

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA

MANUAL DE MÉTODOS ANALÍTICOS OFICIAIS DE FERTILIZANTES, CORRETIVOS, SUBSTRATOS, CONDICIONADORES E REMINERALIZADORES DE SOLO

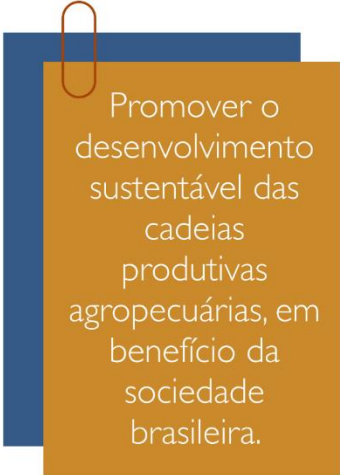


Brasília – DF
2023
MAPA

Ministério da Agricultura e Pecuária

Secretaria de Defesa Agropecuária

MANUAL DE MÉTODOS ANALÍTICOS OFICIAIS DE FERTILIZANTES, CORRETIVOS, SUBSTRATOS, CONDICIONADORES E REMINERALIZADORES DE SOLO



Promover o desenvolvimento sustentável das cadeias produtivas agropecuárias, em benefício da sociedade brasileira.

Cadeia Produtiva Agropecuária:

A soma das atividades de fornecimento de bens e serviços à agricultura, da produção agropecuária, do processamento, da transformação e da distribuição de produtos de origem agropecuária até o consumidor final. No segmento de produção, são contemplados o pequeno, o médio e o grande produtor rural.

Desenvolvimento Sustentável:

Processo de transformação que permite às cadeias produtivas agropecuárias evoluírem econômica, social e politicamente, com respeito ao meio ambiente, satisfazendo as aspirações e as necessidades das gerações atuais e futuras.

Agropecuária:

Abrange as atividades relacionadas à agricultura e pecuária, atividades florestais, aquícolas, pesqueiras, extrativistas, seus beneficiamentos e assuntos fundiários.

Brasília – 2023

© 2023 Ministério da Agricultura e Pecuária. Todos os direitos reservados. É permitida a reprodução parcial ou total desta obra, desde que citada a fonte e que não seja para venda ou qualquer fim comercial. A responsabilidade pelos direitos autorais de textos e imagens desta obra é do autor.
Ano 2023

Elaboração, distribuição, informações:

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA

Capa: Foto de Marigna Roth, do banco de imagens Unsplash, 2021.

Equipe Técnica

Aline Pereira Moraes, Química, Dra. - LFDA-GO - coordenadora

Luiz Sávio Medeiros Teixeira, Bel. Química – colaborador aposentado do LFDA-GO

Waldir Vieira, Engº. Agrônomo – LFDA-GO (*in memorian*)

Jose Carlos Alcarde, Engº. Agrônomo, Dr. – Prof. aposentado da ESALQ/USP (*in memorian*)

Colaboradores do MAPA

Alanna Renata de Oliveira Santiago, Bel. Química - LFDA-GO

Yáskara Mariana Vargas Camilo, Bel. Química - LFDA-GO

Eliezer Augusto Baeta de Oliveira, Engº. Agrônomo, Me. – LFDA-SP

Flávia Consolini, Enga. Agrônoma, Dra. - LFDA-SP

Lindomário Barros de Oliveira, Engº. Agrônomo, Dr. – LFDA-PE

Raquel Nogueira – LFDA-PA

Alexsandro Luiz Albani, Químico – LFDA-SP

Claudia Teixeira Siqueira, Química – LFDA-SP

Patrick da Silva Pires, Químico – LFDA-SP

Colaboradores externos

Aline Renee Coscione Gomes, Química, Dr. - IAC

Ana Rita de Araujo Nogueira, Química, Dra. - Embrapa Pecuária Sudeste

André Luis Pereira, Químico – Yara Brasil Fertilizantes

Antonio Arnaldo Rodella, Engº. Agrônomo, Dr. – Consultor e avaliador da Cgcre/Inmetro

Gaspar H. Korndorfer, Engº. Agrônomo, Dr. – UFU

Monica Ferreira de Abreu, Engº. Química, Dr. – IAC

Marcos Yassuo Kamogawa, Dr. – ESALQ/USP

Vinicios Margato - LABFERT

APRESENTAÇÃO

O Ministério da Agricultura e Pecuária (MAPA) apresenta neste Manual de Métodos Oficiais, em edição revisada, a íntegra dos métodos para as análises físicas e físico-químicas de fertilizantes, corretivos, substratos e remineralizadores de solo adotados nos controles oficiais destes insumos agrícolas consumidos no nosso país. Os métodos reunidos estão em conformidade com o Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004 e com as atualizações do Decreto nº 8.059, de 26 de julho de 2013, bem como com as Instruções Normativas até então publicadas pelo MAPA relacionadas com cada um dos insumos citados. Tais métodos são adotados pelos laboratórios da Rede Nacional, incluindo os Laboratórios Federais de Defesa Agropecuária (LFDA) e laboratórios credenciados pela Coordenação Geral de Laboratórios Agropecuários – CGAL, da Secretaria de Defesa Agropecuária – SDA.

Reconhecendo a dinâmica do setor produtivo, o MAPA, com seus técnicos e colaboradores externos de reconhecida competência, mantém um Grupo de Trabalho voltado para a permanente avaliação, atualização e melhoria das metodologias analíticas. Conta, ademais, com a imprescindível participação dos técnicos de empresas produtoras e associações, bem como dos pesquisadores e cientistas do setor agropecuário. A transparência deste processo é, sem dúvida, requisito indispensável para se atingir o objetivo comum, de harmonizar as práticas de controle de qualidade nas áreas de produção, fiscalização e consumo dos fertilizantes e corretivos consumidos no país. Este Manual contém a metodologia para as análises físicas e periciais de amostras coletadas pela fiscalização do MAPA, podendo ser marco referencial para os métodos a serem utilizados e desenvolvidos pelos laboratórios de monitoramento e controle de qualidade da indústria de fertilizantes, corretivos, substratos e remineralizadores de solo nos parâmetros de conformidade, qualidade e inocuidade. Entrementes, não pretende ser marco definitivo, devendo ser atualizado de acordo com o crescimento do agronegócio, a inovação tecnológica, as boas práticas laboratoriais e a dinâmica de qualificação do insumo agrícola brasileiro.

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

Nesta revisão, o Manual apresenta as metodologias de análise dos principais contaminantes inorgânicos para os diferentes insumos agrícolas que foram estudadas pelos laboratórios da Rede nos últimos anos, a partir da IN SDA nº 24, de 20 de junho de 2007. Também foram incluídos dois novos capítulos: sobre os métodos analíticos de substratos e condicionadores de solo e de remineralizadores de solo. O capítulo sobre os substratos e condicionadores de solo contempla a análise de contaminantes, além da metodologia previamente descrita na IN SDA nº 17, de 21 de maio de 2007, alterada pela IN SDA nº 31, de 23 de outubro de 2008. Já no capítulo dos remineralizadores de solo, são descritas as etapas de preparo de amostra, as análises

granulométrica e das bases K_2O , CaO e MgO , dos contaminantes Cd , Pb e As e do pH de abrasão, em atendimento à IN GM/MAPA nº 05, de 10 de março de 2016.

SUMÁRIO

CAPÍTULO I – ANÁLISE DE FERTILIZANTES MINERAIS DESTINADOS À APLICAÇÃO VIA SOLO	5
A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE.....	5
1. Fertilizantes sólidos	5
2. Fertilizantes fluidos	5
B – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	6
1. Produtos sólidos granulados, mistura de grânulos, microgranulados, pós e farelados:	6
2. Fosfatos naturais moídos	7
3. Fosfatos naturais moídos contendo argila coloidal e para fosfatos naturais moídos e granulados.	8
4. Índice de Dispersão de Partículas (GSI).....	9
C – ANÁLISES QUÍMICAS - MÉTODOS.....	10
1. NITROGÊNIO TOTAL	11
1.1. Macrométodo da liga de Raney	11
1.2. Procedimentos alternativos para matérias-primas ou misturas contendo o nitrogênio apenas na forma amoniacal ou amoniacal e amídica da uréia	15
1.3. Micrométodo da liga de Raney.....	18
1.4. Semimacrométodo da liga de Raney	22
1.5. Método do ácido salicílico.....	25
2. FÓSFORO TOTAL	27
2.1. Método gravimétrico do Quimociac.....	27
2.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.....	29
3. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁGUA	31
3.1. Método gravimétrico do Quimociac.....	31
3.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.....	33
4. FÓSFORO SOLÚVEL EM CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO MAIS ÁGUA.....	34
4.1. Método gravimétrico do Quimociac.....	34
4.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.....	37
5. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁCIDO CÍTRICO A 2%	40
5.1. Método gravimétrico do Quimociac.....	40
5.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.....	41
6. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁCIDO FÓRMICO 2%	43
6.1. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.....	43
7. FÓSFORO EM AMOSTRAS CONTENDO FOSFITO	45
8. POTÁSSIO	49
8.1. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA	49
8.1.1. Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio (TFBS)	49
8.1.2. Método por fotometria de chama.....	52
8.2. POTÁSSIO SOLÚVEL EM CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO (CNA) OU EM ÁCIDO CÍTRICO A 2%	56

8.3. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁCIDO TARTÁRICO 5% + NaF 0,5% NA RELAÇÃO 1:500.....	58
8.4. POTÁSSIO TOTAL.....	60
9. CÁLCIO e MAGNÉSIO	62
9.1. Método volumétrico do EDTA.....	62
9.2. CÁLCIO - Método espectrométrico por absorção atômica.....	67
9.3. MAGNÉSIO - Método espectrométrico por absorção atômica.....	70
9.4. CÁLCIO - Método volumétrico do permanganato de potássio.....	72
9.5. MAGNÉSIO - Método gravimétrico do pirofosfato	75
9.6. CÁLCIO E MAGNÉSIO SOLÚVEIS EM CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO (CNA) OU EM ÁCIDO CÍTRICO A 2%	77
10. ENXOFRE – Método gravimétrico do sulfato de bário.....	78
11. BORO.....	81
11.1. Método volumétrico do D-manitol (D-sorbitol).....	81
11.2. Método espectrofotométrico da azomethina-H.....	85
12. COBRE, COBALTO, FERRO, MANGANÊS, NÍQUEL E ZINCO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	87
13. COBRE - Método volumétrico do tiosulfato de sódio	91
14. MANGANÊS - Método espectrofotométrico do permanganato de potássio	93
15. FERRO - Método volumétrico do dicromato de potássio	95
16. MOLIBDÊNIO.....	97
16.1. Método espectrométrico por absorção atômica	97
16.2. Método espectrofotométrico do tiocianato de sódio.....	101
17. COBALTO - Método espectrofotométrico do sal nitroso-R.....	103
18. NÍQUEL – Método gravimétrico da dimetilgloxima.....	105
19. MICRONUTRIENTES – B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn – SOLÚVEIS EM ÁCIDO CÍTRICO E CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO	107
20. MACRONUTRIENTES SECUNDÁRIOS – Cálcio, Magnésio e Enxofre – SOLÚVEIS EM ÁGUA	110
20.1 CÁLCIO E MAGNÉSIO.....	110
20.2. ENXOFRE.....	112
21. MICRONUTRIENTES – B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn – SOLÚVEIS EM ÁGUA..	115
22. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA – Método de Mohr.....	117
23. SILÍCIO – Método espectrofotométrico do molibdato de amônio	118
24. BIURETO.....	121
24.1. Biureto em uréia – método espectrofotométrico do tartarato de sódio e potássio.....	122
24.2. Biureto – método espectrométrico por absorção atômica	123
25. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CÁDMIO, CHUMBO E CROMO	125
26. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: ARSÊNIO.....	129
27. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: MERCÚRIO.....	133
27.1. Determinação por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (baseada no método EPA 7471-b).....	133
27.2. Determinação por análise direta via combustão (DMA).....	136

CAPÍTULO II – ANÁLISE DE FERTILIZANTES MINERAIS DESTINADOS À APLICAÇÃO FOLIAR, CULTIVO HIDROPÔNICO, FERTIRRIGAÇÃO, APLICAÇÃO VIA SEMENTE E DAS SOLUÇÕES PARA PRONTO USO 140

A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE.....	140
1. Fertilizantes sólidos	140
2. Fertilizantes fluidos	140
B – PROPRIEDADE FÍSICO-QUÍMICA REQUERIDA DOS FERTILIZANTES DESTINADOS À APLICAÇÃO FOLIAR, HIDROPONIA, FERTIRRIGAÇÃO E SOLUÇÕES PARA PRONTO USO.	140
C – SOLUBILIZAÇÃO.....	141
1. Equipamentos	141
3. Preparo da solução-amostra	141
D – ANÁLISES QUÍMICAS – MÉTODOS	142
1. NITROGÊNIO SOLÚVEL EM ÁGUA.....	142
1.1. Macrométodo da liga de Raney	142
1.2. Micrométodo da liga de Raney.....	145
1.3. Semimacrométodo da liga de Raney	146
2. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁGUA	148
2.1. Método gravimétrico do Quimociac.....	148
2.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.....	149
3. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁGUA EM AMOSTRAS CONTENDO FOSFITO	149
3.1. Método gravimétrico do Quimociac.....	149
3.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.....	150
4. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA	150
4.1. Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio (TFBS).....	150
4.2. Método por fotometria de chama	151
5. CÁLCIO E MAGNÉSIO SOLÚVEIS EM ÁGUA.....	152
5.1. Método volumétrico do EDTA para cálcio e magnésio	152
5.2. Cálcio - Método espectrométrico por absorção atômica	154
5.3. Magnésio - Método espectrométrico por absorção atômica.....	155
6. ENXOFRE SOLÚVEL EM ÁGUA.....	156
7. BORO SOLÚVEL EM ÁGUA	158
8. MICRONUTRIENTES SOLÚVEIS EM ÁGUA – Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn	159
9. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA – Método de Mohr.....	161
10. SILÍCIO SOLÚVEL EM ÁGUA – Método espectrofotométrico do molibdato de amônio	161
11. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CÁDMIO, CHUMBO E CROMO.....	163
12. CONTAMINANTE INORGÂNICO: ARSÊNIO	166
13. CONTAMINANTE INORGÂNICO: MERCÚRIO	166
13.1. Determinação por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio ..	166
13.2. Determinação por análise direta via combustão (DMA).....	167
14. RESÍDUO SÓLIDO	167
15. SOLUBILIDADE A 20 °C.....	168
16. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA A 25 °C.....	170
17. ÍNDICE SALINO.....	172
18. pH.....	173
19. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE ABSOLUTA DE FERTILIZANTES FLUIDOS – Método do picnômetro	174

CAPÍTULO III – ANÁLISE DOS FERTILIZANTES ORGÂNICOS E ORGANOMINERAIS DESTINADOS À APLICAÇÃO VIA SOLO	176
A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE.....	176
1. Fertilizantes sólidos	176
2. Fertilizantes fluidos	176
B – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	176
C – ÍNDICE DE DISPERSÃO DE PARTÍCULAS (GSI)	177
D – UMIDADE E pH	178
D.1. Determinação da umidade a 65°C (U ₆₅)	178
D.2. Determinação do pH.....	179
E – ANÁLISES QUÍMICAS - MÉTODOS.....	180
1. NITROGÊNIO TOTAL	180
1.1. Macrométodo da liga de Raney	180
1.2. Método do ácido salicílico.....	182
2. FÓSFORO TOTAL.....	183
3. FÓSFORO SOLÚVEL EM CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO MAIS ÁGUA – Método gravimétrico do Quimociac	186
4. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁCIDO CÍTRICO A 2% - Método gravimétrico do Quimociac	187
5. FÓSFORO EM AMOSTRAS CONTENDO FOSFITO	188
6. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA	189
7. CÁLCIO e MAGNÉSIO	194
8. ENXOFRE – Método gravimétrico do sulfato de bário.....	197
9. BORO – Método espectrofotométrico da azomethina-H.....	199
10. MICRONUTRIENTES – Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn – Determinação por espectrometria de absorção atômica	201
11. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA.....	204
11.1. Método de Mohr	204
11.2. Método alternativo.....	205
12. SILÍCIO – Método espectrofotométrico do molibdato de amônio	208
13. CARBONO ORGÂNICO – Método volumétrico do dicromato de potássio	210
14. EXTRATO HÚMICO TOTAL (EHT), ÁCIDOS HÚMICOS E ÁCIDOS FÚLVICOS – Método volumétrico do dicromato de potássio	214
15. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CÁDMIO, CHUMBO E NÍQUEL.....	219
16. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: ARSÊNIO.....	223
17. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: MERCÚRIO.....	224
17.1. Determinação por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio ..	224
17.2. Determinação por análise direta via combustão (DMA).....	227
18. CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIOS (CTC).....	227
F - CÁLCULO DA RELAÇÃO CTC/C	230
G – CÁLCULO DA RELAÇÃO C/N	230
CAPÍTULO IV – ANÁLISE DOS FERTILIZANTES ORGÂNICOS OU	

ORGANOMINERAIS DESTINADOS À APLICAÇÃO FOLIAR, CULTIVO HIDROPÔNICO, FERTIRRIGAÇÃO, APLICAÇÃO VIA SEMENTE E DAS SOLUÇÕES PARA PRONTO USO	231
A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE.....	231
1. Fertilizantes sólidos	231
2. Fertilizantes fluidos	231
B – PROPRIEDADE FÍSICO-QUÍMICA REQUERIDA DOS FERTILIZANTES DESTINADOS À APLICAÇÃO FOLIAR, HIDROPONIA, FERTIRRIGAÇÃO E SOLUÇÕES PARA PRONTO USO.	231
C – SOLUBILIZAÇÃO.....	232
D – ANÁLISES QUÍMICAS - MÉTODOS.....	233
1. NITROGÊNIO SOLÚVEL EM ÁGUA.....	233
1.1. Macrométodo da liga de Raney	233
1.2. Semimacrométodo da liga de Raney	236
2. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁGUA	239
3. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁGUA EM AMOSTRAS CONTENDO FOSFITO	240
3.1. Determinação por gravimetria (Quimociac).....	240
3.2. Determinação por espectrofotometria:	241
4. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA	241
4.1. Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio	241
4.2. Método para determinação do potássio por fotometria de chama	242
5. CÁLCIO E MAGNÉSIO SOLÚVEIS EM ÁGUA.....	243
5.1. Método volumétrico do EDTA.....	244
5.2. Método espectrométrico para a determinação de cálcio e magnésio por absorção atômica	246
6. ENXOFRE SOLÚVEL EM ÁGUA	248
7. BORO SOLÚVEL EM ÁGUA	251
8. MICRONUTRIENTES SOLÚVEIS EM ÁGUA – Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn	252
9. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA.....	254
10. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CÁDMIO, CHUMBO E NÍQUEL.....	254
11. CONTAMINANTE INORGÂNICO: ARSÊNIO	258
12. CONTAMINANTE INORGÂNICO: MERCÚRIO	259
12.1. Determinação por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio ..	259
12.2. Determinação por análise direta via combustão (DMA)	259
13. SILÍCIO SOLÚVEL EM ÁGUA	259
14. RESÍDUO SÓLIDO	260
15. SOLUBILIDADE A 20 °C	260
16. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA A 25 °C.....	260
17. ÍNDICE SALINO.....	260
18. pH	260
19. CARBONO ORGÂNICO	260
20. EXTRATO HÚMICO TOTAL (EHT), ÁCIDOS HÚMICOS E ÁCIDOS FÚLVICOS.	261
21. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE ABSOLUTA DE FERTILIZANTES FLUIDOS – Método do picnômetro.	261

CAPÍTULO V – ANÁLISE DOS CORRETIVOS DE ACIDEZ	262
A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE.....	262
B – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA	262
2.1. Análise granulométrica por via seca.....	263
2.2. Análise granulométrica por via úmida.....	263
C – ANÁLISES QUÍMICAS - MÉTODOS.....	264
1. PODER DE NEUTRALIZAÇÃO (PN)	264
2. ÓXIDO DE CÁLCIO E ÓXIDO DE MAGNÉSIO – Método complexométrico do EDTA	268
3. ÓXIDO DE MAGNÉSIO – Método por espectrometria de absorção atômica.....	271
4. OUTROS MÉTODOS	273
4.1 ÓXIDO DE CÁLCIO - Método volumétrico do permanganato de potássio	273
4.2. ÓXIDO DE MAGNÉSIO - Método gravimétrico do pirofosfato	275
4.3 ÓXIDO DE CÁLCIO - Método por espectrometria de absorção atômica.....	278
5. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CÁDMIO e CHUMBO	280
D – CÁLCULO DO PODER RELATIVO DE NEUTRALIZAÇÃO TOTAL (PRNT) .	283
D.1. Cálculo da Reatividade nos Corretivos (RE).....	283
D.2. Cálculo do PRNT	283
CAPÍTULO VI – ANÁLISE DE SUBSTRATOS E CONDICIONADORES DE SOLO	285
A - PREPARO DAS AMOSTRAS PARA AS ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS	285
B – ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS – MÉTODOS	285
1. DETERMINAÇÃO DA UMIDADE ATUAL.....	285
2. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE	286
2.1. Substratos para plantas e condicionadores de solos (método da autocompactação)	286
2.2. Espuma Fenólica	286
3. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA A 10 CM (CRA10)	287
3.1. Substratos para plantas e condicionadores de solos	287
3.2. Espuma fenólica	288
4. DETERMINAÇÃO DE pH.....	289
5. DETERMINAÇÃO DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	290
6. DETERMINAÇÃO DA CTC DE SUBSTRATOS E CONDICIONADORES DE SOLO.....	292
7. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CÁDMIO, CHUMBO E NÍQUEL.....	294
8. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CROMO	294
9. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: ARSÊNIO.....	295
10. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: MERCÚRIO	295
10.1. Determinação por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio ..	295
10.2. Determinação por análise direta via combustão (DMA)	295
CAPÍTULO VII – ANÁLISE DE REMINERALIZADORES DE SOLO	296
A – PREPARO DAS AMOSTRAS.....	296

B – ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS	296
C – ANÁLISES QUÍMICAS – MÉTODOS	297
1. POTÁSSIO TOTAL	297
2. ÓXIDO DE CÁLCIO TOTAL	302
3. ÓXIDO DE MAGNÉSIO TOTAL	304
4. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CÁDMIO E CHUMBO	306
5. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: ARSÊNIO	308
7. pH DE ABRASÃO	311
CAPÍTULO VIII - MÉTODOS COMPLEMENTARES	313
1. TEOR DE MATERIAL INERTE	313
2. ZINCO E MICRONUTRIENTES FUNDIDOS EM ENXOFRE ELEMENTAR.....	314
LITERATURA CONSULTADA	319

1. INTRODUÇÃO

O Ministério da Agricultura e Pecuária apresentou métodos oficiais para o controle de qualidade dos fertilizantes, corretivos de acidez de solos e inoculantes pela primeira vez em 1983 (Brasil, 1983), a partir do trabalho do Professor Doutor José Carlos Alcarde, da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiróz / Universidade de São Paulo. Este compêndio de métodos foi reeditado em 1988.

Em 2007 foi oficializada, por intermédio da Instrução Normativa SDA nº 28, de 27 de junho de 2007, a primeira revisão e ampliação do compêndio original de métodos. A segunda revisão e ampliação foi oficializada pela Instrução Normativa SDA nº 03, de 26 de janeiro de 2015. A terceira veio a público por meio da Instrução Normativa nº 37, de 13 de outubro de 2017. Este trabalho representa a quarta revisão, ampliação e atualização do Manual de Métodos.

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

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

- I. Análise de fertilizantes minerais destinados à aplicação via solo.
- II. Análise de fertilizantes minerais destinados à aplicação foliar, cultivo hidropônico, fertirrigação, aplicação via semente e das soluções para pronto uso.
- III. Análise dos fertilizantes orgânicos e organominerais destinados à aplicação via solo.
- IV. Análise dos fertilizantes orgânicos e organominerais destinados à aplicação foliar, cultivo hidropônico, fertirrigação, aplicação via semente e das soluções para pronto uso.
- V. Análise dos corretivos de acidez.
- VI. Análise de substratos e condicionadores de solo.
- VII. Análise de remineralizadores de solo.
- VIII. Métodos complementares.

Alguns cuidados operacionais e recomendações de trabalho não foram repetidos de forma sistemática no texto dos métodos analíticos, pois estão compreendidos nas BOAS PRÁTICAS ANALÍTICAS as quais são requisitos indispensáveis para o correto desenvolvimento dos trabalhos e

devem sempre ser atendidas. A seguir são listados alguns pontos essenciais que devem ser observados, alguns deles visando dar flexibilidade ao trabalho do analista, sem prejuízo da precisão, exatidão e consistência de seu trabalho e confiabilidade de seus resultados:

a) Uso de material de proteção individual: Neste Manual não é feita referência ao uso de equipamentos de proteção individual (EPIs) embora o seu uso seja fortemente encorajado. Luvas adequadas, jalecos, sapatos fechados e óculos de segurança devem ser empregados durante a realização de todas as atividades no laboratório. Manipular ácidos concentrados e produtos voláteis de qualquer natureza somente em capela. Manter uma disposição de permanente atenção e cuidado com a operação que se está desenvolvendo.

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

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

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

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

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

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

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

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

i) Uso de materiais de referência e amostras de controle. Participação em Programas de Ensaio de Proficiência: O emprego de compostos químicos padrões, estáveis e de composição bem definida, de amostras-controle (amostras com teores conhecidos, mas obtidas sem processos formais de certificação) e de materiais de referência certificados (MRC) deve ser uma prática rotineira do laboratório, para verificar o funcionamento dos equipamentos e a execução correta das técnicas analíticas. As amostras de controle podem ser preparadas no próprio laboratório, a partir de amostras homogêneas, analisadas repetidas vezes para obter uma estimativa razoável dos valores verdadeiros e dos intervalos de confiança para os resultados dos elementos ou índices desejados. Seu uso, bem como o de materiais de referência certificados, possibilita a avaliação da conformidade das atividades de rotina e a consequente garantia da qualidade dos resultados obtidos. A participação em Programas de Ensaio de Proficiência será igualmente uma atividade fundamental para a garantia da qualidade dos trabalhos executados, buscando, na medida do possível, monitorar as diferentes situações de procedimentos aplicados a diferentes matrizes.

Com relação à secagem e armazenamento dos materiais de referência certificados (MRC), se o certificado informar condições diferentes das que são descritas neste Manual, seguir o indicado pelo fabricante do material.

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

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

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

A par de toda a evolução técnico-instrumental e dos recursos disponibilizados aos laboratórios cabe lembrar que o principal agente do trabalho analítico é o técnico responsável pela sua execução.

É fundamental a sua capacitação, habilidade e atitude profissional, que devem ser priorizadas e valorizadas na medida de sua relevância.

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

A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE

1. Fertilizantes sólidos

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

Para fertilizantes simples ou misturas úmidas, a fração destinada à análise química deve ser moída e passada totalmente em peneira com abertura de malha de 840 micrometros (μm).

Para fertilizantes silicatados, fritas e materiais que as contenham, moer e passar em peneira com abertura de malha 300 μm .

Para fosfatos reativos e materiais que os contenham, moer e passar em peneira com abertura de malha de 150 μm . Para estes últimos pode-se, também, tomar, por quarteação, uma fração menor destes materiais já moídos, passados na peneira de 420 μm e homogeneizados e submetê-los a uma moagem adicional de modo a passar na peneira de abertura de malha de 150 μm .

Farinha de ossos, fosfatos naturais moídos, termofosfatos e escórias de desfosforação não devem sofrer qualquer preparo. Entretanto, pode-se realizar a secagem a 65 ± 5 °C até peso constante previamente às análises químicas. Opcionalmente, as análises podem ser realizadas com a amostra “*in natura*” (sem secagem) com posterior correção dos resultados a partir do valor de umidade.

Para os demais fertilizantes, a fração destinada à análise química deve ser moída e passada em peneira com abertura de malha de 420 μm .

NOTA 1: Amostras de fertilizantes minerais mistos que não passarem na peneira 420 μm em decorrência da presença de umidade, só podem ser analisadas se, após moídas, passarem na peneira de 840 μm . Em caso negativo, deve-se cancelar as análises da amostra.

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

Para produtos em que seja requerida a determinação do Índice de Dispersão Granulométrica (GSI), deve ser coletada uma amostra com, pelo menos, 450 gramas de material, separando-se, por quarteação, metade do material coletado para esta determinação. O restante deverá passar por nova quarteação, reservando-se metade do material para arquivo e destinando a outra metade à moagem.

2. Fertilizantes fluidos

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

B – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

1. Produtos sólidos granulados, mistura de grânulos, microgranulados, pós e farelados:

1.1. Equipamentos

- a) Peneiras com abertura de malha de: 4,8 mm - 3,36 mm - 2,8 mm – 2,0 mm – 1,41mm – 1,0 mm - 840 µm - 500 µm - 300 µm - 150 µm e 75 µm, limpas, secas e taradas com precisão de 0,01 g, com fundo tarado e tampa.
- b) Agitador mecânico de peneiras.

1.2. Procedimento

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

Natureza física do fertilizante	Peneiras (abertura da malha)
Granulado e mistura de grânulos	4,8 mm, 2,0 mm e 1,0 mm
Microgranulado	2,8 mm e 1,0 mm
Pó	2,0 mm, 840 µm e 300 µm
Farelado	4,80 mm, 2,8 mm e 840 µm

Para os fertilizantes minerais sólidos simples com indicação de garantias granulométricas mínimas diferentes das previstas no quadro acima, e constantes do registro do produto conforme legislação vigente, seguir o procedimento padrão de análise granulométrica (peneiramento e pesagem), utilizando as peneiras com abertura de malha conforme as especificações informadas do produto em análise. O mesmo vale para produtos formulados para os quais sejam permitidas especificações granulométricas diferentes a partir de mudanças na legislação.

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

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

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

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

G = massa da amostra analisada, em gramas.

R₁ = massa da fração retida na 1ª peneira especificada, em gramas.

R₂ = massa da fração retida na 2ª peneira especificada, em gramas.

R₃ = massa da fração retida na 3ª peneira especificada (quando houver), em gramas.

2. Fosfatos naturais moídos

2.1. Equipamento

- Peneira com abertura de malha de 75 µm, limpa, seca e tarada com precisão de 0,01 g.

2.2. Procedimento

a) Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,01 g, e transferir para a peneira com a abertura de malha de 75 µm. Se a amostra “**in natura**” apresentar umidade, reservar uma pequena porção da mesma (20 a 30 g) para a determinação da umidade por secagem em estufa regulada a 65 ± 5°C, até peso constante.

b) Lavar com água de torneira com um fluxo moderado, até que a água que passa através da peneira esteja límpida. Tomar cuidado para evitar perda da amostra por respingos.

c) Secar a peneira com o retido a 105-110 °C, até peso constante, deixar esfriar e pesar. Calcular o percentual em massa de material passante na peneira pela expressão:

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

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

G = massa da amostra analisada, em gramas.

Se a amostra “**in natura**” apresentava umidade, a massa G constante da fórmula de cálculo deverá ser substituída por **G_(s)**, sendo:

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

G_(s) = massa seca da amostra, em gramas

U = porcentagem de umidade a 65 ± 5 °C.

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

3.1. Reagentes

a) Solução do agente dispersante: dissolver 36 g de hexametáfosfato de sódio (NaPO_3)_n p.a. e 8 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3) p.a. em água e completar o volume a 1 litro.

3.2. Equipamentos

- a) Peneira com abertura de malha de 75 μm , limpa, seca e tarada com precisão de 0,01 g.
- b) Agitador de haste ou magnético.

3.3. Procedimento

- a) Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,01 g. Transferir para um béquer contendo 50 mL de solução do agente dispersante e 450 mL de água. Se a amostra “in natura” apresentar umidade, reservar uma pequena porção da mesma (20 a 30 g) para a determinação da umidade por secagem em estufa regulada a 65 ± 5 °C, até peso constante.
- b) Agitar, durante 5 minutos, evitando que o material fique retido na haste do agitador ou nas paredes do béquer. Transferir a solução para a peneira especificada.
- c) Lavar com um fluxo moderado de água de torneira, até que a água que passa através da peneira esteja límpida. Tomar cuidado para evitar perda da amostra por respingos.
- d) Secar a fração retida na peneira, a 105-110 °C, até peso constante, deixar esfriar e pesar. Calcular o percentual em massa de material passante na peneira pela expressão:

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

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

Se a amostra “in natura” apresentava umidade, a massa G constante da fórmula de cálculo deverá ser substituída por $G_{(s)}$, sendo:

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

$G_{(s)}$ = massa seca da amostra, em gramas.

U = porcentagem de umidade a 65 ± 5 °C.

4. Índice de Dispersão de Partículas (GSI).

O Índice de Dispersão Granulométrica ou de Partículas (GSI, de Granulometric Spread Index) será determinado através da análise granulométrica do produto utilizando-se as peneiras de 4,8 mm; 3,36 mm; 2,8 mm; 2,0 mm; 1,41 mm; 1,0 mm e 500 µm.

4.1. Procedimento

a) Pesar integralmente a fração da amostra reservada para tal, com precisão de 0,01 g, e transferi-la para o conjunto de peneiras acima referido, encaixadas umas sobre as outras, em ordem crescente de abertura de malha, ficando a de malha maior acima e o fundo no final.

b) Tampar, fixar as peneiras no agitador mecânico e agitar durante 10 minutos. Pesar cada peneira e o fundo, e calcular a porcentagem retida em cada uma delas em relação à massa total da amostra submetida ao procedimento. Observar que, a partir da segunda peneira (3,36 mm), o retido acumulado deve também incluir a porcentagem retida na peneira de cima (4,8 mm) e assim sucessivamente. Para a peneira de 2,8 mm, por exemplo, deve-se somar a porcentagem de retido na própria peneira mais as porcentagens retidas nas peneiras de 4,8 e 3,36 mm. Ao final deste item está a sugestão de uma tabela que pode auxiliar na confecção das planilhas de cálculo.

4.2. Cálculo

$$GSI = \left(\frac{D_{16} - D_{84}}{2D_{50}} \right) \cdot 100, \text{ onde:}$$

D₁₆: diâmetro teórico de abertura de malha em que a porcentagem acumulada de massa retida é de 16%;

D₈₄: diâmetro teórico de abertura de malha em que a porcentagem acumulada de massa retida é de 84%;

D₅₀: diâmetro teórico de abertura de malha em que a porcentagem acumulada de massa retida é de 50%. É o tamanho médio do grânulo.

Cálculos:

$$D_{84} = P_{84} + \left(\frac{\%RP_{84} - 84}{\%RP_{84} - \%RPM_{84}} \right) \cdot (PM_{84} - P_{84}),$$

$$D_{50} = P_{50} + \left(\frac{\%RP_{50} - 50}{\%RP_{50} - \%RPM_{50}} \right) \cdot (PM_{50} - P_{50}) \text{ e}$$

$$D_{16} = P_{16} + \left(\frac{\%RP_{16} - 16}{\%RP_{16} - \%RPM_{16}} \right) \cdot (PM_{16} - P_{16}), \text{ sendo:}$$

P₈₄, **P₅₀** e **P₁₆** = malhas das peneiras, em mm, nas quais as porcentagens acumuladas de partículas,

em massa, são iguais ou superiores a 84%, 50 % e 16%, respectivamente.

PM₈₄, PM₅₀ e PM₁₆ = malhas das peneiras, em mm, nas quais as porcentagens acumuladas de partículas, em massa, são iguais ou inferiores a 84%, 50 % e 16%, respectivamente.

%RP₈₄, %RP₅₀ e %RP₁₆ = porcentagens retidas acumuladas nas malhas P₈₄, P₅₀ e P₁₆, respectivamente.

%RPM₈₄, %RPM₅₀ e %RPM₁₆ = porcentagens retidas acumuladas nas malhas PM₈₄, PM₅₀ e PM₁₆, respectivamente.

Para auxiliar no cálculo, pode ser montada uma tabela com os seguintes dados:

Tabela 1. Sugestão de planilha de cálculo do Índice de Dispersão de Partículas (GSI).

Identificação da amostra	Abertura da peneira (mm)	Massa do retido na peneira (g)	Porcentagem em massa do retido (%)	Retido acumulado (%)
	4,8			
	3,36			
	2,8			
	2,0			
	1,41			
	1,0			
	0,5			
	0,00 (Fundo)			
Total	-			-

Valor de GSI	Interpretação
Até 20	Baixa segregação: indica que o produto tem alta uniformidade de aplicação.
Maior que 20 até 25	Média segregação: indica que o produto tem média uniformidade de aplicação.
Maior que 25	Alta segregação: indica que o produto tem baixa uniformidade de aplicação.

C – ANÁLISES QUÍMICAS - MÉTODOS

NOTA 2: Os métodos constantes deste capítulo aplicam-se também à análise dos condicionadores de solo e corretivos, exceto os corretivos de acidez (calcários), contemplados no capítulo V.

1. NITROGÊNIO TOTAL

1.1. Macrométodo da liga de Raney

1.1.1. Princípio e aplicação

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

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

1.1.2. Equipamento

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

1.1.3. Reagentes

- a) Pó catalítico (ou liga) de Raney p.a. (50% de Ni e 50% de Al, em massa).
- b) Ácido sulfúrico, p.a., H_2SO_4 .
- c) Ácido clorídrico, p.a., HCl.
- d) Sulfato de cobre pentahidratado, p.a., $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.
- e) Selenito de sódio, p.a., Na_2SeO_3 .
- f) Sulfato de potássio, p.a., K_2SO_4 .
- g) Zinco granulado p.a, 8 mesh.
- h) Solução de ácido sulfúrico – sulfato de potássio: acrescentar, vagarosamente e com cuidado, 200 mL de H_2SO_4 a 625 mL de água 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, completar a diluição a 1 litro com água e homogeneizar.
- i) Solução de sulfeto de potássio ou tiosulfato de sódio: dissolver em água 40 g de K_2S ou 80 g de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ e completar o volume a 1 litro.
- j) Solução de hidróxido de sódio (NaOH) com 450 g L^{-1} .
- k) Indicador verde de bromocresol 1 g L^{-1} : pesar 0,25 g do indicador, triturar em almofariz com 7 a 8 mL de uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 4 g L^{-1} , transferir para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água.
- l) Indicador vermelho de metila 1 g L^{-1} : dissolver 0,1 g de vermelho de metila em álcool etílico p.a., e transferir para um balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com álcool etílico.
- m) Mistura de indicadores: misturar 1 volume da solução de vermelho de metila 1 g L^{-1} e 10 volumes da solução de verde de bromocresol 1 g L^{-1} .
- n) Ácido bórico, H_3BO_3 , 40 g L^{-1} com indicadores: pesar 40 g de H_3BO_3 p.a. e dissolver em água morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1000 mL. Acrescentar 20 mL da mistura de indicadores, completar o volume com água e homogeneizar.

- o) Carbonato de sódio (Na_2CO_3), p.a., padrão primário, secado a $270 - 300\text{ }^\circ\text{C}$ até peso constante, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produtor quanto a secagem do material, e conservado em dessecador. Como alternativa, pode ser utilizado o padrão primário tris-hidroximetil amino metano (TRIS, massa molar $121,14\text{ g mol}^{-1}$), também secado a $110 \pm 10\text{ }^\circ\text{C}$ até peso constante e conservado em dessecador ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produtor quanto a secagem do material.
- p) Indicador alaranjado de metila 1 g L^{-1} : dissolver $0,1\text{ g}$ do indicador em água e completar o volume a 100 mL .
- q) Solução de ácido sulfúrico aproximadamente $0,25\text{ mol L}^{-1}$: transferir 14 mL de H_2SO_4 concentrado p.a. para balão volumétrico de 1 litro contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água. Homogeneizar e padronizar.
- r) Solução de ácido clorídrico aproximadamente $0,5\text{ mol L}^{-1}$: transferir 42 mL de HCl concentrado p.a. para balão volumétrico de 1 litro contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água. Homogeneizar e padronizar.

Padronização das soluções de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{ }0,25\text{ mol L}^{-1}$ ou $\text{HCl }0,5\text{ mol L}^{-1}$:

i. Com Na_2CO_3

- a) Pesar uma massa (G) de $0,5\text{ g}$ de Na_2CO_3 com precisão de $0,1\text{ mg}$ e transferir para erlenmeyer de $250 - 300\text{ mL}$. Adicionar $50 - 70\text{ mL}$ de água, agitar com cuidado até a completa dissolução do sal e adicionar 4 a 5 gotas da solução de alaranjado de metila.
- b) Transferir a solução de ácido para uma bureta de 25 ou 50 mL e titular a solução do erlenmeyer até esta começar a apresentar coloração levemente avermelhada.
- c) Ferver suavemente a solução do erlenmeyer por 2 minutos (para eliminação do CO_2), esfriar em água corrente até a temperatura ambiente e prosseguir a titulação até a solução apresentar a coloração levemente avermelhada, diferenciada da coloração de uma solução de referência preparada com 80 mL de água fervida e a mesma quantidade em gotas do indicador.
- d) Anotar o volume gasto. Repetir mais duas vezes e calcular a concentração pelas expressões abaixo, utilizando as massas pesadas de carbonato de sódio. Fazer a média das concentrações encontradas.

$$M_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 10 \left(\frac{GP}{105,988V} \right),$$

ou

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

M = concentração da solução ácida em mol L^{-1} .

V = volume da solução ácida gasto na titulação, em mililitros.

P = pureza do reagente padrão (Na_2CO_3) utilizado, em porcentagem em massa.

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

ii. com tris-hidroximetil amino metano (TRIS)

- a) Pesar uma massa (G) de 0,5 g de TRIS com precisão de 0,1 mg e transferir para erlenmeyer de 125 mL. Adicionar 20 mL de água, agitar com cuidado até a completa dissolução do reagente e adicionar 4 a 5 gotas da solução de alaranjado de metila.
- b) Titular a solução do erlenmeyer até começar a apresentar variação de cor (ponto de viragem do amarelo para laranja);
- c) Anotar o volume gasto (V). Repetir mais duas vezes e calcular a concentração pelas expressões abaixo, utilizando as massas pesadas de TRIS. Fazer a média das concentrações encontradas.

$$M(H_2SO_4) = 5 \left(\frac{G \times P}{V \times 121,14} \right),$$

ou

$$M(HCl) = 10 \left(\frac{G \times P}{V \times 121,14} \right),$$

M = concentração da solução ácida em mol L⁻¹.

V = volume da solução ácida gasto na titulação, em mililitros.

P = pureza do reagente padrão utilizado (TRIS), em porcentagem em massa.

G = massa exata de TRIS que foi pesada, em gramas.

NOTA 3:

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

1.1.4. Extração e digestão

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

NOTA 4: a massa inicial da amostra não deve conter mais de 42 mg de nitrogênio na forma nítrica. Se esta informação não estiver disponível, considerar preventivamente que todo o N está na forma nítrica.

- b) Juntar 1,7 g de pó catalítico de Raney e 150 mL de solução de H₂SO₄ – K₂SO₄.
- c) Misturar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl e colocá-lo sobre o aquecedor frio ou que esteja desligado a 10 minutos, no mínimo. Ligar o aquecedor previamente regulado para o teste de 5 minutos. Quando iniciar a fervura, reduzir o aquecimento, regulando o digestor para teste de digestão de 10 minutos.

NOTA 5: Testes de 5 e 10 minutos equivalem a uma intensidade de aquecimento necessária para levar à ebulição 250 mL de água em balão de Kjeldahl de 800 mL, respectivamente, em 5 e 10 minutos. Para realização dos testes, a chapa deve ser previamente aquecida por cerca de 30 min.

d) Depois de 10 minutos, suspender o frasco na posição vertical e juntar 1,0 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ou de Na_2SeO_3) e mais 15 g de K_2SO_4 . Caso os reagentes fiquem aderidos nas paredes do frasco, adicionar água com auxílio de uma pisseta, escorrendo pelas paredes, para juntar à solução.

e) Recolocar o frasco Kjeldahl na posição inclinada e aumentar o aquecimento regulando para o teste de digestão de 5 minutos (caso haja formação de espuma, suspender o Kjeldahl ou diminuir a intensidade de aquecimento até cessar). Aquecer, com o aquecedor regulado para teste de digestão de 5 minutos, até os densos fumos brancos de H_2SO_4 tornarem o bulbo do frasco límpido. A digestão estará completa para amostras contendo somente N amoniacal, nítrico e amídico. Para outras formas de nitrogênio, agitar, por rotação, o frasco e continuar a digestão por mais 30 minutos.

f) Esfriar, juntar com cuidado 200 mL de água e 25 mL de solução de tiosulfato de sódio ou de sulfeto de potássio, e homogeneizar. Deixar esfriar.

1.1.5. Destilação e cálculo

a) Adicionar 50 mL da solução de ácido bórico a 40 g L^{-1} com a mistura de indicadores em um erlenmeyer de 400-500 mL e mergulhar a ponta do condensador do sistema de destilação nesta solução.

b) Levar o frasco Kjeldahl para o destilador e adicionar 3-4 grânulos de zinco (junto com os grânulos de zinco, podem-se acrescentar, também, pérolas de vidro para homogeneizar), inclinar o frasco Kjeldahl e adicionar, escorrendo pelas paredes do frasco e sem agitação, 110 mL da solução de NaOH a 450 g L^{-1} . Ligar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação.

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

d) Retirar o erlenmeyer e lavar a ponta do condensador com água.

e) Titular com solução de H_2SO_4 padronizada $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ ou de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e anotar o volume (V).

f) Titular a prova em branco (V_b).

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

$$N_{(\%/m/m)} = \frac{2,8014M(V-V_b)}{G}, \text{ quando utilizar a solução de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ padronizada, onde:}$$

V = volume da solução de H_2SO_4 gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_b = volume da solução de H_2SO_4 gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

M = concentração da solução padronizada de H_2SO_4 , em mol L^{-1} .

G = massa inicial da amostra, em gramas.

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

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

V = volume da solução de HCl gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_b = volume da solução de HCl gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

M = concentração da solução padronizada de HCl, em mol L⁻¹.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

1.1.6. 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. Não adicionar hidróxido de sódio a soluções ácidas ainda quentes.
- Vistoriar e monitorar periodicamente o destilador visando evitar perdas de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.
- Manusear todos os ácidos fortes com auxílio de EPI's.

