onde :}$$

V = média dos volumes, em mL, da solução de H₁SO₄ , gastos nas titulações

c) Procedimento

c.1) Extração/Digestão

a) Pesar 1g da amostra, com aproximação de 0,1mg (G), transferir para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada;

b) Agitar manualmente por 5 minutos e deixar em repouso por mais 30 minutos; filtrar, se necessário, em papel de filtro de porosidade média;

c) Digestão em microdigestor: retirar uma alíquota do extrato que contenha de 5 a 15 mg de N (tabela 1) e colocar no tubo de vidro do microdigestor;

d) Acrescentar 0,7g de liga de Raney, elevar o volume a 25mL com água destilada 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 e, em seguida, transferir para o microdestilador.

Tabela 1. Alíquota a ser tomada conforme a especificação (garantia) do produto:

Garantia (em % de N)	Alíquota (em mL)
até 5	25
6 a 10	20
11 a 25	10
acima de 26	5

Digestão alternativa, em béquer:

- a) Retirar uma alíquota do extrato que contenha de 5 a 15 mg de N (Tabela 1) e transferir para um béquer de 100 mL;
- b) Acrescentar 0,7g de liga de Raney, elevar o volume a 25mL com água destilada e adicionar 5 mL de H₂SO₄ concentrado, nessa ordem;
- c) Aquecer em 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 destilada e ferver novamente até dissolver todo o conteúdo;
- e) Esfriar e transferir para o tubo do microdestilador.

c.2) Determinação

- a) Adaptar ao microdestilador o tubo contendo a amostra digerida, com a ponta do condensador já mergulhada num erlenmeyer de 125 mL contendo 10 mL da solução de H₃BO₃ 20 g/L com mistura de indicadores e 40mL de água destilada;
- b) Adicionar 25 mL de NaOH 450 g /L 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 no erlenmeyer com H₂SO₄ 0,025M padronizado. Anotar o volume gasto (V_a);
- e) Preparar uma prova em branco(V_b);
- f) Calcular a % de nitrogênio total presente na amostra pela expressão:

$$\% N = \frac{700,35 M (V_a - V_b)}{AG} , \text{ onde :}$$

V_a = volume, em mL, da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação da amostra
V_b = volume, em mL, da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação da prova em branco
M = molaridade (exata) da solução de ácido sulfúrico
A = alíquota tomada, em mililitros
G = massa inicial da amostra, em grama

d) Cuidados especiais

- 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;
- Proceder às adições de ácido sulfúrico cuidadosamente, para evitar reação violenta;
- Vistoriar periodicamente o aparelho destilador visando evitar perdas de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.
- Destilar uma amostra de referência periodicamente;
- Manusear todos os ácidos fortes com auxílio de EPI's.

1.3 Método do ácido salicílico

a) 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 ácido sulfúrico padronizado. Aplicável aos fertilizantes, inclusive com conteúdo de matéria orgânica. Não se aplica a produtos líquidos.

b) Materiais

b.1) Equipamento

- Conjunto digestor-destilador tipo Kjeldahl.

b.2) Reagentes e soluções

- **Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, p.a.**
- **Sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), p.a.**
- **Sulfato de potássio (K_2SO_4) ou sulfato de sódio (Na_2SO_4) anidro, p.a.**
- **Ácido salicílico ($C_7H_6O_3$), p.a.**
- **Solução de sulfeto de potássio ou tiosulfato de sódio** - Dissolver em água 40g de K_2S ou 80g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ e completar a 1 litro com água destilada.
- **Solução de hidróxido de sódio a 450 g/l** - Dissolver 450 g de NaOH em água, esfriar e diluir a 1 litro com água destilada. Conservar em recipiente plástico.
- **Zinco em pó** (pó fino, impalpável).
- **Zinco granulado, 8 mesh, p.a.**
- **Indicador verde de bromocresol 1 g/L;** Pesar 0,25 g do indicador, triturar em almofariz com 7-8 mL de NaOH 4g/L, transferir para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada.
- **Indicador vermelho de metila 1 g/L:** Dissolver 0,1g de vermelho de metila em álcool etílico e transferir para um balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com álcool etílico.
- **Indicador alaranjado de metila 1 g/L:** Dissolver 0,1g do indicador em água destilada e completar o volume a 100 mL.
- **Mistura de indicadores:** Misturar 1 volume da solução de vermelho de metila 1 g/L e 10 volumes da solução de verde de bromocresol 1 g/L
- **Ácido bórico, H_3BO_3 , 40 g /L com indicadores:** Pesar 40g de H_3BO_3 p.a. dissolver em água destilada morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1.000 mL. Acrescentar 20 mL da mistura de indicadores e completar o volume com água destilada.
- **Solução de ácido sulfúrico aproximadamente 0,25 M** – transferir 14 mL de ácido sulfúrico concentrado p.a. para balão de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.

Padronização da solução H_2SO_4 0,25M

a. Pesar exatamente 3,0000g de carbonato de sódio, Na_2CO_3 , padrão primário, secado a 280-290 °C

em forno elétrico por 2h e esfriado em dessecador. Transferir para um balão volumétrico de 200 mL e completar com água destilada. Homogeneizar e guardar em refrigerador;

b. Tomar 50 mL da solução de carbonato de sódio e transferir para erlenmeyer de 250 mL; adicionar 50 mL de água destilada e 3 gotas do indicador alaranjado de metila;

c. Titular com a solução de H_2SO_4 a padronizar até começar a variar a cor do indicador em relação a uma solução de referência (usar uma solução de 80 mL de água fervida por dois minutos acrescidos de três gotas de alaranjado de metila);

d. Interromper a titulação e ferver por dois a três minutos, esfriar e prosseguir até variação definitiva da cor do indicador para tom laranja-avermelhado;

e. Efetuar três repetições e anotar o volume médio gasto (V);

f. Calcular a molaridade da solução pela expressão:

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

V = média dos volumes, em mL, da solução de H_2SO_4 gastos na titulação

c) Procedimento

c.1) Extração

a) Pesar uma quantidade de amostra de 0,2 a 2,0g, com precisão de 0,1 mg (G), e transferir para um balão de 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, ao menos, 30 minutos em repouso, agitando de vez em quando;

b) Acrescentar 5 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ou 2 g de zinco em pó fino, agitar, esperar 5 minutos e aquecer moderadamente até cessar a espuma;

c) Interromper o aquecimento, juntar 1 g de sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) e 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 mais 30 minutos, no mínimo (2 h para amostras contendo material orgânico);

c.2) Determinação

a) Esfriar, juntar 200 mL de água, adicionar 25 mL de solução de tiosulfato ou sulfeto e misturar;

b) Acrescentar 3-4 grânulos de zinco, inclinar o frasco de Kjeldahl e adicionar 140 mL de solução de NaOH a 450 g/L;

c) Ligar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação, com a ponta do condensador já mergulhada em um erlenmeyer de 500 mL contendo 50 mL da solução de ácido bórico a 40 g/L com indicadores;

g) Misturar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl e aquecer para destilar, recebendo, no mínimo, 150 mL de destilado na solução de ácido bórico;

h) Retirar o erlenmeyer, lavar a ponta do condensador e titular com ácido padronizado (V_1);

i) Fazer uma prova em branco em idênticas condições (V_2);

j) Calcular a porcentagem de nitrogênio, pela expressão:

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

V_1 = volume(mL) de ácido sulfúrico gasto na titulação da amostra

V_2 = volume(mL) de ácido sulfúrico gasto na titulação da prova em branco

M = molaridade exata da solução de ácido sulfúrico

G = massa da amostra, expressa em gramas.

c) **Cuidados Especiais**

- Proceder às adições de ácido sulfúrico cuidadosamente, para evitar reação violenta;
- Vistoriar periodicamente o aparelho destilador visando evitar perdas de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.
- Destilar uma amostra de referência periodicamente;
- Manusear todos os ácidos fortes com auxílio de EPI's

1.4 Método do cromo metálico

a) **Princípio e aplicação**

O 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 ácido sulfúrico padronizado. Aplicável a todos os tipos de fertilizantes, inclusive os orgânicos.

b) **Materiais**

b.1) **Equipamento**

- Macro digestor e destilador tipo Kjeldahl com regulador de potência.

b.2) **Reagentes e soluções**

- **Cromo metálico em pó** (100 mesh);
- **Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 11M**: adicionar cuidadosamente 625 mL de H_2SO_4 concentrado a 300 mL de água destilada. Após esfriar, completar o volume a 1 litro com água destilada.
- **Ácido Clorídrico (HCl) p.a**
- **Sulfato de potássio (K_2SO_4) p.a**
- **Sulfato de cobre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) p.a**
- **Solução de sulfeto ou tiosulfato**. Dissolver 40g de K_2S ou 80g de tiosulfato de sódio, ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) em água destilada e completar a 1 litro.

- Solução de Hidróxido de Sódio 450 g/L e demais soluções abaixo, preparadas conforme descrição no método 1.3, do ácido salicílico, imediatamente anterior.

- Solução de ácido sulfúrico 0,25M e padronização.
- Indicador vermelho de metila a 1 g/L;
- Indicador verde de bromocresol a 1 g/L;
- Ácido bórico a 40 g/L com mistura de indicadores;

c) Procedimento

c.1) Extração

a) Pesar 1 g da amostra com precisão de 0,1 mg (G) – amostras contendo nitrato devem ser pesadas em massa tal que contenha, no máximo, 60 mg de N – e transferir para balão Kjeldahl de 800 mL;

b) Acrescentar 1,2 g de cromo em pó e 35 mL de água destilada; deixar em repouso por 10 minutos, agitando ocasionalmente. Juntar 7 mL de HCl concentrado e deixar em repouso por, no mínimo, 30 segundos e não mais que 10 minutos;

c) Colocar o balão Kjeldahl no digestor pré-aquecido e regulado para o teste de 7 – 7,5 minutos e aquecer por 3 a 5 minutos; retirar do aquecedor e deixar esfriar.

Observação: o teste de aquecimento de 7 – 7,5 minutos equivale a uma intensidade de aquecimento necessária para levar à ebulição 250 mL de água destilada em balão Kjeldahl de 800 mL, a partir da temperatura ambiente, em 7 – 7,5 minutos.

d) Juntar 22g de K_2SO_4 , 1 g de $CuSO_4$, 40 mL de H_2SO_4 11M e mais ou menos dez pérolas de vidro ou outro material inerte;

e) Levar ao aquecimento sobre o aquecedor pré-aquecido e regulado para o teste de 5 minutos (caso haja a formação de espuma, reduzir temporariamente o aquecimento) até a liberação dos densos fumos brancos do ácido sulfúrico, tornando límpido o bulbo do frasco. Retirar e deixar esfriar.

c.2) Determinação

a) Juntar ao balão Kjeldahl 250 mL de água destilada e 25 mL da solução de tiosulfato ou de sulfeto e misturar, agitando manualmente;

b) Adaptar o frasco ao destilador, já tendo na extremidade do condensador um erlenmeyer de 500 mL contendo 50 mL da solução de ácido bórico 40 g/L com mistura de indicadores;

c) Juntar 3-4 grânulos de zinco, inclinar o frasco Kjeldahl, adicionar 105 mL de hidróxido de sódio 450 g/L e conectar imediatamente ao destilador;

d) Aquecer e destilar pelo menos 150 mL, recebidos na solução de ácido bórico. Interromper a destilação e retirar o erlenmeyer;

e) Titular com a solução de H_2SO_4 padronizada e anotar o volume em mL (V_1) gasto;

f) Fazer uma prova em branco (V_2);

g) Calcular o teor de nitrogênio na amostra pela expressão:

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

V_1 = volume, em mL, do ácido sulfúrico padronizado gasto na titulação da amostra.

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

M = molaridade exata da solução de ácido sulfúrico.

G = massa inicial da amostra, em grama.

2. FÓSFORO (P_2O_5)

2.1. Fósforo total

2.1.1. Método gravimétrico do quimociac

a) 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.

**Método preferencial para a realização de análises periciais.*

b) Materiais

b.1) Equipamentos

- cadinho de vidro sinterizado de 30-50 mL, com placa porosa de porosidade média a fina.
- frasco kitassato de 1.000 mL.
- bomba de vácuo.
- mufla

b.2) Reagentes

- **Ácido nítrico, HNO_3 , p.a.**
- **Ácido clorídrico, HCl , p.a.**
- **Reagente "quimociac"**: Dissolver 70g de molibdato de sódio, $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$, em 150 mL de água destilada. Dissolver 60g de ácido cítrico cristalizado, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, em uma mistura de 85 mL de ácido nítrico concentrado e 150 mL de água destilada. Esfriar e adicionar aos poucos, com agitação, a solução de molibdato à mistura de ácido cítrico e nítrico. Dissolver 5 mL de quinolina sintética, C_9H_7N , em uma mistura de 35 mL de ácido nítrico e 100 mL de água destilada. Adicionar 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 litro com água destilada e homogeneizar. Guardar esta solução em frasco de polietileno.

c) Procedimento

c.1) Extração

- a) Pesar 1,0 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg (G), 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 destilada e ferver por 5 minutos. Esfriar;
- c) Transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar;
- c) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média, seco;
- d) Desprezar os primeiros 20 a 30 mL e separar um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

c.2) Determinação

- a) Pipetar uma alíquota (A) do extrato contendo de 10 a 25 mg de P₂O₅ ($250/Gg \leq A \leq 625/Gg$, sendo G = peso da amostra em gramas e g = garantia %) e transferir para béquer de 400 mL; ajustar o volume a 100 mL com água destilada e aquecer até o início de fervura;
- b) Adicionar 50 mL de reagente "quimociac" e ferver durante 1 minuto, dentro da capela;
- c) Esfriar à 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 250°C e tarado; lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente;
- e) Secar durante 30 minutos a 250°C. Esfriar em dessecador e pesar como (C₉H₇N)₃H₃[PO₄.12 MoO₃];
- f) Calcular o percentual de P₂O₅ da amostra pela expressão:

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

m = massa do precipitado, em grama.

G = massa inicial da amostra, em grama

A = volume da alíquota tomada do extrato, em mL

2.1.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

a) Princípio e aplicação

Fundamenta-se no ataque químico fortemente ácido e a quente da amostra, visando extrair todo 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 nm. Aplica-se a todos os fertilizantes, com exceção de escórias básicas, devido à presença significativa de ferro.

b) Materiais

b.1) Equipamento

- Espectrofotômetro uv-visível digital

b.2) Reagentes e soluções

- **Solução vanadomolibdica:** dissolver 20g de molibdato de amônio (NH_4MoO_4 , p.a.) em 200-250 mL de água destilada a 80-90°C e deixar esfriar. Dissolver 1g de metavanadato de amônio (NH_4VO_3 , p.a.) em 120-140 mL de água destilada a 80-90°C, esperar esfriar e adicionar 180 mL de HNO_3 concentrado. Adicionar a solução de molibdato à de metavanadato, aos poucos e agitando. Transferir para um balão volumétrico de 1000 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.

- **Solução padrão de 500 ppm(m/v) de P_2O_5 :** transferir 0,9640g de KH_2PO_4 padrão primário com 99,5% de pureza, secado por 2h a 105°C, para um balão volumétrico de 1000 mL. Dissolver com água destilada, completar o volume e homogeneizar.

Esta solução contém 500 mg de P_2O_5 por litro (500 ppm, m/v). CONSERVAR EM GELADEIRA.

c) Procedimento

c.1) Extração

Proceder como descrito no procedimento anterior, em **2.1.1.c.1 (Extração)**.

c.2) Determinação

c.2.1) Preparo da curva de calibração

- Pipetar 2,0 - 2,5 - 3,0 - 3,5 e 4,0 mL da solução estoque de KH_2PO_4 , que contém 500 mg de P_2O_5 por litro, para balões volumétricos de 50 mL.
- Adicionar a todos os balões:
 - 20 mL de água destilada;
 - 15 mL da solução vanadomolibdica.
- Agitar, completar o volume com água destilada e homogeneizar. Estas soluções contêm respectivamente 20, 25, 30, 35 e 40 ppm (m/v) de P_2O_5 .
- Deixar em repouso por 10 minutos para completar o desenvolvimento da cor e determinar a absorbância das soluções a 400 nm, empregando como branco a solução que contém 20 ppm de P_2O_5 (zerar o aparelho com essa solução).
- A partir dos dados obtidos, calcular a equação de regressão.

c.2.2) Determinação na amostra

- Transferir, para balão volumétrico de 50 mL, um volume (A) do extrato que contenha de 1,0 a 2,0 mg de P_2O_5 ($25/\text{Gg} \leq A \leq 50/\text{Gg}$, sendo G = peso em gramas e g = garantia em %)
- Adicionar a todos os balões:
 - 20 mL de água destilada;
 - 15 mL da solução vanadomolibdica;

- c) Completar o volume com água destilada e agitar;
- d) Aguardar 10 minutos e ler a absorbância das soluções, no espectrofotômetro a 400 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 ppm de P₂O₅ (zerar o aparelho com essa solução);
- e) Calcular a concentração em ppm de P₂O₅ na solução de leitura através da curva de calibração ou da equação de regressão;
- f) Calcular a porcentagem de P₂O₅ total na amostra pela expressão:

$$\% \text{ P}_2\text{O}_5 = \frac{1,25C}{AG}, \text{ onde :}$$

C = concentração em ppm de P₂O₅ na solução de leitura.

A = volume da alíquota tomada do extrato, em mL

G = massa inicial da amostra, em grama.

2.2 Fósforo solúvel em água

2.2.1. Método gravimétrico do quimociac

a) Princípio e aplicação

Consiste na extração do fósforo da amostra em meio aquoso, precipitação do íon ortofostato como fosfomolibdato de quinolina, o qual é filtrado, secado e pesado. Aplicável a todos os fertilizantes minerais.

**Método preferencial para a realização de análises periciais.*

b) Materiais

b.1) Equipamentos

- cadinho de vidro sinterizado de 30-50 mL, com placa porosa de porosidade média a fina.
- frasco kitassato de 1.000 mL.
- bomba de vácuo.
- mufla

b.2) Reagentes e soluções

- **Ácido nítrico (HNO₃) p.a**
- **Solução de ácido nítrico (1+1).** Juntar volumes iguais de água destilada e ácido nítrico concentrado, p.a.
- **Reagente "quimociac":** Conforme descrito no método gravimétrico do fósforo total (2.1.1)

c) Procedimento

c.1) Extração

- a) Pesar 1,00 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg (G) 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 destilada 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 destilada e homogeneizar.

c.2) Determinação

- a) Pipetar uma alíquota (A) do extrato contendo de 10 a 25 mg de P₂O₅ e transferir para béquer de 400 mL ($250/Gg \leq A \leq 625/Gg$, sendo G = massa da amostra em gramas e g = garantia em %). Diluir, se necessário, a 50 mL com água destilada;
- a) Acrescentar 10 mL de ácido nítrico (1+1) e ferver por 10 minutos;

Observação: No caso de amostra contendo fosfito, substituir o ácido nítrico (1+1) por 30 mL de ácido nítrico p.a mais 5 mL de ácido clorídrico p.a e ferver até quase secura (volume residual aproximado de 2-3 mL).

- c) Diluir a 100 mL com água destilada, adicionar 50 mL de reagente "quimociac" e ferver durante 1 minuto, dentro da capela;
- d) Esfriar à temperatura ambiente, agitando cuidadosamente, 3-4 vezes durante o resfriamento;
- e) Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 250°C e tarado. Lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente;
- f) Secar durante 30 minutos a 250°C. Esfriar em dessecador e pesar como fosfomolibdato de quinolina (C₉H₇N)₃H₃[PO₄.12MoO₃];
- h) Calcular o percentual de P₂O₅ da amostra, pela expressão:

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

A = alíquota tomada do extrato, em mL
m = massa do precipitado, em grama
G = massa inicial da amostra, em grama.

2.2.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.

a) Princípio e aplicação

Fundamenta-se na extração com água do fósforo presente na amostra. Em seguida procede-se a

formação de um complexo colorido entre o fosfato e os reagentes vanadato e molibdato de amônio, de cor amarela, cuja absorvância é medida a 400 nm. Não se aplica a escórias básicas.

b) Materiais

b.1) Equipamento

- Espectrofotômetro uv-visível digital.

b.2) Reagentes e soluções

- **Solução vanadomolibdica:** conforme descrito no método espectrofotométrico do fósforo total (2.1.2).

- **Solução padrão de 500 ppm(m/v) de P₂O₅:** ídem

c) Procedimento

c.1.) Extração

Proceder como descrito no método anterior, de determinação gravimétrica com o “quimociac”, *item 2.2.1.c.1-Extração*

c.2) Determinação

c.2.1) Preparo da curva de calibração

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

b) Adicionar a todos os balões:

- 20 mL de água destilada;

- 15 mL da solução vanadomolibdica.

c) Agitar, completar o volume com água destilada e homogeneizar. Estas soluções contêm respectivamente 20, 25, 30, 35 e 40 ppm (m/v) de P₂O₅.

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

e) A partir dos dados obtidos, calcular a equação de regressão.

c.2.2) Determinação na amostra

a) Transferir, para balão volumétrico de 50 mL, uma alíquota do extrato (A) que contenha de 1,0 a 2,0 mg de P₂O₅. Cálculo do volume da alíquota : $25/Gg \leq A \leq 50/Gg$, sendo G = peso em gramas e g = garantia em %.

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

vanadomolibdica;

- c) Completar o volume com água destilada e agitar;
- d) Aguardar 10 minutos e determinar a absorvância das soluções, no espectrofotômetro a 400 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 ppm de P₂O₅ (zerar o aparelho com essa solução);
- e) Calcular a concentração em ppm de P₂O₅ na amostra de fertilizante através da curva de calibração ou da equação de regressão;
- f) Calcular a porcentagem de P₂O₅ solúvel em água na amostra pela expressão:

$$\% \text{ P}_2\text{O}_5 = \frac{1,25C}{AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração em ppm(m/v) de P₂O₅ na alíquota analisada.

G = massa inicial da amostra, em grama.

A = volume da alíquota tomada do extrato, em mL

d) Cuidados especiais

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

2.3. Fósforo solúvel em citrato neutro de amônio mais fósforo solúvel em água

2.3.1. Método gravimétrico do quimociac.

a) 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.

**Método preferencial para a realização de análises periciais.*

b) Materiais

b.1) Equipamentos

- cadinho de vidro sinterizado de 30-50 mL, com placa porosa de porosidade média a fina.
- frasco kitassato de 1.000 mL.
- bomba de vácuo.
- mufla
- estufa com agitador e controle de temperatura.

b.2) Reagentes e soluções

- **Ácido nítrico, HNO₃, (1+1), com água destilada.**
- **Reagente quimociac:** conforme descrito para o método do fósforo total (2.1.1)
- **Citrato neutro de amônio – CNA:** dissolver 370g de ácido cítrico mono hidratado cristalizado, C₆H₈O₇.H₂O, em 1500 mL de água destilada 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 g/L. Determinar a densidade, que deve ser de 1,09 à temperatura de 20°C, adicionando água, ou ácido cítrico, se necessário. Guardar a solução em frasco hermeticamente fechado. Verificar, semanalmente, o pH acertando quando necessário.

c) Procedimento

c.1) Extração

- a) Transferir 1 g, com aproximação de 0,1 mg (G), da amostra para papel de filtro de porosidade média, adaptado em funil e colocar sobre um balão volumétrico de 500 mL;
- b) Lavar com aproximadamente 120 mL de água destilada, 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 mL e lavar quantitativamente o funil com água destilada, 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 com rolha de borracha, agitar vigorosamente até reduzir o papel de filtro à polpa. Remover momentaneamente a rolha para diminuir a pressão;
- f) Colocar o frasco bem fechado no agitador dentro da estufa e agitar durante 1 hora, mantendo a temperatura a 65°C;
- g) Após 1 hora, retirar o frasco do agitador, esfriar à temperatura ambiente e transferir o conteúdo do erlenmeyer para o balão volumétrico de 500 mL que contém o fósforo solúvel em água. Completar o volume e agitar;
- h) Deixar em repouso até obter um sobrenadante límpido (pode-se também filtrar ou centrifugar).

c.2) Determinação

- a) Pipetar uma alíquota do extrato A que contenha de 10 mg a 25 mg de P₂O₅ ($500/Gg \leq A \leq 1250/Gg$, sendo G = massa em gramas e g = garantia em %), transferir para béquer de 400 mL, e ajustar o volume a 50 mL com água destilada;
- b) Acrescentar 10 mL de ácido nítrico (1+1) e ferver suavemente durante 10 minutos;
- c) Ajustar a aproximadamente 100 mL com água destilada e aquecer até início de fervura;
- d) Adicionar 50 mL do reagente "quimociac" e ferver durante 1 minuto, dentro de capela;
- e) Esfriar à temperatura ambiente, agitando cuidadosamente 3 - 4 vezes durante o resfriamento;
- f) Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 250°C e tarado,

lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente;

g) Secar durante 30 minutos a 250°C. Esfriar em dessecador por 30 minutos e pesar como fosfomolibdato de quinolina, $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4.12MoO_3]$;

h) Calcular o percentual de P_2O_5 solúvel em água mais o solúvel em solução neutra de citrato de amônio, pela expressão:

$$\% P2O5 = \frac{1.603,5 m}{AG}, \text{ onde:}$$

m = massa em gramas do precipitado.

A = volume (mL) da alíquota do extrato tomada para a determinação

G = massa inicial da amostra, em grama

2.3.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

a) 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 absorvância é medida a 400 nm. Não se aplica a escórias básicas.

b) Material

b.1) Equipamento

- Espectrofotômetro uv-visível digital.

b.2) Reagentes e soluções

- **Citrato neutro de amônio – CNA:** preparo de acordo com a descrição apresentada no método anterior, em 2.3.1.b.2 – Reagentes e soluções.

- **Citrato neutro de amônio - CNA (1+9):** transferir 25 mL da solução CNA para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada.

- **Solução vanadomolibdica:** conforme descrito no método espectrofotométrico do fósforo total (2.1.2)

- **Solução padrão de 500 ppm (m/v) de P_2O_5 :** ídem

c) Procedimento

c.1) Extração

a) Transferir 0,5 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg (G), para um béquer de 100mL;

b) Acrescentar 25 mL da solução de CNA, cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por 25 minutos. Esfriar;

c) Transferir para um balão volumétrico de 250 mL, lavar muito bem o béquer e o vidro de

relógio com água destilada e completar o volume. Homogeneizar;

d) Centrifugar ou filtrar por papel de filtro de porosidade média, uma porção do extrato que seja suficiente para a determinação, desprezando os primeiros 20 a 30mL.

Extração Alternativa:

- a) Pesar 0,5g da amostra, com aproximação de 0,1 mg (G), para papel de filtro de porosidade média adaptado em funil e balão volumétrico de 250mL;
- b) Lavar a amostra com 5 porções de 10 mL de água destilada;
- c) Transferir o papel de filtro com o resíduo da amostra para béquer de 100mL;
- d) Adicionar 25 mL da solução de CNA e ferver suavemente por 10 minutos;
- e) Transferir a polpa formada para o balão que contém o extrato aquoso;
- f) Lavar quantitativamente o béquer e o funil;
- g) Esfriar e completar o volume com água destilada.

c.2) Determinação

c.2.1) Preparo da curva de calibração

- a) Pipetar 2,0 - 2,5 - 3,0 - 3,5 e 4,0 mL da solução estoque de KH_2PO_4 , que contém 500 mg de P_2O_5 por litro, para balões volumétricos de 50 mL.
- b) Adicionar a todos os balões:
 - 20 mL de água destilada
 - 5 mL de solução de CNA (1+9)
 - 15 mL da solução de vanadomolibdica;
- c) Agitar, completar o volume com água destilada e homogeneizar. Estas soluções contêm respectivamente 20, 25, 30, 35 e 40 ppm (m/v) de P_2O_5 .
- d) Deixar em repouso por 10 minutos para completar o desenvolvimento da cor e determinar a absorbância das soluções a 400 nm, empregando como branco a solução que contém 20 ppm de P_2O_5 (zerar o aparelho com essa solução).
- e) A partir dos dados obtidos, calcular a equação de regressão.

c.2.2) Determinação na amostra

- a) Transferir, para um balão volumétrico de 50 mL, uma alíquota do extrato que contenha 1 a 2 mg de P_2O_5 ($25/\text{Gg} \leq A \leq 50/\text{Gg}$, sendo G = massa em gramas e g = garantia em %);

Observações:

1. *Devido à interferência do citrato nas determinações, deve estar sempre presente um volume da solução de CNA (1+9) igual ao da curva padrão (5 mL).*
2. *A alíquota não deve ser superior a 5mL; caso esse volume não contenha 1mg de P_2O_5 ,*

transferir esse volume de extrato e acrescentar 5mL do padrão 20 ppm (totalizando 1,0 mg ou 20 ppm de P₂O₅). Após a determinação da concentração de P₂O₅ na alíquota, subtrair do resultado os 20 ppm de P₂O₅ adicionados.

3. Caso a alíquota seja menor que 5 mL, adicionar também um volume de solução de CNA (1+9) tal que, somado ao volume da alíquota, totalize 5mL.

4. 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:

- 20mL de água destilada.

- um volume de CNA (1+9) de forma que somado à alíquota resulte em 5 mL.

- 15mL de solução vanadomolibdica;

c) Agitar, completar o volume com água destilada e homogeneizar. Deixar em repouso por 10 minutos;

d) Ler a absorvância das soluções, em espectrofotômetro a 400 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 ppm de P₂O₅ (zerar o aparelho com essa solução);

e) Calcular a concentração em ppm de P₂O₅ na amostra através da curva de calibração ou da equação de regressão;

f) Calcular a porcentagem de P₂O₅ solúvel em água na amostra pela expressão:

$$\% P_2O_5 = \frac{1,25.C}{AG}, \text{ onde :}$$

C = concentração em ppm de P₂O₅ na solução de leitura.

A = volume em mL, da alíquota analisada

G = massa inicial da amostra em grama

2.4 Fósforo solúvel em ácido cítrico a 2%, relação 1:100.

2.4.1. Método gravimétrico do quimociac

a) Princípio e aplicação

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

**Método preferencial para a realização de análises periciais.*

b) Materiais

b.1) Equipamentos

- cadinho de vidro sinterizado de 30-50 mL, com placa porosa de porosidade média a fina.

- frasco kitassato de 1.000 mL.
- bomba de vácuo.
- mufla

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

b.2) Reagentes

Ácido nítrico (HNO₃) concentrado, p.a.

Reagente "quimociac: conforme descrito para o método gravimétrico do fósforo total (2.1.1).

Solução de ácido cítrico 2 g /100 mL: pesar 10 g de ácido cítrico cristalizado mono hidratado p.a., C₆H₈O₇.H₂O, e dissolver em água destilada, transferir para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume. Usá-la recém-preparada.

c) Procedimento

c.1) Extração

- a) Transferir exatamente 1,0000 g da amostra (G) para erlenmeyer de 250 mL seco;
- b) Juntar exatamente 100 mL de ácido cítrico contendo 20 g/L, recém-preparada, colocar imediatamente no agitador e agitar durante 30 minutos entre 30 e 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.

c.2) Determinação

- a) Pipetar uma alíquota (A) do extrato contendo de 10 a 25 mg P₂O₅ (100/g ≤ A ≤ 250/g, sendo g = garantia em %) e transferir para béquer de 400 mL. Ajustar o volume a 50 mL com água destilada;
- 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 destilada e aquecer até início da fervura;
- d) Juntar 50 mL do reagente "quimociac" e ferver durante 1 minuto, dentro da capela;
- e) Esfriar à temperatura ambiente, agitando 3-4 vezes durante o resfriamento;
- f) Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa previamente seco a 250°C e tarado; lavar com 5 porções de 25 mL de água destilada, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente;
- g) Secar durante 30 minutos a 250°C. Esfriar em dessecador e pesar como fosfomolibdato de quinolina, (C₉H₇N)₃H₃[PO₄.12MoO₃];
- h) Calcular o teor de P₂O₅ solúvel em solução de ácido cítrico na amostra, pela expressão:

$$P_2O_5 = \frac{320,7 m}{AG}, \text{ onde:}$$

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

2.4.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

a) Princípio e aplicação

Consiste em solubilizar o fósforo da amostra numa solução de ácido cítrico a 20 g/L 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 nm. Não se aplica a escórias básicas.

b) Materiais

b.1) Equipamento

- Espectrofotômetro uv-visível digital

b.2) Reagentes

- **Solução de ácido cítrico 2 g /100 mL:** Pesar 10 g de ácido cítrico cristalizado mono hidratado p.a. $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ e dissolver em água destilada, transferir para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume. Usá-la recém-preparada.

- **Solução padrão de 500 ppm de P_2O_5 :** Conforme descrito para o método espectrofotométrico do fósforo total (2.1.2);

- **Solução vanadomolíbica:** ídem

c) Procedimento

c.1) Extração

Conforme descrito no procedimento anterior, em 2.4.1.c.1- *Extração*

c.2) Determinação

c.2.1) Preparo da curva de calibração

a) Pipetar 2 - 2,5 - 3,0 - 3,5 e 4,0 mL da solução de 500 ppm de P_2O_5 e transferir para os balões volumétricos de 50 mL, numerados de 1 a 5;

b) Juntar cerca de 20 mL de água destilada, 5 mL da solução de ácido cítrico a 20 g/L e 15 mL da solução vanadomolíbica;

c) Completar com água destilada, agitar e aguardar 10 minutos; essas soluções contem 20 – 25 -30- 35 e 40 ppm (m/v) de P_2O_5 ;

d) Ler a absorbância a 400 nanômetros no espectrofotômetro e estabelecer a equação de regressão, acertando o zero com a solução padrão de 20 ppm de P_2O_5 ;

- e) Calcular a equação de regressão.

c.2.2) Determinação na amostra

- a) Tomar uma alíquota (A) do extrato que contenha de 1 a 2 miligramas de P_2O_5 ($10/g \leq A \leq 20/g$, sendo g = garantia em %) e transferir para balão de 50 mL. *Observação: para amostras com garantia acima de 10%, diluir 20 mL do extrato a 50 mL, com solução de ácido cítrico a 20 g/L e recalculer a alíquota ($25/g \leq A \leq 50/g$);*
- b) Adicionar 15-20 mL de água destilada e um volume de ácido cítrico a 20 g/L de forma que somado à alíquota resulte em 5mL;
- c) Juntar 15 mL da solução vanadomolibdica, completar com água destilada e agitar;
- d) Esperar 10 minutos e proceder à leitura de absorbância a 400 nm;
- e) Determinar a concentração em ppm de P_2O_5 na solução de leitura pela equação de regressão;
- f) Calcular o teor de P_2O_5 solúvel em ácido cítrico a 20 g/L na amostra pela expressão:

$$\%P_2O_5 = \frac{0,5CD}{AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração em ppm(m/v) de P_2O_5 na solução de leitura.

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 grama.

2.5. Métodos para amostras contendo fósforo na forma de fosfito

2.5.1. Análise com oxidação por mistura binária de ácidos.

a) Princípio e aplicação

Para a determinação do teor de fósforo em amostras contendo fosfito deve-se, preliminarmente, promover a oxidação do fosfito. O íon fosfato produzido é determinado por espectrofotometria através da formação de um composto amarelo pela reação com íons vanadato e molibdato, quantificado a 400 nm, ou por gravimetria com o reagente “quimociac”. Havendo a necessidade de distinção dos conteúdos em fosfito e fosfato, devem ser feitas determinações de fósforo *com e sem* a oxidação da amostra.

Aplica-se aos fertilizantes com conteúdo de fósforo total ou parcial na forma de fosfito.

b) Materiais

b.1) Equipamentos

- Espectrofotômetro digital.
- Cadinho de placa porosa (vidro sinterizado) de 30-50 mL, de porosidade média a fina.
- Frasco kitassato de 1.000 mL.

- Bomba de vácuo.

b.2) Reagentes e soluções

- **Ácido nítrico, HNO₃, p.a.**

- **Ácido clorídrico, HCl, p.a.**

- **Reagente "quimociac":** Dissolver 70g de molibdato de sódio, Na₂MoO₄.2H₂O, em 150 mL de água destilada. Dissolver 60g de ácido cítrico cristalizado, C₆H₈O₇.H₂O, em uma mistura de 85 mL de ácido nítrico p.a. e 150 mL de água destilada. Esfriar e adicionar aos poucos, com agitação, a solução de molibdato à mistura de 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 destilada. 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 litro com água destilada e homogeneizar. Guardar esta solução em frasco de polietileno.

- **Solução padrão de 500 mg/L de P₂O₅:** transferir 0,9600g de KH₂PO₄, seco por 2h a 105°C, para um balão volumétrico de 1000 mL. Dissolver com água destilada, completar o volume e homogeneizar. Conservar em geladeira.

- **Solução vanadomolíbdica:** dissolver 20g de molibdato de amônio em 200-250mL de água destilada a 80-90°C e deixar esfriar. Dissolver 1 g de metavanadato de amônio em 120-140mL de água destilada a 80-90°C, esperar esfriar e adicionar 180mL de HNO₃ concentrado. Adicionar a solução de molibdato à de metavanadato, aos poucos e agitando. Transferir para um balão volumétrico de 1000 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.

c) Procedimento

c.1) Extração

O procedimento de *extração* deve ser conduzido de acordo com a especificação do produto, seguindo os procedimentos descritos anteriormente neste capítulo.

c.2) Determinação

c.2.1) Por gravimetria, com reagente "quimociac"

a) Pipetar uma alíquota (A) do extrato contendo de 10 a 25 mg de P₂O₅, transferir para béquer de 400 mL, 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 a operação, se necessário, em ensaio de confirmação;

b) Acrescentar 10 mL de HNO₃ (1+1) e ferver suavemente durante 10 minutos;

c) Adicionar 50 mL de reagente "quimociac" e ferver durante 1 minuto, dentro da capela;

d) Esfriar à 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 250°C e tarado; lavar com 5 porções aproximadamente 25 mL de água destilada, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente;

f) Secar durante 30 minutos a 250°C. Esfriar em dessecador e pesar como $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4 \cdot 12 MoO_3]$ - fosfomolibdato de quinolina;

g) Calcular o percentual de P_2O_5 da amostra pela expressão:

$$\%P_2O_5 = \frac{3,207 m}{g}, \text{ onde :}$$

m = massa, em grama, do precipitado

g = massa, em grama, da amostra contida na alíquota tomada para a precipitação.

c.2.2) Por espectrofotometria :

a) Estabelecer a curva padrão (com os mesmos padrões e da mesma forma descrita no método espectrofotométrico do fósforo total - 2.1.2);

b) Pipetar uma alíquota (A) do extrato que contenha de 1 a 2 mg de P_2O_5 e transferir para béquer de 100 mL. Para amostras com baixos teores, pode-se acrescentar uma quantidade conhecida de P_2O_5 (usualmente 1,0 mg , que no volume de 50 mL corresponderá a 20 mg/L), a partir da solução estoque de 500 ppm. Este acréscimo deverá ser descontado da concentração encontrada na solução de leitura;

c) Adicionar 10 mL de HNO_3 e 2 mL de HCl concentrados e promover o aquecimento com fervura até reduzir o volume a cerca de 2 mL (próximo à secura, sem deixar espirrar). Repetir a operação, se necessário, em ensaio de confirmação;

d) Adicionar 10 mL de água destilada e aquecer novamente até o início da fervura, deixando ferver por 5 minutos;

e) Esfriar e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 50 mL;

f) Adicionar 15 mL da solução vanadomolibdica e completar o volume com água destilada;

g) Aguardar 10 minutos e fazer a leitura em absorbância ou diretamente em concentração, em espectrofotômetro a 400 nm. Determinar a concentração C, em mg/L de P_2O_5 na solução, referente ao conteúdo de fósforo na forma de fosfato e fosfito ($PO_3^{3-} + PO_4^{3-}$). Fazer uso da equação de regressão ou por leitura direta do equipamento;

h) Calcular o teor de P_2O_5 na amostra pela expressão:

$$\%P_2O_5 = \frac{5 \cdot C}{g}, \text{ onde :}$$

C = concentração, em mg/L de P_2O_5 obtida na solução de leitura.

g = massa, em mg, da amostra contida na alíquota tomada para a solução de leitura.

NOTA : Havendo a necessidade de apresentar o conteúdo de fósforo na amostra distinguindo suas diferentes formas (teor de fosfato e fosfito), proceder à determinação do fósforo na forma de fosfato pelo método espectrofotométrico usual (sem etapa de oxidação prévia) anteriormente descrito neste capítulo.

O teor de fósforo na forma de fosfito, $P_2O_5 (PO_3)$, será :

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

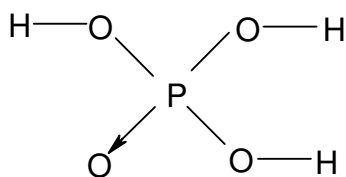
Em resumo :

- Em uma alíquota do extrato oxida-se o íon fosfito (PO_3^{3-}) a íon fosfato (PO_4^{3-}) e determina-se o todo o conteúdo de fósforo (P_2O_5 equivalente a $\text{PO}_3^{3-} + \text{PO}_4^{3-}$);
- Em outra alíquota do extrato determina-se somente o fósforo referente ao íon fosfato (P_2O_5 equivalente a PO_4^{3-});
- A diferença (a – b) dará o teor de fosfito expresso em % de P_2O_5 .

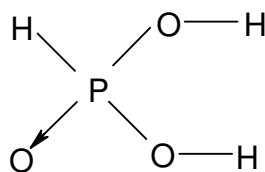
2.5.2) Análise com oxidação por ácido sulfúrico – P_2O_5 total

a) Princípio e aplicação

Fosfito é nome genérico que se dá aos sais do ácido fosforoso H_3PO_3 . Este ácido é conhecido na química por uma característica interessante: um dos átomos de hidrogênio de sua molécula não tem função de ácido.



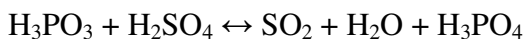
Ácido Fosfórico



Ácido Fosforoso

Para sua determinação por análise química deve-se, preliminarmente, promover a oxidação do ácido fosforoso a ácido fosfórico. O íon fosfato é determinado por espectrofotometria através da formação de um composto amarelo pela reação com íons vanadato e molibdato, quantificado a 400 nm. O ácido fosforoso não forma composto colorido com os sais citados. Havendo a necessidade de identificação entre íons fosfito e fosfato, devem ser feitas determinações de fósforo *com e sem* a oxidação da amostra.

A conversão completa de fosfito a fosfato é levada a efeito pela reação com ácido sulfúrico, a quente:



Aplica-se aos fertilizantes com conteúdo de fósforo total ou parcialmente na forma de fosfito.

b) Material

b.1) Equipamento :

- espectrofotômetro de uv-visível, digital.

b.2) Reagentes e soluções

- ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 , p.a.
- ácido nítrico concentrado, HNO_3 , p.a.

- *solução padrão de fósforo a $200\text{ mg L}^{-1} P_2O_5$* : pesar 0,3835g KH_2PO_4 seco por 2 horas a $100-110^\circ C$, transferir para balão volumétrico de 1000 mL , juntar 5 mL de H_2SO_4 concentrado e completar o volume com água destilada.

- *reativo vanadomolibdico* : dissolver 20 g de molibdato de amônio, NH_4MoO_4 , p.a., em 200 mL de água destilada aquecida a $80^\circ C$, deixar esfriar e reservar. Dissolver 1 g de metavanadato de amônio, NH_4VO_3 , p.a., em 100 mL de água destilada aquecida a $80^\circ C$, juntar 180 mL de HNO_3 concentrado, deixar resfriar e reservar. Juntar as duas soluções cuidadosamente e sob agitação, transferir para balão volumétrico de 1000mL e completar o volume com água destilada.

c) Procedimento

c.1) Preparo da curva de calibração

- a) Preparar uma curva de calibração, transferindo: 0, 2, 4, 6, 8 e 10 mL de solução padrão de fósforo a $200\text{ mg L}^{-1} P_2O_5$ para balões volumétricos de 50 mL.
- b) Adicionar 10 mL do reativo vanadomolibdico, completar o volume com água e deixar reagir por 10 min.
- c) Efetuar leitura de absorbância a 400 nm, acertando 100% transmitância com o a solução isenta de fósforo. Relacionar as massas de 0; 0,4; 0,6; 0,8; 1,2; 1,6 e 2,0 mg P_2O_5 com os respectivos valores de absorbância para se obter a equação da curva de calibração.

c.2) Determinação

- a) Pesar uma massa de g_1 gramas da amostra, próxima a 1 g, e transferir para béquer de 250 mL. Anotar a massa exata (g_1).
- b) Adicionar 5 ml de H_2SO_4 concentrado, aquecer e manter sob ebulição controlada por 30 min, conservando o béquer coberto por vidro de relógio.
- c) Retirar do aquecimento, deixar resfriar, transferir para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada.
- d) Transferir uma alíquota do extrato contendo até 2 mg de P_2O_5 , de acordo com a especificação do produto, para balão volumétrico de 50 mL.
- e) Adicionar 10 mL da solução reativa vanadomolibdica, completar o volume com água, homogeneizar e deixar reagir por 10 min.
- f) Efetuar leitura de absorbância a 400 nm, acertando 100% de transmitância com o a solução isenta de fósforo. Determinar a concentração C, em mg/L.

- g) Cálculo:

$$\% P_2O_5 \text{ total} = \frac{C \cdot 5}{g}, \text{ onde :}$$

C = concentração de P_2O_5 encontrada na solução-amostra, em mg/L, por leitura direta do equipamento ou através da equação de regressão.

g = massa, em mg, da amostra contida na alíquota tomada para a solução de leitura.

NOTA : Havendo a necessidade de apresentar o conteúdo de fósforo total na amostra distinguindo suas diferentes formas (teor de fosfato e fosfito), proceder à determinação do fósforo na forma de fosfato pelo métodos espectrofotométrico anteriormente descrito (sem etapa de oxidação prévia) neste capítulo (Fertilizantes Minerais).

O teor de fósforo na forma de fosfito, $P_2O_5 (PO_3)$, será :

$$\% P_2O_5 (PO_3) = \% P_2O_5 \text{ total} - \% P_2O_5 (PO_4)$$

3. POTÁSSIO (K_2O) SOLÚVEL EM ÁGUA

3.1 Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio

a) Princípio

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

b) Materiais

b.1) Reagentes e soluções

- **Solução de hidróxido de sódio, NaOH, a 200 g/L, em água.**
- **Formaldeído, H_2CO , p.a. a 37%.**
- **Solução de oxalato de amônio, $(NH_4)_2C_2O_4$, a 40 g/L:** Pesar 40 g do reagente e dissolver em água destilada morna. Completar a 1 litro com água destilada.
- **Solução do indicador amarelo de Clayton:** Dissolver 0,040g de amarelo de Clayton (amarelo de titânio) em água e completar o volume a 100 mL. Homogeneizar.
- **Solução de BCTA ou de cloreto de benzalcônio a 6,3 g/L:** Pesar 6,3g de brometo de cetiltrimetilamônio(BCTA), p.a., ou cloreto de benzalcônio (Zefiran) e dissolver em água quente. Esfriar e completar o volume a 1 litro com água destilada.

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

A equivalência entre esta solução e a de TFBS, referida à frente, deve ser de aproximadamente 2:1 em volume.

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

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

Titular com a solução de BCTA ou de cloreto de benzalcônio até a viragem para a cor rosa (V_1). Em seguida calcular o fator de equivalência do volume da solução de TFBS correspondente a 1 mL de solução de cloreto de benzalcônio, pela expressão:

$$F_1 = \frac{5}{V_1}, \text{ onde}$$

V_1 = volume gasto da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio em mL. O fator deverá ser aproximadamente 0,5.

- **Fosfato monopotássico, KH_2PO_4 , p.a. padrão primário:** Secar a 105°C durante 2 horas e esfriar em dessecador. Preparar uma solução padrão de fosfato monopotássico, KH_2PO_4 , dissolvendo 2,5000g em água, adicionar 50 mL da solução de oxalato de amônio a 40 g/L e completar o volume a 250 mL com água destilada. Homogeneizar. Essa solução contém 3,4613 mg de K_2O por mililitro.

- **Solução de tetrafenilborato de sódio (TFBS), $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$:** dissolver 12 g de tetrafenilborato de sódio, p.a., em 800 mL de água, adicionar 20 a 25 g de hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$, 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 a 200 g/L ao filtrado límpido e completar a 1 litro. Homogeneizar e deixar em repouso em recipiente de polietileno durante 2 dias antes da padronização.

Padronização

- i. Transferir uma alíquota de 10 mL da solução padrão de KH_2PO_4 medida com uma pipeta volumétrica contendo 34,6133 mg de K_2O , para um balão volumétrico de 100 mL;
- ii. Adicionar 2 mL de NaOH a 200 g/L, 5 mL de formaldeído a 37% e 30,00 mL da solução de tetrafenilborato de sódio;
- iii. Agitar lentamente evitando a formação de espuma. Completar o volume com água destilada, homogeneizar;
- iv. Após 10 minutos, filtrar através de papel de filtro de porosidade fina, seco;
- v. Transferir uma alíquota de 50 mL de filtrado para um erlenmeyer de 250 mL e adicionar 6 a 8 gotas do indicador amarelo de Clayton;
- vi. 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 (V_2);
- vii. Em seguida, calcular o fator correspondente a mg de K_2O por mL da solução de TFBS, usando a expressão:

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

V_2 = volume gasto de BCTA ou cloreto de benzalcônio em mL.

F_1 = fator da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio em relação ao TFBS.

c) Procedimento

c.1) Extração

- a) Transferir 2,5 g da amostra com aproximação de 0,1 mg (G), para um béquer de 400 mL, adicionar 50 mL de solução de oxalato de amônio a 40 g/L, e 125 mL de água, ferver suavemente durante 30 minutos. Se a amostra contiver matéria orgânica, juntar 2 g de carvão ativo, isento de K_2O , antes da fervura;
- b) 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.

c.2) Determinação

- a) Transferir uma alíquota (A) contendo 10 a 40 mg de K_2O ($100/Gg \leq A \leq 400/Gg$, sendo G = peso em gramas e g = garantia em %) para um balão volumétrico de 100 mL, adicionar 2 mL de NaOH 200 g/L 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 K_2O esperado e mais um excesso de 8 mL para garantir a precipitação;
- 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 semi-micro, até a viragem para a cor rosada (V_4);
- e) Calcular o teor de potássio na amostra pela expressão:

$$\% K_2O = \frac{25F_2[V_3 - (2 \cdot V_4 \cdot F_1)]}{AG}$$

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

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

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

F_2 = fator da solução de TFBS

G = massa inicial da amostra em grama

3.2 Método por fotometria de chama

a) Princípio

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

b) Materiais

b.1) Equipamentos

- Fotômetro de chama.

b.2) Reagentes e soluções

- Solução padrão de 1.000 ppm de K_2O .

Pesar exatamente 1,5828 g de cloreto de potássio, KCl, p.a., previamente secado em estufa a 100°C, durante 2 horas e esfriado em dessecador. Dissolver com água destilada em balão volumétrico de 1 litro; completar o volume com água e homogeneizar (solução estoque).

- Solução de 40 ppm de K_2O .

Pipetar 20 mL da solução estoque e passar para o balão volumétrico de 500 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.

- Solução de 16 ppm de K_2O .

Pipetar 100 mL da solução de 40 ppm de K_2O e transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar. Esta solução contém 16 ppm de K_2O e é usada como padrão.

c) Procedimento

c.1) Extração

a) Pesar “G” gramas da amostra, com aproximação de 0,1 mg, conforme tabela 2 e transferir para béquer de 100 mL, adicionar 50mL de água e ferver por 10 minutos;

Tabela 2 – quantidade a pesar conforme a especificação do produto (garantia, em %)

Garantia (% em massa)	G (em grama)	Volume do balão 1 (mL)
Até 30 %	8/Garantia	100
Acima de 30 até 45%	20/ Garantia	250
Acima de 45%	40/ Garantia	500

b) Esfriar e transferir para balão volumétrico (balão 1) e homogeneizar;

c) Filtrar em papel de filtro de porosidade média, se necessário;

c.2) Determinação

- a) Pipetar 5 mL e transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar
- b) Ajustar o fotômetro de chama em "80" (valor de escala), ou em 16 ppm, com a solução padrão de 16 ppm de K₂O, usando água destilada para zerar o aparelho;
- c) Medir o valor da emissão do potássio na solução diluída da amostra, registrando a leitura (L ou L');
- d) Calcular a % K₂O, pela expressão:

$$\% \text{K}_2\text{O} = \text{LV}_b/1000\text{G}, \text{ ou}$$

$$\% \text{K}_2\text{O} = \text{L}'\text{V}_b/200\text{G}, \text{ onde :}$$

V_b = Volume do balão utilizado na primeira avolumação (balão 1).

L = leitura da solução diluída da amostra em valor de escala.

L' = leitura da solução diluída da amostra em ppm.

G = massa inicial da amostra, em grama.

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

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).

4. CÁLCIO

4.1 Método volumétrico do EDTA

a) Princípio e aplicação

Consiste na extração do cálcio da amostra e titulação do mesmo com solução padronizada de EDTA, após a eliminação dos interferentes. Método mais indicado para a avaliação de produtos com o teor de cálcio da ordem de grandeza de 5% ou acima.

b) Material

b.1) Reagentes

- **Ácido clorídrico (HCl) concentrado , p.a .**
- **Solução de HCl (1+5) com água destilada**, aproximadamente 2 mol/L.
- **Solução de HCl (1+23) com água destilada**, aproximadamente 0,5 mol/L
- **Ácido perclórico (HClO₄) concentrado, p.a.**
- **Ácido fluorídrico (HF) concentrado, p.a.**
- **Solução de hidróxido de potássio 200 g/L.** Transferir 100 g de KOH para béquer de 600 mL, dissolver com 400 mL de água destilada, passar para balão de 500 mL, esperar esfriar, completar o

volume e agitar.

- **Solução de hidróxido de potássio e cianeto de potássio.** (cuidado! veneno). Dissolver 280g de hidróxido de potássio(KOH), p.a., e 66 g de cianeto de potássio (KCN), p.a., em 1 litro de água destilada.

- **Indicador: 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, KNO_3 ;

- **Solução de calcon a 5 g/L:** Transferir 0,1g de calcon para béquer de 100 mL, contendo 10 mL de trietanolamina e 10 mL de álcool metílico. Esperar dissolver, transferir para recipiente de plástico e conservar em geladeira;

- **Solução de sulfato duplo de ferro III e amônio a 136 g/L.** Transferir 68 g de sulfato duplo de ferro III e amônio, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, para um béquer de 600 mL contendo 400 mL de água destilada e 2,5 mL de H_2SO_4 concentrado, p.a., agitar para dissolver e passar para um balão volumétrico de 500 mL, filtrando caso a solução não se apresente límpida. Completar o volume e agitar;

- **Solução padrão de cálcio contendo 1,0 mg de Ca/mL.** Transferir 2,4973 g de carbonato de cálcio (CaCO_3), padrão primário, previamente seco a 100-105°C, durante 2 horas e mantido em dessecador, para balão volumétrico de 1 litro, dissolver com 70-80 mL de solução de HCl (1+1), completar o volume com água destilada e agitar.

- **Solução aquosa de trietanolamina (1+1).** Juntar o reagente e água destilada em volumes iguais

- **Solução de ferrocianeto de potássio 40 g/L.** Dissolver 4,0 g de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em 100 mL de água destilada.

- **Solução de EDTA dissódico 4 g/L.** Dissolver 4,0 g de sal dissódico do EDTA em 400-500 mL de água destilada, transferir para balão volumétrico de 1 litro, completar o volume e agitar.

Padronização

i. Transferir 10 mL da solução padrão de cálcio, para um frasco de erlenmeyer de 300 mL;

ii. Adicionar 100 mL de água destilada, 10 mL de solução de hidróxido de potássio e cianeto de potássio, 2 gotas de solução de trietanolamina, 5 gotas de solução de ferrocianeto de potássio e 15 ± 1 mg do indicador calceína, ou 6 gotas de solução do indicador calcon, agitando após a adição de cada reativo;

iii. Titular imediatamente com a solução de EDTA 4 g/L, 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;

iv. Titular 3 ou mais alíquotas e, a partir da média dos volumes (V), em mL, calcular o título da solução de EDTA, ou o número de mg de cálcio correspondente a 1 mL da solução do EDTA (t_1);

$$t_1 = 10/V$$

Calcular o número de mg de magnésio por mL de solução de EDTA (t_2) a partir de

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

c) Procedimento

c.1) Extração

c.1.1 Em materiais inorgânicos, exceto fritas

a) Pesar uma massa de 0,5 a 2,0 g da amostra, de acordo com a especificação do produto, com aproximação de 0,1mg (G), para béquer de 150 mL. Adicionar 10 mL de HCl concentrado, cobrir com vidro de relógio, ferver e evaporar em chapa aquecedora até próximo à secura, sem deixar queimar o resíduo. Tomando-se uma massa acima de 1g (produtos com baixos teores), aumentar proporcionalmente o volume de HCl concentrado;

b) Dissolver o resíduo com 20 mL de solução HCl (1+5), ferver ligeiramente e, se necessário, filtrar em papel de filtro de porosidade média, recebendo o filtrado em um balão volumétrico de 100 mL. Lavar o béquer e o filtrado com 5 porções de 10 mL de água destilada e completar o volume com água destilada;

c) Desenvolver uma prova em branco.

c.1.2 Fritas e misturas que as contenham

a) Transferir 0,5 a 1 g da amostra (moída e passada em peneira ABNT 100), com aproximação de 0,1 mg, para cadinho de platina e acrescentar 5 mL de HClO₄ e 5 mL de HF concentrados;

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, esfriar, transferir para um béquer de 100 mL, diluir com cerca de 50 mL de água destilada e filtrar em papel de filtro de porosidade média, recebendo o filtrado num balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com água destilada;

e) Preparar uma prova em branco

c.2) Determinação

a) Transferir 20 mL do extrato para um béquer de 250 mL e fazer um volume de aproximadamente 100 mL com água destilada;

b) Ajustar o pH da solução a 4±0,1, com solução de KOH 200 g/L utilizando um potenciômetro e agitador magnético para homogeneizar a solução. Se o pH passar de 4 corrigir com HCl (1+4);

c) Adicionar um volume variável da solução de sulfato duplo de ferro III e amônio FeNH₄(SO₄)₂, de acordo com o teor de P₂O₅ do fertilizante (3 mL para fertilizantes com menos de 7% de P₂O₅, 5 mL para fertilizantes com 7 a 15% de P₂O₅, 8 mL para fertilizante com 16 a 30% de P₂O₅ e 10 mL para fertilizante com mais de 30% de P₂O₅);

d) Ajustar o pH da solução a 5±0,1, com solução de KOH 200 g/L ou com solução de HCl (1+ 4) se o pH for maior do que 5;

e) Esfriar e transferir a suspensão do béquer para um balão volumétrico de 250 mL, lavar o béquer com várias porções de água destilada, passando o líquido para o balão, completar o volume, agitar e deixar em repouso para o o material em suspensão sedimentar;

f) Filtrar o líquido sobrenadante do balão, com cuidado para evitar que o precipitado entre em suspensão, através de papel de filtro de porosidade média, até obter 100 a 120 mL de filtrado, o

qual servirá também para a determinação do magnésio;

g) Transferir uma alíquota (A) de 50 a 100 mL do filtrado para um erlenmeyer de 300 mL e adicionar 25-50 mL de água destilada;

h) Adicionar 10 mL de solução de hidróxido de potássio - cianeto de potássio, 2 gotas de solução de trietanolamina, 5 gotas da solução de ferrocianeto de potássio e 15 ± 1 mg do indicador calceína ou 6 gotas de solução do indicador calcon

i) 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 g/L, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para rosa; o calcon muda de vinho para azul puro, e a murexida muda do vermelho para violeta intenso. Anotar o volume (V_1) da solução de EDTA consumido;

j) Desenvolver uma prova em branco (V_2);

h) Calcular a percentagem de cálcio mediante a expressão:

$$\% \text{ Ca} = \frac{125t_1(V_1 - V_2)}{AG}$$

V_1 = volume em mL da solução de EDTA consumido na titulação da alíquota da amostra

V_2 = volume em mL da solução de EDTA consumido na titulação da prova em branco

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

G = massa inicial da amostra em gramas.