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

1.2.1. Método da destilação com hidróxido de sódio

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

1.2.1.1. Equipamento

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

1.2.1.2. Reagentes

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

p.a. para balão volumétrico de 500 mL contendo aproximadamente 400 mL de água. Esfriar e completar o volume com água. Homogeneizar e padronizar conforme descrito no item 1.1.3, utilizando 0,20 g de Na_2CO_3 pesado com aproximação de 0,1 mg.

NOTA 6: As soluções de H_2SO_4 0,10 mol L^{-1} e HCl 0,20 mol L^{-1} podem também ser obtidas a partir das soluções de H_2SO_4 0,25 mol L^{-1} e HCl 0,5 mol L^{-1} padronizadas, por diluição cuidadosa de 100 mL das respectivas soluções para 250 mL, com água, dividindo-se a concentração original encontrada na padronização por 2,5.

1.2.1.3. Extração

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

1.2.1.4. Determinação e cálculo

- Transferir uma alíquota “A” da solução da amostra que contenha entre 20 e 40 mg de nitrogênio provável para o frasco Kjeldahl de 800 mL. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
- Adicionar 200 mL de água, 3-4 grânulos de zinco, misturar e acrescentar 10 mL da solução de NaOH 450 g L^{-1} , escorrendo pelas paredes do frasco, sem agitação. Junto com os grânulos de zinco, pode-se acrescentar, também, pérolas de vidro para homogeneizar o processo de ebulição.
- Ligar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação. O destilado deverá ser recebido em um erlenmeyer de 400-500 mL contendo 25 mL da solução de ácido bórico a 40 g L^{-1} com a mistura de indicadores, mais 25 mL de água e a ponta do condensador deverá estar mergulhada nesta solução.
- Agitar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl e aquecer para destilar, recebendo, no mínimo, 100 mL do destilado no erlenmeyer.
- Retirar o erlenmeyer e lavar a ponta do condensador com água.
- Titular com solução de H_2SO_4 0,10 mol L^{-1} ou HCl 0,20 mol L^{-1} e anotar o volume (V).
- Titular a prova em branco (V_b).
- Calcular o teor de nitrogênio na amostra pelas expressões:

$$N_{(\%m/m)} = \frac{700,35M(V-V_b)}{AG}, \text{ usando-se a solução de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,10 mol } \text{L}^{-1}.$$

ou

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

M = concentração da solução ácida padronizada, em mol L⁻¹.

V = volume da solução de H₂SO₄ ou HCl gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_b = volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

A = alíquota da solução da amostra, em mililitros.

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

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

1.2.2.1. Extração

Seguir o procedimento descrito em 1.2.1- “Método da destilação com hidróxido de sódio”.

1.2.2.2. Determinação e cálculo

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

$$N_{(\%m/m)} = \frac{700,35M(V-V_b)}{AG}, \text{ usando-se H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,10 mol L}^{-1}$$

ou

$$N_{(\%m/m)} = \frac{350,175M(V-V_b)}{AG}, \text{ usando-se HCl } 0,20 \text{ mol L}^{-1}, \text{ onde:}$$

M = concentração da solução ácida padronizada, em mol L⁻¹.

V = volume da solução ácida gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_b = volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

A = alíquota da solução da amostra, em mililitros.

1.3. Micrométodo da liga de Raney

1.3.1. Princípio e aplicação

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

1.3.2. Equipamento

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

1.3.3. Reagentes

- Pó catalítico ou liga de Raney (50% Al – 50% Ni).
- Ácido sulfúrico concentrado, H₂SO₄, p.a.
- Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.
- Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 450 g L⁻¹.
- Indicador verde de bromocresol 1 g L⁻¹: pesar 0,25 g do indicador, triturar em almofariz com 7 a 8 mL de uma solução aquosa de NaOH 4 g L⁻¹, transferir para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água.
- Indicador vermelho de metila 1 g L⁻¹: dissolver 0,1 g de vermelho de metila em álcool etílico e transferir para um balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com álcool etílico.
- Mistura de indicadores: misturar 1 volume da solução de vermelho de metila 1 g L⁻¹ e 10 volumes da solução de verde de bromocresol 1 g L⁻¹.
- Ácido bórico, H₃BO₃, 40 g L⁻¹ com indicadores: pesar 40 g de H₃BO₃ p.a. e dissolver em água morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1.000 mL. Acrescentar 20 mL da mistura de

indicadores, completar o volume com água e homogeneizar.

i) Carbonato de sódio, Na_2CO_3 , p.a., padrão primário, secado a 270-300 °C até peso constante, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto a secagem do material, resfriado e mantido em dessecador. Como alternativa, pode ser utilizado o padrão primário tris-hidroximetil amino metano (TRIS, massa molar 121,14 g/mol), também secado a 110 ± 10 °C até peso constante e conservado em dessecador ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto à secagem do material.

j) Indicador alaranjado de metila 1 g L^{-1} : dissolver 0,1 g de alaranjado de metila em água e completar o volume a 100 mL.

k) Solução de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , aproximadamente $0,025 \text{ mol L}^{-1}$: transferir 14 mL de ácido sulfúrico concentrado para balão volumétrico de 1 litro contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (esta solução tem aproximadamente $0,25 \text{ mol L}^{-1}$). Homogeneizar. Tomar 100 mL desta solução e diluir com água para 1000 mL, em balão volumétrico. Homogeneizar e padronizar.

l) Solução de ácido clorídrico aproximadamente $0,05 \text{ mol L}^{-1}$: transferir 42 mL de ácido clorídrico concentrado para balão volumétrico de 1000 mL contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (esta solução tem aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Homogeneizar. Tomar 100 mL desta solução e diluir com água para 1000 mL, em balão volumétrico. Homogeneizar e padronizar.

Padronização das soluções de H_2SO_4 $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ou HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$:

iii. com Na_2CO_3 :

a) Tomar uma massa (G) de 0,5 g de carbonato de sódio, com precisão de 0,1 mg, transferir para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e agitar até completa solubilização.

b) Transferir 25 mL da solução de carbonato de sódio para erlenmeyer de 250 mL.

c) Adicionar 50 mL de água e 4 a 5 gotas do indicador alaranjado de metila 1 g L^{-1} .

d) Titular com a solução de ácido até começar a variar a cor do indicador para levemente avermelhada em relação a uma solução de referência (usar uma solução com 80 mL de água fervida por dois minutos acrescidos de 3 gotas de alaranjado de metila).

e) Interromper a titulação, ferver por 2 a 3 minutos, esfriar e prosseguir a titulação até variação definitiva da cor do indicador para um tom laranja-avermelhado; anotar o volume final, em mililitros.

f) Repetir este procedimento de titulação por mais duas vezes e calcular a concentração pelas expressões abaixo, utilizando as massas pesadas de carbonato de sódio. Fazer a média das concentrações encontradas.

$$M_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \left(\frac{GP}{105,988V} \right)$$

ou

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

M = concentração da solução, em mol L⁻¹.

V = volume da solução ácida gasto na titulação, em mililitros.

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

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

ii. com tris-hidroximetil amino metano (TRIS):

a) Pesar uma massa (G) de 0,1 g de TRIS com precisão de 0,1 mg e transferir para erlenmeyer de 125 mL. Adicionar 20 mL de água, agitar com cuidado até a completa dissolução do reagente e adicionar 4 a 5 gotas da solução de alaranjado de metila.

b) Titular a solução do erlenmeyer até começar a apresentar variação de cor (ponto de viragem do amarelo para laranja);

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

$$M(H_2SO_4) = 5 \left(\frac{G \times P}{V \times 121,14} \right),$$

ou

$$M(HCl) = 10 \left(\frac{G \times P}{V \times 121,14} \right),$$

M = concentração da solução ácida em mol L⁻¹.

V = volume da solução ácida gasto na titulação, em mililitros.

P = pureza do reagente padrão utilizado, em porcentagem em massa.

G = massa exata de TRIS que foi pesada, em gramas.

1.3.4. Extração e digestão

a) Pesar uma massa (G) da amostra de 1,0 a 2,5 g, com precisão de 0,1 mg, e transferir para balão volumétrico de 250 mL ou de volume maior que 250 mL (V_A) adequado ao teor de nitrogênio especificado para o produto. Completar o volume com água e homogeneizar. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco. *Obs.:* V_A ≥ 250 mL.

b) Agitar vigorosamente e deixar em repouso por 30 minutos. Em seguida, filtrar em papel de filtro de porosidade média, ou de filtração lenta, se necessário.

c) Tomar uma alíquota (A) da solução da amostra que contenha de 2,5 a 15 mg de N provável e colocar no tubo de vidro do microdigestor.

- d) Acrescentar 0,7 g de liga de Raney, elevar o volume a 25 mL com água quando for necessário e adicionar 5 mL de H₂SO₄ concentrado, nessa ordem.
- e) Aquecer no microdigestor até o aparecimento de densos fumos brancos do H₂SO₄. Esfriar em ambiente com exaustão. Adicionar 20 mL de água e aquecer novamente até suspender todo o conteúdo.
- f) Esfriar e levar ao microdestilador.

Digestão alternativa, em béquer:

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

NOTA 7: Para matérias-primas e misturas contendo o nitrogênio apenas na forma amoniacal, a etapa de digestão é dispensável. Neste caso, tomar a alíquota "A" e transferir diretamente para o tubo do microdestilador. Seguir o procedimento da destilação, devendo-se adicionar apenas 10 mL da solução de NaOH 450 g L⁻¹.

NOTA 8: Para a análise de uréia ou misturas contendo apenas a uréia ou esta e amônio como fontes de nitrogênio, pode-se dispensar o uso de liga de Raney no processo de digestão da amostra, utilizando-se apenas 5 mL de H₂SO₄ concentrado.

NOTA 9: Para análise de matéria prima e misturas contendo nitrogênio na forma nítrica e amônio como fontes de nitrogênio, a etapa da digestão com ácido sulfúrico e liga de Raney é dispensável. Nesse caso, pesar uma massa da amostra de 0,3 a 0,5 g e transferir diretamente para o tubo digestor. Acrescentar 0,7 g de liga Devarda mais 20 mL de água. Com o tubo já acoplado no destilador, adicionar 25 mL de NaOH 450g L⁻¹, aguardar de 3 a 5 minutos e ligar o destilador. Conduzir em paralelo uma prova em branco. Titular com HCl 0,5 mol L⁻¹.

1.3.5. Destilação e cálculo

- a) Adaptar ao microdestilador o tubo contendo a amostra digerida. A ponta do condensador já deverá estar mergulhada na solução com 5 mL da solução de H₃BO₃ 40 g L⁻¹ com indicadores, mais aproximadamente 40 mL de água, contida em um erlenmeyer de 250 mL.
- b) Adicionar 25 mL da solução de NaOH 450 g L⁻¹ ao tubo de destilação.
- c) Imediatamente, colocar o microdestilador em funcionamento e aguardar que o mesmo promova a destilação da amostra até a obtenção de um volume total de aproximadamente 100 mL no erlenmeyer de recepção.

- d) Retirar e titular o destilado recebido no erlenmeyer com a solução de H_2SO_4 $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ou de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ padronizadas. Anotar o volume gasto (V).
- e) Titular a prova em branco (V_b).
- f) Calcular o teor de nitrogênio na amostra pelas expressões:

$$N_{(\%m/m)} = \frac{2,8014MV_A(V-V_b)}{AG}, \text{ usando-se } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,025 \text{ mol L}^{-1},$$

ou

$$N_{(\%m/m)} = \frac{1,4007MV_A(V-V_b)}{AG}, \text{ usando-se } \text{HCl } 0,050 \text{ mol L}^{-1}, \text{ onde:}$$

M = concentração da solução ácida padronizada, em mol L^{-1} .

V_A = volume do balão volumétrico usado no preparo da solução da amostra.

V = volume da solução ácida gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_b = volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

A = alíquota da solução da amostra, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

1.3.6. Cuidados especiais

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

1.4. Semimacrométodo da liga de Raney

1.4.1. Princípio

Determinação de nitrogênio por meio da amonificação de todas as formas não amoniacais do analito, seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida em solução de ácido bórico. O borato formado é titulado com ácido padronizado.

1.4.2. Equipamentos

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

1.4.3. Reagentes

- a) Pó catalítico ou liga de Raney (50% Al – 50% Ni).

- b) Ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 , p.a.
- c) Ácido clorídrico concentrado, HCl , p.a.
- d) Solução de HCl em água, na relação (1:1).
- e) Sulfato de cobre pentahidratado, p.a., $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- f) Sulfato de potássio, p.a., K_2SO_4 .
- g) Tiosulfato de sódio pentahidratado, p.a., $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- h) Solução de tiosulfato de sódio em água, com $25,0 \text{ g L}^{-1}$.
- i) Solução de hidróxido de sódio, NaOH , com 450 g L^{-1} .
- j) Solução indicadora de verde de bromocresol 1 g L^{-1} : pesar $0,25 \text{ g}$ de verde de bromocresol, triturar em almofariz com 7 a 8 mL de solução aquosa de NaOH 4 g L^{-1} , transferir para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água.
- k) Solução indicadora de vermelho de metila 1 g L^{-1} : dissolver $0,1 \text{ g}$ de vermelho de metila em álcool etílico, p.a., e transferir para um balão volumétrico de 100 mL . Completar o volume com álcool etílico.
- l) Mistura de indicadores: misturar 1 volume da solução de vermelho de metila 1 g L^{-1} e 10 volumes da solução de verde de bromocresol 1 g L^{-1} .
- m) Ácido bórico, H_3BO_3 , 40 g L^{-1} com mistura de indicadores: pesar 40 g de ácido bórico p.a. e dissolver em água morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1 litro. Acrescentar 20 mL da mistura de indicadores, completar o volume com água e homogeneizar.
- n) Carbonato de sódio, Na_2CO_3 , p.a., padrão primário, secado a $270\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$, até peso constante, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produtor quanto a secagem do material, resfriado e mantido em dessecador. Como alternativa, pode ser utilizado o padrão primário tris-hidroximetil amino metano (TRIS, massa molar $121,14 \text{ g/mol}$), também secado a $110 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ até peso constante e conservado em dessecador ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produtor quanto a secagem do material.
- o) Solução indicadora de alaranjado de metila 1 g L^{-1} : dissolver $0,1 \text{ g}$ de alaranjado de metila em água e completar o volume a 100 mL .
- p) Solução de ácido clorídrico aproximadamente $0,05 \text{ mol L}^{-1}$: transferir 42 mL de ácido clorídrico concentrado para balão volumétrico de 1000 mL contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (HCl aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Homogeneizar. Tomar 100 mL desta solução e diluir com água para 1000 mL , em balão volumétrico. Homogeneizar.

Padronização das soluções de H_2SO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ ou HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$:

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

1.4.4. Extração

- a) Pesar uma quantidade de amostra (**G**), com precisão de $0,1 \text{ mg}$, que contenha de $2,5$ a 60 mg de **N** total e colocar no tubo de vidro do digestor. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.

NOTA 10: a massa inicial da amostra deve conter menos de 17 mg de nitrogênio na forma nítrica.

- b) Adicionar 0,7 g de liga de Raney, 8 g de K₂SO₄ e 0,25 g de CuSO₄.5H₂O.
- c) Levar a capela e adicionar 25 mL água e 10 mL de H₂SO₄ concentrado, nessa ordem.
- d) Inserir o tubo no bloco digestor e proceder a digestão, inicialmente numa temperatura mais branda (de cerca de 160 ± 15°C) e depois finalizar elevando a temperatura do bloco a cerca de 400 ± 25°C. Digerir até que o conteúdo adquira uma consistência pastosa esverdeada, sem secar completamente.
- e) Esfriar em ambiente com exaustão. Adicionar 20 mL da solução de tiosulfato de sódio a 25 g L⁻¹ e aquecer novamente até suspender todo o conteúdo.
- f) Esfriar, homogeneizar e levar ao destilador.

NOTA 11: Quando o bloco de digestor permitir, pode-se fazer rampas de digestão. Sugere-se o seguinte esquema de rampas/temperatura:

Rampa	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	10	160 ± 15
2	15	300 ± 15
3	45	400 ± 25

1.4.5. Determinação e cálculo

- a) Adaptar à saída do destilador um erlenmeyer de 250 ou 125 mL contendo uma solução composta por 35 mL da solução de H₃BO₃ 40 g L⁻¹ com indicadores e 15 mL de água destilada, mantendo sempre a ponta do condensador mergulhada na solução.
- b) Acoplar ao destilador o tubo de destilação contendo a amostra digerida e só então adicionar 35 mL da solução com 450 g L⁻¹ de NaOH ao tubo.
- c) Fechar imediatamente o sistema, colocar o destilador em funcionamento e aguardar que o mesmo promova a destilação da amostra até a obtenção de um volume total de aproximadamente 100 mL no erlenmeyer de recepção.
- d) Retirar o erlenmeyer e titular o destilado com solução de HCl ou H₂SO₄ padronizada. Anotar o volume gasto (V).
- e) Titular a prova em branco (V_b).
- f) Calcular o teor de nitrogênio total (porcentagem em massa) presente na amostra pela expressão:

- Usando solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄):

$$N_{(\%m/m)} = \frac{2,8014M(V-V_b)}{G}$$

- Usando solução de ácido clorídrico (HCl):

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

M: concentração da solução ácida padronizada, em mol L⁻¹.

V: volume da solução ácida gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_b: volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

G: massa inicial da amostra, em gramas.

1.5. Método do ácido salicílico

1.5.1. Princípio e aplicação

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

Não se aplica a produtos fluidos.

1.5.2. Equipamento

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

1.5.3. Reagentes

- a) Ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado, p.a.
- b) Ácido clorídrico (HCl) concentrado, p.a.
- c) Sulfato de cobre pentahidratado (CuSO₄.5H₂O), p.a.
- d) Selenito de sódio, p.a., Na₂SeO₃.
- e) Sulfato de potássio (K₂SO₄) ou sulfato de sódio (Na₂SO₄) anidro, p.a.
- f) Ácido salicílico (C₇H₆O₃), p.a.
- g) Tiossulfato de sódio pentahidratado (Na₂S₂O₃.5 H₂O), p.a.
- h) Solução de sulfeto de potássio ou tiossulfato de sódio: dissolver em água 40 g de K₂S ou 80 g de Na₂S₂O₃.5H₂O e completar a 1 litro com água.
- i) Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 450 g L⁻¹.
- j) Zinco em pó (pó fino, impalpável).
- k) Zinco granulado, 8 mesh, p.a.
- l) Indicador verde de bromocresol 1 g L⁻¹: pesar 0,25 g de verde de bromocresol, triturar em almofariz com 7-8 mL de solução aquosa de NaOH 4 g L⁻¹, transferir para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água.
- m) Indicador vermelho de metila 1 g L⁻¹: dissolver 0,1 g de vermelho de metila em álcool etílico e transferir para um balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com álcool etílico.
- n) Mistura de indicadores: misturar 1 volume da solução de vermelho de metila 1 g L⁻¹ e 10 volumes

da solução de verde de bromocresol 1 g L^{-1} .

o) Ácido bórico, H_3BO_3 , 40 g L^{-1} com indicadores: pesar 40 g de H_3BO_3 p.a. e dissolver em água morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1 litro . Acrescentar 20 mL da mistura de indicadores, completar o volume com água e homogeneizar.

p) Carbonato de sódio (Na_2CO_3), p.a., padrão primário, secado a $270 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$ até peso constante e conservado em dessecador ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produtor quanto à secagem do material.

q) Indicador alaranjado de metila 1 g L^{-1} : dissolver $0,1 \text{ g}$ de alaranjado de metila em água e completar o volume a 100 mL .

r) Solução de ácido sulfúrico aproximadamente $0,25 \text{ mol L}^{-1}$: transferir 14 mL de ácido sulfúrico concentrado para balão volumétrico de 1 L contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água. Homogeneizar e padronizar.

s) Solução de ácido clorídrico aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$: transferir 42 mL de HCl concentrado para balão volumétrico de 1 L contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água. Homogeneizar e padronizar.

Padronização das soluções de H_2SO_4 $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ ou HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

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

1.5.4. Extração e digestão

a) Pesar uma quantidade da amostra (G) de $0,2$ a 2 g , com precisão de $0,1 \text{ mg}$, e transferir para um balão Kjeldahl de 800 mL . Juntar 40 mL de ácido sulfúrico concentrado em que foram dissolvidos 2 g de ácido salicílico, agitar para misturar perfeitamente e deixar por, pelo menos, 30 minutos , agitando a intervalos. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.

NOTA 12: O balão Kjeldahl deve estar seco. Não usar água para arrastar partículas da amostra que porventura fiquem aderidas ao gargalo; fazer isto ao adicionar a solução de H_2SO_4 + ácido salicílico, que deve ser recém preparada. O período de, pelo menos, 30 minutos e a agitação a intervalos devem ser cumpridos com rigor.

b) Acrescentar 5 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou 2 g de zinco em pó, agitar, esperar 5 minutos e aquecer moderadamente até cessar a espuma.

c) Interromper o aquecimento, juntar 1 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ou 1 g de Na_2SeO_3) e mais 15 g de K_2SO_4 (ou 15 g de Na_2SO_4) em pó, e levar à ebulição até a solução tornar-se clara, continuando por, no mínimo, mais 30 minutos .

d) Esfriar, juntar 200 mL de água, homogeneizar e esperar esfriar novamente. Adicionar 25 mL da solução de tiosulfato de sódio ou sulfeto de potássio e misturar.

1.5.5. Destilação e cálculo

- a) Adicionar 50 mL da solução de ácido bórico a 40 g L⁻¹ com a mistura de indicadores em um erlenmeyer de 400-500 mL e mergulhar a ponta do condensador do sistema de destilação nesta solução.
- b) Levar o frasco Kjeldahl para o destilador e adicionar 3-4 grânulos de zinco (junto com os grânulos de zinco, podem-se acrescentar, também, pérolas de vidro para homogeneizar), inclinar o frasco Kjeldahl e adicionar, escorrendo pelas paredes do frasco e sem agitação, 140 mL da solução de NaOH a 450 g L⁻¹. Ligar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação.
- c) Misturar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl e aquecer para destilar, recebendo, no mínimo, 150 mL de destilado no erlenmeyer com a solução de ácido bórico.
- d) Retirar o erlenmeyer, lavar a ponta do condensador e titular com a solução ácida padronizada de H₂SO₄ ou de HCl. Anotar o volume (V).
- e) Titular a prova em branco (V_b).
- f) Calcular o teor de nitrogênio na amostra pelas expressões:

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

ou

$$N_{(\%m/m)} = \frac{1,4007M(V-V_b)}{G}, \text{ usando-se HCl 0,50 mol L}^{-1}, \text{ onde:}$$

M = concentração da solução ácida padronizada, em mol L⁻¹.

V = volume da solução ácida gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_b = volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

1.5.6. Cuidados especiais

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

2. FÓSFORO TOTAL

2.1. Método gravimétrico do Quimociac

2.1.1. Princípio e aplicação

Consiste na solubilização do fósforo da amostra por extração fortemente ácida e posterior precipitação do íon ortofosfato como fosfomolibdato de quinolina – (C₉H₇N)₃H₃[PO₄.12 MoO₃] – o qual é filtrado, secado e pesado. Teor expresso como pentóxido de fósforo (P₂O₅).

2.1.2. Equipamentos

- a) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade média a fina (16 a 40 μm).
- b) Frasco kitasato de 1000 mL.
- c) Bomba de vácuo.
- d) Mufla.

Procedimento sugerido para limpeza dos cadinhos de placa porosa com o precipitado do fósforo (Quimociac):

- Fazer pré-lavagem dos cadinhos com água para retirada grosseira do precipitado.
- Adaptar o cadinho com o precipitado no suporte do kitasato conectado à bomba de vácuo.
- Adicionar solução de NaOH 40 g L⁻¹ ao cadinho, dissolvendo o precipitado e passando pela placa filtrante, com a utilização do vácuo; repetir a operação até todo o precipitado amarelo se dissolver e a placa filtrante ficar limpa.
- Adicionar 5 porções de água (volume do cadinho) e passar pela placa também com o uso do vácuo;
- Em seguida, passar 5 porções (volume do cadinho) de HCl (1 + 5).
- Lavar com mais 5 porções de água.
- Levar à secagem em estufa ou mufla.

2.1.3. Reagentes

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

2.1.4. Extração

- a) Pesar uma massa (G) de 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para béquer de 250 mL; adicionar 30 mL de ácido nítrico e 5 mL de ácido clorídrico concentrados. Ferver até cessar o desprendimento de vapores castanhos (NO₂) e a solução clarear.
- b) Adicionar 50 mL de água e ferver por 5 minutos. Deixar esfriar.
- c) Transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar.

- d) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média, seco. Se necessário, pode-se fazer uso do papel de filtração lenta.
- e) Desprezar os primeiros 20 a 30 mL e separar um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

2.1.5. Determinação

- a) Pipetar uma alíquota (A) do extrato contendo de 10 a 25 mg de P_2O_5 e transferir para béquer de 400 mL; ajustar o volume a 100 mL com água e aquecer até o início de fervura.
- b) Adicionar 50 mL do reagente "Quimociac" e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- c) Deixar esfriar até a temperatura ambiente, agitando cuidadosamente 3 a 4 vezes durante o resfriamento.
- d) Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 240 ± 10 °C e tarado; lavar o precipitado com 5 porções de 25 mL de água, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- e) Secar durante 30 minutos a 240 ± 10 °C. Deixar esfriar em dessecador por 30 minutos e pesar.
- f) Calcular a concentração de P_2O_5 na amostra pela expressão:

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

m_p = massa do precipitado, em gramas.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

A = volume da alíquota tomada do extrato, em mililitros.

2.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

2.2.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se no ataque químico fortemente ácido e a quente da amostra, visando extrair o seu conteúdo de fósforo. Em seguida procede-se à formação de um complexo colorido entre o fosfato e os reagentes vanadato e molibdato de amônio, de cor amarela, cuja absorvância é medida a 400-420 nm. Teor expresso como pentóxido de fósforo (P_2O_5).

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

2.2.2. Equipamento

- Espectrofotômetro de UV-Vis.

2.2.3. Reagentes

a) Solução vanadomolíbica: dissolver 20 g de molibdato de amônio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$, p.a., em 200-250 mL de água a 80-90°C e deixar esfriar. Dissolver 1 g de metavanadato de amônio (NH_4VO_3) , p.a., em 120-140 mL de água 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 1 L, completar o volume com água e homogeneizar.

b) Solução padrão de P_2O_5 com 500 mg L^{-1} : transferir 0,9635 g de dihidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4) , p.a., padrão primário), secado por 2h a 100-105 °C ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto à secagem do material, para um balão volumétrico de 1 L. Dissolver com água, completar o volume e homogeneizar. A massa de KH_2PO_4 está calculada para um reagente com 99,5 % de pureza. Se esta condição for diferente, recalcular a massa. Conservar em geladeira.

Alternativamente pode ser utilizada solução padrão certificada, adquirida pronta para o uso, com rastreabilidade e grau de pureza analítica adequados.

2.2.4. Extração

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

2.2.5. Determinação

2.2.5.1. Preparo das soluções de leitura

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 L^{-1} de P_2O_5 , para balões volumétricos de 50 mL.

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

c) Agitar, completar o volume com água e homogeneizar. Estas soluções contêm, respectivamente, 20, 25, 30, 35 e 40 mg L^{-1} de P_2O_5 .

d) Deixar em repouso por 10 minutos para completar o desenvolvimento da cor e determinar a absorbância das soluções a 400-420 nm, empregando como branco a solução que contém 20 mg L^{-1} de P_2O_5 (zerar o aparelho com essa solução).

NOTA 13: Há referências aos comprimentos de onda de 400 e/ou 420 nm. Deve ser escolhido aquele para o qual o espectrofotômetro utilizado apresente a melhor resposta.

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

2.2.5.2. Determinação e cálculo

a) Transferir, para balão volumétrico de 50 mL, um volume (A) do extrato que contenha de 1,0 a 2,0 mg de P_2O_5 . Deve-se tomar uma alíquota tal que a massa de P_2O_5 provável esteja na parte média desta faixa.

- b) Adicionar a todos os balões: 20 mL de água e 15 mL da solução vanadomolibdica.
- c) Completar o volume com água e agitar.
- d) Aguardar 10 minutos e ler a absorbância das soluções, no espectrofotômetro a 400-420 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 mg L⁻¹ de P₂O₅ (zerar o aparelho com essa solução).
- e) Calcular a concentração (C) em mg L⁻¹ de P₂O₅ na solução de leitura através da equação de regressão linear da curva de calibração.
- f) Calcular a porcentagem em massa de fósforo total, expresso na amostra como P₂O₅, pela expressão:

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

C = concentração de P₂O₅ na solução de leitura, em mg L⁻¹.

A = volume da alíquota tomada do extrato, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

NOTA 14: Pode-se, alternativamente, utilizar uma curva de zero a 30 mg L⁻¹ de P₂O₅. Neste caso o branco contém apenas água e solução vanadomolibdica e a curva passa pela origem. Esta é uma boa opção para amostras com teores de P₂O₅ menores que 5%. Deve-se adequar a equação de regressão linear da curva de calibração.

3. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁGUA

3.1. Método gravimétrico do Quimociac

3.1.1. Princípio e aplicação

Consiste na extração do fósforo da amostra em meio aquoso, precipitação do íon ortofostato como fosfomolibdato de quinolina – (C₉H₇N)₃H₃[PO₄.12 MoO₃] – o qual é filtrado, secado e pesado. Teor expresso como pentóxido de fósforo (P₂O₅).

3.1.2. Equipamentos

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

Procedimento sugerido para limpeza dos cadinhos de placa porosa com o precipitado do fósforo (Quimociac):

-Ver em Cap. I, método C.2, item C.2.1.2.

3.1.3. Reagentes

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

3.1.4. Extração

- Pesar uma massa (G) de 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para papel de filtro de porosidade média, adaptado a um funil e colocado sobre um balão volumétrico de 250 mL.
- Lavar com pequenas porções sucessivas de água tendo o cuidado de promover a suspensão da amostra e de adicionar nova porção somente após a anterior ter passado completamente; proceder à extração até obter um volume de quase 250 mL. A extração deve estar completa em 1 hora, caso contrário, usar vácuo no final da extração. Se o filtrado apresentar turbidez, adicionar ao mesmo 1 a 2 mL de HNO₃ concentrado.
- Completar o volume com água e homogeneizar.

3.1.5. Determinação e cálculo

- Pipetar uma alíquota (A) do extrato contendo de 10 a 25 mg de P₂O₅ e transferir para béquer de 400 mL. Diluir se necessário, a 50 mL com água.

NOTA 15: Para garantias menores do 5%, pode-se tomar alíquotas maiores que 50 mL. Nesse caso, aumentar proporcionalmente as quantidades de HNO₃ (1+1) e do reagente "Quimociac" adicionados.

- Acrescentar 10 mL de HNO₃ (1+1) e ferver por 10 minutos;
- Diluir a 100 mL com água, adicionar 50 mL do reagente "Quimociac" e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- Deixar esfriar até a temperatura ambiente, agitando cuidadosamente 3 a 4 vezes durante o resfriamento.
- Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 240 ± 10 °C e tarado. Lavar com 5 porções de 25 mL de água, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- Secar durante 30 minutos a 240 ± 10°C. Deixar esfriar em dessecador por 30 minutos e pesar.
- Calcular o percentual em massa de fósforo total da amostra, expresso como P₂O₅:

$$P_2O_{5(\%m/m)} = \frac{801,75m_p}{AG}, \text{ onde:}$$

A = alíquota tomada do extrato, em mililitros.

m_p = massa do precipitado, em gramas.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

3.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico.

3.2.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na extração com água do fósforo presente na amostra. Em seguida procede-se à formação de um complexo colorido entre o fosfato e os reagentes vanadato e molibdato de amônio, de cor amarela, cuja absorvância é medida a 400-420 nm. Teor expresso como pentóxido de fósforo (P_2O_5).

Não se aplica a escórias básicas.

3.2.2. Equipamento

- Espectrofotômetro de UV-Vis.

3.2.3. Reagentes

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

b) Solução padrão de P_2O_5 com 500 mg L^{-1} : preparo conforme descrito em 2.2- Método espectrofotométrico do fósforo total, no item 2.2.3.b “Reagentes”.

3.2.4. Extração

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

3.2.5. Determinação

3.2.5.1. Preparo das soluções de leitura

a) Pipetar 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0 mL da solução padrão de P_2O_5 para balões volumétricos de 50 mL.

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

c) Agitar, completar o volume com água e homogeneizar. Estas soluções contêm respectivamente 20, 25, 30, 35 e 40 mg L^{-1} de P_2O_5 .

d) Deixar em repouso por 10 minutos para completar o desenvolvimento da cor e determinar a absorvância das soluções a 400-420 nm, empregando como branco a solução que contém 20 mg L^{-1}

de P_2O_5 (zerar o aparelho com essa solução).

NOTA 16: Há referências aos comprimentos de onda de 400 e/ou 420 nm. Deve ser escolhido aquele para o qual o espectrofotômetro utilizado apresente a melhor resposta.

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

3.2.5.2. Determinação e cálculo

a) Transferir, para balão volumétrico de 50 mL, uma alíquota do extrato (A) que contenha de 1,0 a 2,0 mg de P_2O_5 . Deve-se tomar uma alíquota tal que a massa de P_2O_5 provável esteja na parte média desta faixa.

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

c) Completar o volume com água e agitar.

d) Aguardar 10 minutos e determinar a absorvância das soluções, no espectrofotômetro a 400-420 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 mg L^{-1} de P_2O_5 (zerar o aparelho com essa solução).

e) Calcular a concentração (C) em mg L^{-1} de P_2O_5 na amostra de fertilizante através da equação de regressão linear obtida para a curva de calibração.

f) Calcular a porcentagem em massa de fósforo solúvel em água na amostra, expresso como P_2O_5 :

$$P_2O_{5(\%m/m)} = \frac{1,25C}{AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração de P_2O_5 na solução de leitura, em mg L^{-1} .

G = massa inicial da amostra, em gramas.

A = volume da alíquota tomada do extrato, em mililitros.

NOTA 17: Pode-se, alternativamente, utilizar uma curva de zero a 30 mg L^{-1} de P_2O_5 . Neste caso o branco contém apenas água e solução vanadomolibdica e a curva passa pela origem. Esta é uma boa opção para amostras com teores de P_2O_5 menores que 5%. Deve-se adequar a equação de regressão linear da curva de calibração.

4. FÓSFORO SOLÚVEL EM CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO MAIS ÁGUA

4.1. Método gravimétrico do Quimociac.

4.1.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na extração do fósforo com água e citrato neutro de amônio a 65°C, seguida de precipitação do fósforo extraído como fosfomolibdato de quinolina – $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4.12 MoO_3]$ – filtração, secagem e pesagem desse precipitado. Teor expresso como pentóxido de fósforo (P_2O_5).

4.1.2. Equipamentos

- a) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade média a fina (16 a 40 μm).
- b) Frasco kitasato de 1000 mL.
- c) Bomba de vácuo.
- d) Mufla.
- e) Estufa com agitador e controle de temperatura.
- f) Banho-maria com agitador.

Procedimento sugerido para limpeza dos cadinhos de placa porosa com o precipitado do fósforo (Quimociac):

-Ver em Cap. I, método C.2, item C.2.1.2.

4.1.3. Reagentes

- a) Ácido nítrico, HNO_3 , (1+1), com água.
- b) Reagente “Quimociac”: preparo conforme descrito em 2.1- Método gravimétrico do fósforo total, item 2.1.3.c “Reagentes”.
- c) Citrato neutro de amônio – CNA: dissolver 370 g de ácido cítrico monohidratado cristalizado ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), p.a., em 1500 mL de água e adicionar 345 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH), p.a., com 28 a 29% de NH_3 . Se a concentração de NH_3 for menor que 28%, acrescentar volume adicional que compense esta menor concentração e diminuir na mesma medida o volume de água em que o ácido cítrico será dissolvido. Deixar esfriar e medir o pH. Se necessário, ajustar o pH a $7,0 \pm 0,05$ com solução aquosa de hidróxido de amônio (1+7), solução a 10% m/v de ácido cítrico ou soluções mais concentradas de ambos. Guardar a solução em frasco hermeticamente fechado. Verificar semanalmente o pH, ajustando-o quando necessário.

4.1.4. Extração

- a) Pesar uma massa (G) de 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para papel de filtro de porosidade média, adaptado em funil e colocar sobre um balão volumétrico de 500 mL (V_b).
- b) Lavar com aproximadamente 180 mL de água, em pequenas porções, tendo o cuidado de promover a suspensão da amostra e de adicionar nova porção somente após a anterior ter passado completamente.
- c) Transferir o papel de filtro com o resíduo para erlenmeyer de 250-300 mL e lavar quantitativamente o funil com água, ainda adaptado ao balão volumétrico.
- d) Adicionar ao erlenmeyer 100 mL de solução de citrato neutro de amônio previamente aquecida a 65°C .
- e) Tampar e agitar vigorosamente por alguns minutos. Remover momentaneamente a tampa do

frasco para diminuir a pressão.

- f) Colocar o frasco bem fechado no agitador dentro da estufa ou banho-maria com agitador e agitar durante 1 hora, mantendo a temperatura a $65^{\circ} \pm 5^{\circ} \text{C}$.
- g) Após 1 hora, retirar o frasco do sistema de agitação, esfriar até a temperatura ambiente e transferir o conteúdo do erlenmeyer para o balão volumétrico de 500 mL (V_b) que contém o fósforo solúvel em água. Completar o volume e agitar.
- h) Deixar em repouso até obter um sobrenadante límpido, filtrar em papel de filtro de porosidade média ou centrifugar. Se necessário, pode-se fazer uso do papel de filtração lenta.

Extração alternativa simplificada

- a) Tomar uma massa (G) de 0,5 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para um béquer de 100-150 mL.
- b) Acrescentar 25 mL da solução de CNA, cobrir com vidro de relógio e ferver moderadamente por 10 minutos. Deixar esfriar.
- c) Transferir para um balão volumétrico de 250 mL, lavar muito bem o béquer e o vidro de relógio com água e completar o volume. Homogeneizar.
- d) Filtrar em papel de filtro de porosidade média, desprezando os primeiros 20 a 30 mL, obtendo-se um filtrado límpido. Se necessário, pode-se fazer uso do papel de filtração lenta.

4.1.5. Determinação e cálculo

- a) Pipetar uma alíquota do extrato (A) que contenha de 10 a 25 mg de P_2O_5 , transferir para béquer de 400 mL e ajustar o volume a 50 mL com água.
- b) Acrescentar 10 mL de HNO_3 (1+1) e ferver suavemente durante 10 minutos.
- c) Ajustar a aproximadamente 100 mL com água e aquecer até início de fervura.
- d) Adicionar 50 mL do reagente "Quimociac" e ferver durante 1 minuto, dentro de capela.
- e) Deixar esfriar até a temperatura ambiente, agitando cuidadosamente 3 a 4 vezes durante o resfriamento.
- f) Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a $240 \pm 10^{\circ} \text{C}$ e tarado, lavar com 5 porções de 25 mL de água, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- g) Secar durante 30 minutos a $240 \pm 10^{\circ} \text{C}$. Deixar esfriar em dessecador por 30 minutos e pesar.
- h) Calcular o percentual em massa de fósforo solúvel em água mais o solúvel em solução neutra de citrato de amônio da amostra, expresso como P_2O_5 , por meio das fórmulas abaixo.

- *Tomando-se a alíquota A do extrato da extração direta (1g:500 mL), o teor de P_2O_5 será dado por:*

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

m_p = massa do precipitado, em gramas.

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

- *Tomando-se a alíquota A do extrato da extração alternativa (0,5g:250 mL), o teor de P_2O_5 será dado por:*

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

m_p = massa do precipitado, em gramas.

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

4.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

4.2.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na extração do fósforo da amostra em água e solução neutra de citrato de amônio, formação de complexo colorido entre o fosfato, vanadato e molibdato de amônio, de cor amarela, cuja absorbância é medida a 400-420 nm. Teor expresso como pentóxido de fósforo (P_2O_5).

Aplica-se aos fertilizantes minerais, com exceção de escórias básicas devido à presença significativa de ferro que confere coloração interferente às soluções.

4.2.2. Equipamento

- Espectrofotômetro de UV-Vis.

4.2.3. Reagentes

a) Citrato neutro de amônio - CNA: preparo de acordo com a descrição apresentada no método anterior, em **4.1.3.c**.

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

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

d) Solução padrão de P_2O_5 com 500 mg L⁻¹: preparo conforme descrito em **2.2- Método espectrofotométrico do fósforo total**, no item **2.2.3.b** “Reagentes”.

4.2.4. Extração

- a) Tomar uma massa (G) de 0,5 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para um béquer de 100-150 mL.
- b) Acrescentar 25 mL da solução de CNA, cobrir com vidro de relógio e ferver moderadamente por 10 minutos. Deixar esfriar.
- c) Transferir para um balão volumétrico de 250 mL (V_b), lavar muito bem o béquer e o vidro de relógio com água e completar o volume. Homogeneizar.
- d) Filtrar em papel de filtro de porosidade média, desprezando os primeiros 20 a 30 mL, obtendo-se um filtrado límpido. Se necessário, pode-se fazer uso do papel de filtração lenta.

Extração Alternativa:

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

4.2.5. Determinação

4.2.5.1. Preparo das soluções de leitura

- a) Pipetar 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0 mL da solução padrão de P_2O_5 para balões volumétricos de 50 mL.
- b) Adicionar a todos os balões 20 mL de água, 5 mL de solução de CNA (1+9) e 15 mL da solução vanadomolíbica.
- c) Agitar, completar o volume com água e homogeneizar. Estas soluções contêm respectivamente 20, 25, 30, 35 e 40 $mg L^{-1}$ de P_2O_5 .
- d) Deixar em repouso por 10 minutos para completar o desenvolvimento da cor e determinar a absorbância das soluções a 400-420 nm, empregando como branco a solução que contém 20 $mg L^{-1}$ de P_2O_5 (zerar o aparelho com essa solução).

NOTA 18: Há referências aos comprimentos de onda de 400 e/ou 420 nm. Deve ser escolhido aquele para o qual o espectrofotômetro utilizado apresente a melhor resposta.

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

4.2.5.2. Determinação na amostra e cálculo

a) Transferir, para um balão volumétrico de 50 mL, uma alíquota do extrato que contenha de 1 a 2 mg de P_2O_5 . Deve-se tomar uma alíquota tal que a massa de P_2O_5 provável esteja na parte média desta faixa.

NOTA 19:

- i. Devido à interferência do citrato nas determinações, o balão contendo a alíquota da amostra deve conter um volume da solução de CNA (1+9) equivalente ao da curva padrão (5 mL). A alíquota da amostra não deve ser superior a 5 mL.
 - ii. Caso o volume de 5 mL do extrato da amostra não contenha 1 mg de P_2O_5 , transferir esse volume de extrato e acrescentar 2 mL do padrão de 500 mg L^{-1} de P_2O_5 (totalizando 1,0 mg ou 20 mg L^{-1} de P_2O_5). Após a determinação da concentração de P_2O_5 na solução de leitura, subtrair do resultado os 20 mg L^{-1} de P_2O_5 adicionados.
 - iii. Caso a alíquota calculada for menor do que 1,0 mL diluir convenientemente o extrato com solução de CNA (1+9), de maneira a utilizar uma alíquota maior (até 5 mL). Os cálculos finais deverão ser adequados.
- b) Adicionar ao balão volumétrico: 20 mL de água, um volume de CNA (1+9) de forma que somado à alíquota resulte em 5 mL e 15 mL de solução vanadomolíbdica.
- c) Agitar, completar o volume com água e homogeneizar. Deixar em repouso por 10 minutos.
- d) Ler a absorvância das soluções, em espectrofotômetro a 400-420 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 mg L^{-1} de P_2O_5 (zerar o aparelho com essa solução).
- e) Calcular a concentração (C) em mg L^{-1} de P_2O_5 na amostra através da equação de regressão linear da curva de calibração.
- f) Calcular a porcentagem de fosforo solúvel em água na amostra, expresso como P_2O_5 :

$$P_2O_{5(\%m/m)} = \frac{1,25C}{AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração de P_2O_5 na solução de leitura da amostra, em mg L^{-1} .

A = volume da alíquota tomada, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

Usando a extração alternativa:

$$P_2O_{5(\%m/m)} = \frac{2,5C}{AG}$$

NOTA 20: Pode-se, alternativamente, utilizar uma curva de zero a 30 mg L^{-1} de P_2O_5 . Neste caso o branco contém apenas água e solução vanadomolíbdica e a curva passa pela origem. Esta é uma boa opção para amostras com teores de P_2O_5 menores que 5%. Deve-se adequar a equação de regressão da curva de calibração.

NOTA 21: A etapa de determinação pode, também, ser efetuada por precipitação com o reagente “Quimociac”, seguindo-se o procedimento descrito no método anterior, em 4.1.5. O cálculo deve ser feito pelas

fórmulas a seguir:

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

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

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

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

m_p = massa do precipitado, em gramas.

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

5. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁCIDO CÍTRICO A 2%

5.1. Método gravimétrico do Quimociac

5.1.1. Princípio e aplicação

Consiste em solubilizar o fósforo da amostra com solução de ácido cítrico, precipitação deste fósforo na forma de fosfomolibdato de quinolina – (C₉H₇N)₃H₃[PO₄.12 MoO₃] – filtração, secagem e pesagem desse precipitado. Teor expresso como pentóxido de fósforo (P₂O₅).

5.1.2. Equipamentos

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

Procedimento sugerido para limpeza dos cadinhos de placa porosa com o precipitado do fósforo (Quimociac):

-Ver em Cap. I, método C.2, item C.2.1.2.

5.1.3. Reagentes

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

- b) Ácido nítrico (HNO₃) concentrado, p.a.
- c) Solução de ácido cítrico com 20 g L⁻¹: pesar 10 g de ácido cítrico cristalizado monohidratado (C₆H₈O₇ · H₂O), p.a., dissolver em água, transferir para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume. Usá-la recém-preparada.