A = volume (mL) da alíquota tomada para a titulação.

4.2. Método espectrométrico por absorção atômica

a) Princípio e aplicação

Consiste na extração do cálcio contido na amostra, por digestão ácida e a quente, e medição de sua concentração através da técnica de absorção atômica. É o método mais indicado para produtos com baixos teores de cálcio.

b) Materiais

b.1) Equipamento:

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

b.2) Reagentes e soluções

- **Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.**
- **Solução de HCl (1+5) com água destilada**, aproximadamente 2 mol/L
- **Solução de HCl (1+23) com água destilada**, aproximadamente 0,5 mol/L
- **Solução de lantânio, com 50 g de La/L.** Transferir 29,33 g de óxido de lantânio, La_2O_3 ,

para 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 destilada.

- **Solução padrão de cálcio, contendo 500 ppm(m/v) de Ca.**

Transferir 1,2486 g de CaCO₃, padrão primário, para bequer de 250 mL, dissolver com 10-20 mL de solução de HCl (1+5), transferir para balão de 1 litro, lavar o béquer e completar o volume com água destilada.

Obs.: a solução padrão estoque de cálcio pode ser adquirida pronta ou, ainda, pode-se utilizar a solução de 1mg de Ca/mL(1000 ppm m/v) do método anterior, diluindo-a com água destilada na razão 1:1

- **Solução padrão contendo 25 mg de Ca/L.**

Transferir 25 mL da solução 500 ppm para um balão de 500 mL e completar o volume com água destilada.

- **Soluções padrões de trabalho contendo 0 - 5 - 10 - 15 e 20 ppm de Ca.**

Transferir para balões de 25 mL: 0 - 5 - 10 - 15 e 20 mL da solução 25 ppm Ca. Adicionar 5 mL de solução de lantânio a todos os balões e completar o volume com água destilada. Essas soluções devem ser usadas recém-preparadas.

c) Procedimento

c.1) Extração

Proceder conforme descrito do método anterior, para cálcio, 4.1 item c.1-Extração

c.2) Determinação

a) Tomar uma alíquota (A) do extrato contendo, no máximo, 0,5 mg de Ca ($A \leq 5/Gg$ sendo G = massa inicial da amostra, em grama e g = garantia em %), e transferir para balão volumétrico de 25 mL;

Observação: para garantias acima de 5% diluir 10 mL do extrato para 100 mL e recalculer a alíquota ($A \leq 50/Gg$).

b) Juntar 5 mL da solução de óxido de lantânio e completar o volume com água destilada.

c) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cálcio (lâmpada de Ca, comprimento de onda de 422,7 nm ou linhas secundárias e chama adequada, conforme manual do equipamento).

d) Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras;

e) Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura;

f) Calcular a percentagem de cálcio através da concentração encontrada pela expressão:

$$\% \text{ Ca} = \frac{0,25CD}{AG} \quad , \text{ onde :}$$

C = concentração em ppm de cálcio na solução final

D = fator de diluição do extrato (se não diluir D = 1; diluindo 10:100, D =10)

G = massa inicial da amostra, em grama.

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

4.3. Método volumétrico do permanganato de potássio

a) Princípio e aplicação

Consiste em solubilizar o cálcio da amostra em meio ácido, seguido de 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% ou acima.

b) Materiais

b.1) Reagentes e soluções

- **Ácido clorídrico (HCl) concentrado, p.a.**
- **Ácido clorídrico (1+5), com água destilada.** Tomar 50 mL de HCl concentrado e 250 mL de água destilada.
- **Solução de HCl diluída (1+4), com água destilada.** Tomar 50 mL de HCl concentrado e 200 mL de água.
- **Ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado, p.a .**
- **Solução de ácido sulfúrico (1+19), com água.** Diluir 100 mL de H₂SO₄ concentrado para 2 litros, com água destilada.
- **Solução de ácido sulfúrico (1+9), com água.** Diluir 100 mL de H₂SO₄ concentrado para 1 litro, com água destilada.
- **Hidróxido de sódio (NaOH), p.a .**
- **Solução aquosa de hidróxido de sódio com 2g de NaOH/L.**
- **Solução de bromofenol azul a 2 g/L**
- Preparo: Transferir 0,10 g de bromofenol azul para um gral de porcelana; adicionar 3 mL de solução de NaOH 2g/L, 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 destilada e agitar.
- **Hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado, 28-30%, p.a.**
- **Solução de hidróxido de amônio (1+4), com água destilada.** Tomar 50 mL de NH₄OH e 200 mL de água.
- **Solução saturada de oxalato de amônio.**
- Preparo: Adicionar 80 g de (NH₄)₂C₂O₄.H₂O, p.a., a 1 litro de água destilada contido em recipiente de vidro com tampa esmerilhada, agitar e deixar em repouso 12 a 18 horas.
- **Solução de permanganato de potássio, KMnO₄ 0,02 mol/L a ser padronizada**

Preparo: Dissolver 3,2 g de KMnO_4 , p.a., em 1 litro de água destilada, 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, recebendo o filtrado em recipiente de vidro escuro (o funil e o frasco devem ser lavados previamente com solução sulfocrômica).

Padronização

- i. Transferir 0,2000 g oxalato de sódio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$), padrão primário (secado a 105°C por 1 hora) para erlenmeyer de 500 mL;
- ii. Acrescentar 250 mL de solução de H_2SO_4 (1+19) previamente fervido por 15 minutos e esfriado à temperatura ambiente;
- iii. Transferir a solução de KMnO_4 0,02 M para uma bureta, adicionar 25 mL dessa solução para dentro do erlenmeyer e agitar por 60-90 segundos, de modo contínuo;
- iv. Deixar em repouso até a cor desaparecer (caso não desapareça, repetir adicionando menor volume de KMnO_4).
- v. Aquecer a solução do erlenmeyer a $50-60^\circ\text{C}$ e prosseguir a titulação 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;
- vi. Calcular a concentração M_1 pela expressão:

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

m = massa (g) de oxalato de sódio (0,2000 g).

V = volume, em mL, da solução de KMnO_4 gasto na titulação.

Preparar uma solução de KMnO_4 aproximadamente 0,01M por diluição cuidadosa, com água destilada, da solução 0,02 M, na relação 1:1 . Sua concentração exata, M_2 , será: $M_1 / 2$

c) Procedimento

c.1) Extração

Proceder conforme o método **4.1 item c.1- Extração**

c.2) Determinação

- a) Transferir uma alíquota (A) de 10 a 50 mL do extrato 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 a 2g /L 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 destilada;

Obs: Pode ser usado o indicador vermelho de metila em solução alcoólica a 2g /L (0,2 g do indicador em 100 mL de álcool etílico) e a mudança de cor deverá ser de vermelha 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) ajustando o pH pela adição de NH₄OH (1+4) ou de HCl (1+4);
- e) Deixar em banho-maria durante 1 hora e 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, para um erlenmeyer ou frasco de filtração a vácuo, de 300mL;
- g) Lavar o precipitado com 10 porções de água quente (70-80°C), de 10 mL cada uma;
- h) Retirar o recipiente (erlenmeyer ou frasco para filtração a vácuo) que recebeu o filtrado, conservando o seu conteúdo para a determinação gravimétrica do magnésio (*método 5.3 deste capítulo*), e substituir por outro similar;
- i) Dissolver o precipitado com 10 porções de 10 mL cada uma, de solução de H₂SO₄ (1+9) a 70 a 80°C, recebendo a solução no novo recipiente;
- j) Titular a solução quente, a 70-80°C, com a solução 0,02 M(M₁) ou 0,01 M(M₂) de permanganato de potássio, dependendo da especificação de cálcio na amostra em análise;
- k) Desenvolver uma prova em branco;
- l) Calcular o percentual de cálcio pela expressão:

$$\% \text{Ca} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot M \cdot 10,02}{g}, \text{ onde:}$$

V₁ = volume, em mL, da solução de permanganato gasto na titulação da amostra.

V₂ = volume, em mL, da solução de permanganato gasto na prova em branco

M = molaridade exata da solução de KMnO₄ usada (M₁ ou M₂, determinadas na **padronização**)

g = massa da amostra, em grama, contida na alíquota tomada no item **c.2.a**

g = AG/100, onde A é o volume da alíquota tomada para a determinação, em mL, e G a massa inicial da amostra, em grama.

5. MAGNÉSIO

5.1. Método volumétrico do EDTA

a) Princípio e aplicação

Consiste na extração do magnésio da amostra e titulação do mesmo com solução padronizada de EDTA, após a eliminação dos interferentes. Método mais indicado para produtos com teor de magnésio da ordem de 5% ou acima.

b) Materiais

b.1) Reagentes e soluções

- **Solução tampão, pH=10:** dissolver 67,5 g de cloreto de amônio, NH₄Cl, em aproximadamente

200 mL de água destilada, 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 destilada. Corrigir o tampão, se necessário.

- **Solução aquosa de cianeto de potássio, KCN, 20 g/L (cuidado, VENENO).**

- **Solução aquosa de trietanolamina (1+1).**

- **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.

- **Solução de EDTA dissódico a 4 g/L padronizada:** já descrita no item dos reagentes do método para determinação do cálcio – **4.1.**

- **Solução de ferrocianeto de potássio 40 g/L:** dissolver 4 g de K₄[Fe(CN)₆].3H₂O em 100 mL de água destilada.

- **Solução de KOH 200 g/L:** Pesar 200 g do reagente e diluir, com água a 1 litro.

c) Procedimento

c.1) Extração

Proceder conforme extração para o cálcio (**método 4.1, item c.1- Extração**).

c.2) Determinação

Seguir o procedimento da determinação do cálcio por EDTA (**4.1.c.2**) até o item **f** e prosseguir:

g) Transferir uma alíquota de 50 a 100 mL do filtrado para um frasco de erlenmeyer de 300 mL e adicionar 25-50 mL de água destilada;

h) Adicionar 5 mL de solução tampão (pH =10), 2 mL de solução de KCN 20 g/L, 2 gotas de solução de trietanolamina, 5 gotas de solução de ferrocianeto de potássio e 8 gotas de solução do indicador eriocromo preto T, homogeneizando após a adição de cada reagente;

i) Colocar o frasco sobre um fundo branco e de preferência usar um agitador magnético e titular imediatamente com solução padronizada de EDTA 4 g/L agitando continuamente até que a solução passe da cor vinho para azul puro; anotar o volume (V₃);

j) Desenvolver uma prova em branco (V₄);

l) Calcular a percentagem de Mg pela expressão:

$$\%Mg = \frac{125t_2[(V_3-V_4) - (V_1-V_2)]}{AG}, \text{ onde:}$$

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

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

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

t₂ = título da solução de EDTA, expresso em mg de Mg por mL, calculado conforme descrito no método volumétrico do EDTA (**4.1**) para determinação do cálcio.

G = massa inicial da amostra, em grama

A = alíquota, em mL, tomada para a titulação (no item **g**).

5.2. Método espectrométrico por absorção atômica

a) Princípio e aplicação

Consiste na extração, por digestão ácida da amostra, do magnésio contido em sua composição e determinação da concentração através da técnica de absorção atômica. É o método mais indicado para produtos com baixos teores de magnésio.

b) Materiais

b.1) Equipamentos

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

b.2) Reagentes

- **Solução padrão de magnésio com 1.000 ppm(m/v) de Mg:** preparar a partir de solução padrão de magnésio com 1,0000 g de Mg (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL. Acrescentar 20 mL de HCl concentrado e completar o volume com água destilada; ou tomar 1,0000 g de magnésio metálico, dissolver em 20 mL de ácido clorídrico (1+5) e avolumar para 1000 mL com água destilada. Outros padrões primários de Mg podem ser utilizados.

- **Solução padrão de magnésio a 25 ppm:** tomar 5 mL da solução a 1.000 ppm e diluir com ácido clorídrico (1+23) em balão de 200 mL.

- **Soluções padrões de trabalho, de magnésio:** transferir 0 – 0,5 – 1,0 – 2,5 mL da solução de 25 ppm de Mg para um balão de 25 mL. Adicionar 5 mL da solução de lantânio a todos os balões e completar o volume com água destilada. Estas soluções contêm 0,0 – 0,5 – 1,0 e 2,5 ppm de Mg e devem ser recém-preparadas .

c) Procedimento

c.1) Extração

Proceder conforme método 4.1 item c.1-Extração.

c.2) Determinação

a) Tomar uma alíquota (A) do extrato que contenha, no máximo, 60 microgramas de Mg ($A \leq 0,6/Gg$ sendo $G =$ gramas da amostra e $g =$ garantia em %);

Observação. Para garantias maiores que 0,6% diluir 5 mL do extrato para 100 mL e recalcular a alíquota ($A \leq 12/Gg$).

b) Adicionar 5 mL da solução de óxido de lantânio e completar o volume com água destilada.

c) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do magnésio (lâmpada de Mg, comprimento de onda de 285,2 nm ou linhas secundárias, e chama adequada, conforme manual do equipamento).

d) Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada

verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras;

e) Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura;

f) Calcular a percentagem de magnésio no material analisado, através da concentração encontrada, pela expressão:

$$\%Mg = \frac{0,25CD}{AG}$$

C = leitura em ppm(m/v) de magnésio na solução de leitura.

A = alíquota utilizada na diluição do extrato em mL

G = massa inicial da amostra em grama

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

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.

5.3. Método gravimétrico do pirofosfato

a) Princípio e aplicação

Consiste em solubilizar o magnésio e cálcio (geralmente presente) da amostra com ácido clorídrico, precipitação do cálcio com oxalato de amônio, separação do precipitado por filtração 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% ou acima.

b) Materiais

b.1) Equipamentos

- mufla

b.2) Reagentes

- **Ácido clorídrico (HCl) concentrado, p.a.**
- **Ácido clorídrico (1+5), com água destilada.**
- **Solução de HCl diluído (1+4), com água destilada.**
- **Hidróxido de sódio (NaOH), p.a .**
- **Solução aquosa de hidróxido de sódio com 2 g de NaOH/L.**
- **Solução de bromofenol azul a 2 g/L**

Preparo: Transferir 0,10 g de bromofenol azul para um gral de porcelana; adicionar 3 mL de solução de NaOH 2 g/L, 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 destilada e agitar.

- **Hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado, 28-30%, p.a.**
- **Soluções de hidróxido de amônio (1+4), (1+1) e (1+9), com água destilada.**
- **Solução saturada de oxalato de amônio.**

Preparo: Adicionar 80 g de (NH₄)₂C₂O₄.H₂O, p.a., a 1 litro de água destilada contido em recipiente de vidro com tampa esmerilhada, agitar e deixar em repouso 12 a 18 horas.

- **Solução de ortofosfato diamônico a 200 g/L.** Dissolver 50,0 g de (NH₄)₂HPO₄ em 250 mL de água destilada.

- **Solução de ácido cítrico (H₃C₆H₅O₇.H₂O), a 100 g/L**

Preparo: Dissolver 25 g de ácido cítrico mono-hidratado em 140-160 mL de água destilada e completar o volume a 250 mL.

- **Solução de bromotimol azul a 2 g/L**

Preparo: Transferir 0,10 g de bromotimol azul para um gral de porcelana pequeno, adicionar 3,20 mL de solução de NaOH 2 g/L, aos poucos (porções 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 agitar.

b) Procedimento

c.1) Extração

Proceder conforme método **4.1 item c.1- Extração**

c.2) Determinação

Proceder conforme descrito no método **4.3** da determinação do cálcio (método volumétrico do permanganato de potássio) até o item **c.2.h**, e prosseguir:

- i) Tomar o filtrado obtido da separação do oxalato de cálcio e que contém o magnésio;
- j) Adicionar 10 mL de solução de ácido cítrico a 100 g/L, 4 gotas da solução de bromotimol azul, NH₄OH (1+1) até a viragem do indicador (a solução deverá ficar azul) e 10 mL de solução de ortofosfato diamônico;
- l) Agitar vigorosamente a solução com o auxílio de um bastonete de vidro sem encostar ou atritar as paredes do béquer, até a formação de precipitado;
- m) Adicionar 15 mL de NH₄OH e deixar em repouso 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).
- n) Filtrar com papel de filtração lenta, faixa azul ou equivalente, adaptado a um funil de haste longa, para um frasco de erlenmeyer de 500 mL ou béquer de 600 mL;
- o) Lavar o recipiente onde 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);
- p) 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;
- q) Retirar o cadinho do forno, colocá-lo em dessecador, deixar esfriar e pesar;

r) Calcular o percentual de Mg pela expressão:

$$\% \text{Mg} = \frac{21,84 \text{ m}}{\text{g}}, \text{ onde :}$$

m = massa do precipitado ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$), em gramas.

g = massa da amostra, em grama, contida na alíquota tomada para a precipitação do magnésio, sendo:

$$g = \text{AG}/100, \text{ onde:}$$

A é o volume da alíquota tomada para a determinação, em mL, e
G a massa inicial da amostra, em grama.

Obs.: o pirofosfato de magnésio ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) contém 21,84% de magnésio em sua composição.

6. ENXOFRE

6.1 Método gravimétrico simplificado do cloreto de bário

a) Princípio e aplicação

Consiste na extração do enxofre presente na composição da amostra na forma de sulfato, sua precipitação como sulfato de bário e pesagem deste precipitado.

Aplicável somente para fertilizantes com enxofre presente na forma de sulfato.

b) Materiais

b.1) Equipamentos

- bomba a vácuo
 - cadinhos de porcelana de 25-30 mL
- mufla

b.2) Reagentes e soluções:

- **Solução de cloreto de bário 100 g/L:** 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 destilada e homogeneizar. Guardar em frasco bem tampado.

- **Solução de nitrato de prata 10 g/L:** pesar 1,0 grama de nitrato de prata e transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar com água destilada e homogeneizar. Guardar em frasco de vidro

âmbar com tampa esmerilhada.

- **Ácido clorídrico, HCl, p.a.**
- **Ácido nítrico, HNO₃, p.a.**

c) Procedimento

c.1) Extração

- a) Pesar, com aproximação de 0,1 mg, uma massa (G, gramas) da amostra contendo de 50 a 150 mg de enxofre para um béquer de 250 mL ($5/g \leq G \leq 15/g$, onde g = garantia em %);
- b) Adicionar 25 mL de HNO₃ p.a., 10 mL de HCl p.a e ferver, dentro de capela, até cessar a emissão de vapores castanhos;
- c) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média ou fina, se necessário, para béquer de 400 mL. Lavar o papel de filtro com aproximadamente 200 mL de água destilada a 85-90°C, em pequenas porções. Aquecer o filtrado até a ebulição.

c.2) Determinação

- a) Adicionar 5-6 gotas de solução de cloreto de bário 100 g/L e, após 1 minuto, acrescentar, lentamente mais 10 mL da solução de cloreto de bário;
- b) Cobrir com vidro de relógio, manter aquecido em banho-maria ou chapa aquecedora com aquecimento brando, sem fervura, durante 30 minutos. Remover, deixar esfriar, e aguardar a sedimentação do precipitado. Filtrar em papel de filtração lenta, porosidade fina (faixa azul ou equivalente);
- c) Lavar com 6 porções de aproximadamente 25 mL de água destilada a 80-90°C, e continuar a lavagem enquanto o teste de cloreto executado no filtrado, com 3 mL de solução de AgNO₃ 10 g/L, acusar a presença de cloreto (com o aparecimento de uma turvação/precipitado branco do AgCl);
- d) Colocar o papel com o precipitado num cadinho de porcelana tarado e levar à mufla à temperatura de 800°C, mantendo a porta entreaberta durante a elevação da temperatura. Fechar a porta do forno e conservá-lo nessa temperatura durante 1 hora;
- e) Retirar o cadinho, colocar em dessecador, esperar esfriar e pesar;
- f) Calcular a percentagem de enxofre total mediante a expressão:

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

m = massa do precipitado de BaSO₄, em grama.

G = massa inicial da amostra, em grama.

6.2 Método gravimétrico do peróxido de hidrogênio

a) Princípio e aplicação

O objetivo do método é a determinação de enxofre em fertilizantes que o contenham em qualquer

de suas formas, inclusive elementar. Fundamenta-se na solubilização e oxidação de todo o enxofre presente na amostra pela ação combinada de uma digestão alcalina e oxidação com peróxido de hidrogênio (água oxigenada), transformando-o em sulfato, e posterior precipitação deste como sulfato de bário.

b) Materiais

b.1) Equipamentos

- bomba a vácuo
 - cadinhos de porcelana de 25-30 mL
- mufla com aquecimento até 1000 °C

b.2) Reagentes e soluções:

- Solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) a 100 g/L, em álcool etílico;
- Peróxido de hidrogênio (H₂O₂), a 30 % (130 volumes);
- Ácido clorídrico (HCl) concentrado, p.a;
- Solução de cloreto de bário (BaCl₂) a 100 g/L em água;
- Solução de nitrato de prata (AgNO₃) a 10 g/L em água. Guardar em frasco de vidro âmbar, com tampa esmerilhada.

c) Procedimento

c.1) Extração

a. Pesar uma quantidade de amostra que contenha em torno de 50 mg de S, com aproximação de 0,1 mg, e transferir para béquer de 400 mL;

b. Adicionar 50 mL da solução alcoólica de KOH, cobrir com vidro de relógio e ferver lentamente, em capela, por 10 minutos. OBS: Cuidado com fagulhas, fogo, etc.

c. Esfriar e adicionar, em capela, com cuidado e aos poucos, 30 mL da solução de H₂O₂; caso forme muita espuma, adicionar pequena quantidade de álcool etílico;

d. Filtrar por papel de filtro de porosidade média, recebendo o filtrado em béquer de 400 mL; lavar as paredes do béquer e o funil com pequenas porções de água destilada, 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;

c.2) Determinação

a. Esfriar, adicionar 10 mL de HCl concentrado e aquecer novamente até a ebulição;

b. Adicionar lentamente 20 mL da solução de BaCl₂, cobrir com vidro de relógio e manter aquecido a 80-90 °C por 1 hora; retirar do aquecimento e deixar esfriar;

c. Filtrar por papel de filtro de porosidade fina (filtração lenta), usando sucção suave, se necessário; lavar o béquer e o filtro com 10 porções de 10 mL de água destilada a 80-90 °C. Testar a presença de cloreto no filtrado recebendo 2 mL do mesmo em tubo de ensaio e adicionar gotas da solução de AgNO₃.

precipitação ou turvação indicam a presença de cloreto. Neste caso, continuar a lavagem até o filtrado não acusar mais a presença de cloreto;

d. Transferir o papel de filtro contendo o precipitado para um cadinho de porcelana de tara conhecida e levar à estufa a 105-110 °C por 15 minutos para secar;

e. Transferir o cadinho seco para uma mufla e elevar a temperatura lentamente até 800 °C, mantendo a porta da mufla entreaberta durante a elevação da temperatura; fechar a mufla e manter nessa temperatura durante 1 hora;

f. Retirar o cadinho da mufla, colocar em dessecador, esperar esfriar e pesar.

c.3) Cálculos

Calcular o teor de enxofre na amostra pela expressão:

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

m = massa (g) do precipitado (BaSO_4)

G = massa (g) da amostra

c.4) Cuidados especiais

□ No item c.1.d, proceder à lavagem do béquer e material retido no papel de filtro de forma criteriosa, de acordo com a descrição do procedimento.

□ Cuidado no manuseio e operações de aquecimento e digestão com solução *alcoólica* de hidróxido de potássio.

6.3 Método gravimétrico do nitroclorato de potássio

a) Princípio e aplicação

Consiste em oxidar o enxofre presente na composição da amostra com o nitroclorato de potássio, transformando-o em sulfato, precipitação e pesagem deste como sulfato de bário. Aplicável aos fertilizantes contendo enxofre em suas diversas formas, inclusive enxofre elementar.

b) Materiais

b.1) Equipamentos

- bomba a vácuo
- cadinhos de porcelana de 25-30 mL

mufla

b.2) Reagentes e soluções

- **Ácido nítrico (HNO₃) concentrado, p.a.**
- **Ácido clorídrico (HCl) concentrado, p.a.**
- **Cloreto de bário (BaCl₂) p.a.**
- **Solução saturada de nitroclorato de potássio, K₂ClO₃NO₃:** em béquer de 2000 mL, colocar 1000 mL de ácido nítrico p.a. e adicionar lentamente, com agitação, o reagente clorato de potássio até ser obtida uma solução saturada. Não há necessidade de aquecimento e a solução deverá ser utilizada após 2 (dois) dias de seu preparo, quando ainda deverá apresentar clorato de potássio precipitado no fundo. Armazenar em frasco de vidro, dentro da capela de exaustão.
- **Solução de cloreto de bário 100 g/L:** pesar 100,0 g de cloreto de bário, transferir para balão volumétrico de 1000 mL, adicionar 500 mL de água e agitar até dissolução do sal. Completar e homogeneizar. Guardar em frasco bem fechado.
- **Solução de nitrato de prata 10 g/L:** pesar 1,0 grama de nitrato de prata em balão volumétrico de 100 mL, completar com água, agitar e homogeneizar. Guardar em frasco de vidro âmbar com tampa esmerilhada.

c) Procedimento

c.1) Extração:

- a) Em béquer de 250 mL, pesar G gramas da amostra com aproximação 0,1 mg, contendo de 50 a 150 mg de enxofre ($5/g \leq G \leq 15/g$, onde g = garantia em %);
- b) Trabalhando em capela, adicionar 15 mL de ácido nítrico, p.a., e levar à chapa, fervendo até redução do volume até próximo de 3,0 mL. Esfriar;
- c) Adicionar 20 mL de solução saturada de nitroclorato de potássio (K₂ClO₃NO₃) e agitar 5 vezes antes de ir à chapa aquecedora, em intervalos de 5 minutos. Se possível, pode-se deixar em repouso durante a noite, antes de levar à chapa aquecedora;
- d) Aquecer em chapa aquecedora lentamente de início e levar a temperatura aos poucos até a fervura, quando poderá ser colocado o vidro de relógio. *Atenção: promover o início de fervura antes da colocação do vidro de relógio, pois pode ocorrer, em alguns casos, a liberação de gases de forma muito rápida, fazendo saltar o vidro de relógio;*
- e) Prosseguir a digestão da amostra até reduzir o volume a cerca de 2,0 mL.;
- f) Esfriar e repetir o procedimento de oxidação com nitroclorato, se for verificada a presença de enxofre elementar não oxidado (partículas sólidas amarelas);
- g) Adicionar 10 mL de água e 15 mL de ácido clorídrico concentrado, voltando ao aquecimento em chapa, até redução do volume a aproximadamente 5,0 mL;
- h) Esfriar, adicionar 50,0 mL de água, 10 mL de ácido clorídrico p.a., e voltar ao aquecimento por mais 5 minutos;
- i) Proceder à filtração em papel de filtro de porosidade média, seguindo-se 6 lavagens sucessivas com água destilada a 80-90°C, recebendo o filtrado em erlenmeyer ou béquer de 250-300 mL. Nesta operação, aguardar a passagem da solução pelo papel de filtro antes de se adicionar água novamente.

c.2) Determinação

- a) Aquecer o filtrado até o início da ebulição e, em seguida, adicionar 5 -10 gotas da solução de cloreto de bário 100 g/L;

- b) Após 1 minuto, acrescentar lentamente mais 15 mL da solução de cloreto de bário. Cobrir com vidro de relógio e manter na chapa aquecedora com temperatura a 85-90 °C durante uma hora, para completar a reação de formação e precipitação do sulfato de bário, BaSO₄;
- c) Remover do aquecimento e aguardar a completa sedimentação do precipitado;
- d) Filtrar em papel de filtração lenta e proceder às sucessivas lavagens com água a 80-90°C, até eliminação completa do excesso de cloreto de bário, testando sua presença no filtrado com a solução de nitrato de prata a 10 g/L, até que o resultado do teste seja negativo para cloreto (o aparecimento de uma turvação/precipitado branco significa teste positivo);
- e) Transferir o papel de filtro com o precipitado para cadinho de porcelana previamente tarado (P₁); transferir o cadinho para a mufla, elevando a temperatura até 800°C, mantendo a porta entreaberta durante a elevação da temperatura. Fechar a porta do forno e calcinar o precipitado a 800°C, durante 1 hora;
- f) Retirar o cadinho, esfriar em dessecador por 30 minutos e pesar (P₂);
- g) Calcular a porcentagem de enxofre, mediante a expressão:

$$\% S = \frac{13,74 (P_2 - P_1)}{G}, \text{ onde:}$$

G = massa inicial da amostra, em grama;

P₁ = massa do cadinho (g);

P₂ = massa(g) do cadinho com o precipitado de BaSO₄, após a calcinação

7. BORO

7.1 Método volumétrico do D-manitol (D-sorbitol)

a) Princípio e aplicação

O método baseia-se na solubilização da amostra em meio ácido e a quente, complexação do boro com D-manitol ou D-sorbitol e titulação do complexo ácido formado com solução de hidróxido de sódio padronizada.