5.1.4. Extração

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

5.1.5. Determinação e cálculo

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

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

m_p = massa do precipitado, em gramas.

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

5.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

5.2.1. Princípio e aplicação

Consiste em solubilizar o fósforo contido na amostra em uma solução de ácido cítrico a 20 g L⁻¹ por

agitação, com posterior formação de complexo colorido entre o fosfato, vanadato e molibdato de amônio, de cor amarela, cuja absorvância é medida a 400-420 nm. Teor expresso como pentóxido de fósforo (P_2O_5).

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

5.2.2. Equipamento

- Espectrofotômetro de UV-Vis.

5.2.3. Reagentes

- a) Solução de ácido cítrico 20 g L^{-1} : preparar como no método anterior, em 5.1.3.c.
- b) Solução vanadomolibdica: preparo conforme descrito em 2.2 - Método espectrofotométrico do fósforo total, no item 2.2.3.a “Reagentes”.
- c) Solução padrão de P_2O_5 com 500 mg L^{-1} : preparo conforme descrito em 2.2 - Método espectrofotométrico do fósforo total, no item 2.2.3.b “Reagentes”.

5.2.4. Extração

Conforme descrito no procedimento anterior, em 5.1.4. Extração.

5.2.5. Determinação

5.2.5.1. Preparo das soluções de leitura

- a) Pipetar 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0 mL da solução padrão de P_2O_5 e transferir para balões volumétricos de 50 mL.
- b) Juntar cerca de 20 mL de água, 5 mL da solução com 20 g L^{-1} de ácido cítrico e 15 mL da solução vanadomolibdica.
- c) Completar com água, agitar e aguardar 10 minutos; essas soluções contêm 20, 25, 30, 35 e 40 mg L^{-1} de P_2O_5 .
- d) Ler a absorvância a 400-420 nm e estabelecer a equação de regressão linear da curva de calibração, acertando o zero com a solução padrão de 20 mg L^{-1} de P_2O_5 .

NOTA 22: Há referências aos comprimentos de onda de 400 e/ou 420 nm. Deve ser escolhido aquele para o qual o espectrofotômetro utilizado apresente a melhor resposta.

5.2.5.2. Determinação na amostra e cálculo

- a) Tomar uma alíquota (A) do extrato que contenha de 1 a 2 mg de P_2O_5 e transferir para balão de 50

mL. Deve-se tomar uma alíquota tal que a massa de P_2O_5 provável esteja na parte média desta faixa.

NOTA 23: Como os extratos em ácido cítrico são mais concentrados, para amostras com garantia acima de 10% em massa, diluir 20 mL do extrato para balão de 50 mL, com solução de ácido cítrico a 20 g L^{-1} e recalculer a alíquota a ser tomada.

b) Adicionar ao balão volumétrico: 15-20 mL de água, volume de ácido cítrico a 20 g L^{-1} de forma que, somado à alíquota tomada, resulte em um volume de 5 mL e 15 mL da solução vanadomolibdica.

c) Completar com água e agitar.

d) Esperar 10 minutos e proceder à leitura de absorvância a 400-420 nm.

e) Determinar a concentração (C) em mg L^{-1} de P_2O_5 na solução de leitura pela equação de regressão linear da curva de calibração.

f) Calcular o teor de fósforo solúvel em solução de ácido cítrico na amostra, expresso como P_2O_5 :

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

C = concentração em de P_2O_5 na solução de leitura da amostra, em mg L^{-1} .

D = fator de diluição (sem diluição, D = 1, ocorrendo a diluição 20:50, D = 2,5).

A = alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

NOTA 24:

i. Devido a interferência de ácido cítrico nas determinações deve sempre estar presente um volume de ácido cítrico a 2% igual ao da curva padrão.

ii. Pode-se, alternativamente, utilizar uma curva de zero a 30 mg L^{-1} de P_2O_5 . Neste caso o branco contém água, ácido cítrico e solução vanadomolibdica e a curva passa pela origem. Esta é uma boa opção para amostras com baixos teores de P_2O_5 . Deve-se adequar a equação de regressão linear da curva de calibração.

6. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁCIDO FÓRMICO 2%

6.1. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

6.1.1. Aplicação

Aplica-se a todos os produtos que tenham a especificação de fósforo solúvel em ácido fórmico 2%, na relação 1:100.

6.1.2. Equipamento

a) Espectrofotômetro de UV-Vis.

6.1.3. Reagentes

- a) Ácido fórmico concentrado, HCOOH, p.a.
- b) Ftalato ácido de potássio (KHC₈H₄O₄), p.a. - secar a 120 °C por 2 horas ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto à secagem do material e conservar em dessecador.
- c) Solução de fenolftaleína a 0,5% (m/v) em etanol, p.a.
- d) Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹, padronizada: pesar 4,00 g do reagente, dissolver em água e transferir para balão volumétrico de 1000 mL. Completar o volume com água e homogeneizar.

Padronização da solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 mol L⁻¹:

- i. Tomar uma massa (G) de 0,250 g de ftalato ácido de potássio, pesada com aproximação de 0,1 mg, em erlenmeyer de 250-300 mL. Acrescentar cerca de 50 mL de água, agitar até completa dissolução e juntar 5 a 8 gotas da solução indicadora de fenolftaleína.
- ii. Transferir a solução preparada de NaOH para uma bureta de 25 mL e titular a solução do erlenmeyer até obter a coloração levemente rosada do indicador.
- iii. Anotar o volume gasto e calcular o valor da concentração (M₁) pela fórmula:

$$M_1 = \frac{10GP}{204,23V}, \text{ onde:}$$

G = massa de ftalato ácido de potássio, em gramas.

P = pureza do ftalato ácido de potássio, em porcentagem em massa.

V = volume de NaOH gasto na titulação, em mililitros.

- iv. Repetir mais duas vezes e calcular a média dos valores encontrados para a concentração. Este valor médio será o valor final da concentração (M₁) da solução de NaOH.

Padronização do ácido fórmico concentrado:

- i. Transferir 5 mL de ácido fórmico concentrado para balão de 1 L e completar o volume.
- ii. Transferir 20 mL dessa solução intermediária para erlenmeyer de 250 mL, juntar 70 mL de água e 3 gotas de solução alcóolica de fenolftaleína a 0,5 %.
- iii. Titular essa solução com a solução padronizada de NaOH 0,1 mol L⁻¹ até a viragem do indicador para cor levemente rosada. Anotar o volume gasto (V₁, em mL).
- iv. Calcular o valor da concentração (M) do ácido fórmico concentrado pela expressão:

$$M (\text{mol L}^{-1}) = \frac{V_1 \times M_1}{0,1} = 10 \times V_1 \times M_1, \text{ onde:}$$

V₁ = volume médio de NaOH gasto na titulação, em mililitros.

M₁ = concentração da solução de NaOH padronizada, em mol L⁻¹.

0,1 = volume, em mililitros, da solução de ácido fórmico concentrado contido em 20 mL da solução intermediária.

v. Repetir mais duas vezes e calcular a média dos valores encontrados para a concentração M.

e) Solução de ácido fórmico a 2% (a qual possui uma concentração de 0,4345 M): calcular o volume (V, em mL) de ácido fórmico concentrado padronizado (M), que deve ser diluído a 1 L pela expressão abaixo e proceder à diluição.

$$V (mL) = \frac{434,5}{M}, \text{ onde:}$$

V = volume de ácido fórmico concentrado padronizado que deve ser tomado para diluição, em mililitros.

M = concentração do ácido fórmico concentrado padronizado, em mol L⁻¹.

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

g) Solução padrão de P₂O₅ com 500 mg L⁻¹: preparo conforme descrito em 2.2 - Método espectrofotométrico do fósforo total, no item 2.2.3.b “Reagentes”.

6.1.4. Extração

a) Pesar uma massa (G) de 1,0 g de amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para erlenmeyer de 250 mL seco.

b) Juntar exatamente 100 mL de solução de ácido fórmico a 2%, colocar no agitador e agitar durante 30 minutos a 30-40 rpm.

c) Filtrar imediatamente através de papel de filtro de porosidade média. Desprezar os primeiros 20-30 mL e separar, em seguida, um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação. Se necessário, pode-se fazer uso do papel de filtração lenta.

NOTA 25: Não lavar o resíduo insolúvel retido no papel de filtro.

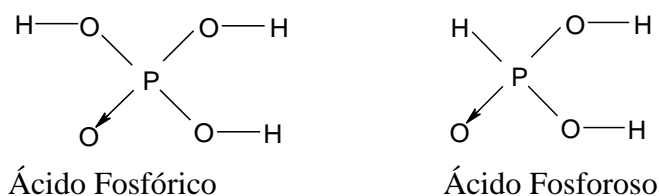
6.1.5. Determinação e cálculo

Conforme descrito no procedimento anterior, em 5.2.5. **Determinação**, substituindo a solução de ácido cítrico a 20 g L⁻¹ pela solução de ácido fórmico a 2%.

7. FÓSFORO EM AMOSTRAS CONTENDO FOSFITO

7.1. Princípio e aplicação

Fosfito é nome genérico que é dado aos sais do ácido fosforoso H_3PO_3 . Neste ácido um dos átomos de hidrogênio de sua molécula não tem função de ácido.



O fósforo como fosfito não é atualmente considerado como nutriente, de maneira que se deve determinar o teor de fósforo presente na forma de fosfato, sem a prévia oxidação da amostra, para que não seja detectado o fósforo na forma de fosfito que possivelmente faça parte da amostra. O método de determinação a ser aplicado deverá ser o método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico caso haja fosfito presente na amostra.

Havendo a necessidade de verificação do teor total de fósforo, incluindo as formas fosfato e fosfito e sua quantificação de forma diferenciada, deve-se, preliminarmente, promover a oxidação do fosfito a fosfato, utilizando-se misturas de ácidos nítrico e clorídrico. O teor total de fósforo (fosfato mais fosfito), expresso como P_2O_5 (% m/m), pode ser determinado por espectrofotometria ou por gravimetria.

Para a distinção entre as formas fosfito e fosfato, deve-se determinar o fósforo (na forma de fosfato) *sem* a oxidação da amostra, usando apenas o método colorimétrico. Nesta situação, o teor de fosfito, expresso como P_2O_5 , será calculado pela diferença entre as duas determinações (*com e sem* a oxidação da amostra).

$$P_2O_5 \text{ na forma de fosfito} = P_2O_5 \text{ total} - P_2O_5 \text{ fosfato.}$$

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

7.2. Equipamentos

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

7.3. Reagentes

- a) Ácido nítrico, HNO_3 , p.a.
- b) Ácido clorídrico, HCl , p.a.
- c) Reagente “Quimociac”: preparo conforme descrito em 2.1- Método gravimétrico do fósforo total, item 2.1.3.c “Reagentes”.
- d) Solução padrão de P_2O_5 com 500 mg L^{-1} : preparo conforme descrito em 2.2- Método

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

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

7.4. Extração

O procedimento de extração deve ser conduzido de acordo com a especificação de solubilidade (P_2O_5 total, solúvel em citrato neutro de amônio mais água, solúvel em ácido cítrico e/ou solúvel em água) do produto, seguindo os procedimentos descritos anteriormente neste capítulo, para cada extrator.

7.5. Determinação e cálculo

7.5.1. Por gravimetria, com reagente “Quimociac”

a) Pipetar uma alíquota (**A**) do extrato contendo de 10 a 25 mg de P_2O_5 e transferir para béquer de 300-400 mL.

Se o volume for superior a 25 mL, acrescentar 10 mL de HNO_3 (1+1) levar à ebulição moderada e manter o aquecimento até reduzir o volume a 20-25 mL.

b) Adicionar 30 mL de HNO_3 e 5 mL de HCl concentrados e promover a fervura vigorosa desta mistura até reduzir o volume a cerca de 2-3 mL. Deixar esfriar. Repetir a oxidação, se necessário, em ensaio de confirmação da completa oxidação do fosfito.

c) Adicionar aproximadamente 50 mL de água, mais 10 mL de HNO_3 (1+1) e ferver suavemente durante 10 minutos.

d) Ajustar o volume a aproximadamente 100 mL pela adição de água e aquecer até o início da ebulição.

e) Adicionar, com cuidado, 50 mL do reagente "Quimociac" e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.

f) Esfriar até temperatura ambiente, agitando 3 a 4 vezes durante o resfriamento.

g) Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 240 ± 10 °C e tarado; lavar o retido com 5 porções de aproximadamente 25 mL de água, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.

h) Secar durante 30 minutos a 240 ± 10 °C. Esfriar em dessecador e pesar o precipitado de fosfomolibdato de quinolina, $(C_9H_7N)_3H_3[PO_4.12 MoO_3]$.

i) Calcular o percentual em massa de fósforo, expresso como P_2O_5 :

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

m = massa do precipitado, em gramas.

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

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

7.5.2. Por espectrofotometria

7.5.2.1. Preparo da curva de calibração

- Pipetar 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 e 4,0 mL da solução padrão de P_2O_5 para balões volumétricos de 50 mL.
- Adicionar a todos os balões 20 mL de água e 15 mL da solução vanadomolibdica.
- Agitar, completar o volume com água e homogeneizar. Estas soluções contêm respectivamente 20, 25, 30, 35 e 40 $mg L^{-1}$ de P_2O_5 .
- Deixar em repouso por 10 minutos para completar o desenvolvimento da cor e determinar a absorbância das soluções a 400-420 nm, empregando como branco a solução que contém 20 $mg L^{-1}$ de P_2O_5 (zerar o aparelho com essa solução).

NOTA 26: Há referências aos comprimentos de onda de 400 e/ou 420 nm. Deve ser escolhido aquele para o qual o espectrofotômetro utilizado apresente a melhor resposta.

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

7.5.2.2. Determinação e cálculo

- Pipetar uma alíquota (A) do extrato contendo de 10 a 25 mg de P_2O_5 e transferir para béquer de 250 mL. Se o volume for superior a 25 mL, acrescentar 10 mL de HNO_3 (1+1) levar à ebulição moderada e manter o aquecimento até reduzir o volume a 20-25 mL.
- Adicionar 30 mL de HNO_3 e 5 mL de HCl concentrados e promover a fervura vigorosa desta mistura até reduzir o volume a cerca de 2-3 mL. Esfriar. Repetir este procedimento de oxidação do fosfito a fosfato, se necessário, em um ensaio de confirmação da completa oxidação do fosfito.
- Fazer um volume de aproximadamente 50 mL com água, acrescentar 10 mL de HNO_3 (1+1) e ferver suavemente durante 10 minutos.
- Esfriar, transferir para um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água.
- Transferir, para balão volumétrico de 50 mL, uma alíquota (V_1) desta solução que contenha de 1,0 a 2,0 mg de P_2O_5 . Deve-se tomar uma alíquota tal que a massa de P_2O_5 provável esteja na parte média desta faixa.
- Adicionar a todos os balões: 20 mL de água e 15 mL da solução vanadomolibdica. Completar o volume com água e agitar.
- Aguardar 10 minutos e determinar a absorbância das soluções, no espectrofotômetro a 400-420 nm, empregando como prova em branco a solução que contém 20 $mg L^{-1}$ de P_2O_5 (zerar o aparelho com essa solução).
- Calcular a concentração (C) em $mg L^{-1}$ de P_2O_5 na amostra de fertilizante através da equação de regressão linear da curva de calibração.
- Calcular a porcentagem em massa de fósforo solúvel em água na amostra, expresso como P_2O_5 :

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{0,5CV_b}{GAV_1}, \text{ onde:}$$

C = concentração, em mg L⁻¹ de P₂O₅, obtida na solução de leitura.

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

A = volume tomado do extrato, em mililitros.

V₁ = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.

NOTA 27: Pode-se, alternativamente, utilizar uma curva de zero a 30 mg L⁻¹ de P₂O₅. Neste caso a curva passa pela origem. Esta é uma boa opção para amostras com teores de P₂O₅ menores que 5%. Deve-se adequar a equação de regressão da curva de calibração.

NOTA 28: Havendo a necessidade de apresentar o conteúdo de fósforo na amostra distinguindo suas diferentes formas (teor como fosfato e fosfito), proceder à determinação do fósforo na forma de fosfato pelos métodos espectrofotométricos usuais (sem etapa de oxidação prévia) anteriormente descritos neste capítulo, observando a especificação de solubilidade do produto – **Cap. I**, métodos **C.2.2**, **C.3.2**, **C.4.2** e **C.5.2**.

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

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

8. POTÁSSIO

8.1. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA

8.1.1. Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio (TFBS)

8.1.1.1. Princípio

Baseia-se na extração a quente do potássio, precipitação deste com solução de tetrafenilborato de sódio em excesso e titulação do excesso deste reagente com solução de brometo de cetil trimetil amônio (BCTA) ou cloreto de benzalcônio. Teor expresso como óxido de potássio (K₂O).

8.1.1.2. Reagentes

- Solução aquosa de hidróxido de sódio, NaOH, com 200 g L⁻¹.
- Formaldeído, H₂CO, a 37%, p.a.
- Solução de oxalato de amônio, (NH₄)₂C₂O₄, a 40 g L⁻¹: pesar 40 g do reagente p.a. e dissolver em água morna. Completar a 1 L com água.
- Solução do indicador amarelo de Clayton: dissolver 0,040 g de amarelo de Clayton (amarelo de

titânio) em água e completar o volume a 100 mL. Homogeneizar.

e) Solução de tetrafenilborato de sódio (TFBS), $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$: 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 200 g L^{-1} ao filtrado límpido e completar a 1 L. Homogeneizar e deixar em repouso em recipiente de polietileno durante 2 dias antes da padronização.

f) Solução de BCTA ou de cloreto de benzalcônio a $6,3 \text{ g L}^{-1}$: pesar 6,3 g de brometo de cetiltrimetilamônio (BCTA), p.a., ou cloreto de benzalcônio (Zefiran) e dissolver em água quente. Esfriar e completar o volume a 1 L com água.

NOTA 29: No caso do cloreto de benzalcônio ou Zefiran, pode-se partir de soluções comerciais concentradas encontradas normalmente em fornecedores de produtos farmacêuticos.

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

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

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

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

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

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

g) Solução padrão estoque de potássio: secar dihidrogenofosfato de potássio, KH_2PO_4 , p.a. padrão primário, a $100\text{-}105^\circ\text{C}$ durante 2 horas e deixar esfriar em dessecador. Tomar uma massa (G) de KH_2PO_4 , pesada com precisão de 0,1 mg e dissolver em água. Adicionar 50 mL da solução a 40 g L^{-1} de oxalato de amônio e completar o volume a 250 mL com água. Homogeneizar. Essa solução contém $3,4613 \text{ mg mL}^{-1}$ de K_2O .

Padronização da solução de TFBS com a solução padrão de KH_2PO_4 :

Finalidade: estabelecer a relação (F_2) entre a quantidade de K_2O que reage com cada mililitro da solução de TFBS.

- Transferir uma alíquota de 10 mL da solução padrão de potássio medida com uma pipeta volumétrica, para um balão volumétrico de 100 mL.
- Adicionar 2 mL da solução de NaOH 200 g L^{-1} , 5 mL de formaldeído a 37% e 30,0 mL da solução de tetrafenilborato de sódio, estes medidos precisamente, com o uso de uma bureta.
- Agitar lentamente evitando a formação de espuma. Completar o volume com água e homogeneizar.
- Após 10 minutos, filtrar através de papel de filtro de porosidade fina, seco.
- Transferir uma alíquota de 50 mL do filtrado para um erlenmeyer de 250 mL e adicionar 6 a 8 gotas do indicador amarelo de Clayton.
- 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).
- Em seguida, calcular o fator F_2 correspondente a mg de K_2O por mL da solução de TFBS, usando a expressão:

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

G = massa exata pesada de KH_2PO_4 , em gramas.

V_2 = volume gasto da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio, em mililitros.

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

Este procedimento deve ser repetido mais duas vezes, fazendo-se a média dos valores de F_2 encontrados.

O valor de F_2 varia em torno de 1,5 (mg de K_2O por mL da solução de TFBS).

8.1.1.3. Extração

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

8.1.1.4. Determinação e cálculo

- Transferir uma alíquota (A) contendo de 10 a 40 mg de K_2O para um balão volumétrico de 100

mL, adicionar 2 mL da solução de NaOH 200 g L⁻¹ e 5 mL de formaldeído a 37%. Homogeneizar e deixar em repouso por 5 minutos.

b) Adicionar 1 mL da solução de tetrafenilborato de sódio para cada 1,5 mg de K₂O esperado e mais um excesso de 8 mL para garantir a precipitação (V₃).

c) Completar o volume com água, agitar energeticamente e, após 10 minutos, filtrar em papel de filtro de filtração lenta.

d) Transferir uma alíquota de 50 mL do filtrado para um erlenmeyer de 250 mL, adicionar 6 a 8 gotas do indicador amarelo de Clayton e titular com a solução padrão de BCTA ou cloreto de benzalcônio, usando bureta, até a viragem para a cor rosada (V₄).

e) Calcular o percentual de potássio na amostra, expresso como K₂O:

$$K_2O_{(\%m/m)} = \frac{25F_2[V_3 - (2V_4F_1)]}{AG}, \text{ onde:}$$

V₃ = volume da solução de TFBS adicionado, em mililitros.

V₄ = volume da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio gasto na titulação, em mililitros.

F₁ = fator da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio x TFBS.

F₂ = fator da solução de TFBS x K₂O.

A = alíquota do extrato tomada para a determinação, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

NOTA 30: No item “a”, para amostras com teores de K₂O inferiores a 2% em massa, pode-se tomar uma alíquota do extrato de maior volume (até superior a 100 mL), de acordo com a especificação do produto, para um béquer de 250-300 mL.

Adicionar de 2 a 2,5 mL da solução de NaOH 200 g L⁻¹ (o pH deverá elevar-se acima de 10) e 5 mL de formaldeído a 37%. Homogeneizar e deixar em repouso por 5 minutos.

Acrescentar 1 mL da solução de tetrafenilborato de sódio para cada 1,5 mg de K₂O esperado e mais um excesso de 8 mL para garantir a precipitação (V₃). Homogeneizar, agitando energeticamente com bastão de vidro e aguardar 10 minutos para que se complete a reação de precipitação.

Filtrar em papel de filtro de filtração lenta para um erlenmeyer de 250 mL e adicionar 8 a 10 gotas do indicador amarelo de Clayton.

Titular com a solução padrão de BCTA ou cloreto de benzalcônio, usando bureta, até a viragem para a cor rosada (V₄).

Calcular o percentual de potássio na amostra, expresso como K₂O:

$$K_2O_{(\%m/m)} = \frac{25F_2[V_3 - (V_4F_1)]}{AG}$$

NOTA 31: Para estas amostras com baixos teores (K₂O ≤ 2% em massa), o método C.8.1.2, a seguir, com a determinação por fotometria de chama se aplica perfeitamente.

8.1.2. Método por fotometria de chama

8.1.2.1. Princípio

Consiste na solubilização do potássio com água quente e medida da sua emissão em fotômetro de chama. Teor expresso como óxido de potássio (K_2O). No caso do produto sulfato de potássio, cálcio e magnésio (polihalita) e misturas que o contenham, utilizar extração alternativa descrita no item 8.1.2.4.1.

8.1.2.2. Equipamento

- Fotômetro de chama digital.

NOTA 32: Alternativamente as leituras previstas para o fotômetro de chama poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de absorção atômica (EAA) no modo de emissão, ou espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), 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 potássio.

8.1.2.3. Reagentes

a) Solução padrão estoque de K_2O com 1000 mg L^{-1} : pesar exatamente $1,5989 \text{ g}$ de cloreto de potássio, KCl, p.a., padrão primário, com $99,0 \%$ de pureza, previamente secado em estufa a $100 - 105 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 2 horas, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produtor quanto à secagem do material, e esfriado em dessecador. Dissolver com água em balão volumétrico de 1 litro; completar o volume e homogeneizar. Para reagente p.a. com um índice de pureza diferente, adequar o cálculo da massa de KCl.

Esta solução também pode ser obtida a partir de dihidrogenofosfato de potássio, KH_2PO_4 , p.a., padrão primário, com $99,5 \%$ de pureza, secado por 2 horas a $100-105 \text{ }^\circ\text{C}$, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produtor quanto à secagem do material. Deve-se tomar $2,9039 \text{ g}$ do sal, dissolver em água e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL . Completar o volume e homogeneizar. Para reagente p.a. com um índice de pureza diferente, adequar o cálculo da massa de KH_2PO_4 .

Alternativamente pode ser utilizada solução padrão certificada, adquirida pronta para o uso, com rastreabilidade e grau de pureza analítica adequados. Também podem ser utilizadas soluções preparadas a partir de nitrato de potássio (KNO_3) que seja material de referência certificado.

b) Solução padrão intermediária de K_2O com 200 mg L^{-1} : pipetar 50 mL da solução estoque, transferir para balão volumétrico de 250 mL , completar o volume com água e homogeneizar.

c) Solução padrão de leitura de K_2O com 16 mg L^{-1} : pipetar 20 mL da solução de K_2O com 200 mg L^{-1} , transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar.

NOTA 33:

- i. Para a análise de misturas contendo fósforo, deve-se usar preferencialmente a solução - estoque e as soluções padrões intermediária e de leitura preparadas a partir do padrão primário KH_2PO_4 .
- ii. Empregar nas operações, inclusive para armazenar água, recipientes de vidro de baixo teor de álcalis ou plásticos, a fim de evitar contaminação com potássio.

8.1.2.4. Extração

a) Pesar uma massa (G) da amostra, com precisão de 0,1 mg, conforme sugerido na **Tabela 2**, e transferir para um béquer de 250 mL. Adicionar 50 mL de água para massas até 2 g e 100 mL para massas maiores e ferver por 10 minutos.

Tabela 2. Quantidade a pesar conforme a especificação do produto (garantia em porcentagem em massa), volumes de diluição e alíquotas.

Garantia (g) % em massa	Massa (G) (em grama)	Volume do balão 1 (V_{b1}) (mL)	Alíquota A (mL)	Volume do balão 2 (V_{b2}) (mL)
$0 < g \leq 4$	4/g	500	50	250
$4 < g \leq 8$	8/g	200	10	250
$8 < g \leq 16$	16/g	200	5	250
$16 < g \leq 30$	20/g	250	5	250
$30 < g$	40/g	500	5	250

b) Deixar esfriar, transferir para o balão volumétrico 1 (V_{b1}), completar o volume com água e homogeneizar. Deixar em repouso por 10 minutos.

c) Filtrar em papel de filtro de porosidade média.

8.1.2.4.1. Extração alternativa para o produto sulfato de potássio, cálcio e magnésio (polihalita) e misturas que o contenham

a) Pesar no máximo 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para um béquer de 250 mL. Adicionar 100 mL de água e ferver por 30 minutos. Aguardar 30 minutos para proceder a diluição.

b) Transferir para o balão volumétrico 1 (V_{b1}), completar o volume com água e homogeneizar. Deixar em repouso por 10 minutos.

c) Filtrar em papel de filtro de porosidade média.

8.1.2.5. Determinação e cálculo

a) Pipetar uma alíquota (A) do filtrado, transferir para balão volumétrico de 250 mL (V_{b2} da tabela 2), completar o volume com água e homogeneizar.

NOTA 34: A Tabela 2 é uma sugestão de manuseio das amostras para, partindo-se da especificação do produto, obter-se uma solução final de leitura com 16 mg L^{-1} de K_2O . Diluições diferentes podem ser feitas utilizando-se a vidraria disponível no laboratório, desde que levem ao mesmo resultado final, com a adequação dos cálculos.

b) Zerar com água e, em seguida, ajustar o fotômetro em "80" (valor de escala), ou em "16" (unidade de concentração ajustada no equipamento), com a solução padrão de 16 mg L^{-1} de K_2O .

c) Medir o valor da emissão do potássio na solução diluída da amostra, registrando a leitura (L ou C).

d) Calcular a porcentagem em massa de potássio, expressa como K_2O :

$$K_2O_{(\%m/m)} = \frac{0,2L V_{b1} V_{b2} 10^{-4}}{AG}, \text{ ou}$$

$$K_2O_{(\%m/m)} = \frac{CV_{b1} V_{b2} 10^{-4}}{AG}, \text{ onde:}$$

V_{b1} : Volume do balão do extrato (balão 1), em mililitros.

V_{b2} : Volume do balão utilizado na solução de leitura (balão 2), em mililitros.

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

C: leitura da solução diluída da amostra em valor direto de concentração.

G: massa inicial da amostra, em gramas.

A: alíquota tomada do filtrado, em mililitros.

NOTA 35: Caso a leitura encontrada tenha sido abaixo de 75 (equivalente à concentração de 15 mg L^{-1}) ou acima de 85 (17 mg L^{-1}), o resultado é considerado aproximado. Deve-se, então, repetir a análise, recalculando a massa "G" da amostra, usando o percentual aproximado encontrado ("g"), ou apenas repetir a etapa de determinação retirando uma nova alíquota (A_r) de volume igual ou próximo ao calculado pelas fórmulas abaixo:

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

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

Substituir nas fórmulas de cálculo do K_2O o valor de A pelo de A_r .

NOTA 36: No caso de volumes fracionados, pode-se tomar um volume próximo ao calculado para o qual se disponha de uma pipeta volumétrica ou fazer uso de uma bureta ou de uma micropipeta regulável, tomando-

se exatamente o volume calculado.

NOTA 37: Em caso de instabilidade nas leituras, pode-se recorrer ao uso de soluções tensoativas, como o monooleato de sorbitan etoxilado (diluir 5+100 com água e utilizar 10 mL para amostras e padrões).

NOTA 38: Para equipamentos com pontos de ajuste (concentrações de K ou K₂O) diferentes, próprios da concepção do instrumento, devem ser preparadas as soluções de calibração recomendadas, trabalhando-se no intervalo em que o equipamento responde linearmente, feitas as diluições adequadas e o ajuste dos cálculos, sempre de forma que:

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

8.2. POTÁSSIO SOLÚVEL EM CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO (CNA) OU EM ÁCIDO CÍTRICO A 2%

8.2.1. Aplicação

Aplica-se aos produtos com especificação do teor de K₂O solúvel em um destes dois extratores.

8.2.2. Equipamento

- Fotômetro de chama digital.

NOTA 39: Alternativamente as leituras previstas para o fotômetro de chama poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de absorção atômica (EAA) no modo de emissão ou espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), 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 potássio.

8.2.3. Procedimento

A descrição deste procedimento se reportará aos métodos descritos neste capítulo I, no item **4** – Fósforo solúvel em citrato neutro de amônio + água (CNA+H₂O) e item **5** – Fósforo solúvel em ácido cítrico a 2%, com seus equipamentos e reagentes.

8.2.3.1. Extração

- Para o teor de K₂O solúvel em CNA+H₂O: proceder de acordo com o descrito na extração do P₂O₅ solúvel em CNA+H₂O, item **4.1.4** ou **4.2.4**.
- Para o teor de K₂O solúvel em ácido cítrico a 2%, relação 1:100: proceder de acordo com o descrito

na extração do P₂O₅ solúvel em ácido cítrico a 2%, item 5.1.4.

8.2.3.2. Determinação

- Pipetar 50 mL do extrato da amostra em CNA ou ácido cítrico a 2% e transferir para béquer de 250 mL.
- Acrescentar 10 mL de HNO₃ (1+1), levar à ebulição e manter em fervura moderada durante 10 minutos.
- Deixar esfriar, transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- Tomar uma alíquota “A” da solução e transferir para um balão volumétrico de volume V_e, escolhidos de forma a se obter uma solução com concentração provável de K₂O de 16 mg L⁻¹. Se necessário, fazer diluição intermediária.

NOTA 40: No caso de volumes fracionados, pode-se tomar um volume próximo ao calculado para o qual se disponha de uma pipeta volumétrica ou fazer uso de uma bureta ou de uma micropipeta regulável, tomando-se exatamente o volume calculado.

- Zerar com água e, em seguida, ajustar o fotômetro em "80" (valor de escala) ou em "16" (unidade de concentração ajustada no equipamento), com a solução padrão de 16 mg L⁻¹ de K₂O.
- Medir o valor da emissão do potássio na solução diluída da amostra, registrando a leitura (L ou C).
- Calcular a porcentagem em massa de potássio, expressa como K₂O:

$$K_2O_{(\%)} = \frac{0,4 L V_b V_e 10^{-4}}{AG}, \text{ ou}$$

$$K_2O_{(\%)} = \frac{2C V_b V_e 10^{-4}}{AG}, \text{ onde:}$$

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

C: leitura da solução diluída da amostra, em mg L⁻¹.

V_e: volume do balão utilizado no preparo da solução de leitura.

V_b: volume do balão utilizado na preparação do extrato da amostra em CNA ou ácido cítrico a 2% (V_e = 500, 250 ou 100 mL).

G: massa inicial da amostra, em gramas.

A: volume da alíquota tomada da solução obtida após o tratamento com HNO₃, em mililitros.

Considerar, nos cálculos, diluição intermediária, se tiver sido necessária. Neste caso, incluir o fator de diluição “D” na fórmula.

NOTA 41: Caso a leitura “L” encontrada tenha sido abaixo de 75 (C=15 mg L⁻¹) ou acima de 85 (C=17 mg L⁻¹).

¹), o resultado é considerado aproximado. Deve-se, então, repetir a etapa de determinação retirando uma nova alíquota (A_r) de volume próximo ao calculado pelas fórmulas abaixo:

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

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

Substituir nas fórmulas de cálculo do K_2O o valor de A pelo de A_r .

NOTA 42: Para amostras com teores abaixo de 1% em massa, deve-se preparar uma curva de calibração de zero a 10 mg L⁻¹ de K_2O (sugestão: 0 – 2,5 – 5,0 – 7,5 e 10 mg L⁻¹ de K_2O), calibrar o equipamento em um dos dois padrões centrais, e fazer a leitura diretamente na solução obtida após o tratamento com HNO_3 ou com alguma pequena diluição (neste caso, o fator de diluição “D” deverá ser considerado).

Cálculo:

$$K_2O_{(\%)} = \frac{C V_b 10^{-2}}{50 G}, \text{ onde}$$

C é a concentração encontrada da solução levada ao fotômetro, em mg L⁻¹ de K_2O .

NOTA 43: Para equipamentos com pontos de ajuste (concentrações de K ou K_2O) diferentes, próprios da concepção do instrumento, devem ser preparadas as soluções de calibração recomendadas, feitas as diluições adequadas e o ajuste dos cálculos, sempre de forma que:

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

8.3. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁCIDO TARTÁRICO 5% + NaF 0,5% NA RELAÇÃO 1:500

8.3.1. Aplicação

Aplica-se aos produtos com especificação do teor de K_2O solúvel nesse extrator.

8.3.2. Equipamento

- Fotômetro de chama digital.

NOTA 44: Alternativamente as leituras previstas para o fotômetro de chama poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de absorção atômica (EAA) no modo de emissão ou espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), 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 potássio.

8.3.3. Reagentes

a) Preparação da solução extratora (ácido tartárico 5% + fluoreto de sódio 0,5%): Dissolver 25 g de ácido tartárico e 2,5 g de fluoreto de sódio p.a. em água, transferir para um balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água. Agitar por 30 min com o auxílio de um agitador magnético. Usá-la recém-preparada.

b) Solução padrão estoque de K_2O com 1.000 mg L^{-1} : pesar exatamente 1,5989 g de cloreto de potássio, KCl, p.a., padrão primário, com 99,0 % de pureza, previamente secado em estufa a 100 ± 5 °C, durante 2 horas, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto à secagem do material, e esfriado em dessecador. Dissolver com água em balão volumétrico de 1 litro; completar o volume e homogeneizar. Para reagente p.a. com um índice de pureza diferente, adequar o cálculo da massa de KCl.

Esta solução também pode ser obtida a partir de dihidrogenofosfato de potássio, KH_2PO_4 , p.a., padrão primário, com 99,5 % de pureza, secado por 2 horas a 100-105°C, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto à secagem do material. Deve-se tomar 2,9039 g do sal, dissolver em água e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL. Completar o volume e homogeneizar. Para reagente p.a. com um índice de pureza diferente, adequar o cálculo da massa de KH_2PO_4 . Alternativamente pode ser utilizada solução padrão certificada, adquirida pronta para o uso, com rastreabilidade e grau de pureza analítica adequados.

c) Solução padrão intermediária de K_2O com 200 mg L^{-1} : pipetar 50 mL da solução estoque, transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar.

d) Solução padrão de leitura de K_2O com 16 mg L^{-1} : pipetar 20 mL da solução de K_2O com 200 mg L^{-1} : transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar.

8.3.4. Extração

a) Pesar 0,1000 g da amostra destinada a análise química e colocar em cadinho de teflon de 100 mL.

b) Adicionar ao recipiente 50 mL da solução extratora (Isso é feito para manter a proporção 1:500 somente no momento de extração).

c) Levar a chapa aquecedora e aquecer a mistura até a ebulição. Manter nesta condição por 5 minutos. Depois do aquecimento, deixar esfriar e transferir para balão volumétrico de 100 mL lavando o béquer com pequenas porções de água destilada e completar o volume.

d) Filtrar a solução avolumada em papel de filtro faixa preta.

8.3.5. Determinação e cálculo

a) Diluir a amostra de tal forma a obter-se uma solução final de leitura com 16 mg L^{-1} de K_2O .

- b) Ligar o fotômetro de chama conforme o procedimento do laboratório.
 c) Zerar com água e, em seguida, ajustar o fotômetro em "80" (valor de escala, L), ou em "16" (unidade de concentração ajustada no equipamento, C), com a solução padrão de 16 mg L⁻¹ de K₂O.
 d) Medir o valor da emissão do potássio na solução diluída da amostra, registrando a leitura (L ou C).
 e) Calcular a porcentagem em massa de potássio, expressa como K₂O:

$$K_2O_{(\%)} = \frac{0,2 L V_b V_e 10^{-4}}{AG}, \text{ ou}$$

$$K_2O_{(\%)} = \frac{c V_b V_e 10^{-4}}{AG}, \text{ onde:}$$

V_{b1}: Volume do balão do extrato (balão 1), em mililitros.

V_{b2}: Volume do balão utilizado na solução de leitura (balão 2), em mililitros.

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

C: leitura da solução diluída da amostra em valor direto de concentração.

G: massa inicial da amostra, em gramas.

A: alíquota tomada do filtrado, em mililitros.

NOTA 45: Caso a leitura encontrada tenha sido abaixo de 75 (equivalente à concentração de 15 mg L⁻¹) ou acima de 85 (17 mg L⁻¹), o resultado é considerado aproximado. Deve-se, então, repetir a análise, recalculando a massa "G" da amostra, usando o percentual aproximado encontrado ("g"), ou apenas repetir a etapa de determinação retirando uma nova alíquota (Ar) de volume igual ou próximo ao calculado pelas fórmulas abaixo:

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

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

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

NOTA 46: Para equipamentos com pontos de ajuste (concentrações de K ou K₂O) diferentes, próprios da concepção do instrumento, devem ser preparadas as soluções de calibração recomendadas, feitas as diluições adequadas e o ajuste dos cálculos, sempre de forma que:

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

8.4. POTÁSSIO TOTAL

8.4.1. Aplicação

Aplica-se aos produtos com especificação do teor de K₂O total. Adequar o procedimento de extração à composição informada do produto.

8.4.2. Procedimento

A descrição deste procedimento se reportará a método descrito neste **capítulo I**, item **C.9.2** – Cálcio – Método espectrométrico por absorção atômica, com seus equipamentos e reagentes.

8.4.2.1. Extração

Para o teor de K₂O total, proceder de acordo com o descrito no **capítulo I**, método **C.9.2**, item **C.9.2.4.2** – Extração.

8.4.2.2. Determinação

a) Tomar uma alíquota “A” da solução e transferir para um balão volumétrico de volume V_e, escolhidos de forma a se obter uma solução com concentração provável de K₂O de 16 mg L⁻¹. Se necessário, fazer diluição intermediária.

NOTA 47: No caso de volumes fracionados, pode-se tomar um volume próximo ao calculado para o qual se disponha de uma pipeta volumétrica ou fazer uso de uma bureta ou de uma micropipeta regulável, tomando-se exatamente o volume calculado.

b) Zerar com água e, em seguida, ajustar o fotômetro em "80" (valor de escala) ou em "16" (unidade de concentração ajustada no equipamento), com a solução padrão de 16 mg L⁻¹ de K₂O.

c) Medir o valor da emissão do potássio na solução diluída da amostra, registrando a leitura (L ou C).

d) Calcular a porcentagem em massa de potássio, expressa como K₂O:

$$K_2O_{(\%)} = \frac{0,2 L V_b V_e 10^{-4}}{AG}, \text{ ou}$$

$$K_2O_{(\%)} = \frac{c V_b V_e 10^{-4}}{AG}, \text{ onde:}$$

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

C: leitura da solução diluída da amostra, em mg L⁻¹.

V_e: volume do balão utilizado no preparo da solução de leitura.

V_b: volume do balão utilizado na preparação do extrato da amostra.

G: massa inicial da amostra, em g.

A: volume da alíquota tomada para preparo da solução de leitura.

Considerar, nos cálculos, diluição intermediária, se tiver sido necessária. Neste caso, incluir o fator de diluição “D” na fórmula.

NOTA 48: Caso a leitura “L” encontrada tenha sido abaixo de 75 ($C=15 \text{ mg L}^{-1}$) ou acima de 85 ($C=17 \text{ mg L}^{-1}$), o resultado é considerado aproximado. Deve-se, então, repetir a etapa de determinação retirando uma nova alíquota (A_r) de volume próximo ao calculado pelas fórmulas abaixo:

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

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

Substituir nas fórmulas de cálculo do K_2O o valor de A pelo de A_r .

NOTA 49: Para amostras com teores abaixo de 1% em massa, pode-se preparar uma curva de calibração de zero a 10 mg L^{-1} de K_2O (sugestão: 0 – 2,5 – 5,0 – 7,5 e 10 mg L^{-1} de K_2O), calibrar o equipamento em um dos dois padrões centrais, e fazer a leitura diretamente na solução obtida após o tratamento com HNO_3 ou com alguma pequena diluição (neste caso, o fator de diluição “D” deverá ser considerado).

Cálculo:

$$K_2O_{(\%)} = \frac{c V_b 10^{-2}}{50 G}, \text{ onde}$$

C é a concentração encontrada da solução levada ao fotômetro, em mg L^{-1} de K_2O .

NOTA 50: Para equipamentos com pontos de ajuste (concentrações de K ou K_2O) diferentes, próprios da concepção do instrumento, devem ser preparadas as soluções de calibração recomendadas, feitas as diluições adequadas e o ajuste dos cálculos, sempre de forma que:

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

9. CÁLCIO e MAGNÉSIO

9.1. Método volumétrico do EDTA

9.1.1. Princípio e aplicação

Consiste na extração do cálcio e magnésio da amostra e titulação dos mesmos com solução padronizada de EDTA, após a eliminação dos interferentes. Este método tem melhor desempenho na

avaliação de produtos com teores de cálcio e magnésio da ordem de grandeza de 5% ou acima, por chegar a volumes de titulação final mais significativos e de incerteza menor.

Aplicável a amostras com teor de manganês ou zinco igual ou inferior a 0,25% em massa. Não se aplica a concentrados de metais como as fritas (FTE's – fritted trace elements) ou misturas que as contenham.

9.1.2. Reagentes

- a) Ácido clorídrico (HCl) concentrado, p.a.
- b) Solução de HCl (1+5) com água, aproximadamente 2 mol L⁻¹.
- c) Solução de HCl (1+23) com água, aproximadamente 0,5 mol L⁻¹.
- d) Solução de hidróxido de potássio com 200 g L⁻¹: transferir 100 g de KOH, p.a., para béquer de 600 mL, dissolver com 300-400 mL de água, transferir para balão volumétrico de 500 mL, esperar esfriar, completar o volume e homogeneizar.
- e) Solução de hidróxido de potássio e cianeto de potássio - (**cuidado! Veneno**). Dissolver 280 g de hidróxido de potássio (KOH) e 66 g de cianeto de potássio (KCN) em 1 L de água. Homogeneizar.
- f) Indicadores: calceína ou calcon
 - Calceína: moer a mistura formada de 0,2 g de calceína, 0,12 g de timolftaleína e 20 g de nitrato de potássio, KNO₃, todos reagentes p.a.. Homogeneizar bem.
 - Opção para o preparo da mistura de calceína: juntar 0,1 g de calceína e 10 g de cloreto de sódio (NaCl), homogeneizar bem e moer, passando em peneira de abertura de 500 µm. A viragem é de verde para laranja (isento de reflexos verdes).
 - Solução de calcon a 5 g L⁻¹: transferir 0,1 g de calcon para béquer de 100 mL, contendo 10 mL de trietanolamina e 10 mL de álcool metílico. Agitar para dissolver, transferir para recipiente plástico e conservar em geladeira.
- g) Solução de sulfato duplo de ferro III e amônio com 136 g L⁻¹: transferir 68 g de sulfato duplo de ferro III e amônio, FeNH₄(SO₄)₂.12 H₂O, p.a., para um béquer de 600 mL contendo 400 mL de água e 2,5 mL de H₂SO₄ concentrado. Agitar para dissolver, transferir para um balão volumétrico de 500 mL, completar o volume e homogeneizar. Filtrar caso a solução não se apresente límpida.
- h) Solução padrão de cálcio contendo 1,0 g L⁻¹: secar carbonato de cálcio (CaCO₃, padrão primário) a 285±10 °C, durante 2 horas, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produtor quanto à secagem do material, e manter em dessecador. Pesar uma massa em gramas igual a [2,4973(100/P)] onde P é a pureza do sal utilizado em porcentagem em massa. Dissolver com 70-80 mL de solução aquosa de HCl (1+10) e transferir para balão volumétrico de 1 litro. Completar o volume com água e homogeneizar. Alternativamente pode ser utilizada solução adquirida pronta para o uso, com rastreabilidade e grau de pureza analítica adequados.
- i) Solução aquosa de trietanolamina (1+1): misturar trietanolamina e água em volumes iguais.
- j) Solução de ferrocianeto de potássio com 40 g L⁻¹: dissolver 4,0 g de K₄Fe(CN)₆.3H₂O em 100 mL de água.
- k) Solução tampão, pH=10: dissolver 67,5 g de cloreto de amônio (NH₄Cl) em aproximadamente 200

mL de água, adicionar 570 mL de hidróxido de amônio (NH₄OH) e diluir a litro. Testar o pH, diluindo 5 mL da solução tampão a 100 mL com água. Corrigir o tampão, se necessário, com NH₄OH ou HCl diluídos.

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

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

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

Padronização

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

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

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

iv. Repetir mais duas vezes e calcular a quantidade de cálcio, em mg, correspondente a 1 mL da solução do EDTA (t_1) pela equação:

$$t_1 = \frac{10}{V}, \text{ onde } V \text{ é o volume de EDTA consumido em cada titulação.}$$

Fazer a média dos valores encontrados para t_1 .

v. Calcular a equivalência da solução de EDTA (t_2), em mg de magnésio por mL da solução de EDTA, a partir de:

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

9.1.3. Extração

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

a) Pesar uma massa (G) de 0,5 a 2,5 g da amostra, de acordo com a especificação do produto, com precisão de 0,1 mg. Transferir para um béquer de 150 mL e adicionar 10 mL de HCl concentrado para massas até 1 g de amostra. Para massas acima de 1g, aumentar proporcionalmente o volume de

HCl concentrado. Cobrir com vidro de relógio, levar à ebulição moderada em placa ou chapa aquecedora até próximo à secura, sem deixar queimar o resíduo. Para amostras com teores acima de 5% em massa ou matérias-primas menos solúveis, esta etapa deverá ser repetida, com nova adição de HCl concentrado, aquecendo-se novamente até próximo à secura.

Preparar, em paralelo, uma prova em branco.

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

NOTA 51: Para amostras que contenham FTE's, seguir o procedimento descrito no método **C.9.2**, item **C.9.2.4.2**, com determinação por espectrometria de absorção atômica.

9.1.4. CÁLCIO - Determinação e cálculo

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

b) Ajustar o pH da solução a $4 \pm 0,1$, com solução de KOH 200 g L^{-1} utilizando um potenciômetro e agitador magnético para homogeneizar a solução. Se o pH passar de 4,1 corrigir com HCl (1+5). Para ajustar o pH nas proximidades do ponto desejado podem ser utilizadas soluções mais diluídas de KOH ou HCl.

c) Adicionar um volume variável da solução de sulfato duplo de ferro III e amônio, de acordo com o teor de P_2O_5 total do fertilizante (5 mL para fertilizantes com menos de 7% de P_2O_5 , 10 mL para fertilizantes com 7 a 15% de P_2O_5 , 15 mL para fertilizante com 16 a 30% de P_2O_5 e quantidades proporcionais para fertilizante com mais de 30% de P_2O_5).

d) Ajustar o pH da solução a $5 \pm 0,1$, com solução de KOH 200 g L^{-1} e corrigir, se necessário, com solução de HCl (1+5), ou soluções mais diluídas de ambos.

e) Deixar esfriar e filtrar a suspensão do béquer para balão volumétrico de 250 mL com papel de filtro de porosidade média. Lavar o béquer e o resíduo com porções de água, acrescentando cada porção após a anterior ter percolado pelo resíduo, até obter um volume próximo de 200 mL. Completar o volume e homogeneizar.

f) Transferir uma alíquota (**A**) de 25 a 50 mL do filtrado para um erlenmeyer de 250 - 300 mL e adicionar 25-50 mL de água.

g) Adicionar 10 mL de solução de hidróxido de potássio/cianeto de potássio, 2 gotas da solução de trietanolamina, 5 gotas da solução de ferrocianeto de potássio e uma pitada (10-15 mg) do indicador calceína ou 5-7 gotas da solução do indicador calcon.

h) Colocar o frasco sobre um fundo branco e de preferência usar agitador magnético em frente a uma luz fluorescente. Titular imediatamente com a solução padronizada de EDTA, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para vinho; o calcon muda de vinho para azul puro. Anotar o volume (**V₁**) da solução de EDTA

consumido.

i) Desenvolver uma prova em branco (V_2).

j) Calcular a porcentagem de cálcio mediante a expressão:

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

V_1 = volume da solução de EDTA consumido na titulação da alíquota da solução da amostra, em mililitros.

V_2 = volume da solução de EDTA consumido na titulação da prova em branco, em mililitros.

t_1 = fator da solução de EDTA expresso em mg de Ca por mL de EDTA.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

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

NOTA 52: Caso seja de interesse expressar o resultado da análise na forma de óxido de cálcio (CaO), fazer a conversão do resultado obtido na análise por meio do seguinte fator:

$$Ca_{(\%m/m)} = 0,715 \times CaO_{(\%m/m)}$$

9.1.5. MAGNÉSIO – Determinação e cálculo

a) Seguir o procedimento da determinação do cálcio por EDTA (8.1.4), até o item “e”. Na sequência:

b) Transferir uma alíquota (A) de 25 a 50 mL do filtrado para um erlenmeyer de 250 - 300 mL e adicionar 25-50 mL de água. Tomar uma alíquota idêntica à utilizada na determinação do cálcio.

c) Adicionar 5 mL de solução tampão de pH 10, mais 2 mL de solução de KCN 20 g L⁻¹, 2 gotas da solução de trietanolamina, 5 gotas de solução de ferrocianeto de potássio e 5-7 gotas de solução do indicador negro de eriocromo T, homogeneizando após a adição de cada reagente.

d) Colocar o frasco sobre um fundo branco e, de preferência, usar um agitador magnético; titular imediatamente com solução padronizada de EDTA agitando continuamente até que a solução passe da cor vinho para azul puro; anotar o volume gasto (V_3), em mL.

e) Desenvolver uma prova em branco (V_4).

f) Calcular a porcentagem de Mg pela expressão:

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

V_1 = volume de EDTA consumido na titulação do cálcio, em mililitros.

V_3 = volume de EDTA consumido nesta titulação de (Ca+Mg), em mililitros.

V_2 e V_4 = volumes de EDTA consumidos na titulação das provas em branco, em mililitros.

t_2 = fator da solução de EDTA, expresso em miligramas de Mg por mL de EDTA.

A = alíquota tomada para a titulação, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

NOTA 53: Caso seja de interesse expressar o resultado da análise na forma de óxido de magnésio (MgO), fazer a conversão do resultado obtido na análise por meio do seguinte fator:

$$Mg_{(\%m/m)} = 0,603 \times MgO_{(\%m/m)}$$

9.2. CÁLCIO - Método espectrométrico por absorção atômica

9.2.1. Princípio e aplicação

Consiste na extração do cálcio contido na amostra por digestão ácida e determinação de sua concentração por espectrometria de absorção atômica. O método é aplicável de modo geral e especialmente indicado para produtos com teor de cálcio $\leq 5\%$ em massa.

9.2.2. Equipamentos

- Espectrômetro de absorção atômica, equipado com lâmpada para cálcio.
- Cadinho de platina ou liga com 95% de Pt (com 5% de ouro ou ródio), capacidade de 30-40 mL.

9.2.3. Reagentes

- Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.
- Solução de HCl (1+5) com água, aproximadamente 2 mol L⁻¹.
- Solução de HCl (1+23) com água, aproximadamente 0,5 mol L⁻¹.
- Ácido perclórico (HClO₄), p.a.
- Ácido fluorídrico (HF), p.a.
- Solução de lantânio, com 50 g L⁻¹: tomar 29,33 g de óxido de lantânio, La₂O₃, p.a., em um béquer de 400 mL e adicionar vagarosamente 250 mL de HCl (1+1) para dissolver o óxido. Transferir para um balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água.

Alternativa - Solução de cloreto de estrôncio (SrCl₂ · 6H₂O): dissolver 75 gramas de cloreto de estrôncio com uma solução de ácido clorídrico (1+23), aproximadamente 0,5 mol L⁻¹, e avolumar para 500 mL com este ácido diluído. A solução de cloreto de estrôncio pode ser usada em substituição à solução de lantânio e deve ser acrescentada às soluções padrões de calibração e soluções de leitura das amostras na relação de 10% (v/v) em relação ao volume final.

- Solução padrão estoque de cálcio, contendo 1000 mg L⁻¹ de Ca: secar carbonato de cálcio (CaCO₃, padrão primário) a 285 ± 10 °C, durante 2 horas, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto à secagem do material, e manter em dessecador. Pesar uma massa em gramas igual a [2,4973(100/P)] onde P é a pureza do sal utilizado em porcentagem em massa, transferir para um béquer de 250 mL e dissolver com 20 mL de solução de HCl (1+5). Transferir para balão volumétrico de 1 litro e completar o volume com água.

Alternativamente pode ser utilizada solução certificada adquirida pronta para o uso, com rastreabilidade e grau de pureza analítica adequados.

h) Solução padrão intermediária de Ca contendo 50 mg L^{-1} : transferir 25 mL da solução estoque com 1000 mg L^{-1} de Ca para um balão de 500 mL e completar o volume com HCl (1+23).

i) Soluções padrões de leitura de Ca contendo 2,5; 5; 7,5 e 10 mg L^{-1} e o branco: transferir para balões de 50 mL, 2,5; 5; 7,5 e 10 mL da solução com 50 mg L^{-1} de Ca. Adicionar 10 mL de solução de lantânio a todos os balões e completar o volume com água. Preparar um “branco” com água e 10,0 mL da solução de lantânio também em balão volumétrico de 50 mL.

9.2.4. Extração

9.2.4.1. Para materiais inorgânicos, exceto fritas (FTE's).

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

Preparar, em paralelo, uma prova em branco.

b) Acrescentar ao resíduo 20 mL da solução aquosa de HCl (1+5), ferver ligeiramente por 10 minutos, deixar esfriar e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL (V_b). Para produtos concentrados este volume final poderá ser aumentado, de modo a permitir menores diluições para a leitura no espectrômetro de absorção atômica. Neste caso, deve-se aumentar proporcionalmente o volume de HCl (1+5). Completar o volume com água e homogeneizar.

c) Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina, se necessário, recebendo o filtrado em um recipiente seco.

9.2.4.2. Procedimento de extração para fritas (FTE's), misturas que as contenham e materiais silicatados.

As fritas (FTE's- fritted trace elements), contendo silicatos insolúveis em água, são materiais de difícil decomposição. Por isso, a amostra deverá ser finamente moída, de modo a passar em peneira com abertura de malha de 300 μm . O processo é de fluorização em meio ácido, no qual o silício é volatilizado na forma de tetrafluoreto de silício (SiF_4). Esta operação não pode ser realizada em recipiente de vidro ou porcelana, devendo-se usar cadinhos de platina ou de teflon. O manuseio dos ácidos fluorídrico e perclórico deve ser feito com bastante cuidado (luvas, óculos e demais EPI's).

a) Pesar uma massa (G) de 0,5 a 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, transferir para cadinho de platina ou de teflon e acrescentar 5 mL de HClO_4 e 5 mL de HF concentrados. Conduzir, em paralelo,

uma prova em branco.

- b) Colocar o cadinho em uma cápsula de porcelana de fundo chato e o conjunto sobre uma chapa aquecedora.
- c) Aquecer até o desprendimento de densos vapores brancos de HClO_4 . (Cuidado para não deixar secar).
- d) Retirar da chapa, deixar esfriar e transferir quantitativamente para um béquer de 150 mL, fazendo um volume de aproximadamente 50 mL, com água. Aquecer, levando a ebulição moderada por 10 minutos. Deixar esfriar.
- e) Transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL (V_b). Para produtos concentrados este volume final poderá ser aumentado, de modo a permitir menores diluições para a leitura no espectrômetro de absorção atômica. Completar o volume com água e homogeneizar.
- f) Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina, se necessário, recebendo o filtrado em um recipiente seco.

Sendo necessárias diluições intermediárias para adequar a concentração de cálcio ao intervalo de leitura, estas deverão ser feitas com solução de HCl (1+23), juntando-se à última diluição um volume adequado da solução de lantânio, de maneira que a solução de leitura contenha 1% de lantânio em massa/volume (10 mg L^{-1} de La).

NOTA 54: Estes procedimentos de extração servirão também às determinações dos micronutrientes – cobre, cobalto, ferro, manganês, molibdênio, níquel e zinco – em fertilizantes minerais.

9.2.5. Determinação e cálculo

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

NOTA 55: Para produtos concentrados, poderá ser necessária uma diluição intermediária utilizando-se HCl (1+23). Por exemplo, para uma diluição intermediária de 5:100, o fator de diluição “D” será igual a 20.

- b) Adicionar 5 mL da solução de óxido de lantânio, completar o volume com água ou HCl (1+23) e homogeneizar.
- c) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cálcio (lâmpada de Ca, comprimento de onda de 422,7 nm ou linha secundária e chama adequada, conforme manual do equipamento).
- d) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
- e) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determinar sua concentração, em mg L^{-1} , através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.

f) Calcular a porcentagem de cálcio pela expressão:

$$Ca_{(\%m/m)} = \frac{C \times V_b \times D}{400 \times A \times G}, \text{ onde:}$$

C = concentração de Ca na solução final de leitura, em mg L⁻¹.

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

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

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

NOTA 56: Caso seja de interesse expressar o resultado da análise na forma de óxido de cálcio (CaO), fazer a conversão do resultado obtido na análise por meio do seguinte fator:

$$Ca_{(\%m/m)} = 0,715 \times CaO_{(\%m/m)}$$

NOTA 57: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), 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.

9.3. MAGNÉSIO - Método espectrométrico por absorção atômica

9.3.1. Princípio e aplicação

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

9.3.2. Equipamento

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

9.3.3. Reagentes

a) Solução padrão estoque de magnésio com 1000 mg L⁻¹: preparar a partir de solução padrão de magnésio com 1,0000 g de Mg (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1 L. Acrescentar água até a metade do balão, 20 mL de HCl concentrado e completar o volume com água.

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

- b) Solução intermediária de magnésio contendo 50 mg L^{-1} : transferir 25 mL da solução estoque de Mg com 1000 mg L^{-1} para balão volumétrico de 500 mL, adicionar 20 mL da solução de HCl (1+23) e completar o volume com água.
- c) Soluções de leitura: transferir 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mL da solução intermediária com 50 mg L^{-1} para um balão volumétrico de 50 mL. Adicionar 10,0 mL da solução de lantânio a todos os balões e completar o volume com água. Estas soluções contêm 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 mg L^{-1} . Preparar um “branco” com água e 10,0 mL da solução de lantânio também em balão volumétrico de 50 mL.
- d) Solução de lantânio, com 50 g L^{-1} : tomar 29,33 g de óxido de lantânio, La_2O_3 , p.a., em um béquer de 400 mL e adicionar vagarosamente 250 mL de HCl (1+1) para dissolver o óxido. Transferir para um balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água.
- e) **Alternativa** – Solução de cloreto de estrôncio ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): dissolver 75 gramas de cloreto de estrôncio com uma solução de ácido clorídrico (1+23), aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e avolumar para 500 mL com este ácido diluído. A solução de cloreto de estrôncio pode ser usada em substituição à solução de lantânio e deve ser acrescentada às soluções padrões de calibração e soluções de leitura das amostras na relação de 10% (v/v) em relação ao volume final.

9.3.4. Extração

Proceder conforme descrito no método anterior (9.2), no item 9.2.4 – “Extração”.

9.3.5. Determinação e cálculo

- a) Tomar uma alíquota (A) do extrato que contenha até 50 microgramas de Mg para balões volumétricos de 25 mL. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração.

NOTA 58: Para produtos concentrados, poderá ser necessária uma diluição intermediária utilizando-se HCl (1+23). Por exemplo, para uma diluição intermediária de 5:100, o fator de diluição “D” será igual a 20.

- b) Adicionar 5 mL da solução de óxido de lantânio e completar o volume com água ou HCl (1+23).
- c) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do magnésio (lâmpada de Mg, comprimento de onda de 285,2 nm ou linha secundária, e chama adequada, conforme manual do equipamento).
- d) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
- e) Proceder à leitura das soluções das amostras, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determinar sua concentração (C), em mg L^{-1} , através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
- f) Calcular a porcentagem de magnésio pela expressão:

$$Mg_{(\%m/m)} = \frac{C \times V_b \times D}{400 \times A \times G}, \text{ onde:}$$

C = concentração de Mg na solução final de leitura, em mg L⁻¹.

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

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

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

NOTA 59: Caso seja de interesse expressar o resultado da análise na forma de óxido de magnésio (MgO), fazer a conversão do resultado obtido na análise por meio do seguinte fator:

$$Mg_{(\%m/m)} = 0,603 \times MgO_{(\%m/m)}$$

NOTA 60: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), 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.

9.4. CÁLCIO - Método volumétrico do permanganato de potássio

9.4.1. Princípio e aplicação

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

9.4.2. Equipamentos

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

9.4.3. Reagentes

- Permanganato de potássio (KMnO₄), p.a.
- Oxalato de sódio (Na₂C₂O₄), padrão primário, p.a.
- Ácido clorídrico (HCl) concentrado, p.a.
- Ácido clorídrico (1+5): acrescentar 50 mL de HCl concentrado a 250 mL de água. Homogeneizar.
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado, p.a.

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

Padronização

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

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

m = massa de oxalato de sódio, em gramas.

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

p) Solução de permanganato de potássio, KMnO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$: preparar, em separado, uma solução de KMnO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ por diluição cuidadosa, com água, da solução de KMnO_4 $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, na relação 1:1. Sua concentração exata, M_2 , será:

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

9.4.4. Extração

Proceder conforme descrito em **9.1-** Método volumétrico do EDTA, item **9.1.3**.

9.4.5. Determinação e cálculo

a) Transferir uma alíquota (**A**) de 25 a 50 mL do extrato para um béquer de 300-400 mL, adicionar 70-80 mL de água e homogeneizar. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.

b) Adicionar 3 a 4 gotas da solução de azul de bromofenol a 2 g L^{-1} e solução de hidróxido de amônio (1+4), aos poucos, até o indicador passar da cor amarela a verde (pH 3,5 a 4,0). Em seguida, adicionar mais 40-50 mL de água.

NOTA 61: Alternativamente, pode ser usado o indicador vermelho de metila em solução alcoólica a 2 g L^{-1} (0,2 g do indicador em 100 mL de álcool etílico) e a mudança de cor deverá ser de vermelho para rosa (pH 3,5 - 4,0).

c) Aquecer até quase atingir a ebulição e adicionar, aos poucos, 30 mL de solução saturada de oxalato de amônio a $85-90^\circ\text{C}$, agitando continuamente.

d) Manter o pH da solução indicado pela cor verde do indicador (ou cor rósea, se o indicador for vermelho de metila) empregando soluções de NH_4OH (1+4) ou de HCl (1+4).

e) Deixar em banho-maria durante 1 hora e deixar esfriar, mantendo sempre o pH indicado.

f) Filtrar com papel de filtro de porosidade média ou usando cadinho com fundo de vidro sinterizado de porosidade média (16 a $40 \mu\text{m}$), para um erlenmeyer ou frasco de filtração a vácuo, de 300 mL.

g) Lavar o precipitado com 10 porções de água quente ($70 - 80^\circ\text{C}$), de 10 mL cada uma.

h) Reservar o filtrado no recipiente em que foi recebido para a determinação gravimétrica do magnésio (método **9.5** a seguir).

i) Dissolver o precipitado (oxalato de cálcio) com 10 porções de 10 mL cada uma, de solução de H_2SO_4 (1+9) a $70 - 80^\circ\text{C}$, recebendo a solução em outro erlenmeyer de 300 mL.

j) Titular a solução quente, a $70-80^\circ\text{C}$, com a solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ (M_1) ou $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (M_2) de permanganato de potássio, dependendo da especificação de cálcio na amostra em análise.

k) Calcular o percentual de cálcio pela expressão:

$$Ca_{(\%m/m)} = \frac{10,02M(V_1-V_2)}{y}, \text{ onde:}$$

V_1 = volume da solução de permanganato gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_2 = volume da solução de permanganato gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

M = concentração da solução padronizada de $KMnO_4$ usada (M_1 ou M_2).

A = volume da alíquota tomada para a determinação, em mililitros.

y = massa da amostra, em grama, contida na alíquota A , sendo:

$$y = \frac{AG}{250}, \text{ onde:}$$

G : massa inicial da amostra, em gramas.

9.5. MAGNÉSIO - Método gravimétrico do pirofosfato

9.5.1. Princípio e aplicação

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

9.5.2. Equipamentos

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

9.5.3. Reagentes

- Ácido clorídrico (HCl) concentrado, p.a.
- Solução (1+5) de ácido clorídrico e água.
- Hidróxido de sódio (NaOH), p.a.
- Solução aquosa de hidróxido de sódio com 2 g L⁻¹.
- Solução de bromofenol azul a 2 g L⁻¹: transferir 0,10 g de bromofenol azul para uma cápsula de porcelana; adicionar, aos poucos, 3 mL da solução de NaOH 2 g L⁻¹, homogeneizando até dissolver o material sólido. Transferir para um balão volumétrico de 50 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- Hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado, 28-30%, p.a.

- g) Soluções de hidróxido de amônio (1+4), (1+1) e (1+9), com água.
- h) Solução saturada de oxalato de amônio: adicionar 80 g de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a 1 L de água contido em recipiente de vidro com tampa esmerilhada ou outro bem vedado, agitar e deixar em repouso por 12 a 18 horas.
- i) Solução de ortofosfato diamônico a 200 g L^{-1} : dissolver 50,0 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, p.a., em água e completar o volume a 250 mL. Homogeneizar.
- j) Solução de ácido cítrico ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), a 100 g L^{-1} : dissolver 25 g de ácido cítrico monohidratado p.a. em 140-160 mL de água e completar o volume a 250 mL. Homogeneizar.
- k) Solução de azul de bromotimol 2 g L^{-1} : transferir 0,10 g de azul de bromotimol para um gral de porcelana pequeno, adicionar lentamente 3,2 mL da solução de NaOH 2 g L^{-1} , homogeneizando até dissolver o material sólido. Transferir para um balão volumétrico de 50 mL, completar o volume com água e homogeneizar.

9.5.4. Extração

Proceder conforme descrito em 9.1 – Método volumétrico do EDTA, item 9.1.3.

9.5.5. Determinação e cálculo

Proceder conforme descrito no método volumétrico do permanganato de potássio para determinação de cálcio (9.4), em 9.4.5 – até o item h, e prosseguir:

- a) Tomar o filtrado obtido da separação do oxalato de cálcio e que contém o magnésio.
- b) Adicionar 10 mL da solução de ácido cítrico a 100 g L^{-1} , 4 gotas da solução de azul de bromotimol, NH_4OH (1+1) até a viragem do indicador (a solução deverá ficar azul) e 10 mL de solução de ortofosfato diamônico.
- c) Agitar vigorosamente a solução com o auxílio de um bastão de vidro sem encostar ou atritar as paredes do béquer, até a formação de precipitado.
- d) Adicionar 15 mL de NH_4OH e deixar em repouso por 2 horas, agitando 2 a 3 vezes na primeira hora (quando a quantidade de precipitado for muito pequena ou quando não se percebe a sua formação, deixar em repouso durante a noite).
- e) Filtrar com papel de filtração lenta, faixa azul ou equivalente, adaptado a um funil de haste longa, para um erlenmeyer de 500 mL ou béquer de 600 mL.
- f) Lavar o recipiente onde foi feita a precipitação, o papel de filtro e o precipitado com 10 porções de 10 mL cada uma da solução de NH_4OH (1+9).
- g) 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.
- h) Retirar o cadinho do forno, colocá-lo em dessecador, deixar esfriar e pesar.
- i) Calcular o percentual de magnésio pela expressão:

$$Mg(\%m/m) = \frac{21,84m_p}{y}, \text{ onde:}$$

m_p = massa do precipitado (pirofosfato de magnésio – $Mg_2P_2O_7$), em g.

y = massa da amostra, em grama, contida na alíquota A, sendo:

$$y = \frac{AG}{250}, \text{ onde:}$$

A: volume da alíquota tomada para a determinação, em mililitros.

G: massa inicial da amostra, em gramas.

9.6. CÁLCIO E MAGNÉSIO SOLÚVEIS EM CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO (CNA) OU EM ÁCIDO CÍTRICO A 2%

9.6.1. Aplicação

Aplica-se aos produtos com especificação do teor de Ca e Mg solúveis em um destes dois extratores.

9.6.2. Procedimento

A descrição deste procedimento se reportará aos métodos descritos neste **capítulo I**, no item **C.4** – Fósforo solúvel em citrato neutro de amônio + água (CNA+H₂O) e item **C.5** – Fósforo solúvel em ácido cítrico a 2%, item **C.9.2** – Cálcio por espectrometria de absorção atômica e **C.9.3** – Magnésio por espectrometria de absorção atômica, com seus equipamentos e reagentes.

9.6.2.1. Extração

a) Para o teor de **Ca e Mg solúveis** em CNA+H₂O: proceder de acordo com o descrito na extração do P₂O₅ solúvel em CNA+H₂O, item **C.4.1.4** ou **4.2.4**.

b) Para o teor de **Ca e Mg solúveis** em ácido cítrico a 2%, relação 1:100: proceder de acordo com o descrito na extração do P₂O₅ solúvel em ácido cítrico a 2%, item **C.5.1.4**.

Considerar, para os extratos obtidos, a relação final de massa/volume como G/V_b, onde G é a massa da amostra, em gramas, e V_b o volume do balão que contém o extrato.

9.6.2.2. Determinação

a) Pipetar 50 mL do extrato da amostra em CNA ou ácido cítrico a 2% e transferir para béquer de 250 mL.

b) Acrescentar 10 mL de HNO₃ (1+1), levar à ebulição e manter em fervura moderada durante 10 minutos.

- c) Deixar esfriar, transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- d) Tomar uma alíquota “A” da solução obtida e proceder à determinação como em **9.2.5** - para cálcio, e **9.3.5** – para magnésio. Fazer diluição intermediária, se necessário.

Adequar as fórmulas de cálculo:

$$X_{(\%m/m)} = \frac{C \times V_b \times D}{200 \times A \times G}, \text{ onde:}$$

X = percentagem em massa de cálcio ou magnésio.

C = concentração de Ca ou Mg na solução final de leitura, em mg L⁻¹.

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

D = fator de diluição intermediária do extrato do item “c”, se tiver ocorrido.

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

G = massa inicial da amostra, em g.

10. ENXOFRE – Método gravimétrico do sulfato de bário

10.1. Princípio e aplicação

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

10.2. Equipamentos

- Bomba de vácuo.
- Mufla.
- Funil de filtração de Buchner, capacidade de 30-50 mL.
- Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade fina (10 a 16 µm).

Procedimento sugerido para limpeza dos cadinhos de placa porosa com o precipitado do enxofre:

- Retirar os resíduos do cadinho com o auxílio de uma esponja ou espátula, enxaguá-lo em água de torneira coletando o resíduo e a água de enxágue para o devido descarte;
- Colocar os cadinhos numa bandeja e enchê-los com solução de hidróxido de amônio 1 + 15 (v/v). Esperar filtrar toda a solução.
- Na sequência encher os cadinhos com solução de ácido clorídrico 1 + 4 (v/v). Esperar filtrar toda a

solução.

- Filtrar com água destilada por 3 vezes com filtração livre na própria bandeja ou com auxílio de bomba de vácuo. Esperar filtrar toda a solução e lavá-los com água de torneira.

NOTA 62: Recomenda-se filtrar as soluções em local com exaustão.

10.3. Reagentes

- Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.
- Solução de cloreto de bário dihidratado com 100 g L^{-1} : pesar 100,0 g de $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, transferir para balão volumétrico de 1 L, adicionar 500 mL de água, agitar até dissolução do sal. Completar o volume com água e homogeneizar.
- Solução de nitrato de prata 10 g L^{-1} : pesar 1,0 g de AgNO_3 e transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar com água e homogeneizar. Guardar em frasco de vidro âmbar.
- Álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), p.a.
- Solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) a 100 g L^{-1} , em álcool etílico, p.a.
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a 30 % (m/m).

10.4. Extração

10.4.1. Aplicável a fertilizantes minerais contendo o enxofre na forma de sulfato

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

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

- Pesar uma quantidade de amostra “G” que contenha de 20 a 100 mg de S provável, com precisão de 0,1 mg, e transferir para béquer de 250-300 mL.
- Adicionar 50 mL da solução alcoólica de KOH, cobrir com vidro de relógio e ferver lentamente,

em capela, por 10 minutos. Cuidado com fagulhas, fogo, etc.

c) Deixar esfriar e adicionar, em capela, com cuidado e aos poucos, 30 mL da solução de H_2O_2 a 30%, homogeneizando após cada adição. Caso forme muita espuma, adicionar pequena quantidade de álcool etílico. Deixar esfriar. Adicionar 10 mL de HCl concentrado e homogeneizar.

d) Cobrir com vidro de relógio e aquecer até próximo da fervura, mantendo esse aquecimento por 1 hora.

Na capela, filtrar por papel de filtro de porosidade média (ou porosidade fina, se necessário) recebendo o filtrado em béquer de 400 mL; lavar as paredes do béquer e o retido no papel de filtro com pequenas porções de água, até fazer um volume de aproximadamente 200 mL.

NOTA 63: Este procedimento deve promover a oxidação de todo o enxofre não sulfato presente na amostra, pela ação combinada de uma digestão alcalina e oxidação com peróxido de hidrogênio. Se ao término da etapa de extração ainda restarem partículas amarelas (enxofre elementar) no retido deve-se repetir o tratamento do resíduo, antes de passar à precipitação.

10.5. Determinação e cálculo

a) Adicionar 10 mL de HCl concentrado. Aquecer o filtrado do procedimento de extração executado (10.4.1 ou 10.4.2) até a ebulição, adicionar 5-6 gotas da solução de cloreto de bário e, após 1 minuto, acrescentar lentamente mais 15 mL da solução de cloreto de bário.

b) Cobrir com vidro de relógio, manter aquecido em banho-maria, placa ou chapa aquecedora com aquecimento brando, sem fervura, durante uma hora. Remover, e aguardar a sedimentação do precipitado.

c) Realizar a filtração do precipitado que pode ser feita em:

- Papel de filtração lenta, de porosidade fina (faixa azul ou equivalente), ou
- Papel de filtro de filtração lenta com sucção (bomba de vácuo) utilizando um funil de filtração de Buchner com o papel de filtração lenta perfeitamente ajustado de modo a não ocorrer perda de precipitado ou,
- Cadinho de placa porosa fina (10 a 16 μm) com sucção (bomba de vácuo), previamente secado a 240 ± 10 °C e tarado.

NOTA 64: Deve-se confirmar a completa precipitação do sulfato, recolhendo-se uma alíquota dos primeiros volumes de filtrado (cerca de 30 mL), aquecer até próximo da fervura e adicionar a ela 5 mL da solução de cloreto de bário. Se ocorrer formação de precipitado ($BaSO_4$), o procedimento deverá ser reiniciado tomando-se uma massa menor de amostra.

d) Lavar o precipitado com 10 porções de aproximadamente 25 mL de água a 80-90°C. Proceder ao teste do cloreto no filtrado, com 2-3 mL da solução de $AgNO_3$ 10 g L^{-1} . O aparecimento de uma turvação/precipitado branco do $AgCl$ confirma a presença de cloreto. Continuar a lavagem enquanto o teste de cloreto for positivo.

e) Transferir o papel com o precipitado para um cadinho de porcelana secado a 500 ± 50 °C e tarado.

Levar à mufla para aquecimento até 800 °C, mantendo a porta entreaberta durante a fase inicial da elevação da temperatura. Fechar a porta do forno e conservá-lo a 800 + 40 °C durante 30 minutos. Se a filtração for feita em cadinho de placa porosa, secar durante 30 minutos a 240 °C ± 10 °C.

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

g) Calcular a porcentagem de enxofre mediante a expressão:

$$S_{(\%/m/m)} = \frac{13,74m_p}{G}, \text{ onde:}$$

m_p = massa do precipitado de BaSO₄, em gramas.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

NOTA 65: Caso seja de interesse expressar o resultado da análise na forma de óxido de enxofre (SO₃), fazer a conversão do resultado obtido na análise por meio do seguinte fator:

$$S_{(\%/m/m)} = 0,400 \times SO_{3(\%/m/m)}$$

10.6. Cuidados especiais e observações

a) Nos procedimentos de lavagem do béquer e materiais retidos nos papéis de filtro trabalhar de forma criteriosa, de acordo com o descrito.

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

c) Relação estequiométrica: 1 mg de S = 7,29 mg BaSO₄.

d) Relação estequiométrica: 1 mL da solução de BaCl₂.2H₂O a 100 g L⁻¹ é capaz de precipitar 13,09 mg de enxofre.

11. BORO

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

11.1.1. Princípio e aplicação

O método baseia-se na complexação do boro com D-manitol ou D-sorbitol após sua solubilização, a quente, em meio ácido. A determinação é realizada pela titulação do complexo formado com solução de hidróxido de sódio padronizada. Indicado para produtos com teor de boro de 0,2 % em massa ou acima.

11.1.2. Equipamento

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

11.1.3. Reagentes

a) Solução estoque de ácido bórico: dissolver 1,0000 g de H_3BO_3 , p.a., em água, transferir para balão volumétrico de 1 litro e completar o volume. *Esta solução contém 0,1748 mg de boro por mL.*

Pode-se, também, fazer uso de soluções padrões de B de 1000 mg L^{-1} produzidas como material de referência certificado, que tenha como fonte H_3BO_3 .

b) Solução de HCl (1+1), com água previamente fervida.

c) Solução de HCl, aproximadamente 0,5 mol L^{-1} : diluir 10 mL de HCl concentrado a 250 mL, com água previamente fervida.

d) Solução de HCl, aproximadamente 0,02 mol L^{-1} : pipetar 10 mL da solução de HCl aproximadamente 0,5 mol L^{-1} e diluir a 250 mL com água previamente fervida.

e) Solução alcoólica de vermelho de metila 1 g L^{-1} : dissolver 0,1 g do indicador em 100 mL de álcool etílico a 90-95%.

f) Cloreto de sódio, NaCl, p.a.

g) Bicarbonato de sódio, NaHCO_3 , p.a.

h) D-manitol, p.a. ou D-sorbitol cristalizado, p.a.

i) Solução de nitrato de chumbo – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – com 100 g L^{-1} : pesar 10 g de nitrato de chumbo, dissolver em água fervida e completar o volume a 100 mL.

j) Solução de NaOH com 20 g L^{-1} , livre de CO_2 : dissolver 20 g de NaOH em 150-200 mL de água, esfriar, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume. Usar água fervida. Transferir para frasco plástico e conservá-lo bem fechado. A concentração desta solução é de aproximadamente 0,5 mol L^{-1} .

k) Solução de NaOH aproximadamente 0,025 mol L^{-1} , livre de CO_2 : pipetar 25 mL da solução de NaOH 20 g L^{-1} , transferir para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água previamente fervida. Determinar a *equivalência em boro* desta solução, através do seguinte procedimento:

i. Transferir 25 mL da solução padrão de 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^{-1} .

ii. Adicionar solução de HCl 0,5 mol L^{-1} , gota a gota e com agitação, até obter a cor avermelhada do indicador, diluir a aproximadamente 150 mL com água e ferver por 2-3 minutos para eliminar CO_2 .

iii. Deixar esfriar até a temperatura ambiente. Posicionar o béquer no agitador magnético e mergulhar o eletrodo previamente calibrado na solução. Ajustar o pH a exatamente 6,30 utilizando as soluções de NaOH 0,5 e 0,025 mol L^{-1} ou soluções diluídas de HCl, se necessário.

iv. Adicionar 20 g de D-manitol ou D-sorbitol cristalizado à solução do béquer, com agitação, até dissolver completamente e homogeneizar. O pH da solução deverá apresentar uma variação para um valor mais baixo. Titular com a solução de NaOH 0,025 mol L^{-1} , com agitação, até o pH retornar ao valor de 6,30 (este valor deve se manter estável durante, pelo menos, um minuto). Anotar o volume gasto (V_1), em mL.

v. Desenvolver uma prova em branco, substituindo os 25 mL de solução padrão de H_3BO_3 por água; anotar o volume gasto (V_2).

vi. A quantidade de boro equivalente a 1 mL da solução de NaOH (fator f_{be}) é:

$$f_{be} = \frac{4,369}{(V_1 - V_2)}, \text{ onde:}$$

f_{be} = quantidade de boro equivalente, em mg de B por mL de NaOH.

V_1 = volume da solução padronizada de NaOH consumido na titulação do padrão.

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

NOTA 66: A padronização pode também ser feita utilizando-se 5 mL da solução padrão de 1000 mg L^{-1} de B. Além da solução, adicionar 20 mL de água e ajustar o cálculo, substituindo o fator 4,369, pela quantidade de B, em mg, contida na alíquota da solução certificada.

11.1.4. Extração

a) Pesar uma massa (**G**) da amostra que contenha até 4,5 mg de boro provável e transferir para um béquer de 250-300 mL.

b) Adicionar 50 mL de água, 3 mL de HCl concentrado, ferver à ebulição e conservar quente por 5-10 minutos. Mantendo a solução quente, mas sem ferver, proceder ao seguinte tratamento:

- adicionar a solução de $Pb(NO_3)_2$ usando 1 mL desta solução para cada 12 mg de P_2O_5 contido na amostra, considerando a especificação do produto.

- acrescentar $NaHCO_3$ sólido, um pouco por vez, até a suspensão aproximar-se da neutralização, o que é reconhecido pela formação de um precipitado branco junto ao material insolúvel presente.

- juntar 3-4 gotas da solução de vermelho de metila e continuar a adição de $NaHCO_3$, pouco por vez, até a suspensão adquirir a cor amarela ou alaranjada do indicador.

c) Manter a solução quente, sem ferver, por 30 minutos, adicionando pequenas quantidades de $NaHCO_3$, 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 quente.

11.1.5. Determinação e cálculo

a) Acidificar o filtrado do extrato com HCl (1+1), gota a gota, até obter a cor vermelha do indicador vermelho de metila e ferver por 2-3 minutos para eliminar CO_2 .

b) Neutralizar a solução quente com solução de NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, reacidificar com solução de HCl

0,5 mol L⁻¹ e acrescentar 0,3-0,5 mL em excesso. Diluir a aproximadamente 150 mL, ferver novamente por 2-3 minutos para eliminar o CO₂ remanescente e esfriar em temperatura ambiente.

c) Neutralizar grosseiramente com solução de NaOH 0,5 mol L⁻¹ e levar o béquer para o conjunto de titulação, mergulhando os eletrodos na solução e posicionando o agitador. Ligar o agitador e ajustar o pH da solução a exatamente 6,30 pela adição de solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹ ou HCl 0,02 mol L⁻¹, conforme o caso (quando adequadamente ajustado, o pH deve ser invariável; flutuações são freqüentemente devidas à incompleta remoção do CO₂).

d) Encher a bureta com solução padronizada de NaOH 0,025 mol L⁻¹. Adicionar 20 g de D-manitol ou D-sorbitol cristalizado à solução do béquer, com agitação, até dissolver completamente e homogeneizar. O pH da solução deverá apresentar uma variação para um valor mais baixo. Titular com a solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹, com agitação, até o pH retornar ao valor de 6,30 (este valor deve permanecer estável durante, pelo menos, um minuto). Anotar o volume gasto (V₁), em mL.

e) Desenvolver uma prova em branco e anotar o volume de solução padronizada de NaOH 0,025 mol L⁻¹ gasto (V₂).

Calcular a porcentagem de boro na amostra pela expressão:

$$B_{(\%m/m)} = \frac{f_{be}(V_1 - V_2)}{10G}, \text{ onde:}$$

f_{be} = mg de boro equivalente a 1 mL de solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹.

V₁ = volume da solução padronizada de NaOH gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V₂ = volume da solução padronizada de NaOH gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

NOTA 67: O boro é um micronutriente presente na composição dos fertilizantes multinutrientes. Entretanto, em matérias-primas e misturas para serem incluídas na composição final dos produtos, pode se apresentar em teores mais elevados. Nestes casos (B ≥ 2,5%), o procedimento de extração pode ser adequado:

a) Pesar uma massa (G) de 0,5 a 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, transferir para béquer de 250 mL, adicionar 50 mL de água e 3 mL de HCl concentrado, p.a.

b) Aquecer até o início da ebulição e manter quente por 10 minutos. Esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL (ou outro balão de maior volume que permita a tomada de uma alíquota mais adequada para a determinação) e completar o volume com água. Agitar e deixar em repouso por 5 minutos. Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina, se necessário.

c) Tomar uma alíquota do extrato que contenha até 4,5 mg de boro provável e transferir para um béquer de 250-300 mL. Prosseguir como indicado em **10.1.4-Extração**, no item “**b**”, a partir de “...Mantendo a solução quente, mas sem ferver, proceder ao seguinte tratamento:...”

d) Proceder à determinação como indicado em **10.1.5- Determinação**.

e) Cálculo:

$$B_{(\%m/m)} = \frac{f_{be}(V_1 - V_2) \times V_b}{10G \times A}, \text{ onde:}$$

f_{be} = mg de boro equivalente a 1 mL de solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹.

V_1 = volume da solução padronizada de NaOH gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_2 = volume da solução padronizada de NaOH gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

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

G = massa da amostra, em gramas.

A = alíquota utilizada do extrato, em mL.

11.2. Método espectrofotométrico da azomethina-H

11.2.1. Princípio e aplicação

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

11.2.2. Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

11.2.3. Reagentes

a) Ácido clorídrico concentrado, HCl p.a.

b) Solução padrão de boro com 100 mg L⁻¹: pesar uma massa em gramas de [0,5716(100/P)] de ácido bórico, H₃BO₃, p.a., secado a 50-60°C ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto à secagem do material, onde P é a pureza do sal utilizado em porcentagem em massa. Dissolver em água e diluir a um litro. Homogeneizar bem e armazenar em frasco plástico.

Pode-se, também, fazer uso de soluções padrões adquiridas prontas, certificadas e de reconhecida qualidade.

c) Solução intermediária de boro com 5,0 mg L⁻¹: tomar 10 mL da solução estoque de boro com 100 mg L⁻¹ para balão volumétrico de 200 mL e completar o volume com solução aquosa de HCl a 1% (m/v). Homogeneizar bem e transferir para frasco plástico.

d) Solução de azomethina-H: dissolver 0,9 g de azomethina-H (C₁₇H₁₃NS₂O₈), p.a., e 2,0 g de ácido ascórbico, p.a., em 100 mL de água. Conservar em geladeira. Descartar após 3 dias. O ideal é trabalhar com esta solução preparada no mesmo dia do seu uso. Usar em temperatura ambiente.

e) Solução-tampão complexante: dissolver 140 g de acetato de amônio (NH₄CH₃COO), p.a., 10 g de acetato de potássio (KCH₃COO), p.a., 4 g de ácido nitrilotriacético sal dissódico, p.a. (C₆H₇NO₆Na₂), e 10 g de EDTA, p.a., sal dissódico, em 350 mL de solução aquosa de ácido acético a 100 mL L⁻¹. Diluir a 1 litro com água. Ajustar o pH a 5,4 ± 0,1, se necessário, usando acetato de amônio ou ácido acético a 10% (m/v), ou soluções diluídas de ambos. Conservar em geladeira. Usar em temperatura ambiente. Armazenar em recipiente plástico.

f) Carvão ativo em pó, purificado, p.a.

11.2.4. Extração

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

NOTA 68: Caso a cor do extrato ou a presença de material orgânico na amostra interfira na determinação final do boro, pode-se acrescentar uma etapa de tratamento do extrato-amostra com carvão ativado, conforme item E.9.2.2.2 c) e d) do cap. III.

NOTA 69: Para produtos de teor elevado, pode-se utilizar um balão (V_b) de maior volume de modo a diminuir a diluição na tomada da alíquota para a solução de leitura.

11.2.5. Determinação e cálculo

11.2.5.1. Preparo da curva de calibração

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

11.2.5.2. Tratamento das amostras

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

NOTA 70: Para produtos concentrados poderá ser necessária uma diluição intermediária. Nestes casos, o fator de diluição será identificado como D. Por exemplo, para uma diluição intermediária de 5:100, o fator D será igual a 20.

- b) Adicionar 5 mL de água e em seguida 5 mL da solução-tampão. Homogeneizar e aguardar 5 minutos.

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

$$B_{(\%m/m)} = \frac{0,25CV_bD}{100AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração de boro, na solução de leitura da amostra, em mg L^{-1} .

V_b = volume do balão do extrato, em mililitros.

A = volume da alíquota, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

D = fator de diluição, obtido dividindo o volume do balão pela alíquota tomada, em caso de diluição adicional.

Quando V_b é 100 (balão de 100 mL):

$$B_{(\%m/m)} = \frac{0,25 CD}{AG}$$

11.2.6. Cuidados especiais

- a) O controle do pH e de interferentes é crítico, sendo promovido pela presença da solução-tampão complexante.
- b) Soluções de azomethina-H armazenadas, mesmo por pequenos períodos, até 3 dias, podem comprometer os resultados, devendo-se dar preferência para soluções preparadas no mesmo dia, com reagentes de qualidade comprovada.
- c) Alternativamente pode-se usar 7,5 mL da solução-tampão complexante (em vez de 5 mL), se for verificado algum problema na estabilização do pH ou controle de interferentes.

12. COBRE, COBALTO, FERRO, MANGANÊS, NÍQUEL E ZINCO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

12.1. Princípio

O método baseia-se na extração de Cu, Co, Fe, Mn, Ni e Zn presentes na amostra, utilizando-se ácido clorídrico concentrado a quente como solução extratora. Os elementos solubilizados são dosados por espectrofotometria de absorção atômica. Nesta técnica, os íons do elemento de interesse são aspirados em solução diluída, que é nebulizada e lançada na chama. Com o aquecimento, os átomos do elemento são excitados a um novo nível energético e absorvem energia da luz produzida por uma lâmpada (de cátodo oco ou de descarga sem eletrodo) do elemento de interesse, sendo esta absorção

detectada pelo detector e proporcional a concentração do elemento.

12.2. Equipamento

- Espectrômetro de absorção atômica equipado com lâmpadas dos elementos de interesse.