Mais indicado a produtos com teor da ordem de grandeza de 0,20 % ou acima.

b) Materiais

b.1) Equipamento

Necessita-se dispor de dois conjuntos constituídos cada um de uma bureta diretamente ligada a um reservatório destinado a conter solução de NaOH livre de CO₂. Proteger os reservatórios e as buretas de forma a reter o CO₂ do ar. Sob uma das buretas colocar um agitador magnético e ao lado deste, um potenciômetro sensível a 0,05 unidade de pH.

b.2) Reagentes

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

Observação: a solução padrão de B pode ser adquirida pronta (solução-padrão de reconhecida qualidade).

- **Solução de NaOH com 40 g/L.** dissolver 20 g de NaOH em 150-200 mL de água destilada previamente fervida, esfriar, transferir para balão de 500 mL e completar o volume. Transferir para frasco plástico e conserva-lo bem fechado.

- **Solução de NaOH, aproximadamente, 0,025 M, livre de CO_2 .** Ferver 1 litro de água destilada por 20 minutos para remover o CO_2 , deixar esfriar e juntar 25 mL da solução 40 g/L de NaOH. Completar o volume com água destilada fervida e homogeneizar. Transferir para um recipiente que permita a entrada de ar livre de CO_2 e que esteja conectado à bureta.

Padronização:

- i. Transferir 25 mL da solução padrão de H_3BO_3 para um béquer de 250 mL, adicionar 3,0 g de NaCl e 3-4 gotas de solução de vermelho de metila 1 g/L;
- ii. Adicionar solução de HCl 0,5 mol/L, gota a gota e com agitação, até obter a cor amarela do indicador, diluir a aproximadamente 150 mL com água destilada e ferver por 2-3 minutos para eliminar CO_2 ;
- iii. Esfriar à temperatura ambiente e prosseguir, daqui por diante, a partir do item c do procedimento para a determinação, descrito adiante;
- iv. Desenvolver uma prova em branco, substituindo os 25 mL de solução padrão de H_3BO_3 por água destilada;
- v. 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 = miligramas de boro equivalente a 1 mL da solução de NaOH

V_1 = volume, em mL, de solução padronizada de NaOH consumido na titulação do padrão.

V_2 = volume, em mL, de solução padronizada de NaOH consumido na titulação da prova em branco.

- **Solução de NaOH, aproximadamente, 0,5 M:** diluir a solução de NaOH 40g/L com água destilada fervida, na relação (1+1) . Conservar em frasco plástico bem fechado.

- **Solução de HCl (1+1), com água destilada previamente fervida.**

- **Solução de HCl, aproximadamente 0,5 M.** Diluir 4 mL de HCl concentrado, p.a., a 100 mL, com água destilada fervida.

- **Solução de HCl, aproximadamente 0,02 M.** Diluir 1,5 mL de HCl concentrado em água destilada e completar o volume a 1 litro.

- **Solução alcoólica de vermelho de metila 1 g/L.** Dissolver 0,1 g do indicador em 100 mL de álcool etílico a 90-95%

- **Cloreto de sódio, NaCl, p.a**

- **D-manitol, p.a. ou D-sorbitol cristalizado, p.a.**
- **Solução de nitrato de chumbo - $Pb(NO_3)_2$ 100 g/L** – pesar 10 g , dissolver em água fervida e completar o volume a 100 mL.

c) Procedimento

c.1) Extração

- a) Pesar 1 g da amostra com aproximação de 0,1 mg(G), se contiver até 0,45% de B (se o teor de B na amostra for maior, pesar uma quantidade proporcionalmente menor), e transferir para um béquer de 250 mL;
- b) Adicionar 50 mL de água destilada, 3 mL de HCl concentrado, ferver à ebulição e conservar quente por 5-10 minutos;
Mantendo a solução quente, mas sem ferver, proceder ao seguinte tratamento:
 - adicionar solução de $Pb(NO_3)_2$ 100 g/L usando 1 mL desta solução para cada 1,2% de P_2O_5 especificado na amostra;
 - acrescentar $NaHCO_3$ sólido, 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 de solução de vermelho de metila e continuar a adição de $NaHCO_3$, pouco por vez, até a suspensão adquirir a cor amarela ou alaranjada do indicador;
- c) Manter a solução quente, mas não fervendo, por 30 minutos, adicionando pequenas quantidades de $NaHCO_3$, 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 destilada quente.

c.2) Determinação

- a) Acidificar o filtrado do extrato com HCl (1+1), gota a gota, até obter a cor vermelha do indicador e ferver por 2-3 minutos para eliminar CO_2 ;
- b) Neutralizar a solução quente com solução de NaOH 0,5 M, reacidificar com solução de HCl 0,5 M e acrescentar 0,3-0,5 mL em excesso; diluir a aproximadamente 150 mL, ferver novamente por 2-3 minutos para eliminar o CO_2 remanescente e esfriar à temperatura ambiente;
- c) Neutralizar grosseiramente com solução de NaOH 0,5 M, livre de CO_2 , levar o béquer para o conjunto de titulação, mergulhando os eletrodos e o agitador. Ligar o agitador e ajustar o pH da solução a exatamente 6,30 pela adição de solução de NaOH 0,025 M ou HCl 0,02 M, conforme o caso (quando adequadamente ajustado, o pH deve ser invariável; flutuações são freqüentemente devidas à incompleta remoção do CO_2);
- d) Encher a bureta com solução padronizada de NaOH 0,025 M, adicionar 20 g de D-manitol ou D-sorbitol cristalizado à solução do béquer e titular até o pH da solução voltar a exatamente 6,30. Anotar o volume gasto (V_1);
- e) Desenvolver uma prova em branco e anotar o volume de solução padronizada de NaOH 0,025 M gasto (V_2);
- f) Calcular a percentagem de boro na amostra pela expressão:

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

A = mg de boro equivalente a 1 mL de solução de NaOH 0,025 M, calculado conforme padronização;

V₁ = volume (mL) da solução padronizada de NaOH gasto na titulação da amostra;

V₂ = volume (mL) da solução padronizada de NaOH gasto na titulação da prova em branco;

G = massa inicial da amostra, em grama

7.2 Método espectrofotométrico da azomethina-H

a) Princípio e aplicação

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

b) Materiais

b.1) Equipamento:

- Espectrofotômetro uv-visível digital

b.2) Reagentes e soluções

- **Solução estoque de boro com 100 mg/L(100 ppm, m/v):** dissolver 0,5716 g de ácido bórico, H₃BO₃, p.a., secado a 50-60°C, em água e diluir a um litro. Homogeneizar bem e armazenar em frasco plástico.

- **Solução de trabalho de 5,0 ppm(m/v) de boro:** tomar, com pipeta volumétrica, 10 mL da solução estoque de 100 ppm para balão volumétrico de 200 mL e completar o volume com solução aquosa de HCl 10 mL/L. Homogeneizar bem e transferir para frasco plástico.

- **Solução de azomethina-H:** dissolver 0,9 g de azomethina-H, p.a. e 2,0 g de ácido ascórbico p.a. em 100 mL de água. Descartar após 3 dias. Idealmente, pode-se 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, p.a., 10 g de acetato de potássio, p.a., 4 g de ácido nitrilotriacético, sal dissódico, p.a., e 10 g de EDTA, p.a., em 350 mL de solução aquosa de ácido acético a 100 mL/L. Diluir a 1 litro com água destilada. Ajustar o pH a 5,4, se necessário, usando acetato de amônio ou ácido acético 100 mL/L. Conservar em geladeira. Usar à temperatura ambiente.

c) Procedimento

c.1) Extração

a) Pesar 1,0 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg (G), e transferir para béquer de 250 mL, adicionar 50 mL de água destilada e 3 mL de HCl concentrado, p.a.; para amostras líquidas, homogeneizar por agitação cuidadosa, tomando uma alíquota de cerca de 1g, registrando o peso exato correspondente;

b) Aquecer até o início da ebulição, esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada. Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina, se necessário.

c.2) Determinação

c.2.1) Preparo da curva de calibração

a) Transferir 0 - 1 - 2 - 3 - 4 e 5 mL da solução de 5,0 ppm de boro para balões volumétricos de 25 mL;

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 destilada 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 1,00 mg B/L;

e) Construir a curva de calibração plotando as leituras de absorbância x concentração dos padrões, calibrando o espectrofotômetro a 410 nm.

c.2.2) Para as amostras

a) Transferir uma alíquota (A) do extrato que contenha, no máximo, 25 microgramas de boro para balão volumétrico de 25 mL. Fazer diluição intermediária, se necessário.

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 e aguardar 5 minutos;

d) Completar com água destilada e homogeneizar. Proceder à leitura após 60 minutos;

e) Estabelecer a correlação entre absorbância e concentração (ppm) de B na solução lida, através da equação de regressão, ou por informação direta do equipamento.

f) Calcular a percentagem de boro na amostra conforme a expressão:

$$\%B = \frac{2,5 C}{g}, \text{ onde :}$$

C = concentração de boro, em mg/l, na solução de leitura

g = massa da amostra, em mg, contida na alíquota A, tomada para a solução de leitura, sendo:

$$g = 10 AG, \text{ onde:}$$

A é o volume, em mL, da alíquota tomada para a determinação
G é o peso inicial da amostra, em grama.

d) Cuidados especiais

- Em produtos contendo matéria orgânica é necessário adição de carvão ativado (± 1 g) durante a extração, para prevenir a interferência da cor amarela produzida pelo constituinte orgânico.
- O controle do pH e de interferentes é crítico, sendo promovido pela presença da solução tampão complexante.
- Soluções de azomethina-H armazenadas, mesmo por pequenos períodos, até 3 dias, podem comprometer os resultados, devendo-se dar preferência para soluções preparadas no mesmo dia, com reagentes de qualidade comprovada.
- 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.

8. ZINCO

8.1 Método espectrométrico por absorção atômica

a) Princípio

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

b) Materiais

b.1) Equipamento

- Espectrômetro de absorção atômica equipado com lâmpada para zinco

b.2) Reagentes e soluções.

- **Solução estoque contendo 1000 ppm(m/v) de Zn:** preparar a partir de solução padrão de zinco com 1,0000 g de Zn (ampola ou embalagem similar) , transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água destilada; **ou** transferir 0,2500 g de zinco metálico, p.a., para 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 0,5 M e completar o volume com água destilada.

- **Solução contendo 50 ppm(m/v) de Zn:** transferir 10 mL da solução com 1000 ppm(m/v) de zinco para balão volumétrico de 200 mL e completar o volume com solução de HCl 0,5 M. Homogeneizar.

- **Soluções padrões de zinco:** transferir 0,0 - 0,5 - 1,0 - 1,5 e 2,0 mL da solução de 50 ppm de zinco

para balões de 50 mL e completar o volume com solução de HCl 0,5 M. Essas soluções contêm, respectivamente, 0,0(branco) - 0,5 - 1,0 - 1,5 e 2,0 ppm de zinco.

c) Procedimento:

c.1) Extração

Proceder conforme descrito no método para cálcio (**método 4.1, item c.1- Extração**).

c.2) Determinação

a) Pipetar uma alíquota do extrato (A) que contenha, no máximo, 100 microgramas de Zn para balão volumétrico de 50 mL ($A \leq 1/Gg$, sendo G = gramas da amostra e g = garantia em %) e completar o volume com HCl 0,5 mol/L.

Observação. Para garantias acima de 1%, diluir 5 mL do extrato para 100 mL e recalculer a alíquota ($A \leq 20/Gg$).

b) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do zinco (lâmpada de Zn, comprimento de onda de 213,9 nm ou linhas secundárias e chama adequada, conforme manual do equipamento).

c) Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras;

d) Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura;

e) Calcular a percentagem de zinco no material analisado, a partir da concentração encontrada, pela expressão:

$$\%Zn = \frac{0,5CD}{AG}$$

C = concentração de zinco em ppm(m/v) na solução de leitura

G = massa inicial da amostra, em grama.

A = alíquota (mL) tomada do extrato.

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

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.

8.2 Método espectrofotométrico do zincon

a) Princípio

Fundamenta-se na extração por digestão ácida do zinco contido na amostra e a medida da sua concentração por espectrofotometria com ditiocarbamato de sódio e zincon.

b) Materiais

b.1) Equipamento

- Espectrofotômetro uv-visível digital

b.2) Reagentes e soluções

- **Solução tampão pH 8,5:** transferir 10 g de ácido cítrico monohidratado para béquer de 500 mL, adicionar cerca de 300 mL de água destilada e ajustar o pH em 8,5 com hidróxido de amônio p.a. ou ácido cítrico 100 g/L. Esfriar bem, transferir para balão de 500 mL e completar o volume com água destilada. Reajustar o pH, se necessário.

- **Solução tampão pH 9,5:** transferir 46,0 g de ácido bórico p.a. para béquer de 600 mL, adicionar cerca de 400 mL de água destilada e dissolver o sal. Transferir 56 g de cloreto de potássio p.a. para outro béquer de 500 mL, adicionar cerca de 100 mL de água destilada e dissolver. Misturar as duas soluções e ajustar o pH a 9,5 com hidróxido de sódio a 500 g/L. Diluir a 1.000 mL e acertar o pH, se necessário.

- **Solução de ditiocarbamato de sódio 20 g/L:** dissolver 2 g do sal em água e avolumar a 100 mL, com água destilada.

- **Solução de zincon 0,52 g/L:** dissolver 0,13 g do reagente com 2 mL de hidróxido de sódio 1 M e transferir para balão de 100 mL. Completar o volume com água destilada e homogeneizar.

- **Solução de hidróxido de sódio aproximadamente 1 M:** pesar 4,0 g do reagente e dissolver em água. Completar o volume a 100 mL, com água destilada (dispensa padronização).

- **Solução de ácido clorídrico aproximadamente 0,1 M:** transferir 8,3 mL do ácido p.a. para balão de 1.000 mL e completar o volume com água destilada (dispensa padronização)

- **Solução estoque de 1.000 ppm (m/v) de zinco:** preparar a partir de solução padrão de zinco com 1,0000 g de Zn (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água destilada; **ou** transferir 0,2500 g de zinco metálico, p.a., para 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 0,5 M e completar o volume com água destilada.

- **Solução 10 ppm (m/v) de zinco:** Tomar 10 mL da solução estoque de 1000 ppm (m/v) de zinco para balão volumétrico de 1000 mL, acrescentar 200-250 mL de água, 40 mL de HCl concentrado, completar o volume com água destilada e homogeneizar.

c) Procedimento

c.1) Extração

Proceder conforme descrito no método do cálcio (**método 4.1, item c.1- Extração**).

c.2) Determinação

c.2.1) Preparo da curva de calibração

- a) Transferir 0 – 2 – 4 e 6 mL da solução de 10 ppm de zinco para balões volumétricos de 50 mL, adicionar 10 mL de ácido clorídrico 0,1 mol/L, 10 mL de solução tampão pH 9,5 e 5 mL da solução de zincon. Completar o volume com água destilada, homogeneizar e aguardar 15 minutos e ler a absorbância a 620 nm.
- b) Essas soluções tem 0 (branco) – 0,4 – 0,8 e 1,2 ppm de zinco;
- c) Estabelecer a equação de regressão.

c.2.2) Determinação na amostra

- a) Transferir uma alíquota (A) do extrato que contenha, no máximo, 60 microgramas de zinco ($A \leq 0,6/Gg$, sendo G = peso em gramas e g = garantia em %), transferir para funil de separação de 125 mL e fazer um volume de aproximado de 40 mL;
Observação. Para garantias acima de 0,6% de zinco, diluir 10 mL do extrato para 200 mL com água e recalcular a alíquota ($A \leq 12/Gg$).
- b) Neutralizar com hidróxido de amônio (1+4) em presença de 2-3 gotas de fenolftaleína a 10 g/L até a cor rosada;
- c) Adicionar 10 mL da solução tampão pH 8,5 e 2 mL da solução de ditiocarbamato de sódio, homogeneizando após cada adição;
- d) Efetuar 3 extrações em fase orgânica : agitação com 5 mL de clorofórmio p.a. por 30 segundos, no mínimo;
- e) Juntar as 3 fases orgânicas das extrações em outro funil de separação e acrescentar 10 mL de ácido clorídrico 0,1 M. Descartar a fase orgânica, transferir a fase aquosa para balão de 50 mL e adicionar 10 mL da solução tampão pH 9,5 mais 5 mL de zincon. Completar o volume com água destilada e homogeneizar;
- f) Aguardar 15 minutos e ler a absorbância a 620 nm;
- g) Calcular a concentração de zinco em ppm (m/v), através da equação de regressão ou por indicação direta do equipamento;
- h) Calcular o teor de zinco pela expressão:

$$\% \text{ Zn} = \frac{0,5 \text{ C D}}{\text{AG}}$$

C = concentração em ppm (m/v) de Zn na solução de leitura
D = fator de diluição (se não diluir D = 1; diluindo 10:200, D = 20)
A = alíquota (mL) tomada para a determinação
G = massa inicial da amostra, em gramas

9. COBRE

9.1 Método espectrométrico por absorção atômica

a) Princípio

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

b) Materiais

b.1) Equipamento

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

b.2) Reagentes e soluções

- **Cobre metálico puro (eletrolítico)**

- **Solução estoque contendo 1000 ppm (m/v) de cobre:** preparar a partir de solução padrão de cobre com 1,0000 g de Cu (ampola ou embalagem similar) , transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água destilada; **ou** transferir 0,2000 g de cobre metálico puro para béquer de 250 mL, acrescentar 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 0,5 M, transferir para balão de 1 litro e completar o volume com a mesma solução ácida.

- **Solução a 50 ppm (mg/L) de Cu:** tomar 10 mL da solução anterior para balão de 200 mL e completar o volume com ácido clorídrico 0,5 M.

- **Soluções padrões de trabalho, de cobre:** transferir 0,0 – 2,0 – 5,0 – 10,0 mL da solução com 50 mg/L de cobre para balões de 50 mL e completar o volume com solução de HCl 0,5 M. Estas soluções contêm, 0 (branco) – 2 – 5 e 10 ppm de cobre.

c) Procedimento.

c.1) Extração

Proceder conforme descrito no método do cálcio (**método 4.1, item c.1- Extração**).

c.2) Determinação

a) Transferir uma alíquota (A) do extrato que contenha, no máximo, 0,5 miligrama de cobre para balão de 50 mL($A \leq 5/Gg$ sendo G = gramas da amostra e g = garantia em %) e completar o volume com HCl 0,5 M.

Observação. Para garantias acima de 5% de cobre, diluir 10 mL do extrato para 100 mL com água e recalcular a alíquota ($A \leq 50/Gg$).

b) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cobre (lâmpada de Cu, comprimento de onda de 324,7 nm ou linhas secundárias e chama adequada, conforme manual do equipamento).

c) Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada

verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras;

d) Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura;

e) Calcular a percentagem de cobre no material analisado, a partir da concentração encontrada, pela expressão:

$$\%Cu = \frac{0,5CD}{AG}, \text{ onde :}$$

C = concentração de cobre em ppm (m/v) na solução de leitura

A = alíquota tomada do extrato, em mL

G = massa inicial da amostra, em grama

D = fator de diluição, se ocorrer. Se não for necessária, D=1; diluição 10:100, D=10

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.

9.2 Método volumétrico do tiosulfato de sódio

a) 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 (I_2). 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% ou acima.

b) Materiais

b.1) Reagentes e soluções

- **Ácido clorídrico (HCl) concentrado, p.a.**
- **Solução de ácido clorídrico aproximadamente 2 M, (1+5), com água destilada.**
- **Solução de ácido clorídrico aproximadamente 1 M, (1+11), com água destilada.**
- **Ácido nítrico (HNO₃) concentrado, p.a.**
- **Solução concentrada de hidróxido de amônio (NH₄OH) p.a., 28-30%**
- **Bifluoreto de amônio (NH₄HF₂) p.a.**
- **Iodeto de potássio (KI) p.a.**
- **Dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) padrão primário.**
- **Solução verde do bromocresol 1 g/L:** transferir 0,1 g do indicador para gral de porcelana, acrescentar 3 mL de uma solução de NaOH 2 g/L e triturar até dissolver. Transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada;
- **Solução de amido 10 g/L:** 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 destilada a 80-90 °C. Ferver por 1 minuto e deixar esfriar, agitando algumas vezes durante o resfriamento.

- **Solução padronizada de tiosulfato de sódio (Na₂S₂O₃), aproximadamente, 0,1 M: Preparo:** dissolver 25 g de Na₂S₂O₃.5H₂O em 1 litro de água destilada. Ferver por 5 minutos e transferir ainda quente para um frasco escuro previamente limpo com solução sulfocrômica quente e lavado com água fervida. Esperar esfriar e padronizar.

Padronização

- i. Transferir 0,2000 g K₂Cr₂O₇ (padrão primário), secado por 2 horas a 100°C, para erlenmeyer de 250-300 mL;
- ii. Acrescentar, aproximadamente, 80 mL de água destilada, agitar até a completa dissolução; em seguida, mais 2 g de KI. Agitar até dissolver completamente;
- iii. Adicionar 20 mL de solução de HCl 1 M e, imediatamente, colocar o frasco num lugar escuro por 10 minutos;
- iv. Titular com a solução de Na₂S₂O₃ 0,1 M até a solução do erlenmeyer adquirir cor amarelada, clara; interromper a titulação;
- v. Adicionar 1 mL da solução de amido (a solução escurece) e prosseguir até o desaparecimento da cor azul. Anotar o volume gasto da solução de Na₂ S₂O₃ (V);
- vi. Calcular a concentração da solução pela expressão:

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

V = volume em mL da solução de Na₂S₂O₃ gasto na titulação (média de 3 repetições)

- **Na₂S₂O₃ - solução 0,025 M.** Preparar por diluição cuidadosa da solução padronizada 0,1 M, no momento do uso (pode-se tomar 50 mL para 200 mL, com água destilada).

c) Procedimento

c.1) Extração

Proceder conforme descrito na extração do cálcio (**método 4.1 item c.1 - Extração**).

c.2) Determinação:

- 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. Esfriar, adicionar 50 mL de água, ferver por 1 minuto e esfriar à 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) Esfriar à temperatura ambiente e, se o indicador mudar para a cor amarela, adicionar hidróxido de amônio diluído com água destilada (1+3), gota a gota, até o indicador voltar a verde claro. Evitar excesso de NH₄OH;

- d) Adicionar 2 g de NH_4HF_2 (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 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,025M até a solução adquirir uma cor amarela clara; interromper a titulação, adicionar 1 mL de solução de amido e prosseguir a titulação até o desaparecimento da cor azul, que não deverá voltar dentro de 20 segundos de repouso. Anotar o volume gasto (V) em mL;
- f) Calcular a percentagem de cobre na amostra, pela expressão:

$$\% \text{ Cu} = \frac{6,354 \text{ V M}}{\text{g}}$$

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

M = concentração da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;

g = massa da amostra, em grama, contida na alíquota tomada para a determinação;

g = $\text{AG}/100$, onde A é o volume da alíquota tomada para a determinação, em mL, e G a massa inicial da amostra, em grama.

10. MANGANÊS

10.1 Método espectrométrico por absorção atômica

a) Princípio

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

b) Materiais

b.1) Equipamento

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

b.2) Reagentes e soluções

- **Solução estoque contendo 1000 ppm (m/v) de Manganês:** preparar a partir de solução padrão de manganês com 1,0000 g de Mn (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água destilada.

- **Solução padrão com 50 ppm (m/v) de manganês:** transferir 10 mL da solução que contém 1.000 ppm para balão de 200 mL e completar o volume com solução de HCl 0,5M.

- **Soluções padrões de trabalho:** transferir 0 – 2 – 4 – 6 mL da solução 50 ppm para balões de 50 mL. Completar o volume com HCl 0,5 M. Essas soluções contêm 0 (branco) – 2 – 4 e 6 ppm de Mn.

c) Procedimento

c.1) Extração

Proceder conforme descrito no método para cálcio (**método 4.1 item c.1**).

c.2) Determinação

a) Transferir uma alíquota (A) do extrato que contenha, no máximo, 300 microgramas de Mn para balão de 50 mL ($A \leq 3/Gg$ sendo G = peso inicial, em grama, da amostra e g = garantia em %) e completar o volume com ácido clorídrico 0,5 M .

Observação. Para garantias acima de 3% diluir 10 mL do extrato para 100 mL e recalcular a alíquota ($A \leq 30/Gg$).

b) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do manganês (lâmpada de Mn, comprimento de onda de 279,5 nm ou linhas secundárias e chama adequada, conforme manual do equipamento).

c) Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras;

d) Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura;

e) Calcular a percentagem de manganês no material analisado, através da concentração encontrada, pela expressão:

$$\% \text{ Mn} = \frac{0,5CD}{AG}, \text{ onde :}$$

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

A = alíquota tomada do extrato, em mL

G = massa inicial da amostra, em grama

D = fator de diluição, se ocorrer.

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.

10.2 Método espectrofotométrico do permanganato de potássio

a) Princípio

Consiste em solubilizar o manganês em meio ácido a quente e medir sua concentração através do

método espectrofotométrico com permanganato de potássio.

b) Materiais

b.1) Equipamento

- Espectrofotômetro uv-visível digital

b.2) Reagentes

- **Ácido sulfúrico (H₂SO₄), p.a.**
- **Ácido nítrico (HNO₃) p.a.**
- **Ácido fosfórico (H₃PO₄) p.a.**
- **Solução de ácido fosfórico (H₃PO₄) (1+9), com água.**
- **Permanganato de potássio (KMnO₄), p.a.**
- **Oxalato de sódio (Na₂C₂O₄) padrão primário.**
- **Periodato de potássio (KIO₄) p.a.**
- **Solução-padrão de manganês contendo 1000 mg de Mn**, a partir de cloreto de manganês (MnCl₂) ou outro padrão primário – ampola ou embalagem similar.
- **Solução-estoque A, com 1.000 mg de Mn/L (1000 ppm, m/v)**: transferir quantitativamente a solução padrão de manganês (conteúdo da ampola) para balão volumétrico de 1000 mL, adicionar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água destilada.
- **Solução-estoque B, com 50 mg de Mn/L (50 ppm, m/v)**: pipetar 25 mL da solução-estoque A para béquer de 400 mL. Adicionar 100 mL de água destilada, 15 mL de H₃PO₄, mais 0,5 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 destilada previamente fervida com 0,3 g de KIO₄ por litro. Esta solução contém 50 mg de Mn/L e deve ser armazenada em frasco escuro (proteger da luz).

c) Procedimento

c.1) Extração

Proceder conforme descrito no método para cálcio (**método 4.1 item c.1- Extração**)

c.2) Determinação

c.2.1 – Preparo da curva de calibração

- a) Transferir 2 – 5 – 10 – 15 e 20 mL da solução-estoque B para balões volumétricos de 50 mL e completar o volume com água destilada previamente fervida com 0,3 g de KIO₄/L, como descrito anteriormente. Estas soluções contêm 2 – 5 – 10 – 15 e 20 microgramas de Mn/mL, respectivamente. Preparar, ao mesmo tempo, um branco com a água fervida;
- b) Determinar as absorbâncias no espectrofotômetro a 530 nm, usando como referência a prova em branco;

c) Estabelecer a curva-padrão e a equação de regressão relacionando os valores de absorvância com os respectivos valores de concentração das soluções-padrões de leitura.

c.2.2) 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;

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 destilada e homogeneizar. Se necessário, filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina, desprezando os primeiros 20-30 mL. Preparar simultaneamente uma prova em branco;

d) Tomar uma alíquota de 50 mL do filtrado 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 analisado. Manter aquecido a 90-100 °C por 30-60 minutos, até que o desenvolvimento da cor esteja completo;

e) Esfriar e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL ou outro volume (V), de modo a obter uma concentração final de Mn abaixo de 20 mg/L (20 ppm, m/v);

f) Proceder às leituras a 530 nm, determinando as concentrações (C) das soluções de leitura a partir da equação de regressão ou por leitura direta do equipamento;

g) Calcular a porcentagem de manganês na amostra analisada pela expressão:

$$\% \text{ Mn} = \frac{C V 10^{-1}}{g} \text{ , onde:}$$

C = concentração de Mn na solução de leitura, em mg/L.

V = volume final da solução de leitura, em mL

g = massa (em mg) da amostra contida na alíquota tomada para a solução de leitura (50 mL, em c.2.2.d).

11. FERRO

11.1. Método espectrométrico por absorção atômica.

a) Princípio

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

b) Materiais

b.1) Equipamento

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

b.2) Reagentes e soluções

- **Solução estoque contendo 1.000 ppm (m/v) de ferro:** 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 destilada. Alternativamente, pode-se tomar 0,2000 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 200 mL e completar o volume com HCl 0,5 M.

- **Solução padrão de 100 ppm (m/v) de ferro:** transferir 10 mL da solução anterior para balão de 100 mL. Completar o volume com HCl 0,5 M.

- **Soluções padrões de trabalho:** transferir 0 – 2 – 4 e 6 mL da solução de 100 ppm de ferro para balões volumétricos de 50 mL. Completar o volume com HCl 0,5 M. Essas soluções contêm 0 (branco)– 4 – 8 e 12 mg/L de ferro .

c) Procedimento

c.1) Extração

Proceder conforme descrito no método do cálcio (**método 4.1, item c.1- Extração**).

c.2) Para determinação

a) Transferir uma alíquota (A) do extrato que contenha, no máximo, 600 microgramas de ferro para balão de 50 mL ($A \leq 6/Gg$, onde **G** é a massa inicial da amostra, em grama, e **g** a especificação para Fe, em porcentagem mássica) e completar o volume com HCl 0,5 M;

Observação: Para garantias acima de 6%, diluir 10 mL do extrato para 100 mL e recalcular a alíquota ($A \leq 60/Gg$);

b) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do ferro (lâmpada de Fe, comprimento de onda de 248,3 nm ou linhas secundárias e chama adequada, conforme manual do equipamento);

c) Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras;

d) Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura;

Calcular a porcentagem de ferro no material analisado, a partir da concentração encontrada na solução de leitura, pela expressão:

$$\%Fe = \frac{0,5CD}{AG}, \text{ onde :}$$

C = concentração de manganês, em ppm, na solução final de leitura
G = massa inicial da amostra, em grama
A = alíquota tomada do extrato, em mL
G = fator de diluição, se ocorrer.

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.

11.2 Método volumétrico do dicromato de potássio

a) Princípio e aplicação

Consiste em solubilizar o ferro em meio ácido e a quente e medir sua concentração por volumetria de oxidação-redução com bicromato de potássio. Método mais indicado para a avaliação de matérias primas e produtos com teor de Fe da ordem de 4% ou acima.

b) Materiais

b.1) Reagentes e soluções

- **Ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado, p.a.**
- **Ácido fosfórico (H₃PO₄) concentrado, p.a.**
- **Solução de difenilamina (C₁₂H₁₁N), p.a., 10 g/L:** dissolver 1g de difenilamina em 100 mL de H₂SO₄ concentrado.
- **Solução de difenilaminossulfonato de sódio 5 g/L:** dissolver 0,5 g do sal em 70-80 mL de água destilada, transferir para balão de 100 mL e completar o volume com água destilada;
- **Solução de dicromato de potássio 0,01667M:** transferir 4,9032 g de K₂Cr₂O₇, secado a 100°C durante 2 horas, para balão volumétrico de 1 litro. Dissolver e completar o volume com água destilada.
- **Soluções de dicromato de potássio 0,008335 M e 0,001667 M:** preparar a partir da solução 0,01667 M, diluindo cuidadosamente com água destilada nas relações 1:1 e 1:10, respectivamente.
- **Solução saturada de cloreto de mercúrio II (HgCl₂, p.a.):** dissolver 7 a 8 g de HgCl₂ em 500 mL de água destilada e transferir para frasco de vidro com tampa esmerilhada; deixar em repouso durante 12 a 18 horas.
- **Solução de cloreto de estanho II, 200 g/L:** 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+1). Pode-se adicionar alguns grânulos de Sn metálico. Utilizar solução recém-preparada.
- **Solução de ácido fosfórico (H₃PO₄) (1+1), com água.**
- **Zinco metálico 2 a 5 mesh (8-3 mm) , p.a.**

c) Procedimento

c.1) Extração.

Proceder conforme descrito no método do cálcio (**método 4.1, item c.1- Extração**).

c.2) Determinação

a) Transferir uma alíquota (A) de 50 mL do extrato para erlenmeyer de 50-300 mL e aquecer à ebulição. Adicionar 3 gotas da solução de difenilaminossulfonato 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 (usualmente 1 – 6 gotas são suficientes; uma quantidade maior pode ser requerida em soluções com alto teor de Fe).

c) Ajustar o volume da solução a 100-110 mL com água destilada e esfriar rapidamente em água corrente

d) Adicionar 5 mL de solução de H_3PO_4 (1+1), 1 a 2 gotas de solução sulfúrica de difenilamina e titular com solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,008335 M (amostras com teor igual ou maior de 4% de Fe) ou 0,001667 M (amostras com teor abaixo de 4% de Fe) até a solução adquirir cor azul, ou esverdeada, quando o teor de ferro for baixo;

Obs.: Se não ocorrer a redução na etapa (a), tomar outra alíquota de 50 mL, adicionar alguns grânulos de Zn metálico, ferver por alguns minutos e, então, filtrar a solução com papel de filtro de porosidade média para outro erlenmeyer de 250-300 mL, retendo o excesso de Zn. Lavar com água quente. Aquecer o filtrado até a ebulição e promover a redução completa com solução de $SnCl_2$, usando a solução de difenilaminasulfonato de sódio como indicadora. Esfriar rapidamente com água gelada, adicionar 10 mL da solução saturada de $HgCl_2$ e agitar com cuidado. Acrescentar 5 mL de H_3PO_4 e passar rapidamente à etapa da titulação com a solução de $K_2Cr_2O_7$ – itens (c) e (d). Pequena quantidade de $HgCl$ deve precipitar, para garantir a completa redução do Fe III.

e) Calcular a porcentagem de ferro pela expressão:

$$\% \text{ Fe} = \frac{V.M. 33,51}{g}, \text{ onde :}$$

V = volume em mL da solução de $K_2Cr_2O_7$ gasto na titulação

M = molaridade da solução de $K_2Cr_2O_7$

g = massa da amostra em grama, contida na alíquota tomada para titulação.

$g = AG/100$, onde A é o volume da alíquota tomada para a determinação, em mL, e G a massa inicial da amostra, em grama.

Obs.: Para teores mais elevados de Fe pode-se reduzir a alíquota de 50 mL tomada no ítem (a) do procedimento de determinação e adequar os cálculos.

12. MOLIBDÊNIO

12.1. Método espectrométrico por absorção atômica

a) Princípio

Fundamenta-se na extração, por digestão ácida, do molibdênio contido na amostra e na determinação de seu teor por meio da técnica de absorção atômica.

b) Materiais

b.1) Equipamento

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

b.2) Reagentes e soluções

- **Solução estoque contendo 1000 ppm(m/v) de Mo:** 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 destilada. Alternativamente, pode-se tomar 1,5000 g de óxido de molibdênio (MoO_3), padrão primário, previamente secado em dessecador com H_2SO_4 , por, no mínimo, 24 horas; umedecer com pequena quantidade de água destilada, acrescentar cerca de 5 g de NOH para dissolver completamente e diluir a 1 litro com água destilada. Armazenar em frasco escuro. Outro padrão primário que pode ser utilizado é o molibdato de amônio hexahidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

- **Solução padrão com 10 ppm (m/v) de Mo:** transferir 10 mL da solução de 1.000 ppm para balão volumétrico de 1000 mL, acrescentar 200 mL de água, 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água destilada. Armazenar em frasco escuro

- **Solução padrão com 50 ppm (m/v) de Mo:** transferir 10 mL da solução de 1.000 ppm para balão volumétrico de 200 mL, acrescentar 50 mL de água, 10 mL de HCl concentrado e completar o volume com água destilada. Armazenar em frasco escuro

- **Solução de 8-hidroxiquinolina (oxina), $\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$, 200 g/L:** pesar 20 g de oxina, transferir para bquer de 150 mL, adicionar 50 mL de ácido acético concentrado, aquecer em banho-maria até dissolver, esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.

- **Solução de HCl aproximadamente 1 M, (1+11) com água destilada.**

- **Metil-isobutil-cetona (MIBK) ou 2-heptanona, p.a.**

- **Solução aquosa com 10 g/L de alumínio:** Dissolver 24,69 g de cloreto de alumínio, AlCl_3 , p.a., em água. Completar a 500 mL com água destilada.

c) Procedimento

c.1) Extração

Proceder conforme descrito no método para cálcio (**método 4.1, item c.1- Extração**).

Obs.: 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.

c.2) Determinação

c.2.1) Preparo da curva de calibração

- Transferir 0 – 1 – 5 – 10 – 15 e 20 mL da solução padrão de 10 ppm(m/v) de Mo para balões volumétricos de 100 mL;
- Adicionar 10 mL de solução de HCl 1 M e 5 mL da solução de oxina e fazer um volume de aproximadamente 80 mL Agitar vigorosamente e deixar em repouso por 2 – 3 minutos
- Adicionar exatamente 5 ou 10 mL de metil-isobutil-cetona (MIBK) ou 2-heptanona , agitar vigorosamente por 1-2 minutos e deixar em repouso por 5 minutos. Adicionar água destilada de maneira que a fase orgânica se localize na parte superior do pescoço do balão.
- Levar ao espectrômetro para as leituras, aspirando a fase orgânica, onde o Mo está concentrado.

c.2.2) Determinação na amostra

- Transferir uma alíquota (A) do extrato que contenha de 10 a 200 microgramas de Mo para balão volumétrico de 100 mL ($A \leq 2/Gg$, sendo G = peso inicial da amostra em grama e g = garantia em %);

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

- Executar os procedimentos b) e c) do preparo da curva padrão, acima;
- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do molibdênio (lâmpada de molibdênio, comprimento de onda de 313,3 nm ou linhas secundárias e chama adequada, conforme manual do equipamento).
- Calibrar o aparelho com a prova em branco e os padrões e realizar as leituras das amostras, aspirando a fase orgânica para o sistema de nebulização do aparelho, lavando o queimador com água destilada a cada amostra;
- Calcular a percentagem de molibdênio na amostra pela expressão:

$$\%Mo = CD/20AG \quad (\text{se usar 5 mL do extrator orgânico})$$

ou

$$\%Mo = CD/10AG \quad (\text{se usar 10 mL de extrator orgânico})$$

C = concentração em ppm (m/v) de Mo na fase orgânica

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

G = massa inicial da amostra, em grama

A = alíquota (mL) tomada do extrato para a determinação.

Observação: Alternativamente, quando a garantia em porcentagem mássica de Mo não for tão baixa a ponto de requerer a concentração em fase orgânica, a determinação do molibdênio poderá ser conduzida em soluções aquosas, diretamente, com adição de alumínio (refratário), como supressor de ionização, nas soluções de leitura e padrões, da seguinte maneira:

- a) Transferir alíquotas de 0 – 2 – 5 – 10 e 20 mL da solução de trabalho de 50 ppm (m/v) de Mo para balões volumétricos de 25 mL;
- b) Usar uma alíquota da solução da amostra que contenha de até 1000 microgramas de Mo ($A \leq 10/Gg$, sendo G = peso inicial da amostra, em grama, e g = garantia em %) e transferir igualmente para balões volumétricos de 25 mL; desenvolver uma prova em branco para as amostras. Fazer diluição intermediária, se necessário, considerando-a nos cálculos finais.
- c) Acrescentar 2,5 mL da solução de cloreto de alumínio 10 g/L aos balões volumétricos dos padrões e amostras. Completar o volume com água destilada e homogeneizar;
- d) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do molibdênio (lâmpada de Mo, comprimento de onda e chama adequados, conforme manual do aparelho) .
- e) Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras;
- f) Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura;
- g) Calcular a percentagem de molibdênio no material analisado, a partir da concentração encontrada na solução de leitura, pela expressão:

$$\% \text{ Mo} = \frac{0,25C}{AG} \text{ ., onde:}$$

C = concentração de Mo na solução de leitura, em ppm (m/v).

G = massa inicial da amostra, em grama

A = alíquota do extrato tomada para a determinação, 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.

12.2. Método espectrofotométrico do tiocianato de sódio

a) Princípio

O Molibdênio VI é extraído em solução ácida e convertido a Mo V pelo cloreto estânico (agente redutor), em presença de ferro. O Mo V forma com o íon tiocianato (SCN^-) o complexo $\text{Mo}(\text{SCN})_5$, de coloração avermelhada, que é quantificado a 460 nm.

b) Materiais

b.1) Equipamento

- Espectrofotômetro uv-visível digital

b.2) Reagentes e soluções

- **Solução-padrão de molibdênio com 500 mg/L de Mo:** pesar 0,9201 g de molibdato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, p.a., e dissolver em água. Completar a 500 mL com água destilada; ou adquirir solução-padrão para pronto uso de reconhecida qualidade.
- **Solução-padrão de trabalho de Mo 25 ppm:** Tomar 10 mL da solução de 500 mg/L e diluir a 200 mL com água destilada.
- **Solução de tiocianato de sódio, NaSCN, 100 g/L em água.** Pesar 25g do reagente e dissolver em água. Completar a 250 mL com água destilada.
- **Solução de sulfato férrico 50 g/L:** dissolver 12,5 gramas de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ em água, adicionar 25 mL de H_2SO_4 (1 +1) e diluir a 250 mL com água destilada.
- **Solução de cloreto estanoso 100 g/L:** pesar 10g de SnCl_2 , acrescentar 40 mL de HCl (1+1), ferver até dissolução e completar a 100 mL com água destilada. Esta solução deve ser recente (ou mesmo preparada no momento da análise).
- **Ácido perclórico, HClO_4 , p. a.**
- **Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , (1+1), com água destilada.**

c) Procedimento

c.1) Extração

Proceder conforme descrito no método para cálcio (**método 4.1, item c.1- Extração**).

c.2) Determinação :

c.2.1) Preparo da curva de calibração:

a) Transferir, da solução de trabalho de 25 ppm (m/v) de Mo, alíquotas de 0 – 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 e 4,0 mL para balões volumétricos de 25 mL. Acrescentar, homogeneizando após cada adição:

- 1 mL de H_2SO_4 (1+1).
- 1 mL de HClO_4 concentrado e 0,5 mL da solução de sulfato férrico. Aguardar 5 minutos.
- 4 mL da solução de NaSCN, adicionados lentamente e com agitação. Aguardar 5 minutos e acrescentar 2,5 mL da solução de SnCl_2 ;

b) Aguardar 5 minutos, completar o volume e homogeneizar. As soluções padrões contem 0 (branco) – 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 e 4,0 mg/L de Mo.

c) Fazer as leituras de absorbância a 460 nm.

c.2.2) Determinação

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. Fazer diluição intermediária, se necessário, considerando-a nos cálculos finais. A alíquota a ser pipetada não deve exceder 10 mL do extrato;

- b) Seguir o procedimento indicado para a curva padrão;
- c) Proceder às leituras de absorbância a 460 nm, e calcular a concentração de Mo na solução

de leitura, em ppm(m/v);

d) Calcular o teor de Mo na amostra pela expressão:

$$\%Mo = \frac{2,5C}{g}$$

C = leitura em ppm de molibdênio na solução final.

g = massa da amostra, em miligramas, contida na alíquota tomada para o preparo da solução de leitura.

Ou, alternativamente, por:

$$\%Mo = \frac{0,25CD}{AG}, \text{ onde:}$$

C = leitura em ppm de molibdênio na solução de leitura

D = fator de diluição, se ocorrer

A = alíquota tomada do extrato, em mL

G = massa inicial da amostra, em grama

e) **Cuidados especiais e observações**

- 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.
- Tomar os cuidados necessários para a manipulação de ácido perclórico.

13. COBALTO

13.1 Método espectrométrico por absorção atômica

a) Princípio

Fundamenta-se na extração, por digestão ácida, do cobalto contido na amostra e na determinação de seu teor por meio da técnica de absorção atômica.

b) Materiais

b.1) Equipamento

- Espectrofotômetro de absorção atômica equipado com lâmpada para cobalto.

b.2) Reagentes e soluções

– **Solução estoque contendo 1000 ppm (m/v) de cobalto:** 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

destilada; **ou**, alternativamente, dissolver 4,0530g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 20 mL de solução aquosa de HCl (1+1). Transferir para balão volumétrico de 1 litro e completar o volume com água destilada.

– **Solução padrão estoque, contendo 100 ppm de Co:** Transferir 10 mL da solução estoque com 1.000 ppm de Co para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.

– **Soluções padrões de trabalho de cobalto contendo 0,0 (branco) - 2,0 - 4,0 - 6,0 - 8,0 e 10ppm (m/v):** Transferir 0, 2, 4, 6, 8 e 10 mL da solução estoque com 100 ppm de Co para balões volumétricos de 100 mL e completar o volume com água destilada.

c) Procedimento

c.1) Extração

Proceder conforme descrito no método do cálcio (**método 4.1, item c.1- Extração**).

c.2) Determinação

a) Tomar uma alíquota (A) do extrato que contenha até 500 microgramas de Co, de acordo com a especificação do produto, para balão volumétrico de 50 mL e completar com ácido clorídrico 0,5 M. Fazer diluição intermediária, se necessário.

b) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cobalto (lâmpada de cobalto, comprimento de onda de 240,7 nm ou linhas secundárias e chama adequada, conforme manual do equipamento).

c) Calibrar o aparelho com a prova em branco e os padrões; proceder às leituras das amostras, lavando o queimador com água destilada a cada amostra;

d) Calcular a porcentagem de cobalto na amostra pela expressão:

$$\% \text{Co} = \frac{5 \cdot C}{g}, \text{ onde :}$$

C = concentração de cobalto (ppm) na solução final de leitura

g = massa da amostra, em mg, contida na alíquota A, tomada para a solução de leitura.

Ou, de outra forma, por:

$$\% \text{Co} = \frac{0,5C}{AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração de cobalto em ppm(m/v) na solução de leitura

G = massa inicial da amostra, em grama

A = alíquota tomada do extrato, em mL

D = fator de diluição, se ocorrer

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.

13.2. Método espectrofotométrico do sal nitroso-R

a) 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 que se forma quando íons cobalto reagem com o sal nitroso-R (1-nitroso-2-hidroxinaftaleno-3,6-dissulfonato de sódio). Três moles do reagente combinam-se com um mol de cobalto.

O complexo de cobalto é formado usualmente em meio de acetato-ácido acético quente. Após o desenvolvimento da cor, adiciona-se o ácido clorídrico ou nítrico para decompor os complexos da maioria de outros metais pesados que possam estar presentes.

b) Materiais

b.1) Equipamento

- Espectrofotômetro uv-visível digital.

b.2) Reagentes e soluções

- **Ácido clorídrico, HCl, concentrado, p.a.**
- **Ácido nítrico, HNO₃, concentrado, p.a.**
- **HCl aproximadamente 2 M, (1+5), com água destilada.**
- **HCl a 50 mL/L com água (5% v/v).**
- **HNO₃ a 10 mL/L em água (1% v/v).**
- **Sal nitroso-R** : solução aquosa com 2 g/L.
- **Acetato de sódio**: solução aquosa com 200 g/L
- **Solução padrão com 250 ppm (m/v) de Co (estoque)**: pesar 1,0100g de CoCl₂.6H₂O, dissolver em água destilada, acrescentar 10 mL de HCl concentrado e avolumar para 1000 mL em balão volumétrico; ou, alternativamente, adquirir solução-padrão pronta de reconhecida qualidade.
- **Solução padrão com 2,5 ppm (m/v) de Co**: diluir 5 mL da solução com 250 ppm de Co em balão volumétrico de 500 mL, com água destilada.

c) Procedimento

c.1) Extração

Proceder conforme descrito no método do cálcio (**método 4.1, item c.1- Extração**).

c.2) Determinação

c.2.1) Preparo da curva de calibração

- a) Transferir 0 – 2 – 4 – 8 e 10 mL da solução padrão de 2,5 ppm de Co para béquer de 100 mL;
- b) Acrescentar 5 mL de HCl a 5%, mais 5 mL de HNO₃ a 1% em água e ferver suavemente por 10 minutos;
- c) Deixar esfriar e adicionar 3 mL da solução de sal nitroso-R, mais 10 mL da solução de acetato de sódio. Verificar o pH que deverá estar ajustado em torno de 5,5. Se necessário, ajusta-lo com soluções aquosas diluídas de NaOH (4g/L) ou ácido acético (50ml/L).
- d) Ferver por 1 minuto e esperar esfriar;
- e) Juntar 1 mL de HCl, concentrado;
- f) Transferir para balões de 25 mL e completar o volume com água destilada;
- g) Proceder às leituras de absorbância a 500 nm, estabelecer a curva padrão e equação de regressão.

c.2.2) Determinação

- a) Transferir uma alíquota (A) do extrato que contenha até 20 microgramas de cobalto para béquer de 100 mL. ($A \leq 0,2/Gg$ sendo G = massa inicial da amostra, em gramas, e g = garantia para Co em % mássica)

Observação. Para garantias acima de 0,2%, diluir 5 mL do extrato para 100 mL e recalcular a alíquota ($A \leq 4/Gg$).

- b) Proceder como descrito para os padrões, a partir do item **c.2.1.b**, acima.
- c) Desenvolver uma prova em branco;
- d) Proceder às leituras de absorbância a 500 nm e determinar a concentração de cobalto pela equação de regressão;
- e) Calcular o teor de cobalto nas amostras de acordo com a fórmula:

$$\%Co = \frac{2,5C}{g}, \text{ onde :}$$

C = leitura em ppm de cobalto na solução final.

g = massa da amostra, em miligramas, contida na alíquota tomada para o preparo da solução de leitura.

Ou, alternativamente, pela fórmula :

$$\%Co = \frac{0,25CD}{AG}, \text{ onde :}$$

C = concentração em ppm (m/v) de cobalto na solução de leitura.

A = alíquota tomada do extrato, em mL

G = massa inicial da amostra, em grama

D = fator de diluição do extrato (se não ocorrer, D = 1 ou D = 20, para 5:100)

14. NÍQUEL

14.1. Método espectrométrico por absorção atômica

a) Princípio

Consiste em extrair o níquel da amostra por digestão ácida e determinar sua concentração pela técnica de absorção atômica.

b) Materiais

b.1) Equipamento

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

b.2) Reagentes e soluções

- Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a .
- Solução de HCl aproximadamente 2 M em água (1+5) .
- Solução de HCl aproximadamente 0,5 M em água (1+23) .
- Solução padrão de níquel contendo 1,0000 g de Ni, a partir de Ni metálico (99,99%) ou outro padrão primário – ampola ou embalagem similar.
 - Solução padrão de 1.000 ppm (m/v) de Ni: transferir quantitativamente a solução padrão de níquel (ampola ou embalagem similar) para balão volumétrico de 1000 mL, acrescentar 40 ml de HCl concentrado e completar o volume com água destilada.
 - Solução padrão de 100 ppm (m/v) de Ni: transferir 20 mL da solução de 1.000 ppm para balão de 200 mL e completar o volume com HCl 0,5 M.
 - Soluções padrão de 0 (branco) – 2 – 6 e 12 ppm de Ni: transferir 0 – 1 – 3 e 6 mL da solução-padrão com 100 ppm de Ni para balões volumétricos de 50 mL e completar o volume com ácido clorídrico 0,5 M.

c.1) Extração

Proceder conforme descrito no método do cálcio (**método 4.1, item c.1- Extração**).

c.2) Determinação

- a) Tomar uma alíquota (A) do extrato que contenha, no máximo, 600 microgramas de níquel e transferir para balão volumétrico de 50 mL . Fazer diluição intermediária, se necessário.
- b) Completar o volume com ácido clorídrico 0,5 M e homogeneizar.
- c) Colocar o aparelho nas condições adequadas de leitura do Ni: lâmpada, fenda, comprimento de onda de 232,0 ou 352,4 nm e chama adequada, conforme manual do equipamento).
- d) Calibrar o aparelho com o branco e padrões;
- e) Proceder à leitura das amostras, obtendo diretamente a concentração de Ni ou através da

equação de regressão;

f) Calcular o teor de Ni na amostra pela equação:

$$\%Ni = \frac{5 C}{g}, \text{ onde :}$$

C = concentração de níquel (mg/L) na solução final de leitura

g = massa da amostra, em mg, contida na alíquota A, tomada para a solução de leitura.

Outra fórmula de cálculo :

$$\% Ni = \frac{0,5 C}{AG}, \text{ onde :}$$

C = concentração de níquel (mg/L) na solução final de leitura

A = alíquota tomada do extrato, em mL

G = massa inicial da amostra, em grama

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.

14.2 Método gravimétrico de dimetil glioxima

a) 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 da adição 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% ou acima.

b) Materiais

b.1) Equipamento

Mufla

- Cadinho de placa porosa (vidro sinterizado), de 30 a 50 mL e porosidade média a fina

b.2) Reagentes

- **Solução de ácido tartárico (C₄H₆O₆) 100 g/L:** pesar 50 g do reagente p.a. e solubilizar em água destilada. Transferir para balão de 500 mL e completar o volume com água .

- **Solução de hidróxido de amônio (NH₄OH) 100 mL/L:** Transferir 50 mL do reagente p.a para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água destilada.

- **Solução de dimetilglioxima (C₄H₈N₂O₂) a 10 g/L:** pesar 5 g do reagente p.a., e dissolver em 500 mL de etanol (álcool etílico), p.a.

c) Procedimento

c.1) Extração

Proceder conforme descrito no método do cálcio (**método 4.1, item c.1- Extração**).

c.2) Determinação

- a) Tomar uma alíquota 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 solução aquosa de HNO₃ (1+1) e ferver por 5 minutos. Esfriar ;
- c) Fazer um volume de aproximadamente 100 mL com água destilada 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 5 ml para cada 10 mg de Ni provável.
- 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 (com massa G₁, em gramas), e lavar com 5-6 porções de água destilada;
- h) Secar a 140 – 150 °C em estufa por 45-50 minutos, até peso constante. Esfriar por 30 minutos em dessecador a vácuo e pesar (G₂, em gramas);
- i) Calcular o teor de Ni pela expressão:

$$\%Ni = \frac{m \cdot 20,32}{g}, \text{ onde :}$$

m = massa do precipitado, igual a (G₂-G₁), em gramas

g = massa, em grama, da amostra contida na alíquota do extrato tomada para a determinação.

Observações e cuidados :

1. Cada mL da solução alcoólica de dimetilglioxima a 10 g/L promove a precipitação de 2,5 mg de níquel.
2. O precipitado de dimetilglioximato de níquel [Ni (C₄H₇O₂N₂)₂], contem 20,32 % de Ni .
3. 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.

15. MICRONUTRIENTES METÁLICOS SOLÚVEIS EM ÁCIDO CÍTRICO E CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO

a) Princípio e aplicação

Fundamenta-se na solubilização dos micronutrientes nos extratores abaixo relacionados 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.

Extratores :

I. Para boro (B), cobalto (Co), ferro (Fe), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e zinco (Zn) : solução de ácido cítrico a 20 g/L em água .

II. Para cobre (Cu) e manganês (Mn) : solução de citrato neutro de amônio (CNA) diluída com água na relação 1:1 .

b) Materiais

b.1) Equipamentos :

- espectrômetro de absorção atômica
- espectrofotômetro de uv-visível, digital.

b.2) Reagentes e soluções :

- **Solução de ácido cítrico 20 g /L:** pesar 20 g de ácido cítrico cristalizado mono hidratado p.a. ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), dissolver em água destilada, transferir para balão volumétrico de 1 L e completar o volume. Utilizar solução recém preparada.

- **Citrato neutro de amônio – CNA:** dissolver 370g de ácido cítrico mono hidratado cristalizado, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, em 1500 mL de água destilada e adicionar 345 mL de hidróxido de amônio, NH_4OH , p.a. com 28 a 29% de NH_3 . Esfriar e medir o pH. Ajustar o pH para 7,0 com hidróxido de amônio (1+9) ou com solução de ácido cítrico a 100 g/L. Determinar a densidade, que deve ser de 1,09 à temperatura de 20°C, adicionando água, ou ácido cítrico, se necessário. Guardar a solução em frasco hermeticamente fechado. Verificar, semanalmente, o pH, acertando quando necessário.

- **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 e completar o volume com água destilada. Homogeneizar bem.

c) Procedimento

c.1) Extração :

c.1.1) Para boro (B), cobalto (Co), ferro (Fe), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e zinco (Zn)

- a) Pesar 1 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para bequer de 250 mL, adicionar 100 ml da solução de ácido cítrico 20g/L, cobrir com vidro de relógio e ferver por 10 minutos em chapa aquecedora.
- b) Deixar esfriar e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 200 mL. Completar o volume com água destilada 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. Recorrer à centrifugação, se necessário.
- d) Simultaneamente, preparar uma prova em branco.

c.1.2) Para cobre (Cu) e manganês (Mn)

- a) Pesar 1 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para bequer de 250 mL, adicionar 100 ml da solução de CNA + água (relação 1+1), cobrir com vidro de relógio e ferver por 10 minutos em chapa aquecedora.
- b) Deixar esfriar e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 200 mL. Completar o volume com água destilada 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. Recorrer à centrifugação, se necessário.
- d) Simultaneamente, preparar uma prova em branco.

c.2) Determinação

c.2.1) **Para Boro** – método espectrofotométrico da azomethina-H (7.2, deste capítulo), a partir do item c.2 (“Determinação”).

c.2.2) **Para os demais micronutrientes (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn):** determinar a concentração por espectrometria de absorção atômica, utilizando os métodos específicos para cada elemento, descritos anteriormente neste capítulo, a partir do item “c.2- Determinação”, de cada método.

c.2.3) Observações importantes:

- 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.
- As fórmulas de cálculo devem ser dequadas à relação massa da amostra x volume da extração (1 g x 200 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 cada

elemento.

16. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA

16.1 Método de Mohr

a) Princípio

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

b) Materiais

b.1) Reagentes e soluções

- **Solução de cromato de potássio 50 g/L:** transferir 5 g de K_2CrO_4 , p.a., para balão volumétrico de 100 mL. Dissolver com água, completar o volume. Homogeneizar.

- **Solução de cloreto de sódio 0,100 M:** transferir 5,8443 g de NaCl, secado a 105-110°C por 1 hora, para balão volumétrico de 1 litro, dissolver com água destilada, completar o volume e homogeneizar.

- **Solução de nitrato de prata 0,05 M:** transferir 8,5 g de $AgNO_3$, p.a., para balão volumétrico de 1 litro, dissolver com água destilada, completar o volume e homogeneizar. Conservar em frasco escuro.