12.3. Reagentes

- a) Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.
- b) Solução de HCl (1+5), com água, aproximadamente 2 mol L^{-1} .
- c) Solução de HCl (1+23) com água, aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
- d) **Solução padrão estoque de Zn com 1000 mg L^{-1}** : preparar a partir de solução padrão de zinco com 1,0000 g de Zn (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1 L. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Alternativamente pode-se tomar 0,2500 g de zinco metálico, p.a., em béquer de 250 mL, adicionar 10 mL de solução aquosa de HCl (1+1), cobrir com vidro de relógio e aquecer até a completa solubilização. Em seguida, transferir para balão volumétrico de 250 mL, lavando o béquer com 5 porções de 10 mL de HCl (1+23) e completar o volume com água.
- e) **Solução intermediária de Zn com 50 mg L^{-1}** : transferir 10 mL da solução de Zn com 1000 mg L^{-1} para balão volumétrico de 200 mL e completar o volume com solução de HCl (1+23). Homogeneizar.
- f) **Soluções de leitura de Zn**: transferir 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mL da solução de 50 mg L^{-1} para balões de 50 mL e completar o volume com solução de HCl (1+23). Essas soluções contêm, respectivamente, 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mg L^{-1} . Preparar o branco com HCl (1+23).
- g) **Solução padrão estoque de Cu com 1000 mg L^{-1}** : preparar a partir de solução padrão de cobre com 1,0000 g de Cu (ampola ou embalagem similar). Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 1 L, acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Alternativamente, transferir 0,2000 g de cobre metálico puro (eletrolítico) para béquer de 250 mL, adicionar 2-3 gotas de HNO_3 e 5 mL de solução aquosa de HCl (1+1). Cobrir com vidro de relógio e ferver moderadamente até quase secar. Retomar com 50 mL de HCl (1+23), transferir para balão de 1 litro e completar o volume com a mesma solução ácida.
- h) **Solução intermediária de Cu com 50 mg L^{-1}** : tomar 10 mL da solução com 1000 mg L^{-1} para balão de 200 mL e completar o volume com ácido clorídrico (1+23). Homogeneizar.
- i) **Soluções de leitura de Cu**: transferir 2,0; 4,0; 6,0 e 8,0 mL da solução com 50 mg L^{-1} para balões de 50 mL e completar o volume com solução de HCl (1+23). Estas soluções contêm 2,0; 4,0; 6,0 e 8,0 mg L^{-1} .
- j) **Solução padrão estoque de Mn com 1000 mg L^{-1}** : preparar a partir de solução padrão de manganês com 1,0000 g de Mn (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1 L. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Alternativamente pode ser utilizado MnCl_2 como padrão primário.
- k) **Solução intermediária de Mn com 50 mg L^{-1}** : transferir 10 mL da solução de Mn com 1000 mg L^{-1}

L⁻¹ para balão de 200 mL e completar o volume com solução de HCl (1+23). Homogeneizar.

l) **Soluções de leitura de Mn:** transferir 2, 4, 6 e 8 mL da solução de Mn com 50 mg L⁻¹ para balões de 50 mL. Completar o volume com HCl (1+23). Essas soluções contêm 2, 4, 6 e 8 mg L⁻¹. Preparar o branco apenas com HCl (1+23).

m) **Solução padrão estoque de Fe com 1000 mg L⁻¹:** preparar a partir de solução padrão de ferro com 1,0000 g de Fe (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Alternativamente, pode-se tomar 0,2500 g de ferro puro para béquer de 250 mL, adicionar 30 mL de HCl (1+1), cobrir com vidro de relógio e ferver até completa dissolução. Transferir para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com HCl (1+23).

n) **Solução intermediária de Fe com 50 mg L⁻¹:** transferir 10 mL da solução com 1000 mg L⁻¹ para balão de 200 mL. Completar o volume com HCl (1+23). Homogeneizar.

o) **Soluções de leitura de Fe:** transferir 2,5; 5; 7,5 e 10 mL da solução de Fe com 50 mg L⁻¹ para balões volumétricos de 50 mL. Completar o volume com HCl (1+23). Essas soluções contêm 2,5; 5; 7,5 e 10 mg L⁻¹. Preparar o branco com HCl (1+23).

p) **Solução padrão estoque de Co com 1000 mg L⁻¹:** preparar a partir de solução padrão de cobalto com 1,0000 g de Co (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Alternativamente, dissolver 4,0530 g de CoCl₂.6H₂O em 20 mL de solução aquosa de HCl (1+1). Transferir para balão volumétrico de 1 litro e completar o volume com água.

q) **Solução intermediária de Co contendo 50 mg L⁻¹:** transferir 10 mL da solução com 1000 mg L⁻¹ para balão de 200 mL. Completar o volume com HCl (1+23). Homogeneizar.

r) **Soluções de leitura de Co:** transferir 1, 2, 3 e 4 mL da solução intermediária de Co com 50 mg L⁻¹ para balões volumétricos de 50 mL e completar o volume com HCl (1+23). Estas soluções contêm 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mg L⁻¹. Preparar o branco com HCl (1+23).

s) **Solução padrão estoque de Ni com 1000 mg L⁻¹:** transferir quantitativamente uma solução padrão com 1,0000 g de níquel (ampola ou embalagem similar) para balão volumétrico de 1000 mL, acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Homogeneizar. Alternativamente, pode-se utilizar Ni metálico (99,99%) ou outro padrão primário.

t) **Solução intermediária de Ni com 50 mg L⁻¹:** transferir 10 mL da solução com 1000 mg L⁻¹ para balão de 200 mL. Completar o volume com HCl (1+23). Homogeneizar.

u) **Soluções de leitura de Ni:** transferir 1, 2, 3 e 4 mL da solução intermediária para balões volumétricos de 50 mL e completar o volume com HCl (1+23). As soluções padrão de leitura contêm, respectivamente, 1, 2, 3 e 4 mg L⁻¹. Preparar o branco apenas com HCl (1+23).

NOTA 71: Pode-se, também, fazer uso de soluções padrões adquiridas prontas, certificadas e de reconhecida qualidade.

NOTA 72: Curvas com outros prontos de calibração podem ser utilizadas, preferencialmente dentro das faixas lineares de respostas de cada equipamento.

12.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método 9.2 para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, item 9.2.4.

12.5. Determinação e cálculo

- Diluir convenientemente o extrato com solução de HCl 1+23 (se necessário fazer uma diluição intermediária com solução de HCl 1+23) de forma que a concentração final esperada se situe entre o primeiro e o último ponto da curva de calibração.
- Colocar o equipamento nas condições de uso conforme instrução do manual do equipamento ou instrução de trabalho.
- Realizar a leitura do branco e das soluções padrão e traçar a curva de calibração.
- Realizar a leitura das amostras, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras, e calcular o teor do elemento conforme equação abaixo:

$$E (\%_{m/m}) = \frac{C \times V_{be} \times V_{bl} \times D}{G \times A \times 10000}, \text{ onde:}$$

C= concentração do elemento obtida na solução de leitura, em mg L⁻¹;

V_{be}= volume do balão da extração, em mililitros;

V_{bl}= volume do balão de leitura, mililitros;

D= fator da diluição intermediária, se houver;

G= massa da amostra, em gramas;

A = alíquota do balão de leitura, mililitros;

10000 = fator de conversão de mg kg⁻¹ para percentagem.

Tabela 3: Comprimento de onda e mistura de gases sugeridos para análise de Cu, Co, Fe, Mn, Ni e Zn por espectrofotometria de absorção atômica.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Mistura de gases
Cu	324,75	Ar/acetileno
Co	240,73	Ar/acetileno
Fe	248,33	Ar/acetileno
Mn	279,48	Ar/acetileno
Ni	232,0	Ar/acetileno
Zn	213,86	Ar/acetileno

NOTA 73: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), 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.

NOTA 74: As leituras de manganês e ferro no equipamento de absorção atômica podem ser feitas com adição de solução de cloreto de cálcio 20 g L^{-1} , na proporção de 10% do volume final do balão, para minimizar o efeito de possíveis interferentes. Outras soluções de supressores iônicos podem ser utilizadas de acordo com a recomendação do fabricante do equipamento.

13. COBRE - Método volumétrico do tiosulfato de sódio

13.1. Princípio e aplicação

Consiste em extrair o cobre da amostra por digestão ácida e determinar sua concentração por volumetria com tiosulfato de sódio. Os íons cúpricos são reduzidos com iodeto de potássio em meio ácido, produzindo iodo (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% em massa ou acima.

13.2. Reagentes

- a) Ácido clorídrico (HCl) concentrado, p.a.
- b) Solução de ácido clorídrico aproximadamente 2 mol L^{-1} , (1+5), com água.
- c) Solução de ácido clorídrico aproximadamente 1 mol L^{-1} , (1+11), com água.
- d) Ácido nítrico (HNO_3) concentrado, p.a.
- e) Solução concentrada de hidróxido de amônio (NH_4OH) p.a., 28-30%.
- f) Bifluoreto de amônio (NH_4HF_2) p.a.
- g) Iodeto de potássio (KI) p.a.
- h) Dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) padrão primário.
- i) Solução de verde de bromocresol com 1 g L^{-1} : transferir 0,1 g do indicador para uma cápsula de porcelana, acrescentar 3 mL de uma solução aquosa com 0,2g de $\text{NaOH}/100 \text{ mL}$ e misturar até dissolver. Transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água.
- j) Solução aquosa de amido a aproximadamente 1% (m/v): transferir 1 g de amido p.a. para um béquer de 250 mL. Adicionar água suficiente para fazer uma pasta e mais 100 mL de água a 80-90 °C. Ferver por 1 minuto e deixar esfriar, agitando algumas vezes durante o resfriamento.
- k) Solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: dissolver 25 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 1 litro de água. Ferver por 5 minutos e transferir ainda quente para um frasco escuro previamente lavado e enxaguado com água fervida. Esperar esfriar e padronizar.

Padronização

- i. Secar dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, p.a., padrão primário), por 2 horas a $100 \pm 10^\circ\text{C}$ e deixar

esfriar em dessecador ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto à secagem do material.

ii. Pesar 0,2000 g de $K_2Cr_2O_7$, com precisão de 0,1 mg e transferir para erlenmeyer de 250-300 mL. Acrescentar aproximadamente 80 mL de água e agitar até a completa dissolução. Adicionar, em seguida, mais 2 g de KI e agitar até dissolver completamente.

iii. Adicionar 20 mL de solução de HCl 1 mol L^{-1} e, imediatamente, colocar o frasco num lugar escuro por 10 minutos.

iv. Titular com a solução de $Na_2S_2O_3$ até a solução do erlenmeyer adquirir cor amarelada, clara.

v. Interromper a titulação, adicionar 1 mL da solução de amido (a solução escurece) e prosseguir até o desaparecimento da cor azul escura. Anotar o volume gasto da solução de $Na_2S_2O_3$ (V). Repetir mais duas vezes. Fazer a média das concentrações encontradas.

vi. Calcular a concentração da solução pela expressão:

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

V = volume da solução de $Na_2S_2O_3$ gasto na titulação, em mililitros.

1) $Na_2S_2O_3$ - solução 0,025 mol L^{-1} : preparar por diluição cuidadosa da solução padronizada com 0,1 mol L^{-1} , no momento do uso (pode-se diluir 50 mL para 200 mL, com água, em balão volumétrico aferido).

13.3. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método 9.2 para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, item 9.2.4.

13.4. Determinação e cálculo

a) Transferir uma alíquota que contenha de 10 a 40 mg de Cu para erlenmeyer de 250 mL, acrescentar 5 mL de HNO_3 concentrado e levar à ebulição por alguns minutos até cessar a evolução de vapores castanhos. Deixar esfriar, adicionar 50 mL de água, ferver por 1 minuto e esfriar até a temperatura ambiente.

b) Adicionar 3 gotas da solução de verde de bromocresol, seguida de hidróxido de amônio p.a. até o indicador mudar para cor verde clara (pH 4,0).

c) Deixar esfriar e, se o indicador mudar para a cor amarela, adicionar hidróxido de amônio diluído com água (1+3), gota a gota, até o indicador voltar a verde claro. Evitar excesso de NH_4OH .

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 $Na_2S_2O_3$ 0,025 mol L^{-1} até a solução adquirir uma cor amarela clara. Interromper a titulação, adicionar 2 mL da

solução de amido e prosseguir até o desaparecimento da cor azul escura, que não deverá voltar dentro de 20 segundos de repouso. Anotar o volume gasto (V) em mililitros.

f) Calcular a porcentagem de cobre na amostra, pela expressão:

$$Cu_{(\%m/m)} = \frac{6,354 \times V \times M \times V_b}{A \times G}, \text{ onde:}$$

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

M = concentração da solução padronizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, em mol L^{-1} .

V_b = Volume do balão utilizado na extração inicial, em mililitros.

A = Volume da alíquota tomada para a determinação, em mililitros.

G = Massa inicial da amostra, em g.

14. MANGANÊS - Método espectrofotométrico do permanganato de potássio

14.1. Princípio

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

14.2. Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

14.3. Reagentes

a) Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.

b) Solução de HCl (1+5) com água, aproximadamente 2 mol L^{-1} .

c) Ácido sulfúrico (H_2SO_4), p.a.

d) Ácido nítrico (HNO_3) p.a.

e) Ácido fosfórico (H_3PO_4) p.a.

f) Solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) (1+9), com água.

g) Periodato de potássio (KIO_4) p.a.

h) Solução padrão estoque de Mn com 1000 mg L^{-1} : preparar a partir de solução padrão de manganês com 1,0000 g de Mn (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1 L. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água previamente fervida com 0,3 g de KIO_4 por litro. Alternativamente pode ser utilizado MnCl_2 como padrão primário. Pode-se, também, adquirir soluções certificadas prontas para o uso de reconhecida qualidade ou utilizar outro padrão primário.

i) Solução intermediária de Mn com 50 mg L^{-1} : pipetar 25 mL da solução de Mn com 1000 mg L^{-1} para béquer de 400 mL. Adicionar 100 mL de água, 15 mL de H_3PO_4 , mais 0,3 g de KIO_4 e aquecer até a ebulição. Manter a 90-100 °C por 30 minutos, para que o desenvolvimento da cor se complete.

Deixar esfriar. Transferir para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água previamente fervida com 0,3 g de KIO_4 por litro. Armazenar em frasco escuro.

14.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método 9.2 para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, item 9.2.4.

14.5. Determinação e cálculo

Preparo da curva de calibração

- Transferir 2 – 5 – 10 – 15 e 20 mL da solução intermediária de Mn com 50 mg L^{-1} para balões volumétricos de 50 mL e completar o volume com água previamente fervida com $0,3 \text{ g L}^{-1}$ de KIO_4 , como descrito anteriormente. Estas soluções contêm 2 – 5 – 10 – 15 e 20 mg L^{-1} , respectivamente, e devem ser recém-preparadas. Preparar, ao mesmo tempo, um branco da curva de calibração usando também a água previamente fervida com KIO_4 .
- Determinar as absorvâncias no espectrofotômetro a 530 nm.
- Construir a curva de calibração e obter a equação de regressão linear.

Determinação na amostra

- Tomar 50 mL do extrato-amostra para béquer de 300 mL, acrescentar 5 mL de H_2SO_4 e 15 mL de HNO_3 concentrados. Preparar, simultaneamente, uma prova em branco a partir de 50 mL de água
- Aquecer brandamente até diminuir a evolução de vapores pardos e, em seguida, ferver por 30 minutos. Prosseguir até fumos brancos de H_2SO_4 . Deixar esfriar.
- Adicionar 50 mL da solução de H_3PO_4 (1+9), ferver por alguns minutos e deixar esfriar. Transferir para balão volumétrico de 200 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- Tomar uma alíquota de 50 mL para béquer de 250 mL. Aquecer até próximo da ebulição e acrescentar, com agitação cuidadosa, 0,3 g de KIO_4 para cada 15 mg de Mn prováveis, de acordo com a especificação do produto em análise. Manter aquecido a 90-100 °C por 30-60 minutos, até que o desenvolvimento da cor esteja completo.
- Deixar esfriar e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 100 mL ou outro volume (V_a), de modo a obter uma concentração final de Mn na faixa intermediária entre 0 e 20 mg L^{-1} . Se necessário proceder a uma diluição intermediária, sempre utilizando água fervida com KIO_4 na relação de 0,3 g por litro.
- Proceder às leituras a 530 nm, determinando as concentrações (C) das soluções de leitura a partir da equação de regressão linear da curva de calibração ou por leitura direta do equipamento.
- Calcular a porcentagem de manganês na amostra analisada pela expressão:

$$Mn_{(\%m/m)} = \frac{0,1CV_a}{y}, \text{ onde:}$$

C = concentração de Mn na solução de leitura, em mg L^{-1} .

V_a = volume final da solução de leitura, em mililitros.

y = massa da amostra contida na alíquota tomada para a solução de leitura, em miligramas, sendo:

$$y = \frac{1,25G10^4}{V_bD}, \text{ onde:}$$

G = massa inicial da amostra, em g.

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

D = fator da diluição adicional (item “e”) para o preparo da solução de leitura, se tiver ocorrido.

15. FERRO - Método volumétrico do dicromato de potássio

15.1. Princípio e aplicação

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

15.2. Reagentes

- Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.
- Solução de HCl (1+5) com água, aproximadamente 2 mol L^{-1} .
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, p.a.
- Ácido fosfórico (H_3PO_4) concentrado, p.a.
- Solução de difenilamina ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$, p.a.), com 10 g L^{-1} : dissolver 1g de difenilamina em 100 mL de H_2SO_4 concentrado.
- Solução de difenilaminossulfonato de sódio com 5 g L^{-1} : dissolver 0,5 g do sal em 70-80 mL de água, transferir para balão de 100 mL e completar o volume com água.
- Solução de dicromato de potássio $0,01667 \text{ mol L}^{-1}$: transferir 4,9032 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, secado a 100°C durante 2 horas, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produtor quanto à secagem do material, e conservado em dessecador, para balão volumétrico de 1 litro. Solubilizar e completar o volume com água. Homogeneizar.
- Soluções de dicromato de potássio com $0,008335 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,001667 \text{ mol L}^{-1}$: preparar a partir da solução $0,01667 \text{ mol L}^{-1}$ diluindo cuidadosamente com água nas relações 1:1 e 1:10, respectivamente.
- Solução saturada de cloreto de mercúrio II (HgCl_2 , p.a.): dissolver 7 a 8 g de HgCl_2 em 500 mL de água e transferir para frasco de vidro com tampa esmerilhada; deixar em repouso durante 12 a 18 horas.
- Solução de cloreto de estanho II, com 200 g L^{-1} : transferir 20 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para um béquer de

250 mL, adicionar 20 mL de HCl concentrado e aquecer suavemente. Adicionar 20 mL de água, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com solução aquosa de HCl (1+2). Podem-se adicionar alguns grânulos de Sn metálico à solução. Utilizar solução recém-preparada.

k) Solução de ácido fosfórico (H₃PO₄) (1+1), com água.

15.3. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método 9.2 para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, item 9.2.4.

15.4. Determinação

a) Transferir uma alíquota (V_a) do extrato para erlenmeyer de 250-300 mL e aquecer à ebulição. Para amostras com teor de Fe entre 0,5 e 4% em massa, tomar uma alíquota contendo até 10 mg de Fe provável; para amostras com Fe > 4%, tomar alíquota contendo entre 15 e 40 mg de Fe provável. Fazer diluição intermediária, se necessário.

b) Adicionar 3 gotas da solução de 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.

c) Ajustar o volume da solução a 100-120 mL com água, esfriar rapidamente em água corrente e adicionar 10 mL da solução saturada de HgCl₂ (deve se precipitar pequena quantidade de HgCl).

d) Adicionar 5 mL da solução de H₃PO₄ (1+1), duas a tres gotas da solução sulfúrica de difenilamina e titular com solução de K₂Cr₂O₇ 0,008335 mol L⁻¹ (para amostras com teor de Fe acima de 4% em massa) ou 0,001667 mol L⁻¹ (para amostras com teor de Fe abaixo de 4% em massa) até a solução adquirir cor azul, ou esverdeada, quando o teor de ferro for mais baixo.

e) Calcular a porcentagem de ferro pela expressão:

$$Fe_{(\%m/m)} = \frac{33,51VM}{y}, \text{ onde:}$$

V = volume da solução de K₂Cr₂O₇ gasto na titulação, em mililitros.

M = concentração da solução de K₂Cr₂O₇, em mol L⁻¹.

y = massa da amostra contida na alíquota (V_a) tomada para a titulação, em gramas.

Cálculo de y:

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

V_a = volume da alíquota (V_a) tomada para a titulação.

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

16. MOLIBDÊNIO

16.1. Método espectrométrico por absorção atômica

16.1.1. Princípio

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

16.1.2. Equipamento

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

16.1.3. Reagentes

- a) Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.
- b) Solução de HCl (1+5) com água, aproximadamente 2 mol L⁻¹.
- c) Solução de HCl (1+23) com água, aproximadamente 0,5 mol L⁻¹.
- d) Solução padrão estoque de Mo contendo 1000 mg L⁻¹: preparar a partir de solução padrão de molibdênio com 1,0000 g de Mo (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1000 mL. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Alternativamente, pode-se tomar 1,5000 g de óxido de molibdênio (MoO₃), padrão primário, previamente secado em dessecador com H₂SO₄, por, no mínimo, 24 horas; umedecer com pequena quantidade de água, acrescentar cerca de 5 g de NOH para dissolver completamente e diluir a 1 L com água. Armazenar em frasco escuro.
Pode-se, também, adquirir soluções certificadas prontas para o uso de reconhecida qualidade ou utilizar outro padrão primário, como o molibdato de amônio tetra hidratado [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O].
- e) Solução intermediária de Mo com 50 mg L⁻¹: transferir 25 mL da solução com 1.000 mg L⁻¹ para balão volumétrico de 500 mL, acrescentar 200 mL de água, 20 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Armazenar em frasco escuro.
- f) Solução intermediária de Mo com 10 mg L⁻¹ de Mo: transferir 50 mL da solução de Mo com 50 mg L⁻¹ para balão volumétrico de 250 mL, acrescentar 50 mL de água, 10 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Armazenar em frasco escuro
- g) Solução de 8-hidroxi quinolina (oxina), C₉H₆NOH, com 200 g L⁻¹: pesar 20 g de oxina, transferir para béquer de 150 mL, adicionar 50 mL de ácido acético concentrado, aquecer em banho-maria até dissolver, esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água.
- h) Solução de HCl (1+11) com água, aproximadamente 1 mol L⁻¹.
- i) Metil-isobutil-cetona (MIBK) ou 2-heptanona, p.a.
- j) Solução aquosa com 10 g L⁻¹ de alumínio: dissolver 44,72 g de cloreto de alumínio hexahidratado, AlCl₃.6H₂O, p.a., em água. Transferir para balão de 500 mL, completar o volume e homogeneizar.

16.1.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método 9.2 para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, item 9.2.4.

NOTA 75: 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.

16.1.5. Determinação

16.1.5.1. Preparo das soluções de leitura

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

16.1.5.2. Determinação e cálculo

- Tomar uma alíquota (**A**) do extrato inicial da amostra que contenha até 1500 microgramas de Mo e transferir para balão volumétrico de 50 mL. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração. Acrescentar 5 mL da solução de cloreto de alumínio e completar o volume com água. Se for necessário fazer diluição intermediária, utilizar HCl (1+23) e considerar o fator de diluição nos cálculos finais. Preparar uma solução-branco com água e a solução de cloreto de alumínio.
- Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do molibdênio: lâmpada de Mo, comprimento de onda (313,3 nm), fenda e chama adequados, conforme manual do equipamento.
- Calibrar o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspirar água entre as leituras. Fazer uma verificação a cada 8 – 12 leituras com o branco e um padrão de controle; recalibrar, se necessário.
- Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco e determinar sua concentração, em mg L⁻¹, através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
- Calcular a porcentagem de molibdênio no material analisado pela expressão:

$$Mo_{(\%m/m)} = \frac{C \times V_b \times D}{200 \times A \times G}, \text{ onde:}$$

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

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

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

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

Considerar diluições intermediárias se tiver ocorrido.

f) Para produtos com teores entre 0,01 e 0,05% em massa, pode-se tomar uma alíquota do extrato (V₁) e apenas acrescentar a ela um volume da solução de cloreto de alumínio igual a 10% do volume da alíquota tomada, medido com exatidão, obtendo-se um volume final V₂. Homogeneizar e proceder à leitura contra a curva de calibração. Neste caso, calcular a porcentagem em massa de molibdênio no material analisado, pela expressão:

$$Mo_{(\%m/m)} = \frac{10^{-4}CV_2V_b}{GV_1}, \text{ onde:}$$

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

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

V₁ = volume da alíquota do extrato da amostra, em mililitros.

V₂ = volume da alíquota do extrato da amostra mais o volume da alíquota de solução de cloreto de alumínio empregada, em mililitros.

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

$$Mo_{(\%m/m)} = \frac{22 \times 10^{-4} CV_b}{20G}$$

NOTA 76: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), 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.

16.1.6. Procedimento de análise alternativo

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

16.1.6.1. Preparo da curva de calibração

a) Transferir 2, 5, 10, 15 e 20 mL da solução padrão de Mo com 10 mg L⁻¹ para balões volumétricos

de 100 mL. Preparar um branco com água e os demais reagentes.

b) Acrescentar 10 mL de solução de HCl 1 mol L⁻¹, 5 mL da solução de oxina e avolumar com água para aproximadamente 80 mL. Agitar vigorosamente e deixar em repouso por 5 minutos.

c) Adicionar exatamente 10 mL de metil-isobutil-cetona (MIBK) ou 2-heptanona, agitar vigorosamente por 1-2 minutos e deixar em repouso por 5 minutos. Acrescentar água de maneira que a fase orgânica se localize na parte superior do pescoço do balão. As soluções padrão terão as concentrações finais de 2, 5, 10, 15 e 20 mg L⁻¹. Levar ao espectrômetro de absorção atômica para as leituras a partir do branco, aspirando apenas a fase orgânica, onde o molibdênio está concentrado.

NOTA 77: Pode-se executar este procedimento de concentração em fase orgânica utilizando-se um funil de separação de volume adequado, recolhendo-se a fase orgânica em um tubo de ensaio.

16.1.6.2. Determinação na amostra e cálculo

a) Transferir uma alíquota (A) do extrato que contenha, no máximo, 200 microgramas de Mo para balão volumétrico de 100. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração.

b) Acrescentar 10 mL de solução de HCl 1 mol L⁻¹, 5 mL da solução de oxina e avolumar com água para aproximadamente 80 mL. Agitar vigorosamente e deixar em repouso por 2 – 3 minutos.

c) Adicionar exatamente 10 mL de metil-isobutil-cetona (MIBK) ou 2-heptanona, agitar vigorosamente por 1-2 minutos e deixar em repouso por 5 minutos. Acrescentar água de maneira que a fase orgânica se localize na parte superior do pescoço do balão.

d) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do molibdênio (lâmpada de molibdênio, comprimento de onda de 313,3 nm, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento).

e) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.

f) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determinar sua concentração, em mg L⁻¹ através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.

g) Calcular a porcentagem de molibdênio na amostra pela expressão:

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

C = concentração de Mo na fase orgânica, em mg L⁻¹.

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

Esta equação pode, também, ser expressa como:

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

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

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

NOTA 78: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), 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.

16.2. Método espectrofotométrico do tiocianato de sódio

16.2.1. Princípio

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

16.2.2. Equipamento

- Espectrofotômetro digital.

16.2.3. Reagentes

- a) Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.
- b) Solução de HCl (1+5) com água, aproximadamente 2 mol L⁻¹.
- c) Ácido perclórico concentrado, HClO₄, p. a.
- d) Ácido sulfúrico concentrado, H₂SO₄, p.a.
- e) Solução de ácido sulfúrico, H₂SO₄, (1+1), com água.
- f) Solução padrão estoque de molibdênio com 500 mg L⁻¹: pesar 0,9201 g de molibdato de amônio (NH₄)₆Mo₇.4H₂O, p.a., e dissolver em água. Avolumar para 500 mL com água e homogeneizar. Alternativamente, pode-se adquirir solução-padrão certificada para pronto uso, de reconhecida qualidade.
- g) Solução intermediária de Mo com 25 mg L⁻¹: tomar 10 mL da solução com 500 mg L⁻¹ e diluir a 200 mL com água.
- h) Solução de tiocianato de sódio, NaSCN, com 100 g L⁻¹: pesar 25 g do reagente, dissolver em água e completar o volume a 250 mL.
- i) Solução de sulfato férrico com 50 g L⁻¹: dissolver 12,5 g de Fe₂(SO₄)₃.9H₂O em água, adicionar 25 mL de H₂SO₄ (1 +1) e diluir a 250 mL com água.
- j) Solução de cloreto estanoso a 100 g L⁻¹: pesar 10 g de SnCl₂.2H₂O, acrescentar 40 mL de HCl

(1+1), ferver até dissolução e completar a 100 mL com água. Esta solução deve ser preparada no momento da análise.

16.2.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método 9.2 para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, item 9.2.4.

16.2.5. Determinação

16.2.5.1. Preparo da curva de calibração

a) Tomar a solução intermediária de Mo com 25 mg L^{-1} e transferir alíquotas de 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mL para balões volumétricos de 25 mL. No preparo do branco tomar uma pequena quantidade de água e em seguida os demais reagentes. Acrescentar, homogeneizando após cada adição:

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

b) Aguardar 5 minutos, completar o volume e homogeneizar. As soluções padrões de molibdênio contem 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 e 4,0 mg L^{-1} .

c) Fazer as leituras de absorbância a 460 nm, zerando com o branco.

d) Estabelecer a curva de calibração e calcular a equação de regressão linear da curva a partir das leituras obtidas.

16.5.2.2. Determinação e cálculo

a) Transferir uma alíquota (A) do extrato-amostra que contenha até 100 microgramas de Mo, de acordo com a especificação do produto, para balão volumétrico de 25 mL. A alíquota a ser pipetada não deve exceder o volume de 10 mL. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração. Fazer diluição intermediária, se necessário, considerando-a nos cálculos finais.

b) Seguir o procedimento indicado para obter a curva de calibração.

c) Proceder às leituras de absorbância a 460 nm, e obter a concentração de Mo na solução de leitura da amostra, em mg L^{-1} , através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.

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

$$Mo_{(\%m/m)} = \frac{5C}{y}, \text{ onde:}$$

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

Considerar diluições intermediárias se tiver ocorrido.

Cálculo de y:

$$y = \frac{1000AG}{V_b D}, \text{ onde:}$$

G = massa inicial da amostra, em gramas.

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

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

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

16.2.6. Cuidados especiais e observações

- Executar criteriosamente o procedimento descrito, cuidando da criteriosa 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 dos ácidos perclórico e sulfúrico.

17. COBALTO - Método espectrofotométrico do sal nitroso-R

17.1. Princípio e aplicação

O método colorimétrico do sal nitroso-R aplica-se à determinação de cobalto em baixos teores. Baseia-se no complexo vermelho e solúvel em água que se forma quando íons cobalto reagem com o sal nitroso-R (1-nitroso-2-hidroxinaftaleno-3,6-dissulfonato de sódio). A combinação entre o reagente e o cobalto se dá na proporção de 3:1.

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

17.2. Equipamentos

- Espectrofotômetro digital.
- Potenciômetro com eletrodo para medida de pH.

17.3. Reagentes

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

17.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método 9.2 para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, item 9.2.4.

17.5. Determinação

17.5.1. Preparo da curva de calibração

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

17.5.2. Determinação e cálculo

- a) Transferir uma alíquota (**A**) do extrato que contenha até 50 microgramas de cobalto para béquer de 100 mL. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração. Fazer diluição intermediária, se necessário, considerando-a nos cálculos finais.
- b) Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
- c) Proceder como descrito para as soluções padrão, a partir do item **17.2.5.b**, do preparo da curva de calibração.
- d) Proceder às leituras a 500 nm e determinar a concentração de cobalto em mg L⁻¹ através da equação de regressão ou informação direta do equipamento.
- e) Calcular a porcentagem de cobalto nas amostras de acordo com a fórmula:

$$Co_{(%m/m)} = \frac{5C}{y}, \text{ onde:}$$

C = concentração de Co na solução final de leitura, em mg L⁻¹.

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

Considerar diluições intermediárias se tiver ocorrido.

Cálculo de y:

$$y = \frac{1000AG}{V_b D}, \text{ onde:}$$

G = massa inicial da amostra, em gramas.

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

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

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

18. NÍQUEL – Método gravimétrico da dimetilglioxima

18.1. Princípio e aplicação

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

18.2. Equipamentos

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

30 a 50 mL.

18.3. Reagentes

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

18.4. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método 9.2 para a determinação do CÁLCIO por espectrometria de absorção atômica, item 9.2.4.

18.5. Determinação e cálculo

- a) Tomar uma alíquota (A) do extrato que contenha de 20 a 80 mg de Ni, considerando a especificação do produto e transferir para béquer de 250 mL.
- b) Adicionar 5 mL de HNO₃ (1+1) e ferver por 5 minutos. Esfriar.
- c) Fazer um volume de aproximadamente 100 mL com água e aquecer até a temperatura atingir 70-80°C. Acrescentar 10 mL da solução de ácido tartárico e um volume da solução de dimetilglioxima que corresponda a 1 mL para cada 2 mg de Ni esperado.
- d) Adicionar lentamente a solução de hidróxido de amônio, diretamente na massa da solução e não pelas paredes do béquer, com agitação constante, até que se verifique a precipitação do dimetilglioximato de níquel (avermelhado). Usar um pequeno excesso da solução de hidróxido de amônio (2 a 3 mL) para garantir a alcalinização.
- e) Manter aquecido a 70 - 80°C por 30 minutos e confirmar a completa precipitação do Ni após o precipitado vermelho sedimentar.
- f) Esfriar e deixar em repouso por 1 hora.
- g) Filtrar a vácuo em cadinho de vidro com placa porosa previamente tarado (G₁) e lavar com 5-6 porções de água.
- h) Secar a 140 – 150 °C em estufa, até peso constante. Esfriar por 30 minutos em dessecador a vácuo e pesar (G₂).
- i) Calcular a porcentagem de Ni pela expressão:

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

m_p = massa do precipitado, igual a (G_2-G_1) , em gramas.

y = massa da amostra contida na alíquota (A) do extrato tomada para a determinação, em gramas.

Cálculo de y :

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

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

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

18.6. Observações e cuidados:

- Cada mililitro da solução alcoólica de dimetilglioxima a 10 g L^{-1} promove a precipitação de 2,5 miligramas de níquel.
- O precipitado de dimetilglioximato de níquel $[\text{Ni}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2)_2]$ contém 20,32% de Ni.
- 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.

19. MICRONUTRIENTES – B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn – SOLÚVEIS EM ÁCIDO CÍTRICO E CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO

19.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na solubilização dos micronutrientes nos extratores especificados e determinação de sua concentração por espectrofotometria de UV-visível (para boro) e espectrometria de absorção atômica (para os outros micronutrientes). Aplica-se aos produtos que contenham exclusivamente micronutrientes ou micro e macronutrientes secundários e, facultativamente, aos demais produtos e misturas que os contenham. Não se aplica a fertilizantes simples.

Extratores:

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

19.2. Equipamentos

- a) Espectrômetro de absorção atômica.
- b) Espectrofotômetro de UV-Vis.

19.3. Reagentes

- a) Solução de ácido cítrico com 20 g L⁻¹: pesar 20 g de ácido cítrico cristalizado monohidratado p.a. (C₆H₈O₇.H₂O), dissolver em água, transferir para balão volumétrico de 1 L e completar o volume. Utilizar solução recém-preparada.
- b) Citrato neutro de amônio – CNA: dissolver 370 g de ácido cítrico monohidratado cristalizado, C₆H₈O₇.H₂O, p.a., em 1500 mL de água e adicionar 345 mL de hidróxido de amônio, NH₄OH, p.a. com 28 a 29% de NH₃. Esfriar e medir o pH. Ajustar o pH para 7,0 com hidróxido de amônio (1+9) ou com solução de ácido cítrico a 100 g L⁻¹. Guardar a solução em frasco hermeticamente fechado. Verificar o pH semanalmente, ajustando quando necessário.
- c) Solução de citrato neutro de amônio (CNA) + água, relação 1:1: transferir 500 mL da solução de CNA para um balão volumétrico de 1 litro, completar o volume com água e homogeneizar.

19.4. Extração

19.4.1. Ácido cítrico 2%, relação 1:100 - para boro (B), cobalto (Co), ferro (Fe), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e zinco (Zn)

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

19.4.2. CNA + H₂O - Para cobre (Cu) e manganês (Mn)

- a) Pesar uma massa (G) de 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, transferir para béquer de 250 mL, adicionar 100 mL da solução de CNA + água (relação 1:1), cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por 10 minutos em placa ou chapa aquecedora.
- b) Deixar esfriar e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 200 mL. Completar o volume com água e homogeneizar bem.
- c) Manter em repouso por 10 minutos e, a seguir, filtrar em papel de filtro de porosidade média,

obtendo um filtrado límpido. Se necessário, utilizar papel de filtro de filtração lenta ou recorrer à centrifugação.

19.5. Determinação

19.5.1. Para Boro

Utilizar o método espectrofotométrico da azomethina-H (**método 11.2** deste capítulo) a partir da etapa **11.2.5. “Determinação e cálculo”**, incluindo o preparo da curva de calibração e a determinação da concentração de boro nas soluções de leitura. Estas deverão ser preparadas a partir do extrato obtido pelo procedimento anteriormente descrito, em **19.4.1**, fazendo-se as diluições com água e observando-se o descrito no item **19.6**.

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

A partir dos extratos obtidos conforme descrito em **19.4**, determinar a concentração por espectrometria de absorção atômica. Utilizar os métodos específicos para cada elemento, descritos anteriormente neste capítulo, a partir do item **“Determinação”**, de cada método e observando-se o descrito no item **19.6**.

- Para cobalto – método **12**
- Para cobre – método **12**
- Para ferro – método **12**
- Para manganês – método **12**
- Para molibdênio – método **16.1**
- Para níquel – método **12**
- Para zinco – método **12**

19.6. Observações importantes

- a) Todos os extratos das amostras estarão na razão de 1 grama da amostra para um volume final de 200 mL (nas fórmulas, $V_b = 200$ mL).
- b) Ao passar à etapa de “Determinação”, poderão ser necessárias operações de diluição ou mesmo concentração dos extratos obtidos, que deverão ser consideradas para o cálculo do resultado final.
- c) Como estes procedimentos destinam-se normalmente a produtos concentrados – fertilizantes mistos e complexos que contenham exclusivamente micronutrientes ou micro e macronutrientes secundários – a solução da amostra pode requerer diluição intermediária com solução de ácido cítrico a 1% em massa ou CNA (1:4), às vezes em mais de uma etapa, antes de passar-se à preparação das soluções de leitura. No preparo das soluções de leitura a diluição pode ser feita com água (ver as observações feitas a seguir). Nas determinações por espectrometria de absorção atômica, em uma

condição de chama com temperatura superior a 2000 °C, qualquer possível interferência será desprezível.

d) Para alguma verificação que se faça necessária, há, entre outras, duas opções para compensar ou eliminar qualquer possível interferência decorrente do uso dos extratores ácido cítrico e citrato neutro de amônio (CNA):

Primeira opção: No preparo das soluções padrão da curva de calibração para cada elemento e das soluções finais de leitura das amostras que serão levadas ao espectrômetro de absorção atômica, as diluições deverão ser feitas:

- com solução de ácido cítrico a 10 g L⁻¹: para cobalto (Co), ferro (Fe), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e zinco (Zn).

- com solução de citrato neutro de amônio (CNA) diluída com água na relação (1:4): para cobre (Cu) e manganês (Mn).

O branco será uma solução de ácido cítrico a 10 g L⁻¹ ou solução de citrato neutro de amônio (CNA) diluída com água na relação (1:4).

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

- Tomar 25 mL do extrato da amostra, acrescentar 10 mL de HNO₃ (1+1) e ferver moderadamente por 10 minutos, eliminando-se matéria orgânica e vapores de NO₂.

- Retirar do aquecimento, deixar esfriar até a temperatura ambiente e transferir para balão volumétrico de 50 mL. Completar o volume com água e homogeneizar.

- Fazer diluição adicional, se necessário, para preparar as soluções de leitura, de acordo com o elemento químico, as especificações de cada produto em análise e os procedimentos relacionados em **19.5.2**. Considerar todas as diluições no cálculo final.

NOTA 79: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para cada elemento.

20. MACRONUTRIENTES SECUNDÁRIOS – Cálcio, Magnésio e Enxofre – SOLÚVEIS EM ÁGUA

20.1 CÁLCIO E MAGNÉSIO

A descrição se reportará ao **capítulo I**, métodos: **9.1** – “Método volumétrico do EDTA para cálcio e magnésio”; **9.2** – “Método espectrométrico por absorção atômica para cálcio” e **9.3** – “Método espectrométrico por absorção atômica para magnésio”, com seus equipamentos, reagentes e

procedimentos.

20.1.1. Extração

Aplicável a produtos que apresentem especificação de teores de cálcio, magnésio e enxofre solúveis em água, sendo o enxofre na forma de sulfato.

a) Para produtos que não contenham enxofre ou que contenham, simultaneamente, até 3% em massa de enxofre (sulfato) e, no máximo, 4% em massa de cálcio: pesar 5 g da amostra, com precisão de 1 mg, e transferir para um béquer de 600 mL.

Para produtos que contenham mais de 3% em massa de enxofre (sulfato) e mais de 4% em massa de cálcio: pesar 1 g da amostra, com precisão de 1 mg, e transferir para um béquer de 600 mL.

b) Adicionar aproximadamente 400 mL de água e levar à ebulição por 30 minutos. Deixar esfriar, agitando a intervalos de 5 minutos, e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 500 mL (V_b). Completar o volume com água e homogeneizar.

c) Filtrar em papel de filtração de porosidade média ou fina, se necessário. Rejeitar as primeiras porções do filtrado até a obtenção de um filtrado límpido.

20.1.2. Determinação

Proceder conforme descrito no **capítulo I, item 9 – Cálcio e magnésio**, subitens:

9.1.4 – procedimento para determinação de cálcio por EDTA;

9.1.5 – procedimento para determinação de magnésio por EDTA.

NOTA 80: No caso dos extratos com 1 g:500 mL, remetendo aos procedimentos acima, tomar, em **9.1.4.f** e **9.1.5.b**, alíquotas (**A**) de 50 a 100 mL da solução referida nestes subitens.

Adequação do cálculo:

$$Ca_{(\%m/m)} = \frac{125.t_1(V_1-V_2)}{AG}$$

$$Mg_{(\%m/m)} = \frac{125.t_2[(V_3-V_4)-(V_1-V_2)]}{AG}$$

Para a determinação por absorção atômica, proceder conforme **capítulo I, item 9 – Cálcio e magnésio**, subitens:

9.2.5 – procedimento para a determinação de **cálcio** por espectrometria de absorção atômica.

Cálculo:

$$Ca_{(\%m/m)} = \frac{C \times V_b \times D}{400 \times A \times G}, \text{ onde:}$$

C = concentração de Ca na solução final de leitura, em mg L⁻¹.

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

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

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

9.3.5 – procedimento para a determinação de **magnésio** por absorção atômica.

Cálculo:

$$Mg_{(\%m/m)} = \frac{C \times V_b \times D}{400 \times A \times G}, \text{ onde:}$$

C = concentração de Mg na solução final de leitura, em mg L⁻¹.

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

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

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

20.2. ENXOFRE

A descrição se reportará ao **capítulo I** , método **10** : “Enxofre – método gravimétrico do sulfato de bário”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

20.2.1. Equipamentos

- Agitador de rotação tipo Wagner, com regulagem para 30-40 rpm, ou agitador similar.
- Funil de filtração de Buchner.
- Bomba de vácuo.
- Mufla.
- Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade fina (10 a 16 µm).

Procedimento sugerido para limpeza dos cadinhos de placa porosa com o precipitado do enxofre:

- Retirar os resíduos do cadinho com o auxílio de uma esponja ou espátula, enxaguá-lo em água de torneira coletando o resíduo e a água de enxágue para o devido descarte;
- Colocar os cadinhos numa bandeja e enchê-los com solução de hidróxido de amônio 1+15 (v/v). Esperar filtrar toda a solução.
- Na sequência encher os cadinhos com solução de ácido clorídrico 1+4 (v/v). Esperar filtrar toda a solução.
- Filtrar com água destilada por 3 vezes com filtração livre na própria bandeja ou com auxílio de bomba de vácuo. Esperar filtrar toda a solução e lavá-los com água de torneira.

NOTA 81: Recomenda-se filtrar as soluções em local com exaustão.

20.2.2. Reagentes

- a) Solução de ácido clorídrico (HCl), p.a. em água, na relação 1:1.
- b) Solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 30% (m/v) em água: dissolver 30 g de NaOH, p.a., em água e avolumar para 100 mL.
- c) Peróxido de hidrogênio (H₂O₂) p.a., a 30 % em massa.
- d) Solução de cloreto de bário com 100 g L⁻¹: pesar 100,0 g de cloreto de bário, transferir para balão volumétrico de 1000 mL, adicionar 500 mL de água, agitar até dissolução do sal. Completar o volume com água e homogeneizar.
- e) Solução de nitrato de prata com 10 g L⁻¹: pesar 1,0 g de nitrato de prata, transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar com água e homogeneizar. Guardar em frasco de vidro âmbar com tampa esmerilhada.

20.2.3. Procedimento

20.2.3.1. Para produtos que apresentem especificação de enxofre solúvel em água, sendo o enxofre na forma de sulfato: utilizar o extrato obtido no procedimento anterior, em **20.1.1**.

- a) Tomar, para um béquer de 250-300 mL, uma alíquota (**A**) do filtrado, se possível contendo entre 20 e 100 mg de enxofre. Adicionar 20 mL de HCl (1+1). Acrescentar água, se necessário, até perfazer um volume de 150 mL.

- b) **Determinação:** prosseguir conforme descrito no Capítulo I, método **C.10**, a partir do item **C.10.5**.

Cálculo:

$$S(\% m/m) = \frac{13,74 \cdot m_{ppt} \cdot V_b}{GA}, \text{ onde}$$

m_{ppt}: massa do precipitado, em gramas.