Padronização

- i. Transferir 20 mL da solução de NaCl para erlenmeyer de 300 mL;
- ii. Adicionar 60-70 mL de água destilada, 1 mL de solução indicadora de K_2CrO_4 e titular com a solução de $AgNO_3$ até a formação e persistência de um precipitado de coloração pardo-avermelhada (Ag_2CrO_4). Repetir por mais duas vezes e determinar a média dos volumes (V), em mL.
- iii. Calcular a concentração molar da solução de $AgNO_3$ pela expressão:

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

c) Procedimento

- a) Transferir 2,5g da amostra, com aproximação de 0,1 mg (G), para um papel de filtro de porosidade média, adaptado em funil e colocar sobre um balão volumétrico de 250 mL;
- b) Lavar com 10 porções sucessivas de 15-20 mL de água quente (90-95°C), esfriar, completar o volume e homogeneizar;
- c) Transferir uma alíquota (A) de 25 a 50 mL da solução para um erlenmeyer de 300 mL;
- d) Ajustar o volume a 100 mL, aproximadamente, com água destilada e adicionar 1 mL da solução de K_2CrO_4 ;
- e) Titular com a solução padronizada de $AgNO_3$ até a formação e persistência de um precipitado de coloração pardo-avermelhada. Anotar o volume (V) gasto;
- f) Calcular o percentual de cloro pela expressão:

$$\%Cl = \frac{886,25VM}{AG} , \text{ onde :}$$

V = volume, em mL, da solução AgNO₃ gasto na titulação

M = concentração molar da solução de AgNO₃

A = alíquota tomada, em mL

G = massa inicial da amostra, em grama

17. SILÍCIO

17.1 Método espectrofotométrico do molibdato de amônio.

a) Princípio

A determinação de silício em fertilizantes é feita por espectrofotometria, após a extração com ácido clorídrico e ácido fluorídrico, a frio. 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 silico-molibdicos. O ácido bórico é utilizado para inativar eventual excesso de ácido fluorídrico.

b. Materiais

b.1) Equipamentos

- espectrofotômetro uv-visível digital.
- cadinho de platina ou liga com 95% de Pt (com 5% de Au ou Rh), capacidade de 30 mL

b.2) Reagentes e soluções

- **Ácido fluorídrico concentrado (HF), p.a .**
- **Ácido clorídrico concentrado (HCl), p.a .**
- **Solução saturada de ácido bórico com 70 g/L:** solubilizar 70,0 g de ácido bórico p.a. em 700 mL de água destilada. Transferir a solução para balão de 1000 mL e completar o volume com água destilada (utilizar o sobrenadante).
- **Ácido sulfúrico (1+1):** adicionar lenta e cuidadosamente 500 mL de ácido sulfúrico concentrado em 300 mL de água destilada. Transferir a solução para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água destilada.
- **Solução diluída de ácido sulfúrico (solução A):** adicionar 15 mL de ácido sulfúrico (1+1) em 100 mL de água. Transferir a solução para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- **Solução padrão de 1.000 mg/L de Si:** transferir o conteúdo de uma ampola (ou embalagem similar) com solução padrão de silício, contendo 1,0000 g de Si, para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água destilada. Armazenar em frasco plástico. Ver, também, o **item d-Cuidados**

especiais e observações.

- **Solução padrão de Si (20 mg/L):** transferir 10mL da solução padrão com 1000 mg/L (ppm, mv) de Si para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água destilada. Armazenar em frasco plástico.

- **Molibdato de amônio 50 g /L:** dissolver 10,0 g de molibdato de amônio p.a. em 100 mL de água destilada. Transferir a solução para balão volumétrico de 200mL e completar o volume com água destilada.

- **Solução de ácido tartárico 200 g/L:** dissolver 40 g de ácido tartárico em 100 mL de água destilada. Transferir a solução para balão de 200 mL e completar o volume com água destilada.

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

c) Procedimento

c.1) Extração

a) Pesar 0,1000 g (G) do fertilizante previamente secado e moído e transferir para béquer plástico de 100 mL; para produtos líquidos pesar próximo de 0,1000 g, anotando o peso exato;

b) Adicionar 1 mL de HCl concentrado e agitar por alguns segundos. Esse e os demais procedimentos devem ser efetuados dentro da capela, fazendo uso de luvas plásticas;

c) Adicionar 4 mL de HF concentrado (com pipeta plástica) e agitar por cerca de 10 minutos com bastão de plástico. Cobrir com tampa plástica ou mesmo vidro de relógio;

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 45 mL de água destilada utilizando uma bureta de 50 ou 100 mL, de modo a obter o extrato-amostra com volume total de 100 mL.

c.2) Determinação

c.2.1) Preparo da curva de calibração

a) Pipetar 0 – 2 –5 e 10 mL da solução padrão de 20 mg/L de Si e transferir para balões volumétricos de 100 mL. Completar o volume dos balões com água destilada. Esses padrões contem 0 (branco) – 0,4 – 1,0 e 2,0 mg/L de Si;

b) Retirar uma alíquota de 20 mL de cada padrão e colocar num bequer plástico de 100 mL;

c) Acrescentar aos padrões 1 mL da solução diluída de ácido sulfúrico (solução A). Agitar levemente e adicionar 5 mL da solução de molibdato de amônio 50 g/L . O ácido mono-silícico (H_4SiO_4), forma mais simples e solúvel de Si, reage com o molibdato desenvolvendo a cor amarela;

a) 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.

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

c.2.2) Determinação

a) Pipetar uma alíquota de 2 mL do sobrenadante do extrato-amostra de 100 mL e colocar num bequer plástico de 100 mL. Acrescentar 18 mL de água destilada 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 bequer plástico de 100 mL. Acrescentar 19 mL de água destilada, medidos com bureta (total de 20 mL de solução);

Obs.: Para amostras com teores mais elevados de Si, isto é, acima de 30 %, fazer nova diluição, tomando-se, com pipeta volumétrica, 1 mL do extrato mais 19 mL de água destilada, sempre medidos com bureta (fator de diluição $D=20$). Sendo necessária uma diluição diferente desta ou se for necessário suprimir alguma diluição referida, 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 50 g/L. 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 ppm (mg/L) de Si a partir da equação de regressão – ou por leitura direta do equipamento – e o teor de silício na amostra pela expressão:

$$\%Si = 2C/G, \text{ onde :}$$

C = Concentração, em mg/L de Si, na solução de leitura.

G = peso inicial da amostra

Obs.: multiplicar pelo fator de diluição D, se tiver ocorrido diluição adicional.

d) Cuidados especiais e observações

○ Observar os cuidados no trabalho com ácidos concentrados, sempre em capela e, especialmente, no manuseio com HF, quando se deve utilizar luvas e óculos.

○ É importante mencionar que as análises de silício devem ser conduzidas preferencialmente em recipientes de plástico, pois o vidro é um contaminante de silício (borossilicato) e, portanto, pode interferir ou alterar a concentração de silício nas soluções. Entretanto, o contato somente de alguns minutos do vidro com as soluções de trabalho ou o uso de balões e pipetas de vidro para o preparo de reagentes e da curva de calibração não é capaz de alterar os resultados.

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

I) Fundir 0,0856 g de SiO_2 anidro com 1 g de Na_2CO_3 anidro em cadinho de platina. Esfriar, dissolver em água e diluir a 1 litro em balão volumétrico. Transferir para recipiente plástico. A concentração de silício nesta solução é de 40 mg/L.

II) Solubilizar 1,0120 g de metassilicato de sódio mono hidratado – $Na_2SiO_3 \cdot H_2O$ – em 1 litro, com

água destilada: esta solução contém 200 mg/L de Si.

18. BIURETO

18.1 Método espectrofotométrico do tartarato de sódio e potássio

a) Princípio

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.

b) Materiais

b.1) Equipamentos

- banho de água com temperatura controlada ($30 \pm 5^\circ\text{C}$).
- espectrofotômetro uv-visível digital
- cadinho de placa porosa (vidro sinterizado), com porosidade média a fina, capacidade 30-50 mL

b.2) Reagentes e soluções

- **Solução alcalina de tartarato:** dissolver 40 g de hidróxido de sódio, NaOH, em 500 mL de água destilada, esfriar, adicionar 50 g de tartarato de sódio e potássio, $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e diluir a 1 litro. Deixar em repouso por 24 horas antes de ser usada.

- **Solução de sulfato de cobre:** dissolver 15g de sulfato de cobre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em água livre de CO_2 fervida por 20 minutos e diluir a 1 litro.

- **Solução padrão de biureto, contendo 1 mg/L (1000 ppm, m/v):** dissolver 0,5000g de biureto p.a. em água destilada morna e livre de CO_2 , previamente fervida por 20 minutos, esfriar, transferir para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume.

Nota: O biureto pode ser purificado da seguinte maneira: dissolver 10 g de biureto em 1 litro de álcool absoluto e concentrar por aquecimento suave a cerca de 250 mL. Esfriar a 5°C e filtrar através de um cadinho de placa porosa (vidro sinterizado) de porosidade média a fina. O rendimento é de 60%. Repetir a cristalização e secar o produto final em estufa a vácuo a 80°C .

- **Solução de hidróxido de sódio NaOH, 40 g/L.**

- **Solução de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , 0,05 M:** diluir 1 mL do ácido concentrado com 360 mL de água destilado.

- **Solução de vermelho de metila 5 g/L em álcool etílico.**

- **Resina de troca iônica -REXYN 101 (H) (Ficher Scientific CO) ou similar:** com uma bureta de 50 mL, fazer uma coluna de mais ou menos 30 cm de resina, usando lã de vidro sobre a torneira. A coluna deve ser regenerada após cada uso, passando 100 mL de solução de H_2SO_4 (1+9) ou de HCl (1+4) através da coluna a uma velocidade de mais ou menos 5 mL/minuto e, em seguida, lavando com água até o pH do eluído ser maior do que 6.

c) Procedimento

c.1) Preparo da curva padrão

- a) Transferir 2 – 5 – 10 – 25 e 50 mL da solução padrão de biureto para balões volumétricos de 100 mL;
- b) Diluir a cerca de 50 mL com água destilada livre de CO₂. Adicionar 1 gota da solução de vermelho de metila e neutralizar com solução de ácido sulfúrico 0,05 M 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 dez segundos e colocar os balões em banho de água a 30 ± 5° C, por 15 minutos
- e) Desenvolver uma prova em branco
- f) Determinar a absorvância de cada solução contra a prova em branco a 555 nm. Preparar a curva padrão e estabelecer a equação de regressão.

c.2) Determinação

c.2.1) Em Uréia

- a) Pesar de 2 g a 5 g de amostra (G), com aproximação de 0,1 mg, transferir para béquer de 250 mL, adicionar 100 mL de água destilada quente (±50°C) e agitar continuamente nessa 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 destilada quente. Esfriar e completar o volume;
- c) Transferir uma alíquota de 25 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 **b**;
- d) Através da curva de calibração ou da equação de regressão, obter a quantidade de biureto, em mg, na alíquota analisada;
- e) Calcular a percentagem de biureto pela expressão:

$$\% \text{ de biureto} = A/G, \text{ onde:}$$

A : massa (mg) de biureto na alíquota analisada.

G : massa (g) da amostra .

c.2.2) Em Mistura

- a) Pesar de 10 a 20 g da amostra (G), transferir para béquer de 250 mL, adicionar 150 mL de água destilada quente (±50°C) e agitar continuamente nessa temperatura por 30 minutos;
- b) Filtrar por papel de filtro de porosidade média para um balão de 250 mL, lavando o béquer e o filtro com porções de 10 mL de água destilada quente. Esfriar e completar o volume;

- c) Transferir uma alíquota de 25 mL da solução para a coluna de resina; ajustar o fluxo para 4 a 5 mL/minuto, recebendo o eluído num balão volumétrico de 100 mL e lavar com duas porções de 25 mL de água destilada;
- d) Adicionar 2 gotas da solução de vermelho de metila ao balão e a solução de NaOH 40 g/L até a viragem do indicador para amarelo. Acrescentar, em seguida, a solução de H₂SO₄ 0,05 M até a solução voltar a ser rósea e completar o volume;
- e) Transferir uma alíquota de 50 mL para balão volumétrico de 100 mL e desenvolver a cor, como descrito no preparo da curva padrão a partir do item **b**;
- f) Através da curva padrão ou da equação de regressão, obter a quantidade de biureto, em mg, na alíquota analisada;
- g) Calcular a percentagem de biureto na amostra pela expressão:

$$\% \text{ de biureto} = \frac{2A}{G}, \text{ onde :}$$

A = massa (mg) de biureto na alíquota analisada

G = massa (g) da amostra

Capítulo II - CORRETIVOS DE ACIDEZ

A. PREPARO DA AMOSTRA

Homogeneizar toda amostra e, se necessário, reduzir por quarteação até obter uma quantidade de aproximadamente 250 g. Pesar toda a amostra com precisão de 0,1 g (P), secar em estufa, à temperatura de 105-110°C, até massa constante (P₁). Calcular o teor de umidade pela expressão:

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

Dividir a amostra secada em duas frações iguais: uma destina-se à análise granulométrica e não deve sofrer qualquer preparo; a outra se destina à análise química e deve ser reduzida por quarteação a aproximadamente 50 g, massa que deverá ser totalmente moída e passada em peneira com abertura de malha de 0,3 mm (ABNT n.º 50).

B. ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Equipamentos:

a) Peneiras com aro de 20 cm de diâmetro, 5 cm de altura e aberturas de malha de 2 mm (ABNT n.º 10), 0,84 mm (ABNT n.º 20) e de 0,3 mm (ABNT n.º 50), limpas, secas e pesadas com aproximação de 0,01 g, inclusive o fundo.

b) Agitador mecânico de peneiras.

Procedimento:

a) Análise granulométrica via seca: procedimento usual para os corretivos

Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,01g. Transferi-la sobre as peneiras encaixadas uma sobre a outra, em ordem crescente de abertura das malhas, ficando a de maior abertura de malha acima. Agitar durante 5 minutos, no agitador mecânico. Pesar cada peneira com aproximação de 0,01g e calcular as frações retidas em cada uma. Calcular o percentual passante em cada peneira, de acordo com as expressões:

% da amostra passante na peneira n.º 10 = 100 - R₁. 100/G

% da amostra passante na peneira n.º 20 = 100 - (R₁ + R₂). 100/G

% da amostra passante na peneira n.º 50 = 100 - (R₁ + R₂ + R₃). 100/G, onde:

G = massa (g) da amostra analisada

R₁ = massa (g) do material retido na peneira n.º 10

R₂ = massa (g) do material retido na peneira n.º 20

R₃ = massa (g) do material retido na peneira n.º 50

b) Análise granulométrica via úmida – aplicável aos corretivos que apresentem teor de umidade que impossibilite a realização da análise granulométrica pelo procedimento usual, descrito anteriormente.

- Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,01 g;
- Transferir para as peneiras, como no procedimento anterior;
- Lavar com um fluxo moderado de água de torneira, até que a água que passa através das peneiras esteja límpida. Tomar cuidado para evitar perda da amostra por respingos;
- Secar as peneiras a 105-110°C, até massa constante (aproximadamente 1 hora), pesar cada peneira com aproximação de 0,01g e calcular a fração retida nas peneiras;
- Calcular o percentual passante em cada peneira de acordo com as expressões anteriormente descritas.

C. ANÁLISE QUÍMICA

1. PODER DE NEUTRALIZAÇÃO (PN)

1.1 Método da titulação ácido-base

a) Princípio e aplicação

Fundamenta-se em colocar em contato uma massa conhecida do corretivo de acidez com uma quantidade conhecida e em excesso de ácido padronizado, fazendo com que o corretivo neutralize uma parte do ácido. O excesso de ácido será quantificado por alcalimetria, obtendo-se indiretamente quanto ácido foi neutralizado pelo corretivo. Aplicável a todos os corretivos agrícolas de acidez do solo.

b) Materiais

b.1) Equipamentos

potenciômetro com eletrodo para medida do pH e termocompensador.

- agitador magnético.

b.2) Reagentes e soluções

- **Solução alcoólica de fenolftaleína 10 g/L:** pesar 1 g do indicador e diluir a 100 mL com álcool etílico

- **Solução de HCl 0,5 M, padronizada.**

Diluir 40 mL de HCl concentrado, p.a., em água, transferir para balão de 1.000 mL e completar o volume com água destilada.

Padronização

i. Pesar exatamente 3,0000g de carbonato de sódio, Na_2CO_3 , padrão primário, secado a 280-290 °C em forno elétrico por 2h e esfriado em dessecador. Transferir para um balão volumétrico de 200

mL e completar o volume com água destilada;

ii. Tomar 50 mL da solução de carbonato de sódio e transferir para erlenmeyer de 250 mL; adicionar 50 mL de água destilada e 3 gotas do indicador alaranjado de metila;

iii. Titular com a solução de HCl até começar a variar a cor do indicador em relação a uma solução de referência (usar uma solução de 80 mL de água fervida por dois minutos acrescidos de três gotas de alaranjado de metila);

iv. Interromper a titulação e ferver por dois a três minutos, esfriar e prosseguir até variação definitiva da cor do indicador para tom laranja-avermelhado;

v. Efetuar três repetições e anotar o volume médio gasto (V);

vi. Calcular a concentração exata (M) através da expressão:

$$M = \frac{14,1525}{V}, \text{ onde:}$$

V = média dos volumes da solução de HCl gastos na titulação, em mL .

Observação: soluções padrões de HCl também podem ser preparadas a partir de soluções padrões concentradas, de qualidade referenciada, adquiridas prontas.

- Solução de NaOH 0,25 M, padronizada.

Pesar 10 gramas do reagente e dissolver em água. Transferir para balão de 1 litro e completar o volume com água destilada. Padronizá-la usando o HCl 0,5 M já padronizado, através da clássica reação ácido-base, usando fenolftaleína como indicador.

c) Procedimento

a. Pesar 1 g, se calcário, ou 0,5 g, se calcário calcinado ou cal hidratada, com aproximação de 0,1 mg (G), da amostra secada, moída e passada em peneira de 0,3 mm e transferir para erlenmeyer de 250mL;

b. Adicionar exatamente 50 mL da solução de HCl 0,5 M 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 destilada; deixar decantar ou filtrar em papel de filtro de porosidade média;

c. Pipetar 50 mL e transferir para erlenmeyer de 125 mL;

d. Acrescentar 2-3 gotas de solução de fenolftaleína e titular o excesso do ácido com a solução padronizada de NaOH 0,25 M, até o aparecimento de uma leve cor rosada do indicador. Anotar o volume gasto (V₂);

e. Calcular o poder de neutralização do corretivo, em % de CaCO₃ equivalente, pela expressão:

$$PN = \frac{10(25.M1 - V2M2)}{G}, \text{ onde:}$$

M1 = concentração molar da solução de HCl

V2 = volume, em mL, da solução de NaOH, gasto na titulação.

M2 = concentração molar da solução de NaOH.

G = massa inicial da amostra, em grama

Observação: Para produtos escuros, para os quais há dificuldade de visualização do ponto final da titulação com o uso de indicador, esta poderá ser efetuada tendo como ponto final a neutralização do excesso de HCl indicada potenciométricamente, ao se atingir o pH 7 .

Procedimento: Itens **a**, **b** e **c** da mesma forma que no procedimento anterior, apenas utilizando um béquer de 250 mL em lugar do erlenmeyer. A seguir :

d) Colocar o béquer sobre o agitador magnético, introduzir o eletrodo na solução e posicionar a bureta contendo a solução padronizada de NaOH.

e) Acionar o agitador magnético, promovendo uma agitação moderada e titular com a solução padronizada de NaOH até o pH atingir o valor 7 e assim permanecer por um minuto, mantendo-se a agitação. Anotar o volume gasto (V_2). Proceder aos cálculos da mesma forma.

2. ÓXIDO DE CÁLCIO (CaO)

2.1) Método volumétrico do EDTA

a) Princípio

Fundamenta-se na solubilização do cálcio contido no corretivo em meio ácido e sua determinação por volumetria com EDTA.

b) Materiais

b.) Reagentes e soluções

- **Solução de ácido clorídrico, HCl, (1+1), com água destilada.**
- **Solução de ácido nítrico, HNO₃, (1+1), com água destilada.**
- **Solução de hidróxido de potássio-cianeto de potássio** - Dissolver 280g de KOH e 2g de KCN (Cuidado: VENENO!), em 1 litro de água destilada.
- **Solução padrão de CaCO₃ 0,020 M** - Dissolver 2,0000g 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 destilada.
- **Solução de EDTA 0,020 M** - Dissolver 7,4450g de sal dissódico di-hidratado do ácido etilenodiamino tetracético, p.a., previamente secado a 70-80°C, por 2 horas, em água destilada e completar o volume a 1 litro. Caso o EDTA não seja de elevado grau de pureza, padronizar essa solução utilizando a solução padrão de cálcio 0,020 mol/L:

Padronização do EDTA 0,020 M

- Transferir 20mL da solução de CaCO₃ 0,020 M para erlenmeyer de 250mL;
- Adicionar 50mL de água destilada, 5mL da solução KOH-KCN e 15±1mg do indicador calceína, ou 6 gotas da solução do indicador calcon ou 0,2 - 0,4g do indicador murexida, agitando após a

adição de cada reagente;

□ Titular imediatamente o cálcio com a solução de EDTA 0,020 M, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para rosa; o calcon muda de vinho para azul puro; e a murexida muda de vermelho para violeta intenso. Anotar o volume da solução de EDTA consumido; repetir por mais duas vezes e fazer a média dos volumes (V). A concentração molar da solução de EDTA será dada por: $0,4/V$

- **Indicadores: calceína ou calcon ou murexida:**

□ **Calceína** - moer a mistura formada de 0,2g de calceína, 0,12g de timolftaleína e 20 g de nitrato de potássio (KNO₃).

□ **Solução de calcon** - transferir 0,100g de calcon para um béquer de 100mL, contendo 10mL de trietanolamina e 10mL de álcool metílico. Esperar dissolver, transferir para recipiente de plástico e conservar em geladeira (duração: 30-45 dias).

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

c) Procedimento

c.1) Extração

Utilizar o extrato da determinação do PN, método da titulação ácido-base.

c.2) Determinação

a. Transferir 5mL do extrato para erlenmeyer de 125mL;

b. Adicionar 50mL de água destilada, 5mL da solução KOH-KCN e 15±1mg do indicador calceína, ou 6 gotas da solução do indicador calcon ou 0,2 - 0,4g do indicador murexida, agitando após a adição de cada reagente;

c. Titular imediatamente o cálcio com a solução de EDTA 0,020mol/L, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para rosa; o calcon muda de vinho para azul puro; e a murexida muda de vermelho para violeta intenso. Anotar o volume (V₁) da solução de EDTA consumido;

d. Desenvolver uma prova em branco e anotar o volume consumido (V₂);

e. Calcular a percentagem de CaO, pela expressão:

$$\% \text{ CaO} = \frac{112,16 \text{ M} (V_1 - V_2)}{G}, \text{ onde:}$$

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 grama

M = concentração molar da solução de EDTA.

2.2) Método por espectrometria de absorção atômica

a) Princípio

Pode-se determinar o teor de CaO a partir do extrato para a determinação do PN, procedendo-se às diluições para adequação à faixa de leitura e otimizando as condições operacionais para a determinação por espectrometria de absorção atômica.

b) Materiais

b.1) Equipamento

- Espectrômetro de absorção atômica, com lâmpada para a determinação de Ca.

b.2) Reagentes e soluções

- Aqueles já referidos no método anterior (2.1) e mais:
- **Solução de lantânio, com 50 g de La/L:** transferir 29,33 g de óxido de lantânio, La_2O_3 , p.a., para 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 destilada.

- **Solução padrão de cálcio, contendo 500 ppm (m/v) de Ca.**

Transferir 1,2486 g de CaCO_3 , padrão primário, secado a 105-110 °C, para bequer de 250 mL, dissolver com 20 mL de solução de HCl (1+5), transferir para balão de 1 litro, lavar o béquer e completar o volume com água destilada.

- **Solução padrão contendo 25 mg de Ca/L (25 ppm, m/v).**

Transferir 25 mL da solução 500 ppm para um balão de 500 mL e completar o volume com água destilada.

- **Soluções padrões de trabalho contendo 0 - 5 - 10 - 15 e 20 ppm de Ca.**

Transferir para balões de 25 mL: 0 - 5 - 10 - 15 e 20 mL da solução 25 ppm Ca. Adicionar 5 mL de solução de lantânio a todos os balões e completar o volume com água destilada. Estas soluções devem ser recém-preparadas.

c) Procedimento

a. Pipetar 10 mL do extrato-amostra da determinação do PN e diluir com água destilada a 100 mL

b. Tomar uma alíquota (A) do extrato diluído que contenha no máximo 700 microgramas de óxido de cálcio ($A \leq 70/Gg$, sendo G = peso inicial da amostra, em grama e g = garantia em % de CaO) e transferir para balão de 25 mL. Adicionar 5 mL da solução de óxido de lantânio e completar o volume com água destilada;

c. Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cálcio (lâmpada de Ca, comprimento de onda, fenda e chama adequada, conforme manual do equipamento)

d. Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada, verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras. Preparar a curva de calibração e equação de regressão

- e. Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura;
- f. Calcular o teor de CaO pela expressão:

$$\% \text{ CaO} = \frac{3,5C}{AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração de cálcio em ppm (m/v) na solução de leitura

A = alíquota (mL) tomada do extrato diluído

G = massa inicial da amostra, em grama

3. ÓXIDO DE MAGNÉSIO (MgO)

3.1) Método volumétrico do EDTA

a) Princípio

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

b) Materiais

b.1) Reagentes e soluções

- Aqueles já referidos no método 2.1, para análise do óxido de cálcio, e mais:
- **Solução tampão de pH 10:** dissolver 67,5g de cloreto de amônio (NH₄Cl) em água destilada, acrescentar 570 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado, 2 g de cianeto de potássio (KCN – cuidado, VENENO), 50 mL de trietanolamina, 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.
- **Solução de negro de eriocromo T, 5 g/L** - 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.

c) Procedimento

c.1) Extração

Utilizar o extrato da determinação do PN, método da titulação ácido-base.

c.2) Determinação

- a. Transferir 5mL do extrato para erlenmeyer de 125mL;
- b. Adicionar 50mL de água destilada, 5mL da solução tampão de pH 10 e 10 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 mol/L 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 uma prova em branco e anotar o volume (V_4) consumido;

e. Calcular a percentagem de MgO, mediante a expressão:

$$\%MgO = \frac{80,62M[(V_3-V_4) - (V_1- V_2)]}{G}, \text{ onde:}$$

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

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

V_3 = volume (mL) da solução de EDTA padronizada gasto na titulação do cálcio mais magnésio.

V_4 = volume (mL) da solução de EDTA padronizada gasto na titulação da prova em branco do cálcio mais magnésio.

G = peso inicial da amostra, em grama.

3.2) Método por espectrometria de absorção atômica

a) Princípio e aplicação

Pode-se determinar o teor de MgO a partir do extrato para a determinação do PN, procedendo-se às diluições para adequação à faixa de leitura e otimizando as condições operacionais para a determinação do magnésio por espectrometria de absorção atômica. Aplicável de modo geral e especialmente indicado a produtos com baixos teores de magnésio (da ordem de 2% ou abaixo).

b) Materiais

b.1) Equipamento

- Espectrômetro de absorção atômica, com lâmpada para a determinação de Mg.

b.2) Reagentes e soluções

- Aqueles já referidos no método (2.1) anterior, e mais:

- **Solução de lantânio, com 50 g de La/L:** transferir 29,33 g de óxido de lantânio, La_2O_3 , p.a., para 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 destilada.

- **Solução padrão de magnésio a 1.000 ppm(m/v):** preparar a partir de solução padrão de magnésio com 1,0000 g de Mg (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL. Acrescentar 20 mL de HCl concentrado e completar o volume com água destilada; ou tomar 1,0000 g de magnésio metálico, dissolver em 20 mL de solução aquosa de HCl (1+5) e avolumar para 1000 mL com água destilada. Outros padrões primários de Mg podem ser utilizados.

- **Solução padrão de magnésio a 25 ppm (m/v):** tomar 5 mL da solução a 1.000 ppm e diluir com ácido clorídrico (1+23) em balão de 200 mL.

- **Soluções padrões de trabalho, de magnésio:** transferir 0 – 0,5 – 1,0 – 2,5 mL da solução de 25 ppm de Mg para balão de 25 mL. Adicionar 5 mL da solução de lantânio a todos os balões e completar o

volume com água destilada. Estas soluções contêm 0,0 – 0,5 – 1,0 e 2,5 ppm de Mg e devem ser recém preparadas .

c) Procedimento

- a. Pipetar 10 mL do extrato-amostra da determinação do PN e diluir a 100 mL com água destilada;
- b. Tomar uma alíquota (A) do extrato diluído que contenha no máximo 100 microgramas de óxido de magnésio ($A \leq 6/Gg$, sendo G = peso inicial da amostra, em grama e g = garantia em % de MgO) e transferir para balão de 25 mL;
- c. Adicionar 5 mL de óxido de lantânio a 50 g/L e completar o volume com água destilada;
- d. Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do magnésio (lâmpada de Mg, comprimento de onda, fenda e chama adequada, conforme manual do aparelho) ;
- e. Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Lavar o queimador com água destilada verificando a leitura do zero com o branco a cada seis leituras. Preparar a curva de calibração e a equação de regressão;
- f. Proceder à leitura das soluções das amostras, lavando o queimador após cada leitura;
- g. Calcular o teor de MgO pela expressão:

$$\% \text{ MgO} = \frac{4,167C}{AG}, \text{ onde :}$$

C = concentração de magnésio, em mg/L, na solução de leitura

A = alíquota (mL) tomada do extrato diluído.

G = massa inicial da amostra, em grama

5. PODER RELATIVO DE NEUTRALIZAÇÃO TOTAL (PRNT)

a. Cálculo da Reatividade nos Corretivos (RE)

$RE = 0,2(P1-P2) + 0,6(P2-P3) + P3$ (obtidos na análise granulométrica), onde:

P1, P2, P3, são os valores percentuais das frações passantes nas peneiras ABNT 10, 20 e 50, respectivamente.

b. Cálculo do PRNT

$$PRNT = RE.PN/100$$

c. Um exemplo

Na análise de um corretivo, obtivemos:

PN = 90%

Frações passantes pelas peneiras:

Pn 10 = 99,0%, Pn 20 = 74,4% e Pn 50 = 56,3%

A partir daí, temos:

1. Cálculo da RE:

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

2. Cálculo do PRNT:

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

Capítulo III - FERTILIZANTES ORGÂNICOS E ORGANOMINERAIS

A. PREPARO DA AMOSTRA

- a) Homogeneizar toda a amostra sólida e reduzi-la por quarteação (manual ou com quarteador) a mais ou menos 250g;
- b) Retirar cerca de 30 g para a determinação do pH;
- c) Colocar o restante em uma cápsula de porcelana ou bandeja tarada, pesar e anotar a massa (G_1);
- d) Levar à estufa regulada para a temperatura de 65°C por 16 horas ou até peso constante, verificado de hora em hora após o transcurso das 16 horas;
- e) Retirar da estufa, esfriar em dessecador, pesar e anotar a massa (G_2);
- f) Homogeneizar e, por quarteação, dividir em duas partes iguais. Reservar uma delas para a análise granulométrica, quando couber, e moer a outra, passando em peneira com abertura de malha de 0,5 mm (ABNT n° 35).