V_b : volume do balão do extrato da amostra (500 mL).

G: massa da amostra, em gramas.

A: volume da alíquota tomada para a precipitação.

20.2.3.2. Para produtos com especificação de enxofre solúvel em água presente sob outras formas, que não sulfato ou em misturas com sulfatos.

O enxofre é dissolvido em água à temperatura ambiente e depois transformado a sulfato por oxidação com peróxido de hidrogênio em meio alcalino.

a) Respeitando a proporcionalidade descrita **20.1.1.a**, pesar 2,5 ou 0,5 g da amostra e transferir para erlenmeyer de 300-400 mL. Adicionar 200 mL de água, vedar, levar ao agitador de Wagner e agitar por 30 minutos a 30/40 rpm.

NOTA 82: Alternativamente, pode-se pesar 5 ou 1 g de amostra, transferir para um balão volumétrico de 500 mL, adicionar aproximadamente 400 mL de água e agitar por 30 minutos em agitador rotativo a 30/40 rpm, desde que se disponha deste agitador para balões.

b) Retirar o erlenmeyer, transferir quantitativamente o conteúdo para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar.

c) Filtrar em papel de filtração de porosidade média ou fina, se necessário. Rejeitar as primeiras porções do filtrado até a obtenção de um filtrado límpido.

d) Tomar, para um béquer de 250-300 mL, uma alíquota (A) do filtrado que não exceda a 50 mL e, se possível, contendo entre 20 e 100 mg de enxofre. Se necessário, adicionar água para perfazer aproximadamente 50 mL. Adicionar 3 mL da solução de NaOH a 30% em m/v e 2 mL da solução de peróxido de hidrogênio a 30% em massa. Cobrir com vidro de relógio e ferver moderadamente durante uma hora sobre a placa de aquecimento.

e) Acrescentar alíquotas de 1 mL de peróxido de hidrogênio, até um máximo de 5 mL, enquanto se verificar reação (retirar do aquecimento a cada adição).

f) Deixar esfriar. Lavar o vidro de relógio com o auxílio de uma pisseta recolhendo a água no béquer e adicionar 20 mL de HCl (1+1). Acrescentar água até perfazer um volume de 150 mL.

Determinação: prosseguir conforme descrito no Capítulo I, método **C.10**, a partir do item **C.10.5**.

Cálculo:

$$S(\% m/m) = \frac{13,74 \cdot m_{ppt} \cdot V_b}{GA}, \text{ onde:}$$

m_{ppt} : massa do precipitado, em gramas.

V_b : volume do balão do extrato da amostra (250 ou 500 mL).

G: massa da amostra, em gramas.

A: volume da alíquota tomada para a precipitação.

NOTA 83: Para amostras com teores de enxofre inferiores a 4% em massa, pode-se tomar uma alíquota (A) maior que 50 mL, adicionar um volume proporcionalmente maior da solução de NaOH a 30% (m/v) e ferver suavemente, reduzindo o volume. Esfriar ligeiramente e, a partir daí, continuar conforme descrito no item “d”, com a adição de H₂O₂.

21. MICRONUTRIENTES – B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn – SOLÚVEIS EM ÁGUA

21.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na solubilização dos micronutrientes em água e determinação de sua concentração por espectrofotometria de UV-visível (para boro) e espectrometria de absorção atômica (para os outros micronutrientes). O cloro está contemplado em procedimento específico – **método 22** deste capítulo. Aplica-se aos fertilizantes minerais com micronutrientes para aplicação direta no solo.

21.2. Equipamentos

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

21.3. Reagentes

Descritos nos métodos aos quais se fará referência.

21.4. Extração

- a) Tomar uma massa (G) de 1,0 a 2,5 g da amostra, pesada com precisão de 0,1 mg, e transferir para erlenmeyer de 250-300 mL.
- b) Acrescentar 150 mL de água e vedar. Colocar o frasco no agitador Wagner e agitar por 30 minutos a 30-40 rpm.
- c) Retirar do agitador e transferir quantitativamente o conteúdo do erlenmeyer para balão volumétrico de 250 mL. Avolumar com água, agitar vigorosamente e deixar em repouso por 10 minutos.
- d) Filtrar em papel de filtro de porosidade média a fina, dependendo das dimensões das partículas do resíduo insolúvel, obtendo-se a **solução-amostra**.
- e) Se não for obtido um filtrado isento de partículas em suspensão, deve-se recorrer à centrifugação do extrato aquoso, obtendo-se um sobrenadante límpido. Deve-se ajustar a velocidade de rotação e o tempo de centrifugação até que se verifique a separação do insolúvel.

NOTA 84:

- i. Esta solução-amostra será usada para as determinações quantitativas requeridas, específicas para cada produto, fazendo-se as operações de diluição ou mesmo concentração que forem necessárias, adequando-se os cálculos.
- ii. Se o filtrado, inicialmente límpido, turvar progressivamente, proceder a nova extração de acordo com a descrição anterior. Tomar um balão volumétrico de 200 mL seco, acrescentar 4 mL exatamente medidos de uma solução de HCl (1+1) e completar o volume com a solução-amostra obtida, promovendo-se, desta forma, a acidificação da solução. Homogeneizar. Neste caso, todos os resultados deverão ser corrigidos pelo fator 200/196.

21.5. Determinação

21.5.1. Para Boro

Utilizar o método espectrofotométrico da azomethina-H (**método 11.2** deste capítulo) a partir da etapa **11.2.5**. “Determinação e cálculo”.

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

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

- Para cobalto – método **12**
- Para cobre – método **12**
- Para ferro – método **12**
- Para manganês – método **12**
- Para molibdênio – método **16.1** ou **16.2**
- Para níquel – método **12**
- Para zinco – método **12**

21.6. Observações importantes:

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

NOTA 85: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), 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.

22. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA – Método de Mohr

22.1. Princípio

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

22.2. Reagentes

- Solução de cromato de potássio com 50 g L⁻¹: transferir 5 g de K₂CrO₄, p.a., para balão volumétrico de 100 mL. Dissolver com água, completar o volume. Homogeneizar.
- Solução padrão de cloreto de sódio 0,050 mol L⁻¹: transferir 1,4611 g de NaCl, p.a., secado a 105-110°C por 1 hora ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto à secagem do material, para balão volumétrico de 500 mL, dissolver com água, completar o volume e homogeneizar.
- Solução de nitrato de prata 0,05 mol L⁻¹: transferir 4,25 g de AgNO₃, p.a., para balão volumétrico de 500 mL, dissolver com água, completar o volume e homogeneizar. Conservar em frasco escuro.

Padronização:

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

$$M = \frac{1}{V}, \text{ onde:}$$

M = Concentração da solução de AgNO₃, em mol L⁻¹.

V = Volume da solução AgNO₃ gasto na titulação, em mililitros.

22.3. Procedimento e cálculo

- a) Pesar uma massa (G) de 2,5 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para um papel de filtro de porosidade média, adaptado em funil de filtração e colocar sobre um balão volumétrico de 250 mL.
- b) Lavar com 10 porções sucessivas de 15-20 mL de água quente (90-95°C), esfriar, completar o volume e homogeneizar.
- c) Tomar uma alíquota (A) contendo até 50 mg de cloreto provável para um erlenmeyer de 300 mL.
- d) Ajustar o volume a aproximadamente 100 mL com água 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_1) gasto.
- f) Conduzir, em paralelo, uma prova em branco (V_2).
- g) Calcular o percentual em massa de cloro pela expressão:

$$Cl_{(\%m/m)} = \frac{886,25M(V_1-V_2)}{AG}, \text{ onde:}$$

V_1 = volume da solução de $AgNO_3$ gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_2 = volume da solução de $AgNO_3$ gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

M = concentração da solução de $AgNO_3$, em $mol L^{-1}$.

A = alíquota tomada, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

NOTA 86:

- i. Para a análise de amostras com teor de cloro inferior a 1% em massa, deve-se utilizar uma solução de $AgNO_3$ com $0,01 mol L^{-1}$, obtida pela diluição cuidadosa de 50 mL da solução de $AgNO_3$ $0,05 mol L^{-1}$ padronizada para 250 mL, com água. A concentração M_1 final será dada por: $M_1 = M/5$, e na fórmula de cálculo deve-se substituir M por M_1 . Esta solução deve ser preparada no momento do uso.
- ii. Relação estequiométrica: 1 mL de $AgNO_3$ $0,05 mol L^{-1}$ equivale a 1,7725 mg de cloro.

23. SILÍCIO – Método espectrofotométrico do molibdato de amônio

23.1. Princípio

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

23.2. Equipamentos

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

23.3. Reagentes

- a) Ácido fluorídrico concentrado (HF), p.a.
- b) Ácido clorídrico concentrado (HCl), p.a.
- c) Solução saturada de ácido bórico com 70 g L^{-1} : solubilizar 70,0 g de ácido bórico, H_3BO_3 , p.a., em 700 mL de água. Transferir a solução para balão de 1L e completar o volume com água (utilizar o sobrenadante).
- d) Ácido sulfúrico diluído (solução A): adicionar, lenta e cuidadosamente, 15 mL de H_2SO_4 concentrado, p.a., a 100 mL de água. Transferir a solução para balão volumétrico de 200 mL, esfriar, completar o volume com água e homogeneizar.
- e) Solução estoque de silício com 1000 mg L^{-1} : transferir o conteúdo de uma ampola (ou embalagem similar) com solução padrão de silício certificada contendo 1,0000 g de Si para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água. Armazenar em frasco plástico.
Além das soluções certificadas, prontas para o uso, que podem ser adquiridas, podem-se utilizar padrões primários- ver item 23.6.d.
- f) Solução intermediária de Si com 20 mg L^{-1} : transferir 10 mL da solução padrão com 1000 mg L^{-1} para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água. Armazenar em frasco plástico.
- g) Solução de molibdato de amônio com 50 g L^{-1} : dissolver 10,0 g de molibdato de amônio tetra hidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) p.a. em 100 mL de água. Transferir a solução para balão volumétrico de 200 mL e completar o volume com água.
- h) Solução de ácido tartárico com 200 g L^{-1} : dissolver 40 g de ácido tartárico em 100 mL de água. Transferir a solução para balão de 200 mL e completar o volume com água.
- i) Solução de ácido ascórbico com 3 g L^{-1} : dissolver 0,3 g de ácido ascórbico p.a. em 50 mL de água. Transferir a solução para balão de 100 mL e completar o volume com água (este reagente deve ser preparado pouco antes do uso).

23.4. Extração

- a) Pesar uma massa (G) de 0,1 a 0,2 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para béquer plástico de 150 mL.
- b) Adicionar 5 mL de água e 1 mL de HCl concentrado, medidos com precisão, e agitar por alguns segundos.
- c) Adicionar 4 mL de HF concentrado (medido com pipeta ou bureta plástica) e homogeneizar a mistura com auxílio de bastão de plástico. Cobrir com tampa plástica.
- d) Deixar reagir durante a noite (mínimo de 12 horas) dentro da capela. Agitar suavemente o frasco algumas vezes durante os 15 minutos iniciais.
- e) Utilizando uma pipeta volumétrica, adicionar lentamente 50 mL da solução saturada de ácido

bórico. Agitar, cobrir o frasco novamente, e deixar reagir por 15 minutos.

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

23.5. Determinação

23.5.1. Preparo da curva de calibração

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

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

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

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

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

23.5.2. Determinação e cálculo

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

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

NOTA 87: Para amostras com teores acima de 30% de Si, fazer nova diluição, tomando-se, com pipeta volumétrica, 1 mL do extrato mais 19 mL de água, sempre medidos com bureta (fator de diluição D=20). Sendo necessária uma diluição diferente desta ou se for necessário suprimir alguma diluição referida (no caso de amostras com teores muito baixos), isto deverá ser considerado nos cálculos.

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

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

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

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

expressão:

$$Si_{(\%m/m)} = \frac{2C}{G}, \text{ onde:}$$

C = concentração de Si na solução de leitura, em mg L⁻¹.

G = peso inicial da amostra, em gramas.

NOTA 88: multiplicar pelo fator de diluição D se houver ocorrido diluição adicional ou adequar a expressão se uma diluição tiver sido suprimida ou alterada.

NOTA 89: Caso seja de interesse expressar o resultado da análise na forma de óxido de silício (SiO₂), fazer a conversão do resultado obtido na análise por meio da equação abaixo:

$$SiO_{2(\%m/m)} = 2,1392 \times Si_{(\%m/m)}$$

23.6. Cuidados especiais e observações

- a) Observar os cuidados no trabalho com ácidos concentrados, sempre em capela e, especialmente, no manuseio com HF, quando se deve utilizar luvas e óculos.
- b) As análises de silício devem ser conduzidas em recipientes de plástico, pois o vidro (borossilicato) é um contaminante de silício e, portanto, interfere e altera a concentração de silício nas soluções. Entretanto, o contato somente de alguns minutos do vidro com as soluções de trabalho ou o uso de balões e pipetas de vidro para o preparo de reagentes e da curva de calibração não interfere nos resultados, pois não há ácido fluorídrico no meio.
- c) Para orientar as diluições a serem feitas, as soluções de trabalho descritas no método são, respectivamente, de 0,4; 1,00 e 2,00 mg L⁻¹ de Si. Adicionados os reagentes para produzir as soluções de leitura, o volume final passa de 20 para 41 mL, de modo que as concentrações finais *reais* das soluções de leitura serão: 0,195; 0,488 e 0,976 mg L⁻¹ de Si. Entretanto, pela sistemática de cálculo adotada, as concentrações a serem usadas para chegar à equação de regressão deverão ser 0,4; 1,00 e 2,00 mg L⁻¹ de Si, respectivamente, para chegar-se à equação de cálculo final apresentada.
- d) A solução padrão de silício pode ser obtida, alternativamente, de duas outras formas:
 - d.1) Fundir 0,0856 g de SiO₂ anidro, p.a., com 1 g de Na₂CO₃ anidro, p.a., em cadinho de platina. Esfriar, dissolver em água e diluir a 1 litro em balão volumétrico. Transferir para recipiente plástico. A concentração de silício nesta solução é de 40 mg L⁻¹ de Si.
 - d.2) Solubilizar 1,0120 g de metassilicato de sódio mono hidratado – Na₂SiO₃.H₂O, p.a. – em 1 litro, com água: esta solução contém 200 mg L⁻¹ de Si.

24. BIURETO

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

24.1.1. Princípio e aplicação

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

24.1.2. Equipamentos

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

24.1.3. Reagentes

- Solução alcalina de tartarato: dissolver 40 g de hidróxido de sódio (NaOH, p.a.) em 500 mL de água, esfriar, adicionar 50 g de tartarato de sódio e potássio ($\text{Na}_2\text{KC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), p.a., e diluir a 1 L. Deixar em repouso por 24 horas antes de ser usada.
- Solução de sulfato de cobre: dissolver 15g de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), p.a., em água livre de CO_2 , fervida por 20 minutos e diluir a 1 L.
- Biureto ($\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$), purificado por recristalização: pesar 10 g de biureto grau reagente e transferir para béquer de 2 L. Adicionar 1 L de álcool absoluto e solubilizar. Concentrar por aquecimento suave até cerca de 250 mL. Resfriar a 5 °C e filtrar através de um cadinho com placa de vidro sinterizado de porosidade adequada. Repetir a cristalização e secar o produto final por 1 hora a 105-110 °C em estufa. Levar a um dessecador e deixar esfriar até a temperatura ambiente.
- Solução padrão de biureto contendo 1 mg L^{-1} : dissolver 0,5000 g de biureto em água livre de CO_2 , previamente fervida por 20 minutos, esfriar, transferir para balão volumétrico de 500 mL e completar o volume.
- Solução de hidróxido de sódio (NaOH) em água, com 4,0 g L^{-1}
- Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) aproximadamente 0,05 mol L^{-1} : diluir 1 mL do ácido concentrado em 360 mL de água.
- Solução de vermelho de metila 5 g L^{-1} em álcool etílico: 0,5 g para 100 mL de etanol, p.a.

24.1.4. Preparo da curva de calibração

- Transferir 2 – 5 – 10 – 25 e 50 mL da solução padrão de biureto para balões volumétricos de 100

mL. Preparar, em paralelo, o branco, sem adição de biureto.

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

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

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

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

24.1.5. Determinação e cálculo – em uréia

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

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

c) Transferir uma alíquota de 50 mL da solução para balão volumétrico de 100 mL e desenvolver a cor como descrito no preparo da curva de calibração, a partir do item **24.1.4.b**.

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

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

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

C: concentração encontrada na solução de leitura da amostra.

G: massa inicial da amostra, em gramas.

24.2. Biureto – método espectrométrico por absorção atômica

24.2.1. Princípio

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

24.2.2. Equipamentos

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

24.2.3. Reagentes

- a) Solução de sulfato de cobre: dissolver 15 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em água e diluir a 1 L.
- b) Solução tampão - pH 13,4: dissolver 24,6 g de KOH e 30 g de KCl em água e diluir a 1 L.
- c) Solução de amido: tratar 1 g de amido solúvel com 10 mL de água fria, misturar até formar uma pasta fina e despejar gradualmente em 150 mL de água fervente contendo 1 g de ácido oxálico. Ferver até a solução clarear, esfriar e diluir a 200 mL. Preparar esta solução semanalmente.
- d) Indicador de púrpura de bromocresol: dissolver 1 g de púrpura de bromocresol em 19 mL de NaOH 0,1 mol L^{-1} e diluir a 250 mL com água.
- e) Álcool etílico (etanol), p.a.
- f) Solução de KOH a 20% em água (m/v).
- g) Biureto: ver **24.1.3.c**
- h) Solução padrão de biureto a 0,4 mg mL^{-1} : dissolver 0,4 g de biureto recristalizado em água quente, esfriar, transferir para um frasco de 1 L e diluir ao volume.
- i) Solução estoque de cobre com 1000 mg L^{-1} : dissolver 1,000 g de cobre metálico puro em uma quantidade mínima de HNO_3 concentrado p.a. e adicionar 5 mL de HCl concentrado, p.a. Evaporar até próximo à secura e diluir a 1 L com HCl 0,1 mol L^{-1} . Alternativamente pode-se adquirir solução certificada para pronto uso.
- j) Soluções para o preparo da curva de calibração: diluir alíquotas da solução padrão de cobre em balões volumétricos de 200 mL, de modo a serem obtidas concentrações finais de 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 e 4,0 mg L^{-1} , adicionando-se 5 mL de álcool, 4 mL da solução tampão e 4 mL de HCl 1 mol L^{-1} , antes de completar-se o volume com água. Preparar, em paralelo, uma prova em branco. O equipamento de absorção atômica será calibrado com estas soluções.

24.2.4. Preparo da curva padrão

- a) Transferir alíquotas da solução padrão de biureto contendo 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mg de biureto para balões de 100 mL. Preparar, em paralelo, o branco da curva. Diluir a 30 mL com água onde for necessário e adicionar 25 mL de álcool a cada um deles. Enquanto se promove a agitação com um agitador magnético, adicionar 2 mL da solução de amido, 10 mL da solução de CuSO_4 e 20 mL da solução tampão.
- b) Remover a barra magnética, enxaguar, completar o volume, homogeneizar e deixar em repouso por 10 minutos. Filtrar a vácuo através de um funil com placa de vidro sinterizado de porosidade média (16 a 40 μm) para um frasco seco.
- c) Transferir alíquotas de 25 mL de cada filtrado para um balão volumétrico de 250 mL, acidificar com 5 mL de solução de HCl 1 mol L^{-1} , completar o volume com água e homogeneizar.
- d) Determinar o cobre complexado na solução por espectrometria de absorção atômica, calibrando o equipamento utilizando os padrões de cobre preparados com a adição de quantidades equivalentes de álcool, solução-tampão e solução de HCl 1 mol L^{-1} . Fazer, pelo menos, 3 leituras de cada solução. A partir dos valores médios da concentração de cobre, preparar a curva padrão relacionando [*mg de Cu*

encontrado x mg de biureto adicionado]. Redeterminar esta relação diariamente.

24.2.5. Determinação

24.2.5.1. Em uréia

Pesar acuradamente a amostra teste contendo até 10 mg de biureto provável. Dissolver em água, transferir para um balão volumétrico de 100 mL, adicionar 25 mL de álcool e proceder como em **24.2.4.a**, começando com " Enquanto se promove a agitação com um agitador magnético...". A partir do teor de cobre encontrado, calcular a concentração de biureto, utilizando a relação determinada no item **24.2.4** anterior.

24.2.5.2. Em misturas de fertilizantes

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

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

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

d) Transferir uma alíquota de 25 mL para um balão volumétrico de 100 mL e proceder como em **24.2.4.a**, começando com "Enquanto se promove a agitação com um agitador magnético...". A partir do teor de cobre encontrado, calcular a concentração de biureto, utilizando a relação determinada no item **24.2.4** anterior.

25. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CÁDMIO, CHUMBO E CROMO

25.1. Princípio e aplicação

O método consiste na extração ácida dos metais contidos na amostra e sua determinação em espectrômetro de absorção atômica (EAA) ou, alternativamente, em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES). Aplicável aos fertilizantes minerais via solo.

25.2. Equipamentos

- a) Espectrômetro de absorção atômica com chama.
- b) Lâmpadas para Cd, Cr e Pb do tipo catodo oco ou de descarga (EDL).

- c) Banho-maria, bloco, placa ou chapa aquecedora com controle de temperatura.
- d) Forno de micro-ondas laboratorial.

25.3. Reagentes

- a) Ácido clorídrico, HCl, concentrado, p.a.
- b) Ácido nítrico, HNO₃, concentrado, p.a.
- c) Solução aquosa de HCl (1+23), aproximadamente 0,5 mol L⁻¹.
- d) Soluções padrões estoque com 1000 mg L⁻¹ dos metais Cd, Cr e Pb: podem ser utilizadas soluções certificadas adquiridas prontas ou serem preparadas a partir de padrões primários contendo os metais referidos.
- e) Soluções de concentração intermediária dos metais, preparadas por diluição da solução-estoque com solução de HCl (1+23).
- f) Soluções padrões de leitura, com concentrações de acordo com a faixa de leitura, para cada um dos elementos.
- g) Solução de cloreto de alumínio 10 g L⁻¹: dissolver 44,72 g de cloreto de alumínio hexahidratado em água e transferir para balão de 500 mL.

25.4. Extração

25.4.1. Extração em sistema aberto

- a) Pesar de 1,0 a 2,0 g da amostra com precisão de 0,1 mg e transferir para um béquer de 250 mL.
- b) Acrescentar à amostra 10 mL de HCl e 3 mL de HNO₃ concentrados para cada grama de amostra tomada. Preparar simultaneamente uma prova em branco dessa extração.
- c) Cobrir com vidro de relógio, levar ao banho-maria, placa, chapa ou bloco de aquecimento com temperatura controlada e ferver até reduzir o volume a 2-3 mL (estado xaroposo). Esfriar, adicionar 20 mL de água e 5 mL de HCl concentrado. Ferver por 10 minutos e deixar esfriar ligeiramente para permitir o manuseio. Filtrar com papel de filtro de porosidade média (ou fina, se necessário) para balão volumétrico de 100 mL ou de um volume V_b mais adequado, de acordo com a concentração do contaminante na amostra, de modo a minimizar as operações de diluição.
- d) Lavar o retido com água quente (80-90°C), deixar esfriar e completar o volume. Homogeneizar, obtendo-se o **extrato-amostra**.
- e) Fazer as diluições necessárias para leitura, utilizando soluções aquosas de ácido clorídrico (1+23) para leitura em espectrômetro de absorção atômica.

25.4.2. Extração assistida por forno de micro-ondas (EPA 3051A)

- a) Pesar 0,25 g a 0,50 g de amostra, com precisão de 0,1 mg, em papel manteiga e transferir para tubo do forno de micro-ondas.
- b) Adicionar 9 mL de HNO₃ e 3 mL de HCl concentrados e deixar reagir por 15 minutos com o tubo

digestor aberto dentro da capela. Preparar simultaneamente uma prova em branco dessa extração.

c) Proceder a digestão em aparelho de micro-ondas conforme manual do equipamento. Sugere-se utilizar a seguinte programação de aquecimento:

Sequência	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Potência (%)
1	175	5	90
2	175	10	90

d) Após o resfriamento das amostras, retirar os suportes do rotor, e vagarosamente abrir os tubos, para evitar perda de amostra na liberação dos gases. Transferir quantitativamente cada amostra para um tubo Falcon ou balão volumétrico de 50 mL. Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina.

25.5. Determinação e cálculo

25.5.1. Preparo das curvas de calibração

a) Preparar os padrões de leitura, por diluições da solução intermediária, seguindo as recomendações de faixa de concentração que garanta a linearidade da curva, comprimento de onda e tipo de chama indicados no manual do equipamento.

NOTA 90: Caso o laboratório tenha a disponibilidade de uso de micropipetas, fica facultativo o preparo dos padrões da curva de calibração a partir de soluções intermediárias, podendo ser preparados diretamente das soluções padrões estoque.

b) Colocar o equipamento nas condições operacionais adequadas para a obtenção das leituras.

Sugestões de condições operacionais:

- Para cádmio:

- Chama ar x acetileno oxidante. A absorbância é fortemente dependente do ajuste correto da corrente da lâmpada e estequiometria da chama;
- Comprimento de onda 228,8 nm.

- Para cromo:

- Chama acetileno x óxido nitroso redutora. Esse tipo de chama é importante para atomizar substâncias refratárias que não atomizam na chama ar/acetileno e evitar a supressão da absorbância do Cr.
- Comprimento de onda 357,9 nm; fenda 0,2 nm.

NOTA 91: Caso a amostra de fertilizante mineral seja um concentrado de micronutrientes (mix-micro) ou contenha esse produto como parte da composição, utilizar o supressor iônico cloreto de alumínio na curva de calibração na proporção de 10% do volume de cada padrão para eliminar a interferência da matriz na absorvância do cromo. Exemplo: se os padrões forem preparados em balões de 25 mL, adicionar 2,5 mL da solução de cloreto de alumínio em cada padrão e no branco.

- Para chumbo:

- Chama ar x acetileno oxidante;
- Comprimentos de onda: 217,0 nm ou 283,3 nm;
- Não têm sido reportadas interferências por cátions, mas ânions como fosfato, carbonato, iodeto, fluoreto e acetato podem suprimir a absorvância do Pb quando em concentrações 10 vezes superiores à do metal. Estas interferências podem ser evitadas pelo uso de EDTA a 0,1 mol L⁻¹ na solução final de leitura. Em 217,0 nm espécies não-atômicas absorvem fortemente. Quando a amostra tiver alta concentração de sólidos dissolvidos faz-se necessária a correção de fundo (lâmpada de deutério).

c) Feitas as leituras dos padrões, montar a curva de calibração e calcular a equação de regressão.

25.5.2. Avaliação das amostras

a) Conduzir a leitura da prova em branco (matriz de abertura da amostra) para subtrair do valor de leitura das amostras.

b) Tomar uma alíquota (A) do extrato-amostra e transferir para balão volumétrico de volume V_c , de modo que a concentração final da solução de leitura esteja no intervalo de concentração dos padrões, de preferência na faixa média da curva de calibração para cada elemento.

NOTA 92: Se a amostra de fertilizante mineral for um concentrado de micronutrientes (mix-micro) ou contenha esse produto como parte da composição, a diluição mínima a ser utilizada deve ser de 5 mL de amostra:25 mL, sendo acrescentado o volume de 2,5 mL da solução de cloreto de alumínio. Fazer a leitura dessa amostra utilizando a curva de calibração preparada também com a solução de cloreto de alumínio na mesma proporção final.

c) Proceder às leituras e registrá-las. Converter as leituras encontradas para as concentrações correspondentes através da equação de regressão linear ou obtê-las por informação direta do equipamento utilizado. A partir das concentrações, calcular o teor nas amostras, reportando-se à massa (G) tomada inicialmente.

d) Fórmula geral de cálculo:

$$E_{(mg\ kg^{-1})} = \frac{(C-C_b)V_cV_b}{AG}, \text{ onde:}$$

- E: teor do elemento (Cd, Cr ou Pb) na amostra, em mg kg⁻¹.
C: concentração do elemento na solução de leitura, em mg L⁻¹.
C_b: concentração da prova em branco, em mg L⁻¹.
V_c: volume do balão volumétrico da solução de leitura.
V_b: volume do balão volumétrico utilizado na preparação do extrato-amostra.
G: massa inicial da amostra, em gramas.
A: alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.

NOTA 93: A leitura poderá, também, ser feita diretamente no extrato-amostra:

$$E_{(mg\ kg^{-1})} = \frac{(C - C_b)V_b}{G}$$

NOTA 94: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para os elementos cádmio, cromo e chumbo.

26. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: ARSÊNIO

26.1. Princípio e aplicação

O método consiste na extração ácida de arsênio e determinação em espectrômetro de absorção atômica (EAA) ou, alternativamente, em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), com geração de hidretos. Esse método possui como princípio a conversão do arsênio até o hidreto volátil (AsH₃) por meio da reação com o borohidreto de sódio, que é carregado até a cela de detecção pelo gás de arraste. Aplicável aos fertilizantes minerais via solo.

26.2. Equipamentos

a) Espectrômetro de absorção atômica (EAA) com gerador de hidretos ou, alternativamente, em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), com geração de hidretos.

26.3. Reagentes

- a) Água reagente: destilada e deionizada ou ultrapura. Havendo disponibilidade, priorizar o uso de água ultra-pura.
b) Ácido ascórbico p.a.
c) Ácido clorídrico concentrado 37%, p.a.

- d) Ácido nítrico concentrado 65 %, p.a.
- e) Borohidreto de sódio (NaBH₄), p.a.
- f) Hidróxido de Sódio (NaOH), p.a.
- g) Iodeto de potássio p.a.
- h) Peróxido de hidrogênio 30% p.a.
- i) Solução 3:1:4 (v/v) recém preparada contendo 3 volumes de ácido nítrico, 1 volume de ácido clorídrico e 4 volumes de água.
- j) Solução estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de arsênio: adquirir solução certificada. Caso contrário, preparar a solução estoque por dissolução de 1,320 g de trióxido de arsênio (As₂O₃), p.a., em 100 mL de água contendo 4 g de hidróxido de sódio. Após a solubilização, acrescentar 20 mL de ácido nítrico concentrado e diluir a 1 litro, com água.
- k) Solução padrão intermediária contendo 50 mg L⁻¹ de arsênio: fazer diluição de 5:100 (v/v) da solução estoque de 1000 mg L⁻¹. Acidificar de forma que a solução apresente 1% de HNO₃.
- l) Solução padrão intermediária contendo 1000 µg L⁻¹ de arsênio: preparar a partir de diluição de 5:250 (v/v) da solução estoque de 50 mg L⁻¹. Acidificar de forma que a solução apresente 1% de HNO₃.
- m) Solução padrão intermediária contendo 100 µg L⁻¹ de arsênio: preparar a partir de diluição 20:200 (v/v) da solução-estoque de As com 1000 µg L⁻¹, completando o volume com solução de HNO₃ a 0,15% em v/v, para manter a acidificação.
- n) Solução pré-redutora com 5% de KI e ácido ascórbico (m/v) recém-preparada: dissolver em água 10 g de KI e 10 g de ácido ascórbico, transferir para balão volumétrico de 200 mL, completar o volume e homogeneizar.
- o) Solução de HCl a 3% em água (v/v).
- p) Solução de borohidreto de sódio a 1% (m/v) em solução de hidróxido de sódio 0,5% (m/v) em água recém-preparada: tomar 2,0 g de borohidreto de sódio e 1 g de hidróxido de sódio, dissolver em água e transferir para balão volumétrico de 200 mL. Completar o volume e homogeneizar. Não armazenar em frasco de vidro.

26.4. Descrição da metodologia

26.4.1. Limpeza dos materiais e vidrarias

Na determinação de arsênio, é importante o cuidado com os materiais utilizados, uma vez que a análise é realizada na escala de concentração de µg L⁻¹. Inicialmente, é realizada a lavagem dos materiais e vidrarias com água de torneira, que em seguida, são colocados em um banho de descontaminação contendo uma solução de HCl 10% (v/v) permanecendo por um período de 24 horas. Após este procedimento, os materiais devem ser lavados abundantemente com água destilada.

Caso seja necessária, a limpeza da cela de quartzo do gerador de hidretos (HG-AAS) deve ser realizada mergulhando-a em solução a 10 % de HF em água (v/v) por 15 minutos. As janelas de quartzo devem ser lavadas com detergente e permanecer em repouso numa solução a 10 % de HNO₃

em água (v/v) por 48 h. Ao final de cada um destes processos de limpeza, as peças devem ser lavadas abundantemente com água destilada e secadas. Cuidado ao trabalhar com solução de HF. Sempre usar óculos e luvas.

26.4.2. Extração

26.4.2.1. Extração baseada no método FM 902

- a) Pesar 1 g de amostra com precisão de 0,1 mg e transferir para erlenmeyer de 125 mL.
- b) Adicionar 15 mL de ácido nítrico e 5 mL de ácido clorídrico diretamente a cada amostra, e deixar em fervura baixa em chapa aquecedora por 30 minutos. Não deixar a amostra secar. Preparar simultaneamente uma prova em branco dessa extração.
- c) Deixar esfriar e adicionar, em seguida, 15,0 mL da solução 3:1:4 (ácido nítrico/ ácido clorídrico/ água) à amostra e retomar o aquecimento por 5 minutos.
- d) Após esfriar à temperatura ambiente, transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- e) Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina.
- f) Proceder às diluições necessárias de maneira que esteja presente preferencialmente uma quantidade entre 20 e 40 ng de arsênio na solução de leitura, para a determinação final no gerador de hidretos.

26.4.2.2. Extração baseada no método EPA 3050-B

- a) Pesar 1 g da amostra com precisão de 0,1 mg e transferir para um erlenmeyer de 125 mL.
- b) Adicionar 5 mL de água deionizada e 5 mL de ácido nítrico, cobrir com vidro de relógio e aquecer por 15 minutos em banho-maria, à temperatura de $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$. Preparar simultaneamente uma prova em branco dessa extração.
- c) Esfriar e adicionar mais 5 mL de ácido nítrico. Em seguida, homogeneizar e recolocar no banho-maria a $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por mais 30 minutos.
- d) Deixar esfriar e adicionar, utilizando uma pipeta graduada de 10 mL, o volume de 2 mL de água e 3 mL de H_2O_2 a 30%.
- e) Retornar ao aquecimento e aguardar que a efervescência das amostras cesse.
- f) Adicionar mais 5 mL de H_2O_2 , com cuidado, em alíquotas de 1 mL, mantendo o aquecimento no banho-maria a $95^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos. Esfriar até a temperatura ambiente.
- g) Adicionar 10 mL de ácido clorídrico concentrado, levar à ebulição por 15 minutos e deixar esfriar novamente. Transferir para um balão volumétrico de 100 mL, completar o volume e homogeneizar.
- h) Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina.
- i) Proceder às diluições necessárias de maneira que esteja presente preferencialmente uma quantidade entre 20 e 40 ng de arsênio na solução de leitura, para a determinação final no gerador de hidretos.

26.4.2.3. Extração assistida por forno de micro-ondas (EPA 3051A)

- Pesar 0,25 a 0,50 g de amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para tubo do forno de micro-ondas.
- Adicionar 9 mL de HNO₃ e 3 mL de HCl concentrados e deixar reagir por 15 minutos com o tubo digestor aberto dentro da capela. Preparar simultaneamente uma prova em branco dessa extração.
- Proceder a digestão em aparelho de micro-ondas conforme manual do equipamento. Sugere-se utilizar a seguinte programação de aquecimento:

Sequência	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Potência (%)
1	175	5	90
2	175	10	90

- Após o resfriamento das amostras, retirar os suportes do rotor, e vagarosamente abrir os tubos, para evitar perda de amostra na liberação dos gases. Transferir quantitativamente cada amostra para um tubo Falcon ou balão volumétrico de 50 mL.
- Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina.

26.5. Determinação e cálculo

26.5.1. Preparo da curva de calibração

- Transferir 1 - 2 - 3 - 4 - 6 e 8 mL da solução padrão de As 100 µg L⁻¹ para balões volumétricos de 50 mL. Preparar um branco com água e os demais reagentes. As soluções padrões terão as concentrações finais de 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 12,0 e 16,0 µg L⁻¹.
- Adicionar 5,0 mL da solução pré-redutora (KI/Ac. ascórbico), correspondente a 10% do volume do balão, e 5,0 mL de HCl concentrado. Homogeneizar e deixar em repouso por uma hora. Completar o volume com água, homogeneizar e deixar em repouso por mais 20 minutos antes de encaminhar ao acessório de geração de hidretos.

26.5.2. Preparo das soluções finais das amostras

Adicionar 5 mL de extrato da amostra em balão volumétrico de 50 mL. Em seguida, adicionar 10 mL da solução pré redutora (20% do volume do balão de 50 mL) seguida da adição de 5,0 mL (10% do volume do balão) de ácido clorídrico concentrado, ambos adicionados em capela para proteção quanto à liberação de iodo. Caso a amostra precipite após a adição de solução pré-redutora, preparar soluções de amostras mais diluídas, tais como 2:50 e/ou 0,5:50. Este procedimento requer um tempo de reação de uma hora. Em seguida, completar o volume com água, homogeneizar e aguardar 20 minutos para encaminhar as amostras à leitura no gerador de hidretos.

26.5.3. Determinação

- a) Colocar o equipamento nas condições operacionais adequadas para a obtenção das leituras, seguindo o procedimento de operação do equipamento utilizado, pelo sistema de fluxo contínuo ou de batelada.
- b) Feitas as leituras dos padrões, montar a curva de calibração para obter a equação de regressão.
- c) Conduzir a leitura da prova em branco (matriz de abertura da amostra) para subtrair do valor de leitura das amostras.
- d) Proceder às leituras e registrá-las. Converter as leituras encontradas para as concentrações correspondentes através da equação de regressão linear ou obtê-las por informação direta do equipamento utilizado. A partir das concentrações, calcular o teor nas amostras, reportando-se à massa (G) tomada inicialmente.
- e) Fórmula geral de cálculo:

$$E_{(mg\ kg^{-1})} = \frac{(C-C_b)V_cV_b}{1000AG}, \text{ onde:}$$

E: teor do As na amostra, em mg kg⁻¹.

C: concentração do elemento na solução de leitura, em µg L⁻¹.

C_b: concentração da prova em branco, em µg L⁻¹.

V_c: volume do balão volumétrico da solução de leitura, em mililitros.

V_b: volume do balão volumétrico utilizado na preparação do extrato-amostra, em mililitros.

G: massa inicial da amostra, em gramas.

A: alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.

1000 = fator de conversão de µg kg⁻¹ para mg kg⁻¹.

26.6. Cuidados no descarte final do NaBH₄

Devido à liberação de gás de hidrogênio na reação de decomposição do borohidreto de sódio, a solução desse reagente deve passar por um tratamento antes de ser descartado. Nesse procedimento, deve-se adicionar vagarosamente solução de ácido acético diluído na solução. Aguardar até que todo o gás seja liberado e descartar.

27. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: MERCÚRIO

27.1. Determinação por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio (baseada no método EPA 7471-b)

27.1.1. Princípio e aplicação

O método consiste na extração ácida de mercúrio e determinação em espectrômetro de absorção atômica (EAA) ou, alternativamente, em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente

acoplado (ICP-OES), com geração de vapor frio. Na técnica do vapor frio, o íon mercúrio contido na solução da amostra é reduzido a mercúrio elementar e assim carregado por uma corrente de gás (ar, N₂ ou Ar), borbulhada através da solução, para a célula de absorção. Aplicável aos fertilizantes minerais via solo.

27.1.2. Equipamentos

- a) Espectrômetro de absorção atômica (EAA) com geração de vapor frio, específico para análise de mercúrio (equipamento dedicado), ou com acessório para geração de vapor frio. Alternativamente, pode ser utilizado espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), com geração de vapor frio.
- b) Banho-maria ou chapa aquecedora com controle de temperatura.

27.1.3. Reagentes

- a) Água reagente: destilada e deionizada ou ultrapura. Havendo disponibilidade, priorizar o uso de água ultrapura.
- b) Ácido clorídrico concentrado 37%, p.a.
- c) Solução de ácido clorídrico a 1% em água (v/v) (rinse) – preparar em balão volumétrico de 1000 mL e armazenar em frasco localizado junto ao analisador de mercúrio;
- d) Ácido nítrico concentrado 65%, p.a.
- e) Solução de água régia – preparar imediatamente antes do uso por adição cuidadosa de três volumes de ácido clorídrico concentrado a um volume de ácido nítrico concentrado;
- f) Permanganato de potássio, p.a., livre de mercúrio;
- g) Solução aquosa de permanganato de potássio (KMnO₄) a 5% (m/v) – preparar dissolvendo 25,0 g de permanganato de potássio em água, completando o volume a 500 mL em balão volumétrico;
- h) Cloridrato de hidroxilamina, p.a.;
- i) Solução de cloridrato de hidroxilamina a 10% (m/v) em água;
- j) Cloreto de estanho II (oso), p.a.;
- k) Solução de cloreto estanoso a 10% m/v - tomar em um béquer de 250-300 mL, 25,0 g de cloreto estanoso e 18,0 mL de ácido clorídrico. Agitar até a completa dissolução e transferir para um balão volumétrico de 250 mL, completando o volume com água. A quantidade preparada deve ser adequada ao uso, uma vez que esta solução deve ser de preparo recente, no dia ou no dia anterior à análise.
- l) Solução padrão de mercúrio 1000 mg L⁻¹: adquirir solução certificada. Caso contrário, dissolver 0,1354 g de cloreto de mercúrio (HgCl₂) em 75 mL de água. Adicionar 10 mL de ácido nítrico e completar o volume com água até 100 mL.
- m) Solução padrão intermediária contendo 50 mg L⁻¹ de mercúrio: fazer diluição de 5:100 (v/v) da solução estoque de 1000 mg L⁻¹. Acidificar de forma que a solução apresente 1% de HNO₃.
- n) Solução padrão de trabalho de mercúrio com concentração de 1000 µg L⁻¹: preparar a partir de diluição de 5:250 (v/v) da solução estoque de 50 mg L⁻¹. A acidez da solução de trabalho deve ser

mantida com a adição de ácido nítrico em uma proporção de 10 % do volume do balão volumétrico escolhido para a preparação, adicionado ao frasco antes da adição da alíquota, completando-se o volume com água.

27.1.4. Extração

- a) Pesar 1 g da amostra com precisão de 0,1 mg e transferir para erlenmeyer de 125 mL. Esta massa destina-se à primeira avaliação da amostra, uma vez que o teor de mercúrio, sendo de um contaminante, não é especificado. Em uma análise de reavaliação ou confirmação esta massa poderá ser alterada;
- b) Adicionar 5 mL de água e 5 mL de água régia previamente preparada e cobrir o erlenmeyer com vidro de relógio;
- c) Colocar a amostra em banho-maria por 2 minutos, mantendo a água a uma temperatura de 95°C;
- d) Esfriar as amostras e adicionar 50 mL de água e 15 mL da solução de permanganato de potássio e deixar em repouso por 15 minutos;
- e) Homogeneizar e submeter a aquecimento no banho-maria a 95°C por 30 minutos, mantendo o erlenmeyer coberto com vidro de relógio nesta etapa;
- f) Deixar esfriar e adicionar 6 mL de cloridrato de hidroxilamina, para eliminar o excesso de permanganato (esta adição deve ser realizada em capela, pois há liberação de cloro);
- g) Transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume com água e filtrar as amostras com papel de filtro de porosidade média ou de filtração lenta, se necessário;
- h) Dependendo do teor de mercúrio no material, poderão ser necessárias diluições adicionais.

27.1.5. Preparo da curva de calibração

- a) Transferir alíquotas de 0,50; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 mL da solução de trabalho, de concentração 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ de mercúrio para erlenmeyer de 125 mL. Preparar um branco sem adição da solução de trabalho. Adicionar quantidade de água suficiente para elevar o volume a 10 mL.
- b) Adicionar 5 mL de água e 5 mL de água régia previamente preparada e cobrir o erlenmeyer com vidro de relógio;
- c) Colocar a amostra em banho-maria por 2 minutos, mantendo a água a uma temperatura de 95°C;
- d) Esfriar as amostras e adicionar 50 mL de água e 15 mL da solução de permanganato de potássio e deixar em repouso por 15 minutos;
- e) Homogeneizar e submeter a aquecimento no banho-maria a 95°C por 30 minutos, mantendo o erlenmeyer coberto com vidro de relógio nesta etapa;
- f) Deixar esfriar e adicionar 6 mL de cloridrato de hidroxilamina, para eliminar o excesso de permanganato (esta adição deve ser realizada em capela, pois há liberação de cloro);
- g) Transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume e homogeneizar. As soluções padrões terão as concentrações finais de 0; 5; 10; 15; 20; 25 e 30 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

27.1.6. Determinação

Durante a operação é utilizada uma solução de ácido clorídrico a 1% em m/v, chamada rinse. Esta solução é bombeada pelo instrumento, auxiliando na limpeza após o procedimento de leitura e entre as leituras. Além do rinse, o instrumento também necessita da solução de cloreto estano a 10% em m/v, que atua na redução do mercúrio presente nas amostras, antes de ser carregado pelo gás de arraste (argônio) para a célula de leitura.

- a) Colocar o equipamento nas condições operacionais adequadas para a obtenção das leituras, seguindo o procedimento de operação do equipamento utilizado, pelo sistema de fluxo contínuo ou de batelada.
- b) Feitas as leituras dos padrões, montar a curva de calibração para obter a equação de regressão.
- c) Conduzir a leitura da prova em branco (matriz de abertura da amostra) para subtrair do valor de leitura das amostras.
- d) Proceder às leituras e registrá-las. Converter as leituras encontradas para as concentrações correspondentes através da equação de regressão linear ou obtê-las por informação direta do equipamento utilizado. A partir das concentrações, calcular o teor nas amostras, reportando-se à massa tomada inicialmente.
- e) Fórmula geral de cálculo:

$$Hg_{(mg\ kg^{-1})} = \frac{(C - C_b)V_b D}{1000G}, \text{ onde:}$$

C: concentração do elemento na solução de leitura, em $\mu\text{g L}^{-1}$.