Observação: amostras líquidas não sofrem qualquer preparação, apenas agitação manual 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 aro de 20 cm de diâmetro, 5 cm de altura e aberturas de malha de acordo com o quadro a seguir, limpas, secadas e pesadas com aproximação de 0,01g, com fundo (também pesado) e tampa.
- b) Agitador mecânico de peneiras.

2. Procedimento:

Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,01 g e transferi-la sobre as peneiras, encaixadas uma sobre a outra, em ordem crescente de abertura de malha, ficando a de malha maior acima, observando as aberturas de malha, de acordo com cada caso:

Natureza física do fertilizante	Peneiras	ABNT (n°)
Granulado, mistura de grânulos, mistura	4,0 mm e 1,0 mm	5 e 18

granulada		
Farelado grosso	4,8 mm e 1,0 mm	4 e 18
Farelado e farelado fino	3,36 mm e 0,5 mm	6 e 35
Microgranulado	2,8 mm e 1,0 mm	7 e 18
Pó	2,0; 0,84 e 0,30 mm	10, 20 e 50

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

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

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

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

G = massa da amostra, em gramas

R₁ = massa da fração retida na 1^a peneira especificada, em gramas

R₂ = massa da fração retida na 2^a peneira especificada, em gramas.

R₃ = massa da fração retida na 3^a peneira especificada, em gramas.

C. UMIDADE e pH

1. Umidade a 65°C (U₆₅)

Calcular o percentual de umidade da amostra a 65°C utilizando os dados (G₁ e G₂) referidos anteriormente no ítem A, de acordo com a expressão:

$$U_{65^\circ\text{C}} = \frac{100(G_1 - G_2)}{G_1}, \text{ onde :}$$

G₁ = massa da amostra "in natura", em gramas

G₂ = massa da amostra secada a 65°C, em gramas

2. Determinação do pH

a) Princípio e aplicação

Consiste em suspender a amostra em solução de CaCl₂ 0,01 mol/L e proceder à medida potenciométrica do pH.

Aplica-se a qualquer fertilizante orgânico

b) Materiais

b.1) Equipamento

- Potenciômetro com eletrodo combinado, para a medida de pH

b.2) Reagentes e soluções

- **Cloreto de cálcio hexahidratado, p.a.**, com 99% de pureza – $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

- **Solução de cloreto de cálcio, CaCl_2 , 0,01 mol/L** – Pesar 1,1064 g do sal p.a. e dissolver em água. Transferir para balão de 500 mL e completar o volume com água destilada.

c) Procedimento

a. Pesar 10 g da parte da amostra reservada para tal (amostra "in natura"), transferir para béquer de 100 mL, adicionar 50 mL de solução de CaCl_2 0,01mol/L, agitar e aguardar 30 minutos, agitando de 10 em 10 minutos;

b. Medir o pH da suspensão, expressando o resultado com a indicação "pH em solução 0,01 mol/L de CaCl_2 ".

D. ANÁLISES QUÍMICAS

1. NITROGÊNIO TOTAL

1.1. Macrométodo da liga de Raney

Proceder conforme o **macrométodo da liga de Raney (1.1)** descrito no capítulo I, dos fertilizantes minerais, com as adequações devidas à presença de matéria orgânica.

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

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

1.2. Método da oxidação com o ácido perclórico

a) Princípio e aplicação

Este método fundamenta-se na amonificação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio seguindo-se a destilação alcalina da amônia, que é recebida numa quantidade em excesso de ácido bórico. A amônia fixada é titulada com ácido padronizado. **Aplicável somente aos fertilizantes orgânicos**

b) Materiais

b.1) Equipamentos

- Micro-destilador de nitrogênio.
- Bloco digestor, com tubos padronizados para encaixe no microdestilador.

b.2) Reagentes e soluções

- **Indicador vermelho de metila a 0,1g/100 mL, em álcool etílico:** pesar 0,1 g e dissolver em 100 mL de etanol.

- **Indicador verde de bromocresol a 0,1g/100 mL :** pesar 0,25 g do indicador, transferir para gral de porcelana e adicionar, aos poucos e triturando, 7- 8 mL de uma solução de NaOH 4g/L. Transferir para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada.

- **Mistura de indicadores :** juntar um volume da solução de vermelho de metila a 0,1g/100mL a 10 volumes da solução de verde de bromocresol a 0,1g/100 mL

- **Sulfato de cobre (CuSO₄.5H₂O) p.a;**

- **Sulfato de potássio(K₂SO₄) p.a;**

- **Ácido sulfúrico(H₂SO₄) p.a;**

- **Ácido perclórico(HClO₄) p.a;**

- **Ácido bórico 20 g/L, com mistura de indicadores:** pesar 20 g de ácido bórico(H₃BO₃), p.a., dissolver em água destilada quente, transferir para balão volumétrico de 1 litro, juntar 20 mL da mistura de indicadores e completar o volume com água destilada.

- **Hidróxido de sódio(NaOH) 450g /L em água:** pesar 450 g do reagente e dissolver em água. Completar a 1 litro com água destilada.

- **Ácido sulfúrico 0,025M:** diluir 1,4 mL de H₂SO₄ concentrado, p.a., em água, completar a 1000mL com água destilada e padronizar conforme descrito no micro-método da liga de Raney (**capítulo I, método 1.2**).

c) Procedimento

c.1) Extração/digestão

a) Pesar 0,25 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, e transferir para béquer de 100 mL, erlenmeyer de 125 mL ou tubo de bloco digestor;

b) Adicionar 0,2 g de sulfato de cobre, 0,5 g de sulfato de potássio e 5 mL de ácido sulfúrico concentrado e aquecer dentro da capela de exaustão, até formação de fumos brancos;

c) Esfriar, acrescentar 2 mL de ácido perclórico (CUIDADO!) e continuar aquecendo até clarear (oxidação da matéria orgânica). Repetir a operação, se necessário;

d) Retirar do aquecimento, esperar esfriar e transferir para o tubo de destilação, adicionando 20 mL de água destilada;

e) Para amostras com teor de nitrogênio acima de 6%, avolumar para 100 mL e tomar uma alíquota de 20 mL para o tubo de destilação

c.2) Determinação

a) Adaptar ao micro destilador o tubo contendo a amostra digerida, com a ponta do condensador já mergulhada num erlenmeyer de 125-150 mL, contendo 10 mL da solução de H₃BO₃ com mistura de indicadores e 40 mL de água destilada;

b) Adicionar 30 mL da solução de NaOH de 450g/L à amostra, no 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 H₂SO₄ 0,025 mol/L padronizado. Anotar o volume gasto (V_a);

e) Preparar uma prova em branco(V_b);

f) Calcular a porcentagem em massa de nitrogênio total presente na amostra pela expressão:

$$\% N = \frac{2,8014 M (V_a - V_b)}{G}, \text{ onde}$$

V_a = volume, em mL, da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação da amostra

V_b = volume, em mL, da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação da prova em branco

M = concentração molar (exata) da solução de ácido sulfúrico

G = massa inicial da amostra, em grama

Observações:

1. Ocorrendo a diluição em **c.1.e**, multiplicar o resultado obtido por 5

2. Para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade a 65°C, o resultado final deverá ser referido à amostra tal qual, incluindo-se a umidade, multiplicando-se pelo fator

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

d) Cuidados Especiais

- Adicionar ácido sulfúrico de forma cuidadosa, evitando reação violenta;
- Vistoriar periodicamente o aparelho destilador visando evitar perdas de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes
- Após a adição do ácido perclórico não permitir a secagem da amostra;
- Manusear todos os ácidos fortes com a proteção de EPI's

1.3) Método do ácido salicílico :

proceder como descrito para este método no capítulo I, dos fertilizantes minerais (método **1.3**), com as adequações devidas à presença de matéria orgânica.

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

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}, \text{ onde } U_{65} \text{ é a umidade a } 65^{\circ}\text{C}.$$

2. FÓSFORO

2.1. Fósforo total

2.1.1. Método gravimétrico do Quimociac

Proceder conforme o método gravimétrico do fósforo total para fertilizantes minerais (**2.1.1**), com as seguintes adequações:

1) Extração:

1.1) Aplicável a todos os fertilizantes orgânicos e organominerais

- a) Transferir 1,0 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para béquer de 250 mL.
- b) Adicionar 25 mL de ácido nítrico concentrado e ferver suavemente durante 30 a 45 minutos, para oxidar a matéria orgânica;
- c) Esfriar, adicionar 10 a 20 mL de ácido perclórico, ferver com muito cuidado até a solução ficar quase incolor e desprender densos vapores de HClO_4 , sem deixar secar, o que poderia provocar explosão (cuidado). Amostras contendo elevadas quantidades de matéria orgânica deverão ser mantidas em ebulição, no mínimo, por mais 1 hora após o início de despreendimento de vapores de ácido perclórico, repondo este ácido, se necessário. Deixar esfriar parcialmente e então adicionar 50 mL de água prosseguindo a fervura por 5 minutos. Esfriar;
- d) Transferir o líquido para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água destilada 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.

1.2) Aplicável a fertilizantes organominerais e orgânicos contendo baixa quantidade de matéria orgânica

- a) Transferir 1,0 g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, para béquer de 250 mL, adicionar 30 mL de ácido nítrico e 5 mL de ácido clorídrico. Ferver até destruir a matéria orgânica e a solução clarear. Adicionar 50 mL de água destilada e ferver por 5 minutos. Esfriar;
- b) Transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água destilada 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.

2) Determinação : proceder conforme **2.1.1.c.2**, do capítulo I .

Alternativamente, a determinação poderá ser feita por espectrofotometria, conforme **2.1.2.c.2**, do capítulo I.

3) Cálculo do resultado final

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

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}, \text{ onde } U_{65} \text{ é a umidade a } 65^{\circ}\text{C}.$$

2.2. Fósforo solúvel em ácido cítrico a 2%

2.2.1. Método gravimétrico do Quimociac

Proceder conforme o método para fósforo solúvel em ácido cítrico a 2% para fertilizantes minerais (**capítulo I, método 2. 4.1**)

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

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}, \text{ onde } U_{65} \text{ é a umidade a } 65^{\circ}\text{C}.$$

2.3. Fósforo solúvel em citrato neutro de amônio (CNA) mais fósforo solúvel em água

2.3.1 Método gravimétrico do quimociac

Proceder conforme método do fósforo solúvel em citrato neutro de amônio mais água para os fertilizantes minerais (**capítulo I, método 2.3.1**)

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

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}, \text{ onde } U_{65} \text{ é a umidade a } 65^{\circ}\text{C}.$$

2.4. Amostras contendo fósforo total ou parcialmente na forma de fosfito

Seguir procedimento descrito no método **2.5.1**, do capítulo I – Fertilizantes Minerais

3. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA

3.1. Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio

Proceder conforme método volumétrico do tetrafenilborato de sódio para fertilizantes minerais (**capítulo I, método 3.1**) com as adequações:

1 – Na extração:

Juntar 2 g de carvão ativo, antes da fervura para extração do K₂O contido na amostra, **em 3.1.c.1**

2 – No cálculo:

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

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}, \text{ onde } U_{65} \text{ é a umidade a } 65^{\circ}\text{C}.$$

3.2. Método por fotometria de chama

Proceder conforme o método por fotometria de chama para fertilizantes minerais (**capítulo I, método 3.2**), com as alterações:

1- Na extração:

Adicionar 2 g de carvão ativo ao béquer de 100 mL antes do aquecimento, **em 3.2.c.1.a**

2 – No cálculo

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

$$f = \frac{100 - U_{65}}{100}, \text{ onde } U_{65} \text{ é a umidade a } 65^{\circ}\text{C}.$$

4. CÁLCIO e MAGNÉSIO

Proceder conforme métodos de análise para cálcio e magnésio descritos no capítulo I (**métodos 4.1, 4.2, 5.1 e 5.2**) com as alterações:

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

1.a. Extração com calcinação prévia da amostra

- Pesar 1 g da amostra secada a 65°C e pulverizada, com aproximação de 0,1 mg (G), 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;
- Retirar da mufla, esfriar e transferir as cinzas para béquer de 100-150 mL. Adicionar 10 mL de HCl concentrado, e ferver em chapa aquecedora até próximo à secura, sem deixar queimar o resíduo. Acrescentar 20 mL de HCl (1+5, com água), ferver à ebulição e conservar quente por 10 minutos. Esfriar;
- Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada. Homogeneizar e filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina (filtração lenta), se necessário, para a obtenção de um filtrado límpido.

1.b) Extração com mistura nítrico perclórica:

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

- Pesar 1 g da amostra (secada a 65°C e pulverizada, para os fertilizantes sólidos), com aproximação de 0,1 mg (G), transferir para béquer de 250 mL e adicionar 20 a 30 mL de HNO₃. Ferver em chapa aquecedora até oxidação parcial da matéria orgânica, reduzindo-se o volume a cerca de 5 mL. Esfriar;
- Adicionar 5 mL de ácido perclórico, HClO₄ concentrado, p.a., ferver novamente até o completo clareamento da solução, reduzindo-se o volume a cerca de 2 mL. Repetir a operação com HClO₄, se necessário. Nunca deixar a mistura secar completamente;
- Adicionar 20 mL de HCl (1+5), ferver por 5 minutos, esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.
- Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina (filtração lenta), se necessário, para a obtenção de um filtrado límpido.

2 - Determinação

2.1) Para Cálcio: a determinação quantitativa do cálcio poderá ser feita através dos procedimentos apresentados a seguir, descritos no capítulo dos fertilizantes minerais, com as adequações necessárias.

a) Método volumétrico do EDTA, seguindo-se o procedimento para a “Determinação” descrito em **4.1.c.2**, do capítulo I

b) Método espectrométrico por absorção atômica, seguindo-se o procedimento descrito em **4.2.c.2**,

do capítulo I.

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

Observação importante (quanto ao cálculo do resultado final):

Qualquer que seja o método utilizado, para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade a 65°C, o resultado final deverá ser referido à amostra tal qual, incluindo-se a umidade, multiplicando-se pelo fator $f = \frac{100 - U_{65}}{100}$, onde U_{65} é a umidade a 65°C.

100

2.2) Para Magnésio

a) Método volumétrico do EDTA, seguindo-se o procedimento descrito em **5.1.c.2**, do capítulo I.

b) Método espectrométrico por absorção atômica, seguindo-se o procedimento descrito em **5.2.c.2**, do capítulo I.

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

Observação importante (quanto ao cálculo do resultado final):

Qualquer que seja o método utilizado, para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade a 65°C, o resultado final deverá ser referido à amostra tal qual, incluindo-se a umidade, multiplicando-se pelo fator $f = \frac{100 - U_{65}}{100}$, onde U_{65} é a umidade a 65°C.

100

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

5. ENXOFRE

A análise de enxofre seguirá procedimentos já descritos no capítulo I, dos fertilizantes minerais, utilizando equipamentos e reagentes químicos já referenciados. Entretanto, são necessárias adequações devido à natureza particular dos fertilizantes orgânicos e organo-minerais.

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

Procedimento:

1) Para fertilizantes que não contenham enxofre elementar

1.1) Extração com mistura nítrico-perclórica

a) Pesem 1 g da amostra (secada a 65°C e pulverizada, para os fertilizantes sólidos), com aproximação de 0,1 mg, transferir para béquer de 250 mL e adicionar 20 a 30 mL de HNO₃. Ferver em

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, HClO_4 , concentrado, p.a., ferver novamente até o completo clareamento da solução, reduzindo-se o volume a cerca de 2 mL. Repetir a operação com HClO_4 , se necessário. Nunca deixar a mistura secar completamente;

c) Adicionar 20 mL de HCl (1+5, com água), ferver por 5 minutos, esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada;

d) Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina (filtração lenta), se necessário.

1.2) Determinação

a) Tomar uma alíquota do extrato-amostra contendo até 150 mg de enxofre provável, de acordo com a especificação do produto, e prosseguir conforme o procedimento descrito para fertilizantes minerais, a partir do item **6.1.c.2**

b) Cálculo : $\%S = \frac{G_1 \cdot 13,74}{G_2}$, onde:

G_1 = massa do precipitado de BaSO_4 , em gramas

G_2 = massa da amostra *contida na alíquota tomada*, em grama

Observação importante:

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

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

2) Para fertilizantes que contenham ou possam conter enxofre elementar

Proceder de acordo com os seguintes métodos descritos anteriormente, no capítulo I, dos fertilizantes minerais :

a) Método gravimétrico do peróxido de hidrogênio (**6.2**)

b) Método gravimétrico do nitroclorato de potássio (**6.3**)

c) Adequação do cálculo:

Qualquer que seja o método utilizado, para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade a 65°C , o resultado final deverá ser referido à amostra tal qual, incluindo-se a umidade, multiplicando-se pelo fator $f = \frac{100 - U_{65}}{100}$, onde U_{65} é a umidade a 65°C .

3) Cuidados

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

6. BORO

A determinação de Boro seguirá o procedimento da azomethina H, descrito no capítulo I dos fertilizantes minerais (**método 7.2**), utilizando equipamentos e reagentes químicos já referenciados, com as adequações necessárias pela natureza e composição particular dos fertilizantes orgânicos e organominerais.

Procedimento

6.1) Extração

6.1.a) Extração com calcinação prévia da amostra

Aplicável aos fertilizantes orgânicos sólidos

- a) Pesar 1 g da amostra secada a 65°C e pulverizada, com aproximação de 0,1 mg, transferir para uma cápsula de porcelana refratária de 30-40 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 mL. Adicionar 20 mL de HCl (1+5, com água), ferver à ebulição e conservar quente por 10 minutos.
- c) Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada.

6.1.b) Extração com uso de carvão ativado

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

- a) Pesar 1g da amostra, com aproximação de 0,1 mg, transferir para béquer de 250 mL, adicionar 50 mL de água destilada, 0,5-1,0g de carvão ativado e 10 mL de HCl concentrado, p.a.;
- b) Aquecer até o início da ebulição, esfriar naturalmente, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada. Homogeneizar e filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina, obtendo um filtrado límpido.

6.2) Determinação

Obtido o extrato-amostra, proceder à determinação do teor percentual de boro pelo método da azomethina H (método 7.2 do capítulo I, dos fertilizantes minerais), a partir do item 7.2.c.2

(“Determinação”).

Observação importante:

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

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

7. MICRONUTRIENTES METÁLICOS – Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn

A análise dos micronutrientes metálicos nos fertilizantes orgânicos e organominerais se fará basicamente pelos procedimentos já descritos no capítulo I, dos fertilizantes minerais, com determinação por absorção atômica, utilizando equipamentos e reagentes químicos já referenciados.

Procedimento

7.1) Extração

Seguir os procedimentos de extração descritos no ítem 4 (cálcio e magnésio): **4.1.a** ou **4.1.b**, deste capítulo **III**

7.2) Determinação por espectrometria de absorção atômica

a) Para cobalto – seguir o procedimento para determinação de Co nos fertilizantes minerais a partir do item 13.1.c.2

b) Para cobre – seguir o procedimento para determinação de Cu nos fertilizantes minerais a partir do item 9.1.c.2

c) Para ferro – seguir o procedimento para determinação de Fe nos fertilizantes minerais a partir do item 11.1.c.2

d) Para manganês – seguir o procedimento para determinação de Mn nos fertilizantes minerais a partir do item 10.1.c.2

e) Para molibdênio – seguir o procedimento para determinação de Mo nos fertilizantes minerais a partir do item 12.1.c.2

f) Para níquel – seguir o procedimento para determinação de Ni nos fertilizantes minerais a partir do item 14.1.c.2.

g) Para zinco – seguir o procedimento para determinação de Zn nos fertilizantes minerais a partir do item 8.1.c.2

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

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

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

7.3) Cuidados

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

8. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA

a) Princípio

Fundamenta-se na solubilização do cloro contido na amostra com água, a quente, usando-se carvão ativado para fixar a matéria orgânica da solução. Determinação por titulação com solução padronizada de nitrato de prata.

b) Equipamentos e reagentes

Descritos em **16.1-** Método de Mohr, capítulo I, dos fertilizantes minerais.
Acréscimo: carvão ativo, purificado, p.a.

c) Procedimento

1. Transferir 2,5 g da amostra, pesados com aproximação de 0,1 mg, para um béquer de 250-300 mL, acrescentar 2,0-2,5 g de carvão ativado e 100 mL de água destilada. Ferver suavemente por 10 minutos. Deixar esfriar.
2. Filtrar com papel de filtro de porosidade média ou fina (se necessário) para balão volumétrico de 250 mL, lavando o retido com água. Completar o volume e homogeneizar.
3. Prosseguir a partir do item **16.1.c.c** (“Transferir uma alíquota A de 25 a 50 mL da solução...”) do método 16.1 referido acima.
4. Conduzir uma prova em branco

5. Cálculo :

$$\%Cl = \frac{886,25(Va-Vb)M}{AG}, \text{ onde :}$$

Va = volume (mL) da solução AgNO₃ gasto na titulação da amostra

Vb = volume (mL) da solução AgNO₃ gasto na titulação da amostra

M = concentração molar da solução de AgNO₃

A = alíquota tomada (em mL)

G = massa inicial da amostra, em grama

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

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

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

9. SILÍCIO

Seguir o método para determinação de silício constante do capítulo I (17.1). Utilizar carvão ativo, purificado, para eliminar matéria orgânica. Fazer as adequações de diluição e cálculo que forem necessárias, de acordo com a especificação de cada produto.

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

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

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

10. CARBONO ORGÂNICO

a) Princípio e aplicação

O método baseia-se na oxidação, por via úmida, do carbono orgânico contido na amostra com bicromato de potássio em excesso e ácido sulfúrico concentrado, promovendo-se aquecimento externo. Segue-se a determinação do bicromato remanescente por titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal.

Aplica-se aos fertilizantes orgânicos. Para fertilizantes organominerais há uma etapa de tratamento preliminar descrita no item **d** apresentado à frente.

b) Reagentes e soluções

- **Solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,20 M:** dissolver em água destilada 118,8624 g do sal p.a. (99% de pureza), padrão primário, secado a 110-120 °C por 2 horas, e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 2 litros, completando o volume com água destilada.

- **Ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 , p.a.**., 95-98%.

- **Ácido fosfórico (H_3PO_4), p.a.**., 85,0% .

- **Solução indicadora de difenilamina ($C_{12}H_{11}N$), p.a.** Preparo: Tomar 0,25 g de difenilamina, acrescentar 20 mL de água e solubilizar adicionando cuidadosamente 50 mL de ácido sulfúrico concentrado. Esfriar e conservar em frasco escuro.

- **Solução de sulfato ferroso amoniacal aproximadamente 0,5 M:** pesar 198,0 g do sal $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, p.a., transferir para béquer de 1000 mL e acrescentar, com cuidado, 150 mL de ácido sulfúrico concentrado. Agitar, adicionar 250 mL de água destilada, agitar novamente e deixar esfriar. Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água destilada, deixando esfriar antes de cada adição de água. Guardar em recipiente plástico opaco.

Aferição: a solução de Fe^{2+} deve ter sua concentração aferida a cada dia de análise. Para tanto, tomar, em duplicata, uma alíquota de 10 mL da solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ 0,20 M para erlenmeyer de 250 mL. Acrescentar água até um volume de aproximadamente 100 mL e mais 10 mL de H_3PO_4 . Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal, empregando 0,5 a 1 mL da solução de difenilamina como indicador, até a viragem para a coloração verde. Sendo V o volume médio, em mililitros, do titulante gasto, a concentração (C) da solução de Fe^{2+} em relação à solução de bicromato será

$$C = 2,0/V$$

Obs. : C terá um valor próximo de 0,0833, visto tratar-se de uma reação de oxi-redução e não estarmos trabalhando com concentrações em normalidade.

Outro indicador que pode ser utilizado em substituição à solução de difenilamina:

Ferroin ou solução de ferroína: solubilizar 1,485 g de o-fenantrolina, p.a., $C_{12}H_8N_2$, mais 0,695 g de sulfato ferroso heptahidratado, p.a., $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, em 100 mL de água destilada. Viragem: verde para violeta escuro.

c) Procedimento

c.1) Extração

a) Pesar uma massa G da amostra, contendo entre 40 e 150 mg de carbono orgânico provável e transferir para erlenmeyer de 300 mL.

b) Conduzir, em paralelo, duas replicatas de uma prova em branco que devem passar por todo o procedimento, omitindo-se a presença da amostra.

c) Adicionar, em seguida, 50 mL da solução 0,20 M de $K_2Cr_2O_7$, medidos com exatidão (pipeta volumétrica ou bureta) e, usando uma proveta, acrescentar vagarosamente, com cuidado, 50 mL de H_2SO_4 concentrado, movimentando suavemente o conteúdo do erlenmeyer, que deve ser tampado com vidro de relógio e deixado em repouso até esfriar.

d) Transferir o erlenmeyer tampado com o vidro de relógio para uma chapa aquecedora e ferver

por 30 minutos, levando a temperatura a cerca de 140°C (evitar que ultrapasse 160 °C).

e) Terminado o tempo de reação, retirar o erlenmeyer da chapa e deixar esfriar, sempre coberto com o vidro de relógio.

f) Lavar o vidro de relógio com água destilada, utilizando-se de uma pisseta, recolhendo a água no erlenmeyer e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 250 mL. Completar o volume com água destilada, deixando esfriar antes de cada adição de água. Homogeneizar, deixar decantar ou filtrar com papel de filtro de porosidade média, se necessário.

c.2) Determinação

a) Transferir uma alíquota de 50 mL do extrato da amostra e das provas em branco (duas) para erlenmeyer de 250 mL, fazer um volume de aproximadamente 100 mL com água destilada e acrescentar 10 mL de H₃PO₄.

b) Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal, empregando 0,5 a 1 mL da solução de difenilamina como indicador, até a viragem para a coloração verde. Anotar os volumes gastos, em mL.

c) Calcular o teor de Carbono Orgânico (C.O.) pela expressão:

$$\% \text{C.O.} = \frac{9C(V_b - V_a)}{G}, \text{ onde:}$$

C = concentração da solução de sulfato ferroso amoniacal

V_a = volume, em mL, da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na amostra.

V_b = volume médio, em mL, da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto nas replicatas da prova em branco.

G = massa inicial da amostra, em grama

O cálculo de teor de carbono orgânico é efetuado com base na premissa de que cada mol de K₂Cr₂O₇ consumido reagiu com 1,5 mol de carbono orgânico.

d) **Fertilizantes sólidos organominerais**, especialmente aqueles com conteúdo de cloreto de potássio ou outros sais de cloro.

Irá requerer a utilização de Centrífuga com velocidade de 4500 rpm ou acima.

Para estes fertilizantes deverá ser feito um tratamento preliminar da amostra para eliminar cloretos e outros possíveis interferentes solúveis em água:

Pesar uma massa G da amostra contendo entre 40 e 150 mg de carbono orgânico provável e transferir para erlenmeyer.

Acrescentar um volume de água, em mL, de forma que a relação massa da amostra(g): volume de água(mL) seja de 1:100. Escolher a capacidade do erlenmeyer de acordo com o volume de água a ser adicionado.

Tampar o erlenmeyer e agitar por 20 minutos em agitador Wagner a 40-50 rpm .

Transferir, com auxílio de uma pisseta com água destilada, o conteúdo do erlenmeyer para tubo de centrífuga de volume adequado, ajustar a velocidade da centrífuga para 3500 rpm (ou maior velocidade, se necessário) e promover a centrifugação por 15 minutos (ou um tempo maior, se

necessário).

- Concluída a centrifugação, eliminar a fase líquida e, com auxílio de uma pisseta com água destilada, transferir quantitativamente a fase sólida para erlenmeyer de 300 mL.
- Prosseguir a análise conforme descrito para os fertilizantes orgânicos a partir do item **c.1.b.**

11. CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIIONS (CTC)

a) 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 ácido clorídrico, lavagem do excesso de ácido, deslocamento dos íons hidrogênio adsorvidos com solução de acetato de cálcio e titulação do ácido acético formado.

Aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais sólidos.

b) Materiais

b.1) Equipamentos

- Funil de Büchner com 5 cm de diâmetro;
- Kitassato de 1000 mL;
- Agitador de Wagner.

b.2) Reagentes e soluções

- **Carvão ativado, purificado, p.a. .**
- **Solução de HCl aproximadamente 0,5 M:** diluir 42 mL de ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a., em água, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água destilada.
- **Solução 0,5 M de acetato de cálcio:** pesar 88,10 g do sal monohidratado, $\text{CaC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 destilada.
- **Ftalato ácido de potássio, $\text{KHC}_3\text{H}_4\text{O}_8$, p.a.-** Secar a 120 °C por 2 horas e conservar em dessecador.
- **Solução de fenolftaleína 1,00 g/100 mL em etanol p.a. .**
- **Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol/L,** padronizada: pesar 4,00 g do reagente, dissolver em água destilada e transferir para balão volumétrico de 1000 mL. Completar o volume com água destilada.

Padronização

- i. Transferir 0,5000 g de ftalato ácido de potássio para erlenmeyer de 250-300 mL, acrescentar cerca de 50 mL de água destilada e 5 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;
- iv. Repetir mais duas vezes e calcular a média dos volumes;
- v. Calcular a molaridade da solução de NaOH pela expressão :

$$M = \frac{500}{204,23V} , \text{ onde:}$$

V = média dos volumes de NaOH gastos na titulação, em mL

c) Procedimento analítico

c.1) Extração

- a) Pesar 2,000 g do fertilizante orgânico preparado (secado a 65°C e pulverizado), e 1,000 g de carvão ativado, transferindo-os para erlenmeyer de 250 mL;
- b) Juntar 100 mL de HCl 0,5 M, medidos em proveta, tampar e agitar por 30 minutos no agitador de 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 kitassato de 1000 mL;
- e) Lavar o retido com porções de água destilada, 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 kitassato;
- g) Terminada a fase das lavagens, trocar o kitassato utilizado até aqui substituindo-o por outro de igual capacidade;

c.2) Determinação

- a) Transferir 100 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 M 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 kitassato;
- b) Na seqüência, lavar com porções de água destilada até totalizar um volume de aproximadamente 300 mL no kitassato;
- c) Levar o kitassato ao sistema de titulação e titular com a solução 0,1 M de NaOH padronizada, empregando-se a solução de fenolftaleína como indicador;
- d) Conduzir uma prova em branco em duplicata, empregando-se o carvão ativado, sem a presença da amostra;

e) Calcular o valor da CTC pela expressão:

$$\text{CTC (mmol/kg)} = \frac{1000M(V_A - V_B)}{G}, \text{ onde:}$$

V_A = volume de NaOH 0,1M gasto na titulação da amostra, em mL.

V_B = Volume médio de NaOH 0,1 M gasto na titulação das provas em branco, em mL

G = massa da amostra, em grama

M = concentração molar da solução de NaOH padronizada.

12. CTC/C

É encontrada pela razão numérica entre os valores encontrados para a capacidade de troca catiônica (CTC), em mmol/Kg, e o carbono orgânico, em porcentagem mássica, ambos referidos à amostra em base seca.

A relação CTC/C é um parâmetro do grau de maturação e qualidade dos fertilizantes orgânicos.

13. RELAÇÃO C/N

É calculada pela divisão dos resultados em porcentagem mássica obtidos para o carbono orgânico e o nitrogênio, ambos referidos à amostra em base seca.

Aplica-se aos fertilizantes orgânicos mistos, compostos e vermicompostos.

14. EXTRATO HÚMICO TOTAL (EHT), ÁCIDOS HÚMICOS (AH's) e ÁCIDOS FÚLVICOS (AF's)

a) Princípio e aplicação

O termo substâncias húmicas se aplica a um conjunto de substâncias orgânicas passíveis de serem extraídas por uma solução alcalina diluída. Em função da solubilidade em meio ácido (pH 1), as substâncias húmicas podem ser separadas em duas frações, uma solúvel (ácidos fúlvicos) e uma insolúvel (ácidos húmicos), que precipita e pode ser redissolvida em solução alcalina. A fração de matéria orgânica insolúvel em meio alcalino é denominada humina.

Sendo assim, para esta análise, as amostras são submetidas a uma extração alcalina para obter o extrato húmico total e, posteriormente, se precipitam deste extrato os ácidos húmicos a pH 1, restando em solução os ácidos fúlvicos (EHT = AH's + AF's).

Na seqüência, tanto para o extrato húmico total (EHT) como para os ácidos húmicos (AH's), se determina o conteúdo de carbono orgânico, por oxidação química com bicromato.

Aplicável aos fertilizantes orgânicos para aplicação no solo, com conteúdo especificado em EHT, AH's e AF's.. Para fertilizantes líquidos alcalinos, faz-se necessária uma adequação do procedimento, descrita no item 5. Para os fertilizantes sólidos os resultados são referidos às amostras em base seca.

b) Materiais e equipamentos

- Tubos de centrífuga de 200-250 mL
- Banho-maria com controle de temperatura
- pH-metro com eletrodo combinado
- Agitador Wagner
- Centrífuga com velocidade de 4500 rpm ou acima.
- Estufa de secagem

b.1) Reagentes e soluções

- Solução de $K_2Cr_2O_7$ 0,20 M: dissolver em água destilada 118,8624 g do sal p.a. (99% de pureza), padrão primário, secado a 110-120 °C por 2 horas, e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 2 litros, completando o volume com água destilada.

- Ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 , p.a., 95-98%.
- Ácido sulfúrico a 20% em água (v/v).
- Ácido fosfórico (H_3PO_4), p.a., 85,0%.
- Solução indicadora de difenilamina ($C_{12}H_{11}N$), p.a.

Preparo: Tomar 0,25 g de difenilamina, acrescentar 20 mL de água e solubilizar adicionando cuidadosamente 50 mL de ácido sulfúrico concentrado. Esfriar e conservar em frasco escuro.

- **Solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA)** contendo aproximadamente 0,5 M. Preparo: pesar 198,0 g do sal $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, p.a., transferir para béquer de 1000 mL e acrescentar 150 mL de ácido sulfúrico concentrado. Agitar, acrescentar com cuidado 250 mL de água destilada, agitar novamente e deixar esfriar. Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água destilada, deixando esfriar antes de cada adição de água. Guardar em recipiente plástico opaco.

Aferição: a solução de Fe^{2+} deve ter sua concentração aferida a cada dia de análise. Para tanto, tomar, em duplicata, uma alíquota de 10 mL da solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ 0,20 M para erlenmeyer de 250 mL. Acrescentar água até um volume de aproximadamente 100 mL e mais 10 mL de H_3PO_4 . Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal, empregando 0,5 a 1 mL da solução de difenilamina como indicador, até a viragem para a coloração verde. Sendo V o volume médio, em mililitros, do titulante gasto, a concentração (C) da solução de Fe^{2+} em relação à solução de bicromato será:

$$C = 2,0/V$$

Observação. C terá um valor próximo de 0,0833, visto tratar-se de uma reação de oxi-redução e não estarmos trabalhando com concentrações em normalidade.

- **Solução extratora de pirofosfato de sódio 0.1M em NaOH 0,1M:** solubilizar 44,5 g de $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ em água, acrescentar 4,00 g de NaOH e completar o volume a 1 litro.

- **Hidróxido de sódio 20 g/L** – solubilizar 20 g de hidróxido de sódio (NaOH) em água, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água destilada.

Outro indicador que pode ser utilizado em substituição à solução de difenilamina:

-Ferroin ou solução de ferroína: solubilizar 1,485 g de o-fenantrolina, p.a., $C_{12}H_8N_2$, mais 0,695 g de sulfato ferroso heptahidratado, p.a., $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, em 100 mL de água destilada. Viragem : verde para violeta escuro.

c) Procedimento

c.1) Extração

a) Pesar com precisão de 0,1 mg uma quantidade da amostra previamente secada e pulverizada (conforme descrito no preparo da amostra) contendo até 300 mg de Carbono Orgânico provável. Transferir para erlenmeyer de 250-300 mL e acrescentar 100 mL da solução extratora recém-preparada;

b) Tampar o erlenmeyer e agitar por 30 minutos em agitador Wagner a 40-50 rpm ;

c) Transferir, com auxílio de uma pisseta com água destilada, o conteúdo do erlenmeyer para tubo de centrífuga de 200-250 mL, ajustar a velocidade da centrífuga para 4000-4500 rpm e promover a centrifugação por 25 minutos.

d) Transferir a solução sobrenadante para balão volumétrico de 1000 mL. Repetir a operação de centrifugação por até 5 vezes, adicionando alíquotas de 100 mL da solução extratora, até que o líquido de extração esteja incolor ou apenas levemente corado. Reunir todos os extratos no balão volumétrico de 1000 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar. A esta solução se denomina “extrato húmico total”;

Obs.: Se após a quinta operação de centrifugação continuar persistindo a cor escura, repetir o processo pesando uma quantidade menor de amostra.

c.2) Determinação do carbono orgânico no extrato húmico :

a) Tomar 50 mL do extrato, medido com pipeta volumétrica, para um erlenmeyer de 250-300 mL. Levar a um banho-maria a 85-90°C e evaporar até secura. Pode-se, também, fazê-lo em estufa.

b) Acrescentar 10 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0,20 M e, em seguida, com cuidado, 20 mL de H_2SO_4 concentrado, agitando suavemente. Cobrir com vidro de relógio e deixar em repouso por 30 minutos, para esfriar.

c) Transferir o erlenmeyer tampado com o vidro de relógio para uma chapa aquecedora e ferver por 30 minutos, levando a temperatura a cerca de 140°C (evitar que ultrapasse 160 °C).

d) Terminado o tempo de reação, retirar o erlenmeyer da chapa e deixar esfriar, sempre coberto com o vidro de relógio.

e) Lavar o vidro de relógio, utilizando-se de uma pisseta, recolhendo a água no erlenmeyer

f) Acrescentar aproximadamente 100 mL de água destilada, 10 mL de H_3PO_4 e deixar esfriar. Em seguida, acrescentar 0,5-1 mL da solução indicadora de difenilamina e titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA).

g) Conduzir, simultaneamente, pelo menos duas provas em branco, omitindo-se a presença do extrato-amostra.

O teor percentual de carbono orgânico(m/m) será dado por:

$$\%C = \frac{36C(Vb-Va)}{G}, \text{ onde:}$$

C = concentração da solução de sulfato ferroso amoniacal

Va = volume, em mL, da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na amostra.

Vb = volume médio, em mL, da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto nas replicatas da prova em branco.

G = massa inicial da amostra, em grama

O cálculo de teor de carbono orgânico é efetuado com base na premissa de que cada mol de $K_2Cr_2O_7$ consumido reagiu com 1,5 mol de carbono orgânico.

A porcentagem de EHT será dada por:

$$\%EHT = 1,724 \cdot \%C$$

c.3) Precipitação dos ácidos húmicos

a) Tomar 100 mL da solução do extrato húmico total e acrescentar ácido sulfúrico a 20% (v/v), agitando lentamente até pH 1, verificado com o uso do pH-metro. Homogeneizar bem e deixar em repouso durante a noite ou por um período mínimo de 8 horas, para separação dos ácidos húmicos.

b) Transcorrido este tempo, centrifugar a 4000-4500 rpm por 25 minutos e comprovar a separação do precipitado de ácidos húmicos. Pode-se trabalhar com maior velocidade e/ou maior tempo de centrifugação, se necessário. Separar o sobrenadante (ácidos fúlvicos).

c) Solubilizar o precipitado com volume suficiente de NaOH 0,5 M (fazer adições de 5 em 5 mL e agitar manualmente), transferir para um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada. A esta solução se denomina “solução de ácidos húmicos”.

c.4. Determinação do teor de ácidos húmicos (AH's)

a) Tomar 50 mL da solução de ácidos húmicos para erlenmeyer de 250-300 mL, evaporar em banho-maria a 85-90°C (ou estufa) até ficar seca, e determinar o teor de ácidos húmicos seguindo o procedimento anterior, a partir do item 4.2.b .

b) Cálculos:

$$\%C = \frac{36C(Vb-Va)}{G}, \text{ onde:}$$

C = concentração da solução de sulfato ferroso amoniacal

V_a = volume, em mL, da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto na amostra.

V_b = volume médio, em mL, da solução de sulfato ferroso amoniacal gasto nas replicatas da prova em branco.

G = massa inicial da amostra, em grama

O cálculo de teor de carbono orgânico é efetuado com base na premissa de que cada mol de $K_2Cr_2O_7$ consumido reagiu com 1,5 mol de carbono orgânico..

A porcentagem de ácidos húmicos será dada por:

$$\% \text{ AH's} = 1,724 \cdot \% \text{ C}$$

Os resultados são expressos em relação às amostras em base seca, para produtos sólidos com conteúdo de umidade.

c.5) Cálculo do teor de ácidos fúlvicos (AF's)

O teor percentual de ácidos fúlvicos é dado pela diferença entre o teor do extrato húmico total e o teor de ácidos húmicos.

$$\% \text{ AF's} = \% \text{ EHT} - \% \text{ AH's}$$

Observação. Para produtos líquidos de pH alcalino, com as substâncias húmicas já solubilizadas, a fase de extração pode ser suprimida e o procedimento simplificado:

a) Pesar com precisão de 0,1 mg uma quantidade da amostra contendo até 300 mg de Carbono Orgânico provável. Solubilizar com água, acrescentar 50 mL de NaOH 0,5 M e transferir para balão volumétrico de 500 mL, completando o volume com água destilada. Filtrar, se necessário, com papel de filtro de porosidade média.

b) Tomar uma alíquota de 25 mL para a determinação do extrato húmico total, conforme descrito a partir de 4.2.a.

c) Tomar uma alíquota de 50 mL para a determinação do teor de ácidos húmicos, conforme descrito a partir de 4.3.a .

d) Cuidados e administração dos resíduos

□ Trabalhar sempre de forma cuidadosa com as soluções de ácido sulfúrico.

O cromo é um contaminante perigoso da água e do meio ambiente. É necessário, portanto, recolher todos os resíduos com restos de cromo num recipiente adequado para sua reciclagem. Não descartar na pia, mesmo fazendo diluição.

Capítulo IV – FERTILIZANTES DESTINADOS À APLICAÇÃO FOLIAR, HIDROPONIA, FERTIRRIGAÇÃO E SOLUÇÕES PARA PRONTO USO

I. PREPARO DA AMOSTRA

I.1 – Fertilizantes sólidos

Deverão ser preparados para análise, de acordo com sua classificação, conforme descrito nos capítulos anteriores dos fertilizantes minerais e dos fertilizantes orgânicos e organominerais.

I.2 – Fertilizantes fluidos

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

Amostras em embalagens com vazamento devem ser rejeitadas.

II. PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

a) Princípio e aplicação

Análise dos teores dos constituintes solúveis em água na relação soluto-solvente de 1:100 (p/v), para os fertilizantes sólidos e líquidos destinados à aplicação foliar, cultivo hidropônico e fertirrigação.

b) Procedimento

b.1- Solubilização:

Os fertilizantes destinados à aplicação foliar, hidroponia e fertirrigação deverão ser completamente solúveis em água na relação 1:100 (soluto: solvente). Para isto, pesar 2,5 g da amostra, com aproximação de 0,1mg (G), e transferir para erlenmeyer de 250 mL. Acrescentar 150 mL de água destilada e tampar com rolha de borracha. Colocar o frasco no agitador Wagner e agitar por 15 minutos a 30-40 rpm. Retirar do agitador e transferir quantitativamente o seu conteúdo para balão volumétrico de 250 mL. Completar o volume com água destilada, homogeneizar e deixar em repouso por 15 minutos. Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina (filtração lenta), se necessário, obtendo uma solução límpida. Esta solução-amostra será usada para as determinações quantitativas requeridas, específicas para cada produto. Se não for obtido um filtrado límpido, deve-se recorrer à centrifugação do extrato aquoso.

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, de acordo com as especificações de cada produto, adequando-se os cálculos para a obtenção dos resultados finais.

b.2) Determinação:

Obtida a solução-amostra, as determinações quantitativas dos ítems de análise seguirão os respectivos métodos descritos no presente manual, fazendo-se as adequações necessárias de diluição ou concentração do extrato aquoso e dos cálculos. Assim, temos:

A. NITROGÊNIO

Micrométodo da liga de Raney (capítulo I, método 1.2): a partir do item **c.1.c** do procedimento (extração/digestão), com as seguintes adequações:

- a.1) Tomar alíquota dividindo o valor da tabela 1 por 2,5.
a.2) Cálculo:

$$\% N = \frac{700,35 M (V_a - V_b)}{AG} , \text{ onde:}$$

V_a = volume, em mL, da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação da amostra
V_b = volume, em mL, da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação da prova em branco
M = molaridade (exata) da solução de ácido sulfúrico
A = alíquota tomada da solução-amostra (2,5g:250 mL), em mililitros
G = massa inicial da amostra, em gramas (2,5000g ou próximo, no caso de amostras líquidas).

B. FÓSFORO (P₂O₅ solúvel em água)

b.1) Método gravimétrico do quimociac (2.2.1): a partir do item c.2-Determinação

Alíquota: $100/Gg \leq A \leq 250/Gg$

Fórmula de cálculo: $P_2O_5 = \frac{801,75 m}{AG}$, onde:

g = garantia especificada para fósforo, em porcentagem mássica.
m = massa do precipitado, em grama.
A= volume da alíquota da solução-amostra tomada para a determinação, em mL.
G = massa inicial da amostra, em grama

b.2) Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico (2.2.2): a partir do item c.2.1-Preparo da curva de calibração

Cálculo da alíquota a ser tomada: $10/Gg \leq A \leq 20/Gg$

Fórmula de cálculo final: $\% P_2O_5 = \frac{1,25.C}{AG}$, onde:

g = garantia, em porcentagem em massa, especificada para fósforo.

C = concentração (em mg/L) de P_2O_5 na solução de leitura.

A = volume da alíquota (em mL) tomada da solução-amostra (2,5g:250 mL).

G = massa inicial da amostra, em grama

b.3) Amostras contendo fósforo total ou parcialmente na forma de fosfito(PO_3): seguir o procedimento descrito no método 2.5.1, do capítulo I, dos fertilizantes minerais, a partir do item c.2.1- Determinação por gravimetria, com reagente quimociac ou, alternativamente, c.2.2- Determinação por espectrofotometria

C. POTÁSSIO (K_2O)

c.1) Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio (3.1): seguir o procedimento a partir do item c.2- Determinação

c.2) Método por fotometria de chama (3.2): seguir o procedimento a partir do item c.2 – Determinação, tomando-se uma alíquota A (em mL), da solução-amostra tal que :

$A = 8/\text{Garantia especificada (\% em massa)}$. Avolumar para 50 mL e levar à leitura no fotômetro de chama.

Fórmulas para o cálculo: $\%K_2O = 1,25C/AG$ ou $0,25L/AG$, onde:

C = concentração, em mg/L, encontrada na solução de leitura

L = valor de escala encontrado para a solução de leitura

A = volume da alíquota (em mL) tomada da solução-amostra (2,5g:250 mL)

G = massa inicial da amostra, em grama (2,5000g, ou próximo, no caso de fertilizantes líquidos).

D. CÁLCIO

d.1) Método volumétrico do EDTA: seguir o procedimento(4.1), descrito no capítulo I, dos fertilizantes minerais a partir do item 4.1.c.2 – Determinação.

O cálculo se fará pela equação:

$$\% Ca = \frac{312,5t1(V_1-V_2)}{AG} , \text{ onde:}$$

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 = título da solução de EDTA, expresso em mg de Ca/mL

G = massa inicial da amostra, em grama.

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

d.2) Método espectrométrico por absorção atômica: seguir o procedimento (4.2) descrito no capítulo I, dos fertilizantes minerais, a partir do item 4.2.c.2 – Determinação.

O cálculo se fará pela equação:

$\%Ca = 0,625CD$, onde :

AG

C = concentração de cálcio na solução final, em mg/L

D = fator de diluição do extrato (se não diluir D = 1; diluindo 10:100, D =10)

G = massa inicial da amostra, em grama.

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

E. MAGNÉSIO

e.1) Método volumétrico do EDTA: seguir o procedimento (5.1), descrito no capítulo I, dos fertilizantes minerais, a partir do item 5.1.c.2 – Determinação.

O cálculo se fará pela equação:

$$\%Mg = \frac{312,5t_2(V_2-V_1)}{AG} , \text{ onde:}$$

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

V2 = volume de EDTA consumido na titulação de Ca+Mg, em mL

t₂ = título da solução de EDTA, expresso em mg de Mg por mL, calculado conforme descrito no método volumétrico do EDTA (4.1) para determinação do cálcio.

G = massa inicial da amostra, em grama

A = alíquota tomada para a titulação, em mL.

e.2) Método espectrométrico por absorção atômica: seguir o procedimento (5.2) descrito no capítulo I, dos fertilizantes minerais, a partir do item 5.2.c.2 – Determinação, fazendo-se as adequações para a alíquota a ser tomada da solução-amostra e cálculo do resultado final.

O cálculo se fará pela equação:

$$\%Mg = 0,625CD , \text{ onde :}$$

AG

C = leitura em ppm(m/v) de magnésio na solução de leitura.

A = alíquota utilizada do extrato, em mL

G = massa inicial da amostra, em grama

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

F. ENXOFRE

Proceder de acordo com o “Método gravimétrico simplificado” (6.1), do capítulo I, dos fertilizantes minerais, tomando-se uma alíquota da solução-amostra que contenha até 150 mg de enxofre provável e prosseguindo a partir do item c.1.b

Fórmula para o cálculo:

$$\%S = \frac{13,74.m.250}{AG}, \text{ onde:}$$

m = massa do ppt, em grama

A = volume da alíquota (em mL) tomada da solução-amostra (2,5g : 250 mL)

G = massa inicial da amostra, em grama

G. BORO

Proceder de acordo com o “Método da azometina H” (7.2), do capítulo I, tomando-se uma alíquota do extrato e passando à etapa **c.2- Determinação**

No caso dos fertilizantes orgânicos, deve-se tomar uma alíquota da solução-amostra de 50 mL, acrescentar 0,5-1,0 g de carvão ativado, purificado e ferver por 10 minutos. Filtrar para balão volumétrico de 100 mL com papel de filtro de porosidade média a fina, se necessário. Completar o volume com água destilada, tampar, homogeneizar. Tomar uma alíquota desta solução e passar à determinação conforme **7.2.c.2**

H. MICRONUTRIENTES METÁLICOS: Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn

Utilizar os métodos descritos no capítulo I, dos fertilizantes minerais, com determinação por espectrometria de absorção atômica. Tomar uma alíquota da solução-amostra ajustada a cada caso e partir para a etapa de determinação (**c.2**) de cada método, fazendo as adequações de diluição e cálculo final que se fizerem necessárias.

I. CLORO

Utilizar metodologia descrita nos capítulos anteriores, a partir da amostra preparada:

i.1 – Para fertilizantes minerais – **método 16.1**

i.2 – Para fertilizantes orgânicos e organominerais – **método 8**

J. SILÍCIO

Tomar uma alíquota da solução-amostra e seguir metodologia apresentada no capítulo I, dos fertilizantes minerais – **método 17.1.c.2.2**. Ajustar o procedimento à relação massa x volume da solução-amostra (2,5g x 250 mL), fazendo as diluições necessárias à determinação de acordo com a especificação de cada produto e adequar os cálculos.

L. CARBONO ORGÂNICO TOTAL:

método 10 do capítulo III, dos fertilizantes orgânicos e organominerais.

Observação: Aqui a determinação é do carbono orgânico total, a partir da amostra preparada, não se utilizando o extrato com os constituintes solubilizados em água.

M. RESÍDUO SÓLIDO E SOLUBILIDADE A 20 °C

a) Princípio

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

b) Material

- cadinho de vidro de vidro sinterizado com placa porosa de porosidade média a fina, capacidade de 50 mL

c) Procedimento

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

previamente tarado (G_1);

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

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

d) Cálculo da solubilidade:

$$\text{Solubilidade (g/L)} = \frac{G - [(G_2 - G_1)]}{V}, \text{ onde:}$$

G = massa inicial da amostra, em grama

G1 = massa (g) do cadinho de vidro

G2 = massa (g) da parte insolúvel da amostra mais a massa do cadinho após secagem a 105-110°C

V = volume (em litro) após a solubilização em água a 20°C (volume do balão volumétrico)

N. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA EM FERTILIZANTES A 25 °C

a) Princípio e aplicação

Método para avaliação da condutividade elétrica a 25 °C (CE_{25}) de fertilizantes minerais destinados à hidroponia, tratamento de sementes e soluções para pronto uso, baseado na medida por equipamento convencional de determinação da condutividade (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.

b) Materiais

b.1) Equipamento

- Condutivímetro

b.2) Soluções

- **Solução de referência, de cloreto de potássio (KCl, p.a.) 0,01 M:** 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 com água deionizada.

c) Determinação

c.1) Preparo das soluções de leitura

a) Para fertilizantes destinados ao cultivo hidropônico: pesar 10,0 g da amostra sólida, com aproximação de 0,1 mg, ou medir um volume de 10,0 mL da amostra líquida do fertilizante, transferir para balão volumétrico de acordo com a maior relação soluto/solvente indicada pelo fabricante e completar o volume com água destilada e deionizada. Homogeneizar e filtrar, se necessário, com papel de filtro de porosidade média ou de filtração lenta, se necessário, obtendo um filtrado límpido;

b) Para fertilizantes sólidos para uso em sementes: pesar 10 g da amostra (com aproximação de 0,1 mg), transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume com água destilada e deionizada e homogeneizar. Filtrar com papel de filtro de porosidade média ou de filtração lenta, se necessário, obtendo um filtrado límpido;

c) Para fertilizantes fluidos para sementes ou soluções para pronto uso, a leitura da condutividade será feita diretamente, tal qual se encontra o produto.

c.2) Medidas

a) Ajustar o condutímetro (conforme as instruções do manual e modelo utilizado) utilizando a solução de cloreto de potássio 0,01 M para a leitura de 1,412 mS/cm;

a) Proceder à leitura da condutividade das soluções das amostras, lavando e enxugando bem as células após cada determinação, com água destilada;

d) Expressão dos resultados

Os resultados serão expressos em mS/cm.

Observação. Em medições realizadas a temperaturas diferentes de 25 °C (CE_t), entre os limites de 18°C e 27°C, o resultado deverá ser corrigido pelo fator de correção f_c :

$$CE_{25} = CE_t \cdot f_c, \text{ sendo:}$$

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

O. ÍNDICE SALINO DE FERTILIZANTES

a) 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 g/L em água, cuja condutividade elétrica, medida em mS/cm, arbitrariamente terá o índice adimensional 1, equivalente a 100% de salinidade.

Não se aplica a fertilizantes para adubação foliar

b) Material

b.1) Equipamento

- condutivímetro

b.2) Soluções

- **Nitrato de sódio 10 g/L**: pesar 1,0 g de NaNO_3 , p.a., com aproximação de 0,1 mg, e solubilizar com água destilada e deionizada em balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume, homogeneizar.
- **Cloreto de potássio (KCl) 0,01 M**: 0,7455 g/L, em água.

c) Procedimento

a) Pesar 1,0 g da amostra de fertilizante, com aproximação de 0,1 mg, solubilizar com água destilada e 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). Soluções para pronto uso são avaliadas tal qual foram coletadas.

b) Ajustar o condutivímetro com a solução de KCl 0,01 M, como já descrito anteriormente no procedimento da medida da condutividade elétrica;

c) Proceder à leitura da condutividade elétrica em mS/cm da solução de nitrato de sódio 10 g/L e das soluções das amostras. Registrar as leituras.

d) Cálculo e expressão dos resultados

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

$$\text{Índice de salinidade (em \%)} = \frac{100\text{CE}_1}{\text{CE}_2}, \text{ onde :}$$

CE 1 = medida da condutividade elétrica da solução-amostra, em mS/cm;

CE 2 = medida da condutividade elétrica da solução de referência, NaNO_3 10 g/L em água

P. pH

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 através do potencial elétrico por meio de eletrodo conjugado imerso em suspensão fertilizante tal como se encontra, em fertilizantes prontos para uso, e na maior relação soluto/solvente indicada pelo fabricante, em fertilizantes para hidroponia.

2. Material

- potenciômetro com eletrodo combinado (medidor de pH) e termocompensador de temperatura.

Instruções de uso: limpar o potenciômetro 30 minutos antes do uso e aferir com soluções padrões de pH 4 e 7. Trabalhos em série requerem a lavagem dos eletrodos entre uma leitura e outra, com água destilada e secagem com papel-toalha.

3. Procedimento

a) Em fertilizantes para cultivo hidropônico, tomar 10,0 g da amostra sólida ou um volume de 10,0 mL da amostra líquida e solubilizar com água destilada / deionizada em balão volumétrico, de modo a obter a maior relação soluto/solvente indicada pelo fabricante. Homogeneizar bem.

b) Em fertilizantes fluidos para pronto uso, a leitura será feita diretamente tal como se encontra o produto.

c) Medir o pH da solução ou suspensão pela inserção cuidadosa do eletrodo de forma que este se mantenha no nível da solução, sem entrar em contato com o substrato decantado da amostra. Registrar as leituras.

ANEXO 1

LITERATURA CONSULTADA

- ALCARDE, J. C. **Métodologia de análise de fertilizantes e corretivos**. Piracicaba: Instituto do Açúcar e do Alcool, 1979. 274 p.
- ALCARDE, J. C. **Métodos simplificados de análise de fertilizantes (N, P, K) minerais**. Brasília: Ministério da Agricultura, 1982. 49 p.
- ALCARDE, J. C. et al. Avaliação da higroscopicidade de fertilizantes e corretivos. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 49, n. 1, p. 137-144, 1992.
- ALCARDE, J. C.; RODELLA, A. A. Caracterização de fertilizantes simples contendo zinco. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 50, n. 1, p. 121-126, 1993.
- 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.
- 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.
- 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 Agrônômico, 2006. cap. 9, p. 121-158.
- 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.
- 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).
- 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).
- 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.
- 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.

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.

JEFFERY, G. H. et al. **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992. 712 p.

KANE, P. F. Fertilizers. In: HORWITZ, W. (Ed.). **Official methods of analysis of AOAC International**. 17. ed. Gaithersburg: AOAC International, 2000. v. 1.

KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; NOLLA, A. **Análise de silício: solo, planta e fertilizante**. Uberlândia: GPSI, ICIAG/UFU, 2004. (GPSI- Boletim Técnico, 2).

MENDONÇA, E. S.; MATOS, E. S. **Matéria orgânica do solo: métodos de análises**. Viçosa: UFV, 2005. 107 p.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA (Brasil). Laboratório Nacional de Referência Vegetal. **Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes: métodos oficiais**. Brasília: LANARV, 1988. 104 p.

RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes. **Scientia Agrícola**, Piracicaba, v. 51, n.3, p. 556-562, 1994.

SNELL, F. D.; ETTRE, L. S. (Ed.). **Encyclopedia of industrial chemical analysis**. New York: Interscience, 1973. v. 18. 545 p.

THE NATIONAL INSTITUTE OF AGRICULTURAL SCIENCES (Japan). Official methods of analysis of fertilizers. Nishigahara: Ministry of Agriculture and Forestry, 1977. 116 p.

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.

VAN RAIJ, B. et al. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 285 p.