C_b : concentração da prova em branco, em $\mu\text{g L}^{-1}$.

V_b : volume do balão volumétrico utilizado na preparação do extrato-amostra.

D: fator de diluição, obtido dividindo o volume do balão pela alíquota tomada, em caso de diluição adicional.

G: massa inicial da amostra, em gramas.

27.1.7. Limpeza do material

Os materiais utilizados, de vidro ou plástico, devem ser cuidadosamente lavados com detergente, soluções diluídas de HNO_3 e HCl e água, nessa ordem.

27.2. Determinação por análise direta via combustão (DMA)

27.2.1. Princípio e aplicação

O analisador direto de mercúrio é um equipamento dedicado à determinação de mercúrio total em amostras líquidas e sólidas usando os princípios de decomposição térmica, amalgamação e absorção atômica descritas no método EPA 7473. O princípio de operação do método consiste na introdução de uma pequena quantidade de amostra em uma barquinha de quartzo ou de níquel no amostrador

automático. A amostra é primeiramente seca e depois decomposta termicamente em um forno contendo fluxo contínuo de oxigênio. Os produtos de combustão são carregados e decompostos por um catalisador. Os vapores de mercúrio são capturados por um amalgamador de ouro e por aquecimento são desorvidos para quantificação por espectrofotometria de absorção atômica a 253,7 nm.

27.2.2. Equipamentos

- a) Analisador direto de mercúrio.

27.2.3. Reagentes

- a) Água reagente: destilada e deionizada ou ultrapura. Havendo disponibilidade, priorizar o uso de água ultrapura.
- b) Ácido clorídrico concentrado, p.a.
- c) Solução de ácido clorídrico 1% (v/v): pipetar 1 mL de ácido clorídrico em um balão de 100 mL, contendo um pouco de água. Completar o volume com água. Preparar no dia da análise podendo ser utilizada em até 48h após o preparo.
- d) Solução padrão de mercúrio 1000 mg L⁻¹: adquirir solução certificada. Caso contrário, dissolver 0,1354 g de cloreto de mercúrio (HgCl₂) em 75 mL de água. Adicionar 10 mL de ácido nítrico e completar o volume com água até 100 mL.
- e) Solução intermediária de mercúrio 2000 µg L⁻¹: em um balão volumétrico de 50 mL, adicionar 100 µL da solução padrão de mercúrio de 1000 mg L⁻¹. Completar o volume do balão volumétrico com solução de ácido clorídrico 1%. Preparar no dia de uso podendo ser utilizada em até 48 horas após o preparo.

27.2.4. Preparo da curva de calibração

- a) Para cada ponto da curva de calibração, em balão volumétrico de 10 mL, pipetar os volumes da solução intermediária de mercúrio 2000 µg L⁻¹, conforme a Tabela 4.
- b) Completar o volume com solução de ácido clorídrico 1%.
- c) Preparar no dia de uso podendo ser utilizada em até 48 horas após o preparo.

Tabela 4. Volume da solução de Hg 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ a ser adicionado em cada ponto da curva.

Nível da Curva ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Volume da Solução de 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ (μL)
10	50
20	100
30	150
50	250
100	500
150	750
250	1250
500	2500
750	3750
1000	5000

A curva de calibração deve ser feita preferencialmente a cada 6 meses ou quando os controles estiverem fora da faixa de recuperação aceitável (80 a 110 %) durante a verificação da curva de calibração.

27.2.4.1. Verificação da curva de calibração

A verificação da curva de calibração deve ser feita em toda batelada de análise.

- Fazer pelo menos uma leitura de “Blind Value” (leitura sem barquinha) como primeira leitura da análise seguida da queima de barquinha vazia para confirmar se o sistema está isento de contaminações.
- Para verificação das células do equipamento, fazer a leitura de 100 μL em barquinha de quartzo das soluções de 30, 100 e 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$.

NOTA 95: As concentrações escolhidas como pontos de verificação são sugestões e podem ser trocadas por outros valores que o laboratório considerar mais adequados para a faixa de trabalho.

27.2.5. Preparo da amostra e determinação

- Pesar no máximo 0,08 g de amostras sólidas, em barquinhas de níquel e 0,1 g de amostras líquidas, em barquinhas de quartzo, ambas com precisão de 0,1 mg. Caso as amostras possuam concentração desconhecida, para evitar contaminação do equipamento, pesar inicialmente 0,005 g de amostras sólidas, com precisão de 0,001 mg e analisar. Se necessário, aumentar a massa nas análises seguintes até que o resultado esteja dentro da faixa de concentração da curva de calibração. Certificar que a amostra está igualmente espalhada pela barquinha.
- Incluir a cada dez amostras ou por batelada (caso esta possua menos que dez amostras), a análise de pelo menos um ponto de verificação da curva de calibração. Avaliar se está dentro dos limites

aceitáveis de 80 a 110%. Incluir também a análise de materiais de referência certificados, se disponíveis.

c) Colocar a sequência de barquinhas no carrossel e realizar a programação de análise com parâmetros indicados pelo fabricante do equipamento. Incluir na sequência de análise, antes das amostras, pelo menos uma leitura de “Blind Value” seguida da queima de barquinha vazia para confirmar se o sistema está isento de contaminações.

d) Os resultados das análises são calculados diretamente pelo equipamento, em $\mu\text{g kg}^{-1}$.

27.2.6. Limpeza das barquinhas

a) Limpeza das barquinhas de quartzo:

- Lavar com detergente e escova para retirar resíduos de amostras. Se necessário, deixar imerso em solução água/detergente por no mínimo 2 horas.

- Enxaguar com água corrente.

- Imergir em solução de HCl 5% por no mínimo 2 horas;

- Enxaguar com água ultrapura;

- Secar em mufla a 600°C por 1 hora ou realizar procedimento de limpeza indicado pelo fabricante no analisador de mercúrio.

b) Limpeza das barquinhas de níquel

- Lavar com detergente e escova para retirar resíduos de amostras. Se necessário, deixar imerso em solução água/detergente por no mínimo 2 horas.

- Enxaguar com água ultrapura.

- Secar em mufla a 600°C por 1 hora ou realizar procedimento de limpeza indicado pelo fabricante no analisador de mercúrio.

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

A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE

1. Fertilizantes sólidos

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

2. Fertilizantes fluidos

Amostras de fertilizantes fluidos deverão, apenas, ser agitadas até completa homogeneização, no momento da tomada da alíquota para pesagem.

Amostras cujo conteúdo tenha extravasado da embalagem primária ou tenha cristalizado (“empedrado”), de tal forma que impeça a retirada da alíquota da amostra, devem ser rejeitadas.

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

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

NOTA 96: Os fertilizantes para aplicação fertirrigação e via semente deverão ter a análise do teor do(s) nutriente(s) especificado(s) em sua composição pelo(s) método(s) descrito(s) neste e no capítulo I deste Manual, de acordo com sua classificação como produto sólido ou fluido, solúvel em água, em outro extrator ou sem especificação de solubilidade, conforme informado pelo produtor ou importador. Caso seja solicitada a análise de teores totais, utilizar os métodos descritos no capítulo I, realizando-se a pesagem da amostra “in natura”, mesmo no caso de amostras líquidas (ver Introdução, item h).

C – SOLUBILIZAÇÃO

1. Equipamentos

- Agitador tipo Wagner.
- Bomba de vácuo.
- Centrífuga: a escolha da centrífuga deverá considerar a capacidade de rotação (rpm) e a FCR (força centrífuga relativa), que depende do raio de centrifugação.
- Filtro de membrana de éster de celulose com porosidade de 0,45 μm , diâmetro de 47 mm (ou outro diâmetro, dependendo do sistema de filtração disponível).

2. Reagentes

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

3. Preparo da solução-amostra

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

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

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

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

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

NOTA 97: Se após a obtenção de um filtrado sem partículas insolúveis, ele turvar progressivamente, deve-se repetir o procedimento de pesagem e solubilização com agitação, obtendo-se a solução-amostra no balão de 250 mL, como descrito anteriormente. Em seguida, proceder à filtração em papel de filtro de porosidade adequada e receber o filtrado em um balão volumétrico de 200 mL, seco, ao qual foram previamente adicionados 5,0 mL de HCl (1+1). Interromper a filtração no exato momento em que se atingir o traço de referência do balão. Homogeneizar. Neste caso, os cálculos deverão considerar um fator de diluição de 200/195.

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

adequando-se os cálculos para a obtenção dos resultados finais.

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

Aqui, pode-se indicar, também, o acréscimo dos 5 mL de HCl (1:1) para acidificação da solução-amostra, que inicialmente não apresenta partículas insolúveis e que se turva progressivamente após a diluição.

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

D – ANÁLISES QUÍMICAS – MÉTODOS

1. NITROGÊNIO SOLÚVEL EM ÁGUA

1.1. Macrométodo da liga de Raney

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

1.1.1. Reagentes adicionais

a) Solução de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , aproximadamente $0,10 \text{ mol L}^{-1}$: transferir 14 mL de ácido sulfúrico concentrado para balão volumétrico de 500 mL contendo aproximadamente 400 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (esta solução tem aproximadamente $0,50 \text{ mol L}^{-1}$). Homogeneizar. Tomar 100 mL desta solução e diluir com água para 500 mL, em balão volumétrico. Homogeneizar.

b) Solução de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , (1+1), com água.

c) Solução de ácido clorídrico, HCl, aproximadamente $0,20 \text{ mol L}^{-1}$: transferir 42 mL de ácido clorídrico concentrado para balão volumétrico de 500 mL contendo aproximadamente 400 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (esta solução tem aproximadamente $1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Homogeneizar. Tomar 100 mL desta solução e diluir com água para 500 mL, em balão volumétrico. Homogeneizar.

Padronização das soluções de H_2SO_4 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ ou HCl $0,20 \text{ mol L}^{-1}$:

1. com Na_2CO_3 :

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

$$M_{(H_2SO_4)} = \left(\frac{2GP}{105,988V} \right)$$

ou

$$M_{(HCl)} = \left(\frac{2GP}{52,994V} \right), \text{ onde:}$$

M = concentração da solução, em mol L⁻¹;

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

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

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

2. com tris-hidroximetil amino metano (TRIS):

- Pesar uma massa (G) de 0,2 g de TRIS com precisão de 0,1 mg e transferir para erlenmeyer de 125 mL. Adicionar 20 mL de água, agitar com cuidado até a completa dissolução do reagente e adicionar 4 a 5 gotas da solução de alaranjado de metila.
- Titular a solução do erlenmeyer até começar a apresentar variação de cor (ponto de viragem do amarelo para laranja).
- Anotar o volume gasto (V). Repetir este procedimento de titulação por mais duas vezes e calcular a concentração pelas expressões abaixo, utilizando as massas pesadas de TRIS. Fazer a média das concentrações encontradas.

$$M_{(H_2SO_4)} = 5 \left(\frac{G \times P}{V \times 121,14} \right)$$

ou

$$M(HCl) = 10 \left(\frac{G \times P}{V \times 121,14} \right)$$

M = concentração da solução ácida em mol L⁻¹;

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

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

G = massa exata de TRIS que foi pesada, em gramas.

NOTA 98:

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

1.1.2. Procedimento

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

1.1.3. Cálculo

Calcular o teor de nitrogênio na amostra pelas expressões:

$$N_{(\%m/m)} = \frac{700,35M(V-V_b)}{AG}, \text{ usando-se a solução de H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,10 mol L}^{-1}.$$

ou

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

M = concentração da solução ácida padronizada, em mol L⁻¹.

V = volume da solução ácida gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_b = volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

A = alíquota tomada da solução da amostra, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas (2,5 ± 0,1g).

1.2. Micrométodo da liga de Raney

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **C.1.3**. “Micrométodo da liga de Raney”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos. Aplica-se aos produtos contendo formas inorgânicas de nitrogênio em sua composição, mais propriamente as mais comuns, amoniacal, nítrica e amídica da uréia.

1.2.1. Procedimento

- Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo II**, item **C.3**.
- Tomar uma alíquota “A” da solução-amostra que contenha de 2,5 a 15 mg de nitrogênio provável e transferir para o tubo do microdigestor ou béquer (digestão alternativa). Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
- Prosseguir de acordo com o método **C.1.3** do **capítulo I**, a partir do item **C.1.3.4.d** (“Extração e digestão”) mais o descrito no item **1.3.5** (“Destilação e cálculo”).

1.2.2. Cálculo

- Usando solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄):

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

- Usando solução de ácido clorídrico (HCl):

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

M: concentração da solução ácida padronizada de H₂SO₄ ou HCl, em mol L⁻¹.

V: volume da solução ácida gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_b: volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

A: alíquota tomada da solução-amostra, em mililitros.

G: massa inicial da amostra, em gramas (2,5 ± 0,1g).

1.3. Semimacrométodo da liga de Raney

1.3.1. Princípio e aplicação

Determinação de nitrogênio por meio da amonificação de todas as formas não amoniacais do analito, seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida em solução de ácido bórico. O borato formado é titulado com ácido padronizado.

1.3.2. Equipamentos

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

1.3.3. Reagentes

- a) Pó catalítico ou liga de Raney (50% Al – 50% Ni).
- b) Ácido sulfúrico concentrado, H₂SO₄, p.a.
- c) Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.
- d) Sulfato de cobre pentahidratado, p.a., CuSO₄.5H₂O.
- e) Sulfato de potássio, p.a., K₂SO₄.
- f) Tiosulfato de sódio pentahidratado, p.a., Na₂S₂O₃.5H₂O.
- g) Solução de tiosulfato de sódio em água, com 25,0 g L⁻¹.
- h) Solução de hidróxido de sódio, NaOH, com 450 g L⁻¹.
- i) Solução indicadora de verde de bromocresol 1 g L⁻¹: pesar 0,25 g de verde de bromocresol, triturar em almofariz com 7 a 8 mL de solução aquosa de NaOH 4 g L⁻¹, transferir para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água.
- j) Solução indicadora de vermelho de metila 1 g L⁻¹: dissolver 0,1 g de vermelho de metila em álcool etílico, p.a., e transferir para um balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com álcool etílico.
- k) Mistura de indicadores: misturar 1 volume da solução de vermelho de metila 1 g L⁻¹ e 10 volumes da solução de verde de bromocresol 1 g L⁻¹.
- l) Ácido bórico, H₃BO₃, 40 g L⁻¹ com mistura de indicadores: pesar 40 g de ácido bórico p.a. e

dissolver em água morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1 litro. Acrescentar 20 mL da mistura de indicadores, completar o volume com água e homogeneizar.

m) Carbonato de sódio, Na_2CO_3 p.a., padrão primário, secado a 270-300 °C, até peso constante, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto à secagem do material, resfriado e mantido em dessecador.

n) Solução indicadora de alaranjado de metila 1 g L^{-1} : dissolver 0,1 g de alaranjado de metila em água e completar o volume a 100 mL.

o) Solução de ácido clorídrico aproximadamente $0,05 \text{ mol L}^{-1}$: transferir 42 mL de ácido clorídrico concentrado para balão volumétrico de 1000 mL contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (HCl aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Homogeneizar. Tomar 100 mL desta solução e diluir com água para 1000 mL, em balão volumétrico. Homogeneizar.

Padronização das soluções de H_2SO_4 $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ ou HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$:

Proceder como descrito no capítulo I, método C.1.3 (Micrométodo da liga de Raney), item C.1.3.3.

1.3.4. Extração

a) Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo II**, item C.3.

b) Tomar uma alíquota “A” do extrato-amostra que contenha de 2,5 a 10 mg de N e colocar no tubo de vidro do digestor. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.

c) Levar o volume a 25 mL com água quando for necessário, adicionar 0,7 g de liga de Raney, 4,00 g de K_2SO_4 e 10 mL de H_2SO_4 concentrado, nessa ordem.

d) Levar à ebulição por aproximadamente 10 minutos, retirar do digestor, deixar esfriar ligeiramente e adicionar 0,25 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e mais 3,75 g de K_2SO_4 . Levar à ebulição vigorosa no digestor até o aparecimento de densos fumos brancos do H_2SO_4 e prosseguir por mais aproximadamente 30 minutos até 2 horas dependendo do conteúdo de matéria orgânica.

e) Esfriar em ambiente com exaustão. Adicionar 20 mL da solução de tiosulfato de sódio a 25 g L^{-1} e aquecer novamente até suspender todo o conteúdo.

f) Esfriar, homogeneizar e levar ao destilador.

1.3.5. Determinação e cálculo

a) Adaptar à saída do destilador um erlenmeyer de 250 ou 125 mL contendo uma solução composta por 5 mL da solução de H_3BO_3 40 g L^{-1} com indicadores e 40 mL de água destilada, mantendo sempre a ponta do condensador mergulhada na solução.

b) Acoplar ao destilador o tubo de destilação contendo a amostra digerida e só então adicionar 35 mL da solução com 450 g L^{-1} de NaOH ao tubo.

c) Fechar imediatamente o sistema, colocar o destilador em funcionamento e aguardar que o mesmo promova a destilação da amostra até a obtenção de um volume total de aproximadamente 100 mL no erlenmeyer de recepção.

- d) Retirar o erlenmeyer e titular o destilado com solução 0,05 mol L⁻¹ de HCl padronizada. Anotar o volume gasto (V).
- e) Titular a prova em branco (V_b).
- f) Calcular o teor de nitrogênio total (porcentagem em massa) presente na amostra pela expressão:

- Usando solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄):

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

- Usando solução de ácido clorídrico (HCl):

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

Onde:

M: concentração da solução ácida padronizada, em mol L⁻¹.

V: volume da solução ácida gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_b: volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

A: alíquota tomada da solução-amostra, em mililitros.

G: massa inicial da amostra, em gramas (2,5 ± 0,1g).

2. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁGUA

2.1. Método gravimétrico do Quimociac

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

2.1.1. Procedimento

- a) Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo II**, item **C.3**.
- b) Tomar uma alíquota da solução-amostra que contenha de 10 a 25 mg de P₂O₅ e transferir para béquer de 300 mL. Diluir, se necessário, a 50 mL, com água.
- c) Prosseguir de acordo com o procedimento descrito no **capítulo I**, método **C.3.1**, a partir do item **C.3.1.5.b**. “Determinação e cálculo”.
- d) Calcular o percentual de fósforo, expresso como P₂O₅:

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

m_p = massa do precipitado, em gramas.

A = alíquota da solução-amostra tomada para a determinação, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

2.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

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

2.2.1. Procedimento

- Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo II**, item **C.3**.
- Tomar uma alíquota “A” da solução-amostra que contenha de 1,0 a 2,0 mg de P_2O_5 .
- Prosseguir de acordo com o procedimento descrito no **capítulo I**, método **C.3.2**, a partir do item **3.2.5** (“Determinação”).
- Cálculo:

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

C = concentração de P_2O_5 na solução de leitura da amostra, em $mg L^{-1}$.

A = alíquota tomada da solução-amostra, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

3. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁGUA EM AMOSTRAS CONTENDO FOSFITO

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **C.7**. – “Determinação de fósforo em amostras contendo fosfito”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

3.1. Método gravimétrico do Quimociac

3.1.1. Procedimento

- Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo II**, item **C.3**.
- Tomar uma alíquota “A” da solução-amostra contendo de 10 a 25 mg de P_2O_5 , transferir para béquer e prosseguir de acordo com o método **C.7**, do **capítulo I**, a partir do item **C.7.5.1**: “Determinação e cálculo por gravimetria, com o reagente “Quimociac”.
- Cálculo:

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

m_p = massa do precipitado, em gramas.

A = alíquota da solução-amostra tomada para a determinação, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

3.2. Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

3.2.1. Procedimento

- Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo II**, item **C.3**.
- Tomar uma alíquota “A” da solução-amostra contendo de 10 a 25 mg de P_2O_5 .
- Prosseguir de acordo com o **capítulo I**, método **C.7**, item **C.7.5.2** – “Determinação e cálculo por espectrofotometria”, que inclui “Preparo da curva de calibração” e “Determinação e cálculo”.
- Cálculo:

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{125C}{GAV_1}, \text{ onde:}$$

C = concentração obtida na solução de leitura da amostra, em $mg L^{-1}$.

G = massa inicial da amostra, em g.

A = alíquota tomada da solução-amostra, em mililitros.

V_1 = alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.

4. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA

4.1. Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio (TFBS)

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **C.8.1.1** – “Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

4.1.1. Procedimento

- Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo II**, item **C.3**.
- Tomar 100 mL da solução-amostra, transferir para um béquer de 300 mL e acrescentar 20 mL da solução de oxalato de amônio. Ferver suavemente por 15 minutos. Esfriar, transferir para um balão volumétrico de 200 mL, completar o volume com água e homogeneizar.

NOTA 99: Se for verificada a formação de algum precipitado, promover a filtração através de papel de filtro de porosidade média, sem lavar o retido.

c) Pipetar uma alíquota “A” contendo de 10 a 40 mg de K₂O provável e prosseguir de acordo com o método **C.8.1.1** do **capítulo I**, item **C.8.1.1.4** - “Determinação e cálculo”.

d) Cálculo:

$$K_2O_{(\%m/m)} = \frac{50F_2[V_3 - (2V_4F_1)]}{AG}, \text{ onde:}$$

V₃ = volume da solução de TFBS adicionado, em mililitros.

V₄ = volume da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio gasto na titulação, em mililitros.

F₁ = fator de correspondência da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio x TFBS.

F₂ = fator de correspondência da solução de TFBS x K₂O.

A = alíquota tomada da solução-amostra, no item “b”, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

4.2. Método por fotometria de chama

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **C.8.1.2** – “Método para determinação do potássio por fotometria de chama”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

4.2.1. Procedimento

a) Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo II**, item **C.3**.

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

NOTA 100: No caso de volumes fracionados, pode-se tomar um volume próximo ao calculado para o qual se disponha de uma pipeta volumétrica ou fazer uso de uma bureta ou de uma micropipeta regulável, tomando-se exatamente o volume calculado.

c) Prosseguir de acordo com o **capítulo I**, método **C.8.1.2** - “Método por fotometria de chama”, a partir do item **C.8.1.2.5.b** – em “Determinação e cálculo”.

d) Calcular a percentagem em massa de potássio, expresso em K₂O:

$$K_2O_{(\%m/m)} = \frac{0,005LV_b}{AG}, \text{ ou}$$

$$K_2O_{(\%m/m)} = \frac{0,025CV_b}{AG}, \text{ onde:}$$

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

C: leitura da solução diluída da amostra, em mg L⁻¹.

G: massa inicial da amostra, em gramas.

A: volume da alíquota da solução-amostra, em mililitros.

V_b: volume do balão utilizado no preparo da solução de leitura.

Considerar diluição intermediária, se tiver sido necessária.

NOTA 101: Caso a leitura “L” encontrada tenha sido abaixo de 75 (C=15 mg L⁻¹) ou acima de 85 (C=17 mg L⁻¹), o resultado é considerado aproximado. Deve-se, então, repetir a etapa de determinação retirando uma nova alíquota A_r de volume próximo ao calculado pelas fórmulas abaixo:

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

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

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

NOTA 102: Para equipamentos com pontos de ajuste (concentrações de K ou K₂O) diferentes, próprios da concepção do instrumento, devem ser preparadas as soluções de calibração recomendadas, feitas as diluições adequadas e o ajuste dos cálculos, sempre de forma que:

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

5. CÁLCIO E MAGNÉSIO SOLÚVEIS EM ÁGUA

5.1. Método volumétrico do EDTA para cálcio e magnésio

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **C.9.1** – “Método volumétrico do EDTA”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

Este método deve ser destinado a produtos com teor de cálcio e magnésio da ordem de 5% em massa ou acima e com teor de manganês ou zinco inferior a 0,25 % em massa.

5.1.1. Procedimento para determinação do cálcio

- Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo II**, item **C.3**.
- Transferir exatamente 100 mL da solução-amostra para béquer de 250-300 mL, acrescentar 10 mL de uma solução de HNO₃ (1+1), levar à ebulição moderada e manter o aquecimento até reduzir o volume a 10-15 mL. Deixar esfriar por alguns minutos. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
- Adicionar 25 mL de HNO₃ e 5 mL de HCl concentrados, cobrir com vidro de relógio e levar à ebulição até a solução clarear, pela evolução dos fumos castanhos de NO₂.
- Deixar esfriar e acrescentar água perfazendo um volume de aproximadamente 100 mL.

NOTA 103: Este procedimento visa à destruição de agentes quelantes ou complexantes (como o próprio

EDTA) antes de se passar à determinação.

e) Verificar o pH da solução e, se necessário, ajustá-lo a $4 \pm 0,1$ com solução de KOH 200 g L^{-1} , utilizando um potenciômetro e agitador magnético para homogeneizar a solução. Se o pH passar de 4 corrigir com HCl (1+5). Para ajustar o pH nas proximidades do ponto desejado podem ser utilizadas soluções mais diluídas de KOH ou HCl.

f) Adicionar um volume variável da solução de sulfato duplo de ferro III e amônio, de acordo com o teor de P_2O_5 do fertilizante (5 mL para fertilizantes com menos de 7% de P_2O_5 , 10 mL para fertilizantes com 7 a 15% de P_2O_5 , 15 mL para fertilizante com 16 a 30% de P_2O_5 e quantidades proporcionais para $\text{P}_2\text{O}_5 > 30\%$).

g) Ajustar o pH da solução a $5 \pm 0,1$, com solução de KOH 200 g L^{-1} e corrigir, se necessário, com solução de HCl (1+5), ou soluções mais diluídas de ambos.

h) Deixar esfriar e filtrar a suspensão do béquer para balão volumétrico de 250 mL com papel de filtro de porosidade média. Lavar o béquer e o resíduo com várias porções de água, acrescentando cada porção após a anterior ter percolado pelo resíduo, até obter um volume próximo de 250 mL. Completar o volume e homogeneizar.

i) Transferir uma alíquota (V_b) de 10 a 25 mL da solução para erlenmeyer de 250-300 mL e adicionar 70-80 mL de água.

j) Adicionar 10 mL de solução de hidróxido de potássio - cianeto de potássio; 2 gotas da solução de trietanolamina; 5 gotas da solução de ferrocianeto de potássio e uma pitada (10-15 mg) do indicador calceína ou 6 gotas da solução do indicador calcon.

k) Colocar o frasco sobre um fundo branco e de preferência usar agitador magnético em frente a uma luz fluorescente. Titular imediatamente com a solução padronizada de EDTA 4 g L^{-1} , agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para roxo; o calcon muda de vinho para azul puro. Anotar o volume (V_1) da solução de EDTA consumido, assim como o volume para a prova em branco (V_2).

l) Calcular a percentagem em massa de cálcio pela expressão:

$$Ca_{(\%m/m)} = \frac{62,5t_1(V_1 - V_2)}{V_b G}, \text{ onde:}$$

V_1 = volume da solução de EDTA consumido na titulação da alíquota da amostra, em mililitros.

V_2 = volume da solução de EDTA consumido na titulação da prova em branco, em mililitros.

t_1 = fator de correlação da solução de EDTA expresso em (mg de Ca) x (mL de EDTA).

V_b = volume da alíquota tomada para a titulação do cálcio, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

5.1.2. Procedimento para a determinação do magnésio

a) Tomar uma alíquota (V_b) de 10 a 25 mL da solução obtida no **item 5.1.1.e**, do procedimento anterior para a determinação do cálcio, transferir para erlenmeyer de 250-300 mL e adicionar 70-80

mL de água. Esta alíquota deve ser idêntica à escolhida para a determinação do cálcio. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.

b) Adicionar 5 mL da solução-tampão de pH 10; 2 mL da solução de KCN a 2%; duas gotas da solução de trietanolamina (1:1); 5 gotas da solução de ferrocianeto de potássio e 8 gotas da solução de negro de eriocromo T, homogeneizando após a adição de cada reagente.

c) Colocar o erlenmeyer sobre um fundo branco e de preferência usar um agitador magnético em frente a uma luz fluorescente. Titular (cálcio + magnésio) imediatamente com a solução padronizada de EDTA 4 g L⁻¹, agitando continuamente até que a solução passe da cor vinho para azul. Anotar o volume gasto (V₃), assim como o volume para a prova em branco (V₄).

d) Calcular a percentagem em massa de magnésio pela expressão:

$$Mg_{(\%m/m)} = \frac{62,5t_2[(V_3-V_4)-(V_1-V_2)]}{V_b G}, \text{ onde:}$$

V₃ = volume da solução de EDTA consumido na titulação do cálcio + magnésio, em mililitros.

V₄ = volume da solução de EDTA consumido na titulação da prova em branco do cálcio + magnésio, em mililitros.

V₁ = volume da solução de EDTA consumido na titulação do cálcio, em mililitros.

V₂ = volume da solução de EDTA consumido na titulação da prova em branco do cálcio, em mililitros.

t₂ = fator de correlação da solução de EDTA expresso em (mg de Mg) x (mL de EDTA).

V_b = volume da alíquota tomada para a titulação do cálcio + magnésio, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

5.2. Cálcio - Método espectrométrico por absorção atômica

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **C.9.2** – “Cálcio: método espectrométrico por absorção atômica”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

O método é aplicável de modo geral e especialmente indicado para produtos com teor de cálcio ≤ 5% em massa.

5.2.1. Procedimento

a) Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo II**, item **C.3**.

b) Tomar uma alíquota “A” da solução-amostra que contenha no máximo 0,25 mg de cálcio e transferir para balão volumétrico de 25 mL. Deve-se escolher uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração, que será de zero a 20 mg L⁻¹ de Ca.

NOTA 104: Para produtos mais concentrados poderá ser necessária uma diluição intermediária, com água. Nesses casos, o fator de diluição será identificado como “D”. Por exemplo: para uma diluição intermediária de 10:100, o fator D = 10.

- c) Juntar 5 mL da solução de óxido de lantânio e completar o volume com água.
- d) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cálcio (lâmpada de Ca, comprimento de onda de 422,7 nm ou linha secundária, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento).
- e) Calibrar o aparelho com o branco e os padrões, preparados conforme descrito no **método C.9.2 do capítulo I**. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
- f) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determinar sua concentração, em mg L^{-1} , através da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
- g) Calcular a porcentagem em massa de cálcio pela expressão:

$$Ca_{(\%m/m)} = \frac{0,625C}{AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração de Ca na solução final de leitura, em mg L^{-1} .

G = massa inicial da amostra, em gramas.

A = alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.

Se ocorrer diluição intermediária:

$$Ca_{(\%m/m)} = \frac{0,625CD}{AG}, \text{ onde D é o fator de diluição.}$$

NOTA 105: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para cálcio.

5.3. Magnésio - Método espectrométrico por absorção atômica

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **C.9.3** – “Magnésio: método espectrométrico por absorção atômica”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

O método é aplicável de modo geral e especialmente indicado para produtos com teor de magnésio $\leq 5\%$ em massa.

5.3.1. Procedimento

- a) Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo II**, item **C.3**.
- b) Tomar uma alíquota “A” da solução-amostra que contenha, no máximo 0,05 mg de magnésio e

transferir para balão volumétrico de 25 mL. Deve-se escolher uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração, que será de zero a 2,0 mg L⁻¹ de Mg.

NOTA 106: Para produtos mais concentrados poderá ser necessária uma diluição intermediária, utilizando-se água como diluente. Nesses casos, o fator de diluição será identificado como “D”. Por exemplo: para uma diluição de 5:100, o fator D = 20.

- c) Juntar 5 mL da solução de óxido de lantânio e completar o volume com água.
- d) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do magnésio (lâmpada de Mg, comprimento de onda de 285,2 nm ou linha secundária, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento).
- e) Calibrar o aparelho com o branco e os padrões preparados conforme descrito no **método 9.3** referido. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.
- f) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determinar sua concentração, em mg L⁻¹, através da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
- g) Calcular a porcentagem em massa de magnésio pela expressão:

$$Mg_{(\%m/m)} = \frac{0,625CD}{AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração de Mg na solução final de leitura, em mg L⁻¹.

G = massa inicial da amostra, em g.

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

D = fator de diluição, quando houver.

NOTA 107: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para magnésio.

6. ENXOFRE SOLÚVEL EM ÁGUA

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **C.10** – “Enxofre: método gravimétrico do sulfato de bário”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

Este método se aplica à determinação do enxofre presente em produtos minerais, na forma de sulfato, solúvel em água.

6.1. Procedimento

- a) Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo II**, item **C.3**.
- b) Tomar uma alíquota “A” do extrato-amostra que contenha de 20 a 150 mg de enxofre e transferir para béquer de 250-300 mL. Se necessário, acrescentar água até obter um volume de aproximadamente 150 mL.
- c) Adicionar 10 mL de HCl concentrado, cobrir com vidro de relógio e ferver por 10 minutos. Esfriar levemente.
- Se for verificada a formação de algum precipitado, proceder à filtração em papel de filtro de porosidade adequada.
- d) Reaquecer a solução até a ebulição, adicionar 5-6 gotas da solução de cloreto de bário com 100 g L⁻¹ e, após um minuto, acrescentar lentamente mais 15 mL da solução de BaCl₂, completando-se a precipitação do sulfato.
- e) Cobrir com vidro de relógio, manter aquecido em banho-maria, placa ou chapa aquecedora com aquecimento brando, sem fervura, durante uma hora. Remover, deixar esfriar, e aguardar a sedimentação do precipitado.
- f) Realizar a filtração do precipitado que pode ser feita em:
- Papel de filtração lenta, de porosidade fina (faixa azul ou equivalente), ou
 - Papel de filtro de filtração lenta com sucção (bomba de vácuo) utilizando um funil de filtração de Buchner com o papel de filtração lenta perfeitamente ajustado de modo a não ocorrer perda de precipitado ou,
 - Cadinho de placa porosa fina (10 a 16 µm) com sucção (bomba de vácuo), previamente secado a 240 ± 10 °C e tarado.

NOTA 108: Deve-se confirmar a completa precipitação do sulfato, recolhendo-se uma alíquota dos primeiros volumes de filtrado (cerca de 30 mL), aquecer até próximo da fervura e adicionar a ela 5 mL da solução de cloreto de bário. Se ocorrer formação de precipitado (BaSO₄), o procedimento deverá ser reiniciado tomando-se uma alíquota “A” menor.

- g) Lavar com 10 porções de aproximadamente 25 mL de água a 80-90°C, e continuar a lavagem enquanto o teste de cloreto executado no filtrado, com 2-3 mL de solução de AgNO₃ 10 g L⁻¹, acusar a presença de cloreto (com o aparecimento de uma turvação/precipitado branco do AgCl).
- h) Colocar o papel com o precipitado num cadinho de porcelana tarado e levar à mufla para aquecimento até 800 °C, mantendo a porta entreaberta durante a fase inicial da elevação da temperatura. Fechar a porta do forno e conservá-lo a 800 °C + 40 °C durante 30 minutos. Se a filtração for feita em cadinho de placa porosa, secar durante 30 minutos a 240 °C ± 10 °C. Retirar o cadinho, esfriar em dessecador e pesar.
- i) Calcular a porcentagem em massa de enxofre pela expressão:

$$S_{(%m/m)} = \frac{13,74 \times 250 \times m_p}{AG}, \text{ onde:}$$

m_p = massa do precipitado de BaSO₄, em gramas.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

A = alíquota tomada da solução-amostra, em mililitros.

NOTA 109: Para amostras contendo formas solúveis de enxofre que não sulfato, será necessário um tratamento preliminar de oxidação da solução-amostra, de acordo com o seguinte procedimento:

i. Tomar uma alíquota “A” da solução-amostra contendo entre 20 e 100 mg de enxofre provável. Se necessário, juntar água até perfazer um volume mínimo de cerca de 50 mL. Adicionar 3 mL de uma solução aquosa de NaOH a 30% em massa/volume e 2 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 30%. Cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por 1 hora. Neste período, resfriar ligeiramente e adicionar peróxido de hidrogênio, em porções de 1 mL, enquanto houver reação (máximo de 5 mL). Deixar esfriar e adicionar 20 mL de HCl (1+1). Homogeneizar e levar à ebulição por 10 minutos. Esfriar levemente.

NOTA 110: Se for verificada a formação de algum precipitado, proceder à filtração em papel de filtro de porosidade adequada.

ii. Fazer um volume de cerca de 150 mL por adição de água.

iii. Prosseguir a partir do item “c” do procedimento descrito acima.

7. BORO SOLÚVEL EM ÁGUA

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **C.11.2** – “Boro: método espectrofotométrico da azomethina-H”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

7.1. Procedimento

a) Preparar a curva de calibração conforme descrito no método **11.2.**, item **11.2.5** - “Preparo das soluções de leitura”.

b) Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo II**, item **C.3**.

NOTA 111: Caso a cor do extrato ou a presença de material orgânico na amostra interfira na determinação final do boro, pode-se acrescentar uma etapa de tratamento do extrato-amostra com carvão ativado, conforme item **E.9.2.2.2** c) e d) do cap. **III**.

c) Tomar uma alíquota “A” da solução-amostra que contenha, no máximo, 20 microgramas de boro, para balão volumétrico de 25 mL.

NOTA 112: Para produtos mais concentrados poderá ser necessária uma diluição intermediária, utilizando-se água como diluente. Nesses casos, o fator de diluição será identificado como “D”. Por exemplo: para uma diluição de 10:100, o fator D = 10.

d) Adicionar 5 mL de água e em seguida 5 mL da solução-tampão. Homogeneizar e aguardar 5 minutos.

- e) Juntar 2 mL da solução de azometina e aguardar 5 minutos. Completar com água e homogeneizar. Aguardar 60 minutos e proceder à leitura a 410 nm.
- f) Determinar a concentração, em mg L⁻¹, através da curva de calibração ou informação direta do equipamento.
- g) Calcular a porcentagem em massa de boro pela expressão:

$$B_{(\%m/m)} = \frac{0,625CD}{AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração de boro na solução de leitura, em mg L⁻¹

G = massa inicial da amostra, em gramas.

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

D = fator de diluição intermediária, se houver ocorrido.

8. MICRONUTRIENTES SOLÚVEIS EM ÁGUA – Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn

Utilizar os métodos referidos no **capítulo I**, método **21** - “Micronutrientes solúveis em água”, com determinação por espectrometria de absorção atômica (ou ICP-OES ou MP-AES). Estes métodos, constantes do capítulo I, estão identificados a seguir, para cada elemento. Para molibdênio (Mo) há, também, o método alternativo do tiocianato de sódio.

8.1. Procedimento

- a) Preparar as curvas de calibração de acordo com o descrito nos métodos específicos para cada elemento.
- b) Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo II**, item **C.3**.
- c) Tomar uma alíquota da solução-amostra de acordo com a especificação de cada elemento a ser analisado e sua respectiva curva de calibração, buscando sempre colocar a concentração esperada na parte intermediária da faixa da curva de calibração.
- d) Seguir de acordo com a etapa de “Determinação e cálculo” de cada método, fazendo as adequações de diluição (ou mesmo concentração) e cálculo final que se fizerem necessárias. As diluições, se necessárias, deverão ser feitas utilizando-se solução aquosa de HCl (1+23), aproximadamente 0,5 mol L⁻¹, e devem ser consideradas no cálculo final.
- e) Métodos referidos:
- Para cobalto (Co) – método **12**
 - Para cobre (Cu) – método **12**
 - Para ferro (Fe) – método **12**
 - Para manganês (Mn) – método **12**
 - Para molibdênio (Mo) – método **16.1** ou **16.2**
 - Para níquel (Ni) – método **12**

- Para zinco (Zn) – método **12**

e) Cálculos:

i. Para os elementos Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn, a fórmula geral de cálculo será:

$$E_{(\%m/m)} = \frac{1,25CD}{AG}$$

ii. Para molibdênio (Mo): método **16.1**.

- Fórmula de cálculo para o procedimento de determinação **16.1.5**:

$$Mo_{(\%m/m)} = \frac{1,25CD}{AG}$$

- Fórmula de cálculo para o procedimento de determinação **16.1.6** (extração em fase orgânica):

$$Mo_{(\%m/m)} = \frac{0,25C}{AG}$$

Em todas as fórmulas apresentadas:

E = Micronutrientes (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni ou Zn).

C = concentração do elemento em análise na solução final de leitura, em mg L⁻¹.

D = fator de diluição intermediária do extrato-amostra, se tiver ocorrido.

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

iii. Para molibdênio (Mo): método **16.2**

Para molibdênio (Mo) pode-se, também, utilizar do **capítulo I**, o método **C.16.2** – “Método espectrofotométrico do tiocianato de sódio”, tomando-se uma alíquota da solução-amostra e seguindo-se o procedimento de “Determinação”, incluindo: “Preparo da curva de calibração” e “Determinação e cálculo”.

Cálculo:

$$Mo_{(\%m/m)} = \frac{0,625CD}{AG}, \text{ onde C, D, A e G tem o mesmo significado descrito acima.}$$

9. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA – Método de Mohr

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **C.22** para cloro solúvel em água – “Método de Mohr” – com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

9.1. Procedimento

- Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo II**, item **C.3**.
- Transferir uma alíquota (**A**) da solução-amostra (2,5 g: 250 mL) para um erlenmeyer de 300 mL.
- Ajustar o volume a aproximadamente 100 mL com água e adicionar 1 mL da solução de K_2CrO_4 .
- Titular com a solução padronizada de $AgNO_3$ até a formação e persistência de um precipitado de coloração pardo-avermelhada. Anotar o volume (**V₁**) gasto.
- Conduzir uma prova em branco (**V₂**).
- Calcular o percentual de cloro pela expressão:

$$Cl_{(\%m/m)} = \frac{886,25M(V_1 - V_2)}{AG}, \text{ onde:}$$

V_1 = volume da solução de $AgNO_3$ gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_2 = volume da solução de $AgNO_3$ gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

M = concentração da solução de $AgNO_3$, em $mol L^{-1}$.

A = alíquota tomada, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

NOTA 113:

- Para a análise de amostras com teor de cloro inferior a 1% em massa deve-se utilizar uma solução de $AgNO_3$ com $0,01 mol L^{-1}$, obtida pela diluição cuidadosa, com água, de 50 mL da solução de $AgNO_3$ $0,05 mol L^{-1}$ padronizada para 250 mL. A concentração M_1 final será dada por: $M_1 = M/5$, e na fórmula de cálculo deve-se substituir M por M_1 . Esta solução deve ser preparada no momento do uso.
- Relação estequiométrica: 1 mL de $AgNO_3$ $0,05 mol L^{-1}$ equivale a 1,7725 mg de cloro.

10. SILÍCIO SOLÚVEL EM ÁGUA – Método espectrofotométrico do molibdato de amônio

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **C.23**- “Silício: método espectrofotométrico do molibdato de amônio”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos. Aplicado aos fertilizantes destinados à adubação foliar, à fertirrigação, ao cultivo hidropônico e soluções para pronto uso, irá determinar apenas o teor de silício solubilizado em água, presente na solução-amostra (2,5 g: 250 mL).

10.1 Procedimento

- a) Preparar as soluções-padrões da curva de calibração conforme descrito no **capítulo I**, método **C.23**, item **C.23.5**.
- b) Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo II**, item **C.3**.
- c) Tomar um volume (V_b) de 10 a 20 mL da solução-amostra, transferir para um balão volumétrico de 100 mL, adicionar 1 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Homogeneizar.
- d) Tomar 2 mL desta solução e transferir para um béquer plástico de 100 mL. Acrescentar 18 mL de água medidos com uma bureta (volume final = 20 mL).
- e) A partir desta diluição, pipetar uma alíquota de 1 mL do extrato diluído e colocar em bequer plástico de 100 mL. Acrescentar 19 mL de água, medidos com bureta (volume final = 20 mL).

NOTA 114: Dependendo do teor de silício, pode ser necessária uma nova diluição, que deve ser feita cuidadosamente em recipiente plástico ou mesmo suprimir alguma diluição referida. Isto deverá ser considerado nos cálculos. Para teores muito reduzidos, o volume (V_b) da alíquota da solução-amostra poderá ser maior.

- f) Seguir, como no procedimento para as soluções de leitura, acrescentando 1 mL da solução de ácido sulfúrico diluído. Agitar levemente e depois acrescentar 5 mL de molibdato de amônio 50 g L⁻¹. Desenvolve-se a coloração amarela.
- g) Depois de 10 minutos, acrescentar 5 mL da solução de ácido tartárico. Aguardar 5 minutos e adicionar 10 mL da solução de ácido ascórbico.
- h) Aguardar uma hora para que a reação se complete e proceder às leituras a 660 nm.
- i) Calcular a concentração C, em mg L⁻¹ de Si, a partir da equação de regressão ou por leitura direta do equipamento e a porcentagem em massa de silício na amostra pela expressão:

$$Si_{(\%m/m)} = \frac{500CD}{GV_b}, \text{ onde:}$$

C = concentração na solução de leitura, em mg L⁻¹ de Si.

D = fator de diluição adicional, se tiver ocorrido.

G = peso inicial da amostra, em gramas.

V_b = volume tomado da solução-amostra, em mililitros.

NOTA 115:

i. As análises de silício devem ser conduzidas em recipientes de plástico porque o vidro (borossilicato) é um contaminante de silício e, portanto, interfere e altera a concentração de silício nas soluções. Entretanto, o contato somente de alguns minutos do vidro com as soluções de trabalho ou o uso de balões e pipetas de vidro para o preparo de reagentes e da curva de calibração não interfere nos resultados, por não existir ácido fluorídrico (HF) no meio.

ii. Para orientar as diluições a serem feitas, as soluções de trabalho descritas no método são, respectivamente, de 0,4; 1,00 e 2,00 mg L⁻¹ de Si. Adicionados os reagentes para produzir as soluções de

leitura, o volume final passa de 20 para 41 mL, de modo que as concentrações finais reais das soluções de leitura serão: 0,195; 0,488 e 0,976 mg L⁻¹ de Si. Entretanto, pela sistemática de cálculo adotada, as concentrações a serem usadas para chegar à equação de regressão deverão ser 0,4; 1,00 e 2,00 mg L⁻¹ de Si, respectivamente, para chegar-se à equação de cálculo final apresentada.

11. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CÁDMIO, CHUMBO E CROMO

11.1. Princípio e aplicação

O método consiste na extração ácida dos metais contidos na amostra e sua determinação em espectrômetro de absorção atômica (EAA) ou, alternativamente, em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES). Aplicável aos fertilizantes minerais destinados à aplicação foliar, cultivo hidropônico, fertirrigação, aplicação via semente e das soluções para pronto uso.

11.2. Equipamentos

- a) Espectrômetro de absorção atômica com chama.
- b) Lâmpadas para Cd, Cr e Pb do tipo catodo oco ou de descarga (EDL).
- c) Banho-maria, bloco, placa ou chapa aquecedora com controle de temperatura.

11.3. Reagentes

- a) Ácido clorídrico, HCl, concentrado, p.a.
- b) Ácido nítrico, HNO₃, concentrado, p.a.
- c) Solução aquosa de HCl (1+23), aproximadamente 0,5 mol L⁻¹.
- d) Soluções padrões estoque com 1000 mg L⁻¹ dos metais Cd, Cr e Pb: podem ser utilizadas soluções certificadas adquiridas prontas ou serem preparadas a partir de padrões primários contendo os metais referidos.
- e) Soluções de concentração intermediária dos metais, preparadas por diluição da solução-estoque com solução de HCl (1+23).
- f) Soluções padrões de leitura, com concentrações de acordo com a faixa de leitura, para cada um dos elementos.

11.4. Extração

Nestes métodos, diferentemente dos demais, os procedimentos de análise são aplicados diretamente à amostra de fertilizante foliar, de fertilizante destinado à hidroponia, à fertirrigação ou às soluções para pronto uso, determinando-se os teores totais dos elementos potencialmente tóxicos, de efeito nocivo ao sistema meio/planta.

11.4.1. Extração em sistema aberto

- a) Pesar de 1,0 a 2,0 g da amostra (massa “G”) com precisão de 0,1 mg e transferir para um béquer de 250 mL.
- b) Acrescentar à amostra 10 mL de HCl e 3 mL de HNO₃ concentrados para cada grama de amostra tomada. (Proceder simultaneamente uma amostra em branco dessa extração).
- c) Cobrir com vidro de relógio, levar ao banho-maria, placa, chapa ou bloco de aquecimento com temperatura controlada e ferver até reduzir o volume a 2-3 mL (estado xaroposo). Esfriar, adicionar 20 mL de água e 5 mL de HCl concentrado. Ferver por 10 minutos e deixar esfriar ligeiramente para permitir o manuseio. Filtrar com papel de filtro de porosidade média (ou fina, se necessário) para balão volumétrico de 100 mL ou de um volume V_b mais adequado, de acordo com a concentração do contaminante na amostra, de modo a minimizar as operações de diluição.
- d) Lavar o retido com água quente (80-90°C), deixar esfriar e completar o volume. Homogeneizar, obtendo-se o **extrato-amostra**.
- e) Fazer as diluições necessárias para leitura, utilizando soluções aquosas de ácido clorídrico (1+23) para leitura em espectrômetro de absorção atômica.

11.4.2. Extração assistida por forno de micro-ondas (EPA 3051A)

- a) Pesar 0,5 g – 0,7 g de amostra, com precisão de 0,1 mg, em tubo de Teflon do forno de micro-ondas.
- b) Adicionar 9 mL de HNO₃ e 3 mL de HCl concentrados e deixar reagir por 15 minutos com o tubo digestor aberto dentro da capela. Proceder simultaneamente uma amostra em branco dessa extração.
- c) Proceder a digestão em aparelho de micro-ondas conforme manual do equipamento. Sugere-se utilizar a seguinte programação de aquecimento:

Sequência	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Potência (%)
1	175	5	90
2	175	10	90

- d) Após o resfriamento das amostras, retirar os suportes do rotor, e vagarosamente abrir os tubos de Teflon, para evitar perda de amostra na liberação dos gases. Transferir quantitativamente cada amostra para um tubo Falcon ou balão volumétrico de 50 mL. Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina.

11.5. Determinação e cálculo

11.5.1. Preparo das curvas de calibração

- a) Preparar os padrões de leitura, por diluições da solução intermediária, seguindo as recomendações de faixa de concentração que garanta a linearidade da curva, comprimento de onda e tipo de chama

indicados no manual do equipamento.

NOTA 116: Caso o laboratório tenha a disponibilidade de uso de micropipetas, fica facultativo o preparo dos padrões da curva de calibração a partir de soluções intermediárias, podendo ser preparados diretamente das soluções padrões estoque.

b) Colocar o equipamento nas condições operacionais adequadas para a obtenção das leituras.

Sugestões de condições operacionais:

- Para cádmio:

- Chama ar x acetileno oxidante. A absorbância é fortemente dependente do ajuste correto da corrente da lâmpada e estequiometria da chama;
- Comprimento de onda 228,8 nm.

- Para cromo:

- Chama acetileno x óxido nitroso redutora. Esse tipo de chama é importante para atomizar substâncias refratárias que não atomizam na chama ar/acetileno e evitar a supressão da absorbância do Cr.
- Comprimento de onda 357,9 nm; fenda 0,2 nm.

- Para chumbo:

- Chama ar x acetileno oxidante;
- Comprimentos de onda: 217,0 nm; faixa de 0 a 10 mg L⁻¹ ou 283,3 nm, faixa de 0 a 30 mg L⁻¹;
- Não têm sido reportadas interferências por cátions, mas ânions como fosfato, carbonato, iodeto, fluoreto e acetato podem suprimir a absorbância do Pb quando em concentrações 10 vezes superiores à do metal. Estas interferências podem ser evitadas pelo uso de EDTA a 0,1 mol L⁻¹ na solução final de leitura. Em 217,0 nm, espécies não-atômicas absorvem fortemente. Quando a amostra tiver alta concentração de sólidos dissolvidos faz-se necessária a correção de fundo (lâmpada de deutério).

c) Feitas as leituras dos padrões, montar a curva de calibração e calcular a equação de regressão.

11.5.2. Avaliação das amostras

a) Conduzir a leitura da prova em branco (matriz de abertura da amostra) para subtrair do valor de leitura das amostras.

- b) Tomar uma alíquota (A) do **extrato-amostra** e transferir para balão volumétrico de volume V_c , de modo que a concentração final da solução de leitura esteja no intervalo de concentração dos padrões, de preferência na faixa média da curva de calibração para cada elemento.
- c) Proceder às leituras e registrá-las. Converter as leituras encontradas para as concentrações correspondentes através da equação de regressão linear ou obtê-las por informação direta do equipamento utilizado. A partir das concentrações, calcular o teor nas amostras, reportando-se à massa (G) tomada inicialmente.
- d) Fórmula geral de cálculo:

$$E_{(mg\ kg^{-1})} = \frac{(C - C_b)V_c V_b}{AG}, \text{ onde:}$$

- E: teor do elemento (Cd, Cr ou Pb) na amostra, em $mg\ kg^{-1}$.
- C: concentração do elemento na solução de leitura, em $mg\ L^{-1}$.
- C_b : concentração da prova em branco, em $mg\ L^{-1}$.
- V_c : volume do balão volumétrico da solução de leitura.
- V_b : volume do balão volumétrico utilizado na preparação do extrato-amostra.
- G: massa inicial da amostra, em gramas.
- A: alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.

NOTA 117: A leitura poderá, também, ser feita diretamente no extrato-amostra:

$$E_{(mg\ kg^{-1})} = \frac{(C - C_b)V_b}{G}.$$

NOTA 118: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para os elementos cádmio, cromo e chumbo.

12. CONTAMINANTE INORGÂNICO: ARSÊNIO

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I, método C.25**.

NOTA 119: Neste método, diferentemente dos demais, os procedimentos de análise são aplicados diretamente à amostra de fertilizante foliar, de fertilizante destinado à hidroponia, à fertirrigação ou às soluções para pronto uso, determinando-se os teores totais dos elementos potencialmente tóxicos, de efeito nocivo ao sistema meio/planta.

13. CONTAMINANTE INORGÂNICO: MERCÚRIO

13.1. Determinação por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I, método C.26.1.**

13.2. Determinação por análise direta via combustão (DMA)

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I, método C.26.2.**

NOTA 120: Nestes métodos, diferentemente dos demais, os procedimentos de análise são aplicados diretamente à amostra de fertilizante foliar, de fertilizante destinado à hidroponia, à fertirrigação ou às soluções para pronto uso, determinando-se os teores totais dos elementos potencialmente tóxicos, de efeito nocivo ao sistema meio/planta.

14. RESÍDUO SÓLIDO

14.1. Princípio

Fundamenta-se na determinação gravimétrica da massa de resíduo sólido insolúvel (RI) restante após a dissolução da amostra em água a $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Esta dissolução deve ser levada a efeito de acordo com a especificação da relação soluto + solvente declarada pelo fabricante.

14.2. Equipamentos

- a) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade média a fina (16 a 40 μm).
- b) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade fina (10 a 16 μm).

NOTA 121: A escolha do cadinho a ser usado irá depender da dimensão das partículas do resíduo insolúvel.

- c) Termômetro com escala de zero a 50°C ou similar, com precisão de $0,5^\circ\text{C}$.
- d) Bomba de vácuo.
- e) Centrífuga: a escolha da centrífuga deverá considerar a capacidade de rotação (rpm) e a FCR (força centrífuga relativa), que depende do raio de centrifugação.
- f) Banho-maria, com capacidade de termostatização (aquecer e também resfriar, se necessário).

14.3. Procedimento

- a) Pesar uma porção da amostra (G), com precisão de 0,01 g, e transferir para um béquer de capacidade adequada ao volume (V) de água que será adicionado para solubilizar a amostra. Este volume será determinado a partir da relação soluto + solvente informada pelo fabricante para o produto em análise.
- b) Medir com precisão o volume (V) de água a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ e transferi-lo para o béquer contendo a amostra.

Exemplo: se uma amostra possui a maior relação soluto + solvente = 10 g L^{-1} , pesar 1 g da amostra, com precisão de 0,01 g, e transferir para um béquer de 150 mL. Em seguida, adicionar 100 mL de água a $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ao béquer contendo a amostra.

- c) Agitar para promover a solubilização e aguardar 30 minutos, mantendo a temperatura da água e homogeneizando por agitação com bastão de vidro a cada 5 minutos ou outro meio (ex.: com o uso de agitador magnético, se estiver em um ambiente climatizado). Nesta etapa, outra opção é colocar o béquer em um banho-maria com capacidade de termostatização, mantendo-se a temperatura a $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ e agitando-se a intervalos, como descrito.
- d) Filtrar a vácuo em cadinho de placa porosa (vidro sinterizado) previamente pesado (G_1). O frasco que irá recolher o filtrado deverá estar seco e limpo, pois este será reutilizado em seguida.
- e) Lavar o béquer com o próprio filtrado, para encaminhar todo o insolúvel ao cadinho de filtração. Nesta operação, o filtrado deve ser usado apenas para encaminhar ao cadinho a pequena porção de insolúvel restante no bequer. Não deve ser usado para lavar o resíduo retido no cadinho, o qual não deve sofrer qualquer lavagem, muito menos com água.
- f) Secar o cadinho com o resíduo a $100 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ em estufa, até peso constante.
- g) Retirar e deixar esfriar em dessecador em temperatura ambiente por 30 minutos.
- h) Pesar e obter o peso do resíduo mais o peso do cadinho (G_2).
- i) Calcular o teor do resíduo insolúvel (RI) pela expressão:

$$RI_{(\%)} = \frac{100(G_2 - G_1)}{G}, \text{ onde:}$$

G = massa inicial da amostra, em gramas.

G_1 = massa do cadinho de vidro, em gramas.

G_2 = massa do cadinho mais a parte insolúvel da amostra após secagem a $105\text{-}110^\circ\text{C}$, em gramas.

NOTA 122: O resíduo insolúvel normalmente será avaliado em uma relação exatamente proporcional à informada pelo fabricante. Por exemplo, o resíduo insolúvel para um produto cuja especificação da relação soluto/solvente é de 10 kg em 100 litros de água, poderá ser avaliado na relação proporcional de 10 g em 100 mL de água. Se a especificação for em v/v, da mesma forma, pesando-se o volume medido ou fazendo-se a conversão pela densidade.

NOTA 123: Para produtos em que o resíduo insolúvel é extremamente fino, não sendo retido pela placa filtrante do cadinho, ou se provocar entupimento dos poros da placa, retardando demasiadamente o processo, pode-se recorrer à centrifugação, conforme descrito no item seguinte, de determinação da solubilidade.

15. SOLUBILIDADE A $20 \text{ }^\circ\text{C}$

15.1. Princípio

Fundamenta-se na dissolução de uma massa da amostra em água, de acordo com a garantia de solubilidade indicada para o fertilizante em análise, seguindo-se a quantificação do resíduo insolúvel,

para se chegar à razão de solubilização do material em água a 20 °C.

15.2. Equipamentos

- a) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade média a fina (16 a 40 µm).
- b) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade fina (10 a 16 µm).

NOTA 124: A escolha do cadinho a ser usado irá depender da dimensão das partículas do resíduo insolúvel.

- c) Termômetro com escala de zero a 50 °C ou similar, com precisão de 0,5 °C.
- d) Bomba de vácuo.
- e) Centrífuga: a escolha da centrífuga deverá considerar a capacidade de rotação (rpm) e a FCR (força centrífuga relativa), que depende do raio de centrifugação.
- f) Banho-maria, com capacidade de termostatização (aquecer e também resfriar, se necessário).

15.3. Procedimento

- a) Pesar uma porção da amostra (G), com precisão de 0,01 g, e transferir para um béquer de capacidade adequada ao volume (V) de água que será adicionado para solubilizar a amostra. A massa (G) e o volume (V) serão determinados a partir da garantia de solubilidade informada pelo fabricante para o produto em análise.
- b) Medir com precisão o volume (V) de água a 20 ± 1 °C e transferi-lo para o béquer contendo a amostra.

Exemplo: Se um produto tem a especificação de solubilidade correspondente a 100 g em um litro de água, pode-se pesar 10 g em um bequer de 250 mL e adicionar 100 mL de água. Se houver uma dissolução completa, adicionar porções de 0,5 grama até verificar-se a saturação da solução com precipitação de resíduo insolúvel.

- c) Agitar para promover a solubilização e verificar visualmente a presença de resíduo insolúvel. Se positivo, aguardar no mínimo 30 minutos, mantendo a temperatura da água e homogeneizando por agitação com bastão de vidro a cada 5 minutos ou outro meio (ex.: com o uso de agitador magnético, se estiver em um ambiente climatizado). Nesta etapa, outra opção é colocar o béquer em um banho-maria com capacidade de termostatização, mantendo-se a temperatura a 20 ± 1 °C e agitando-se a intervalos, como descrito.
- d) Se não for observada a presença de resíduo não dissolvido, pesar quantidades adicionais da amostra – acréscimos de 5% da massa original pesada (G) – e adicionar à solução, com homogeneização, até verificar-se deposição de resíduo. Registrar a massa total pesada (G_1).
- e) Decorrido o tempo para solubilização, filtrar a vácuo em cadinho de placa porosa (vidro sinterizado) previamente pesado (G_1). O frasco que irá recolher o filtrado deverá estar seco e limpo, pois este será reutilizado em seguida.

- f) Lavar o béquer com o próprio filtrado, para encaminhar todo o insolúvel para o cadinho de filtração. Nesta operação, o filtrado deve ser usado apenas para encaminhar ao cadinho a pequena porção de insolúvel restante no bequer. Não deve ser usado para lavar o resíduo retido no cadinho, o qual não deve sofrer qualquer lavagem, muito menos com água.
- g) Secar o cadinho com o resíduo a 100 ± 5 °C em estufa, até peso constante.
- h) Retirar e deixar esfriar em dessecador à temperatura ambiente por 30 minutos.
- i) Pesar e obter o peso do resíduo mais o peso do cadinho (G_2).
- j) Cálculo da solubilidade, em gramas por litro de água *adicionada*:

$$\text{Solubilidade}_{(\text{g L}^{-1})} = \frac{G_t - (G_2 - G_1)}{V}, \text{ onde:}$$

G_t = massa total da amostra, em gramas.

G_1 = massa do cadinho de vidro, em gramas.

G_2 = massa do cadinho mais a parte insolúvel da amostra, após secagem a 105-110°C, em gramas.

V = volume de água a 20 ± 1 °C usado para a solubilização da amostra, em L.

NOTA 125: Para produtos em que o resíduo insolúvel é extremamente fino, não sendo retido pela placa filtrante do cadinho, ou se provocar entupimento dos poros da placa, retardando demasiadamente o processo, pode-se recorrer à centrifugação, de acordo com o seguinte procedimento:

- i. Homogeneizar a mistura da amostra + água adicionada, tomar uma alíquota (V_a) da mesma e transferir para um tubo de centrífuga, de vidro, previamente tarado, de peso P_1 .
- ii. Promover a centrifugação até a obtenção de um sobrenadante límpido.
- iii. Eliminar o sobrenadante e levar o tubo com o resíduo para secagem em estufa 100 ± 5 °C, até peso constante.
- iv. Esfriar e pesar o tubo com o resíduo (P_2).
- v. Cálculo da solubilidade:

$$\text{Solubilidade}_{(\text{g L}^{-1})} = \frac{G_a - (P_2 - P_1)}{V_a}, \text{ onde:}$$

G_a = massa da amostra, em gramas, contida na alíquota de volume V_a .

P_2 = massa do tubo + resíduo insolúvel, em gramas.

P_1 = massa do tubo da centrífuga, em gramas.

V_a = volume da mistura tomada para a centrifugação, em litros.

16. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA A 25 °C

16.1. Princípio e aplicação

Método para avaliação da condutividade elétrica a 25 °C (**CE₂₅**) 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. Aplica-se à medida da condutividade elétrica dos fertilizantes destinados à fertirrigação, hidroponia, tratamento de sementes e, se requerido, a outros produtos com registro desta propriedade.

16.2. Equipamento

- Condutivímetro digital com célula de condutividade.

16.3. Reagentes

a) Solução de referência de cloreto de potássio (KCl p.a.) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$: secar o KCl por duas horas a $110 - 120^\circ\text{C}$ em estufa. Pesar $0,7455 \text{ g}$ do sal, transferir para balão volumétrico de 1.000 mL , dissolver o sal e completar o volume com água deionizada. A CE_{25} dessa solução é de $1,41 \text{ mS cm}^{-1}$. Alternativamente, pode-se adquirir uma solução-padrão certificada ou mesmo utilizar outra solução de referência recomendada para o equipamento utilizado de acordo com o manual do fabricante, desde que adequada à faixa de determinação em que serão feitas as medidas.

16.4. Preparo da solução de leitura

A solução/suspensão para a leitura deve ser preparada na maior relação soluto + solvente recomendada pelo fabricante ou importador, expressa em m/v ou v/v.

Exemplo: se uma amostra possui a maior relação soluto + solvente = 10 g L^{-1} , pesar 1 g da amostra, com precisão de $0,01 \text{ g}$, e transferir para um béquer de 150 mL . Em seguida, adicionar 100 mL de água ao béquer contendo a amostra. Se a especificação for em v/v, como por exemplo 10 mL L^{-1} , pipeta-se 1 mL da amostra e adiciona-se 100 mL de água.

Homogeneizar e deixar em repouso por 30 minutos . No caso de produtos com material insolúvel, fazer a leitura no sobrenadante se for verificada uma visível decantação do insolúvel. Caso contrário, pode-se filtrar usando papel de filtro de porosidade média ou de filtração lenta (se necessário utilizando vácuo), ou, ainda, promover a centrifugação, se a filtração estiver dificultada pelo entupimento dos poros do papel de filtro.

Na filtração a vácuo, pode-se fazer uso de um funil de Buchner, com o papel de filtro perfeitamente adaptado, de modo a espalhar mais o resíduo retido e melhorar a passagem do dissolvido.

16.5. Determinação

Proceder à leitura da condutividade das soluções das amostras, lavando com água e enxugando bem a célula de condutividade após cada determinação.

NOTA 126: Para soluções com baixa condutividade elétrica, o condutivímetro poderá ser ajustado com soluções de referência de CE mais baixa, de acordo com o manual do equipamento utilizado.

16.6. Expressão dos resultados

Os resultados serão expressos em mS cm^{-1} referenciando a maior relação soluto + solvente.

NOTA 127: Os condutivímetros geralmente contam com dispositivo para fazer a compensação de temperatura e informar a condutividade elétrica referida a 25 °C. Para equipamentos que não possuem este recurso, em medições realizadas a temperaturas diferentes de 25 °C (CE_t), o resultado deverá ser corrigido pelo fator de correção f_c entre os limites de 18 °C e 27 °C:

$CE_{25} = CE_t \cdot f_c$, sendo:

$f_c = 1 + 0,023(25 - t)$, onde t a temperatura no momento da leitura, em °C.

17. ÍNDICE SALINO

17.1. Princípio e aplicação

A determinação do índice de salinidade tem como referência comparativa direta a solução de nitrato de sódio 10 g L^{-1} em água, cuja condutividade elétrica, medida em mS cm^{-1} , arbitrariamente terá o índice adimensional 1, equivalente a 100% de salinidade. Aplica-se à determinação do índice salino dos fertilizantes destinados à hidroponia, fertirrigação, tratamento de sementes e, se requerido, a outros produtos com registro desta propriedade.

17.2. Equipamento

- Condutivímetro digital com célula de condutividade.

17.3. Solução-referência de salinidade

- Nitrato de sódio 10 g L^{-1} : pesar 1,0 g de NaNO_3 , p.a., com aproximação de 0,1 mg, e solubilizar com água deionizada em balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume, homogeneizar.

17.4. Procedimento

a) Pesar 1,0 g da amostra de fertilizante, com aproximação de 0,1 mg, solubilizar com água deionizada em balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume e homogeneizar. Deixar em repouso por 30 minutos. No caso de produtos com material insolúvel, fazer a leitura no sobrenadante se for verificada uma visível decantação do insolúvel. Caso contrário, pode-se filtrar usando papel de filtro de porosidade média ou de filtração lenta (se necessário utilizando vácuo e mesmo funil de Buchner). Alternativamente, promover a centrifugação, se a filtração estiver dificultada pelo

entupimento dos poros do papel de filtro.

b) Proceder à leitura da condutividade elétrica em mS cm^{-1} da solução de nitrato de sódio 10 g L^{-1} e das soluções das amostras. Registrar as leituras.

17.5. Cálculo e expressão dos resultados

Os resultados serão expressos em percentagem com precisão de uma casa decimal.

$$IS_{(\%)} = \frac{100CE_1}{CE_2}, \text{ onde:}$$

CE_1 = medida da condutividade elétrica da solução-amostra, em mS cm^{-1} .

CE_2 = medida da condutividade elétrica da solução de referência de NaNO_3 a 10 g L^{-1} .

18. pH

18.1. Princípio e aplicação

O grau de acidez é definido através da escala de pH, que determina a atividade de íons hidrogênio na solução. O pH dos fertilizantes será determinado pela medida potenciométrica em soluções dos fertilizantes. Aplica-se aos fertilizantes destinados ao cultivo hidropônico e, se requerido, a outros produtos com registro desta propriedade.

18.2. Equipamento

- Potenciômetro com eletrodo combinado (medidor de pH) e termocompensador de temperatura.

18.3. Soluções-tampão para calibração do equipamento

As soluções padrões de pH 7,0 e 4,0 podem ser adquiridas como soluções certificadas prontas para o uso, de qualidade referenciada. Dispondo-se de equipamentos com outros pontos de ajuste, soluções padrões de valores diferentes poderão ser utilizadas, desde que adequadas à grandeza das medições.

18.4. Preparo das soluções/suspensões para leitura:

A solução/suspensão para a leitura deve ser preparada na maior relação soluto + solvente recomendada pelo fabricante ou importador, expressa em m/v ou v/v.

Exemplo: se uma amostra possui a maior relação soluto + solvente = 10 g L^{-1} , pesar 1 g da amostra, com precisão de 0,01 g, e transferir para um béquer de 150 mL. Em seguida, adicionar 100 mL de

água ao béquer contendo a amostra. Se a especificação for em v/v, como por exemplo 10 mL L⁻¹, pipeta-se 1 mL da amostra e adiciona-se 100 mL de água.

18.5. Determinação

- a) Ajustar o potenciômetro para medida de pH com as soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0 e verificar este ajuste com uma dessas soluções após a determinação de cada série de amostras.
- b) Mergulhar cuidadosamente o eletrodo na solução da amostra, aguardar a estabilização e registrar a leitura.

19. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE ABSOLUTA DE FERTILIZANTES FLUIDOS – Método do picnômetro

19.1. Princípio e aplicação

Este método se aplica à determinação da densidade absoluta de fertilizantes fluidos, com a utilização de picnômetro.

19.2. Equipamentos

- a) Banho de água termostatizado.
- b) Termômetro de 0°C a 50°C, com precisão de 0,5 °C.
- c) Picnômetro Gay-Lussac com capilar, com capacidade de 25 mL.
- d) Picnômetro Hubbard-Carmick, com capacidade de 25 mL.

19.3. Procedimento

19.3.1. Determinação do volume do picnômetro

- a) Pesar o picnômetro limpo e seco, com precisão de 0,1 mg (M).
- b) Encher o picnômetro com água destilada e imergir em banho de água termostatizado a $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Deixar o picnômetro no banho por 20 minutos.
- c) Tampar o picnômetro, retirá-lo do banho e enxugar as paredes com papel absorvente, sem retirar água do capilar.
- d) Em seguida, pesar o picnômetro com precisão de 0,1 mg (M₁).

19.3.2. Determinação nas amostras

- a) Para fertilizantes fluidos que são soluções verdadeiras usar o picnômetro de Gay-Lussac. Para fertilizantes que contenham partículas sólidas em suspensão, usar o picnômetro de Hubbard-Carmick.
- b) Repetir o procedimento descrito em **19.3.1**, substituindo a água pela amostra, evitando a formação

de bolhas de ar.

c) Pesar o picnômetro com a amostra com precisão de 0,1 mg (M_2).

NOTA 128:

i. Durante a manipulação do picnômetro, não o tocar com os dedos, recomendando-se a utilização de papel absorvente.

ii. Ao secar o picnômetro externamente, evitar tocar sua parte superior (tampa).

19.4. Expressão dos resultados

19.4.1. Deteminação do volume do picnômetro

Calcular o volume do picnômetro pelas seguintes equações:

$$E = M_1 - M \text{ e}$$

$$V = \frac{E}{D_{\text{água}}}, \text{ onde}$$

E = equivalente em água.

V = volume do picnômetro, em mililitros.

M_1 = massa do picnômetro com a água destilada, em gramas.

M = massa do picnômetro vazio, em gramas.

$D_{\text{água}}$ = densidade da água a 20 °C, em g mL^{-1} (g cm^{-3}).

NOTA 129: A densidade da água a 20 °C é 0,9982 g cm^{-3} .

19.4.2. Determinação da densidade absoluta a 20 °C

Calcular a densidade absoluta do fertilizante a 20 °C pela seguinte equação:

$$D_{20^\circ\text{C}} = \frac{(M_2 - M)}{V}, \text{ onde:}$$

$D_{20^\circ\text{C}}$ = densidade absoluta a 20 °C do fertilizante, g mL^{-1} ;

V = volume do picnômetro, em mililitros;

M_2 = massa do picnômetro com a amostra, em gramas;

M = massa do picnômetro vazio, em gramas.

CAPÍTULO III – ANÁLISE DOS FERTILIZANTES ORGÂNICOS E ORGANOMINERAIS DESTINADOS À APLICAÇÃO VIA SOLO

A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE

1. Fertilizantes sólidos

Homogeneizar toda a amostra e reduzir por quarteação até obter uma quantidade de aproximadamente **300 g**. Reservar de 30 a 40 g para a determinação do pH na amostra “**in natura**”. Para amostras úmidas e/ou com especificação de umidade, colocar o restante em uma cápsula de porcelana, bandeja ou vidro de relógio com diâmetro adequado, devidamente tarados, pesar e registrar a massa (**G₁**) da amostra “**in natura**”.

Levar à estufa regulada para a temperatura de 65 ± 5 °C e deixar secar até massa constante. Retirar da estufa, esfriar em dessecador, pesar e registrar a massa (**G₂**) da amostra após a finalização da secagem. Estes dados (**G₁** e **G₂**) servirão ao cálculo do teor de umidade a 65 °C (ver D.1).

Homogeneizar e quartear a amostra secada em duas partes. Uma será utilizada na análise granulométrica, quando houver especificação de granulometria, e a outra deve ser moída e passada em peneira com abertura de malha de 500 µm para ser utilizada nas análises químicas.

Fertilizantes organominerais granulados, secos, que não apresentam especificação de umidade, deverão apenas ser submetidos a quarteação e moagem. Para a análise granulométrica, quando houver especificação de granulometria, deve-se utilizar uma das frações quarteadas.

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

Para amostras para as quais seja requerida a determinação do Índice de Dispersão Granulométrica (GSI), deve ser coletada uma amostra com, pelo menos, 450 gramas de material, separando-se, por quarteação, metade do material coletado para esta determinação, o qual deverá ser igualmente secado, conforme descrição do procedimento. O restante deverá ser secado como descrito acima, passar por nova quarteação, reservando-se metade da amostra para arquivo e destinando a outra metade à moagem.

2. Fertilizantes fluidos

Amostras fluidas não devem sofrer qualquer preparação, apenas agitação manual cuidadosa, de maneira a promover sua completa homogeneização antes da análise.

NOTA 130: Os métodos constantes deste capítulo se aplicam também à análise dos condicionadores de solo.

B – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

Tem por objetivo verificar a especificação granulométrica de fertilizantes orgânicos ou organominerais que venham a ser apresentados na forma de granulados, farelados ou pós.

1. Equipamentos

- a) Peneiras com abertura de malha de: 4,8 mm - 3,36 mm - 2,8 mm – 2,0 mm – 1,41mm – 1,0 mm - 840 µm - 500 µm e 300 µm, limpas, secas e taradas com precisão de 0,01 g, com fundo também pesado e tampa.
- b) Agitador mecânico de peneiras.

Natureza física do fertilizante	Peneiras (abertura da malha)
Granulado e mistura de grânulos	4,8 mm, 2,0 mm e 1,0 mm
Pó	2,0 mm, 840 µm e 300 µm
Farelado	4,8 mm, 2,83 mm e 500 µm

Para os fertilizantes sólidos com indicação de garantias granulométricas mínimas diferentes das previstas no quadro acima, e constantes do registro do produto conforme legislação vigente, seguir o procedimento padrão de análise granulométrica (peneiramento e pesagem), utilizando as peneiras com abertura de malha conforme as especificações informadas do produto em análise.

2. Procedimento

- a) Tampar o conjunto, fixar as peneiras no agitador e agitar durante 10 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:

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

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

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

sendo:

G = massa da amostra analisada, em gramas.

R₁ = massa da fração retida na 1ª peneira especificada, em gramas.

R₂ = massa da fração retida na 2ª peneira especificada, em gramas.

R₃ = massa da fração retida na 3ª peneira especificada, em gramas.

C – ÍNDICE DE DISPERSÃO DE PARTÍCULAS (GSI)

O Índice de Dispersão Granulométrica ou de Partículas (**GSI**, de Granulometric Spread Index) será determinado através da análise granulométrica do produto utilizando-se as peneiras de 4,80 mm; 3,36 mm; 2,8 mm; 2,0 mm; 1,41 mm; 1,0 mm e 0,5 mm, e calculado de acordo com a seguinte fórmula:

$$GSI = \left(\frac{D_{16} - D_{84}}{2D_{50}} \right) \times 100, \text{ onde:}$$

D₁₆: diâmetro teórico de abertura de malha em que a porcentagem acumulada de massa retida é de 16%;

D₈₄: diâmetro teórico de abertura de malha em que a porcentagem acumulada de massa retida é de 84%;

D₅₀: diâmetro teórico de abertura de malha em que a porcentagem acumulada de massa retida é de 50%. É o tamanho médio do grânulo

Cálculos:

$$D_{84} = P_{84} + \left(\frac{\%RP_{84} - 84}{\%RP_{84} - \%RPM_{84}} \right) \cdot (PM_{84} - P_{84}),$$

$$D_{50} = P_{50} + \left(\frac{\%RP_{50} - 50}{\%RP_{50} - \%RPM_{50}} \right) \cdot (PM_{50} - P_{50}) \text{ e}$$

$$D_{16} = P_{16} + \left(\frac{\%RP_{16} - 16}{\%RP_{16} - \%RPM_{16}} \right) \cdot (PM_{16} - P_{16}), \text{ sendo:}$$

P₈₄, **P₅₀** e **P₁₆** = malhas das peneiras, em mm, nas quais as porcentagens acumuladas de partículas, em massa, são iguais ou superiores a 84%, 50 % e 16%, respectivamente.

PM₈₄, **PM₅₀** e **PM₁₆** = malhas das peneiras, em mm, nas quais as porcentagens acumuladas de partículas, em massa, são iguais ou inferiores a 84%, 50 % e 16%, respectivamente.

%RP₈₄, **%RP₅₀** e **%RP₁₆** = porcentagens retidas acumuladas nas malhas P₈₄, P₅₀ e P₁₆, respectivamente.

%RPM₈₄, **%RPM₅₀** e **%RPM₁₆** = porcentagens retidas acumuladas nas malhas PM₈₄, PM₅₀ e PM₁₆, respectivamente.

Para a determinação das porcentagens em massa dos retidos, proceder como descrito no capítulo I, dos fertilizantes minerais, item B.4.

D – UMIDADE E pH

D.1. Determinação da umidade a 65°C (U₆₅)

Calcular o percentual de umidade da amostra a 65°C utilizando os dados (G₁ e G₂) referidos

anteriormente no item **A.1**, de acordo com a expressão:

$$U_{65(\%)} = \frac{100(G_1 - G_2)}{G_1}, \text{ onde:}$$

G₁ = massa da amostra "**in natura**", em gramas.

G₂ = massa da amostra secada a 65°C, em gramas.

NOTA 131: Para os fertilizantes sólidos com umidade (U_{65}), os resultados finais das análises executadas utilizando a amostra seca devem ser referidos ao material "**in natura**", pela multiplicação pelo fator:

$$F = \frac{(100 - U_{65})}{100}, \text{ exceto para carbono orgânico e CTC.}$$

D.2. Determinação do pH

1.1. Princípio e aplicação

Consiste em suspender a amostra em solução de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹ e proceder à medida potenciométrica do pH. Aplica-se aos fertilizantes orgânicos.

1.2. Equipamento

- Potenciômetro com termocompensador e eletrodo combinado, para a medida de pH, com sensibilidade de 0,01 unidade de pH.

1.3. Reagentes

- Soluções-tampão para calibração do pHmetro, de pH 4 e 7.
- Cloreto de cálcio dihidratado, p.a. - $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.
- Solução de cloreto de cálcio 0,01 mol L⁻¹: pesar 1,47 g ± 1 mg do sal e dissolver em água. Transferir para balão volumétrico de 1000 mL, completar o volume com água e homogeneizar.

1.4. Procedimento

- Pesar 10 g (±1 mg) da parte da amostra "**in natura**" reservada para tal, transferir para béquer de 100 mL, adicionar 50 mL da solução de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹, homogeneizar e aguardar 30 minutos, agitando de 10 em 10 minutos.
- Ligar o potenciômetro 30 minutos antes do uso e calibrá-lo com as soluções-tampão de pH 7 e 4. Trabalhos em série requerem a lavagem do eletrodo entre uma leitura e outra, com água, e secagem com papel-toalha ou similar.
- Medir o pH da solução ou suspensão da amostra pela inserção cuidadosa do eletrodo de forma que

este se mantenha no nível da solução, sem entrar em contato com algum material decantado da amostra. Registrar a leitura.

d) Expressar o resultado com a indicação "pH em solução de CaCl_2 0,01 mol L⁻¹".

E – ANÁLISES QUÍMICAS - MÉTODOS

1. NITROGÊNIO TOTAL

1.1. Macrométodo da liga de Raney

1.1.1. Princípio e aplicação

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

Aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais sólidos ou fluidos para aplicação via solo.

1.1.2. Procedimento

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

1.1.3. Extração e digestão

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

NOTA 132: A massa inicial da amostra não deve conter mais de 42 mg de nitrogênio na forma nítrica, nos fertilizantes organominerais. Se esta informação não estiver disponível, considerar preventivamente que todo o N está na forma nítrica.

b) Juntar 1,7 g de pó catalítico de Raney e 150 mL da solução de H_2SO_4 - K_2SO_4 . Se houver mais de 0,6 g de matéria orgânica, acrescentar 2,5 mL da solução ácida para cada 0,1 g de matéria orgânica que exceder aquela quantidade.

c) Misturar o conteúdo, imprimindo rotações ao frasco Kjeldahl e colocá-lo sobre o aquecedor frio ou que esteja desligado a 10 minutos, no mínimo. Ligar o aquecedor previamente regulado para o teste de 5 minutos. Quando iniciar a fervura, reduzir o aquecimento, regulando o digestor para teste de digestão de 10 minutos.

NOTA 133: Testes de 5 e 10 minutos equivalem a uma intensidade de aquecimento necessária para levar à

ebulição 250 mL de água em balão Kjeldahl de 800 mL em 5 e 10 minutos, respectivamente. Para realização dos testes, a chapa deve ser previamente aquecida por cerca de 30 min.

d) Depois de 10 minutos, suspender o frasco na posição vertical e juntar 1,0 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ou 1,0 g de Na_2SeO_3) e mais 15 g de K_2SO_4 .

e) Recolocar o frasco Kjeldahl na posição inclinada e aumentar o aquecimento regulando para o teste de digestão de 5 minutos (caso haja formação de espuma, suspender o Kjeldahl ou diminuir a intensidade de aquecimento até cessar). Manter a ebulição até os densos fumos brancos de H_2SO_4 tornarem límpido o bulbo do frasco. Agitar, por rotação, o frasco Kjeldahl e continuar a digestão por 2 horas.

f) Esfriar, juntar com cuidado 200 mL de água e 25 mL de solução de tiosulfato de sódio ou de sulfeto de potássio e homogeneizar. Deixar esfriar.

1.1.4. Destilação e cálculo

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **C.1.1** acima referido, a partir do item **C.1.1.5** - “Destilação e cálculo”.

Fórmulas de cálculo:

- Titulando com solução de H_2SO_4 0,25 mol L^{-1} padronizada:

$$N_{(\%m/m)} = \frac{2,8014M(V-V_b)}{G}$$

- Titulando com solução de HCl 0,50 mol L^{-1} padronizada:

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

M = concentração da solução ácida padronizada de H_2SO_4 ou HCl , em mol L^{-1} .

V = volume da solução ácida padronizada gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_b = volume da solução ácida padronizada gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U_{65}), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator F:

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

1.1.5. Cuidados Especiais

- a) O pó catalítico de Raney reage com água ou umidade formando alumina; evitar contato prolongado com água ou umidade do ar durante a estocagem ou uso.
- b) Adicionar ácido sulfúrico com cuidado, lentamente, evitando sobreaquecimento. Sempre aguardar esfriar para proceder a qualquer mistura ácido-base.
- c) Vistoriar periodicamente o destilador visando evitar perdas de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.
- d) Manusear todos os ácidos fortes com auxílio de EPI's.

1.2. Método do ácido salicílico

1.2.1. Princípio e aplicação

Este método fundamenta-se na amonificação de todas as formas não amoniacais de nitrogênio, seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida numa quantidade excedente de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com solução ácida padronizada. Aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais. Não se aplica a produtos fluidos.

1.2.2. Procedimento

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **C.1.5** “Determinação do nitrogênio total pelo método do ácido salicílico”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

1.2.3. Extração e digestão

- a) Pesar uma quantidade da amostra (**G**) de 0,2 a 2 g, com precisão de 0,1 mg, e transferir para um balão Kjeldahl de 800 mL. Juntar 40 mL de ácido sulfúrico concentrado em que foram dissolvidos 2 g de ácido salicílico, agitar para misturar perfeitamente e deixar por, pelo menos, 30 minutos, agitando a intervalos. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
- b) Acrescentar 5 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou 2 g de zinco em pó, agitar, esperar 5 minutos e aquecer moderadamente até cessar a espuma.
- c) Interromper o aquecimento, juntar 1,0 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ou 1,0 g de Na_2SeO_3) e mais 15 g de K_2SO_4 (ou 15 g de Na_2SO_4) em pó, e levar à ebulição até a solução tornar-se clara, continuando por, no mínimo, mais 2 horas.
- d) Esfriar, acrescentar, com cuidado, 200 mL de água, homogeneizar e esperar esfriar novamente. Adicionar 25 mL de solução de tiosulfato de sódio ou sulfeto de potássio e misturar.

1.2.4. Determinação e cálculos:

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **C.1.5** acima referido, a partir do item **C.1.5.5** – “Destilação e cálculo”.

Fórmulas de cálculo:

- Titulando com solução de H₂SO₄ 0,25 mol L⁻¹ padronizada:

$$N_{(\%m/m)} = \frac{2,8014M(V-V_b)}{G}$$

- Titulando com solução de HCl 0,50 mol L⁻¹ padronizada:

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

M = concentração da solução ácida padronizada de H₂SO₄ ou HCl, em mol L⁻¹.

V = volume da solução ácida padronizada gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_b = volume da solução ácida padronizada gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator F:

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

1.2.5. Cuidados Especiais

- Adicionar ácido sulfúrico com cuidado, lentamente, evitando sobreaquecimento. Sempre aguardar esfriar para proceder a qualquer mistura ácido-base.
- Vistoriar periodicamente o destilador visando evitar perdas de amônia e eventuais vazamentos de soluções reagentes.
- Manusear todos os ácidos fortes com auxílio de EPI's.

2. FÓSFORO TOTAL

2.1. Princípio e aplicação

Consiste na solubilização do fósforo da amostra por extração fortemente ácida e posterior precipitação do íon ortofosfato como fosfomolibdato de quinolina, o qual é filtrado, secado e pesado. A extração é feita com a utilização de ácidos fortemente oxidantes de modo a promover a oxidação completa da matéria orgânica. Aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais sólidos e fluidos para aplicação via solo. Teor expresso como pentóxido de fósforo (P₂O₅).

2.2. Procedimento

A descrição deste método se reportará aos descritos no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos:

- **Método C.2.1** – “Método gravimétrico do Quimociac”.
- **Método C.2.2** – “Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico”.

2.3. Extração

2.3.1. Extração com mistura nítrico-clorídrica

- a) Pesar uma massa (G) de 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para béquer de 250 mL. Adicionar 30 mL de ácido nítrico, 5 mL de ácido clorídrico e ferver até destruir a matéria orgânica e a solução clarear. Retirar do aquecimento, deixar esfriar parcialmente, adicionar 50 mL de água e ferver por mais 5 minutos. Em seguida, deixar esfriar até a temperatura ambiente.
- b) Transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- c) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média, seco. Desprezar os primeiros 20 a 30 mL e separar um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

NOTA 134: caso não se verifique a digestão completa da matéria orgânica, proceder como descrito a seguir, no item 2.3.2.

2.3.2. Extração com mistura nitroperclórica

- Reagente adicional: ácido perclórico (HClO_4), p.a., 70-72%.

- a) Transferir uma massa de 1 g da amostra (G), pesada com precisão de 0,1 mg, para béquer de 250 mL.
- b) Adicionar 25 mL de ácido nítrico concentrado, levar à ebulição e ferver suavemente durante 30 minutos.
- c) Esfriar, adicionar 10 mL de ácido perclórico, ferver com muito cuidado até a solução clarear e desprender densos vapores de HClO_4 , sem deixar secar, o que poderia provocar explosão (CUIDADO). Se necessário, repor o ácido perclórico com cuidado (esfriar a mistura), em adições de 2 mL por vez, até a solução clarear, pela completa oxidação da matéria orgânica. Deixar esfriar parcialmente e então adicionar 50 mL de água prosseguindo a fervura por 5 minutos. Deixar esfriar até a temperatura ambiente.
- d) Transferir para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- e) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média, seco. Desprezar os primeiros 20 a 30 mL e, em seguida, separar um volume de filtrado límpido suficiente para a determinação.

2.4. Determinação

2.4.1. Pelo método gravimétrico do Quimociac

a) Tomar uma alíquota (A) do extrato-amostra e prosseguir conforme descrito no **capítulo I**, método **C.2.1** referido acima, a partir do item **C.2.1.5** - “Determinação”.

Cálculo:

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

m_p = massa do precipitado, em gramas.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

A = volume da alíquota tomada do extrato, em mililitros.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U_{65}), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator:

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

2.4.2. Pelo método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico

Tomar uma alíquota (A) do extrato-amostra e seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **C.2.2** referido acima, a partir do item **C.2.2.5** – “Determinação”, incluindo o preparo da curva de calibração.

Cálculo:

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

C = concentração de P_2O_5 (em $mg L^{-1}$), na solução de leitura.

A = volume da alíquota tomada do extrato, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U_{65}), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator F, de correção da umidade.

3. FÓSFORO SOLÚVEL EM CITRATO NEUTRO DE AMÔNIO MAIS ÁGUA – Método gravimétrico do Quimociac

3.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na extração do fósforo com água e citrato neutro de amônio a 65°C, oxidação da matéria orgânica solubilizada, seguindo-se a precipitação do fósforo extraído como fosfomolibdato de quinolina, filtração, secagem e pesagem desse precipitado. Aplica-se aos fertilizantes organominerais com especificação para P₂O₅ (CNA+H₂O). Teor expresso como pentóxido de fósforo (P₂O₅).

3.2. Procedimento

A descrição deste método se reportará aos descritos no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos:

- **Método C.4.1** – “Método gravimétrico do Quimociac”.
- **Método C.4.2** – “Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico”.

3.2.1. Extração

Proceder à extração conforme descrito no método do fósforo solúvel em citrato neutro de amônio mais água para os fertilizantes minerais: **capítulo I**, método **C.4.1**- “Método gravimétrico do Quimociac”, item **C.4.1.4**. Alternativamente, pode-se proceder à extração conforme descrito no **capítulo I**, método **C.4.2**, item **C.4.2.4**.

3.2.2. Determinação

- Pipetar uma alíquota (A) do extrato contendo de 10 a 25 mg de P₂O₅ provável e transferir para béquer de 250-300 mL. Se o volume for superior a 25 mL, acrescentar 10 mL de HNO₃ (1+1), levar à ebulição moderada, manter o aquecimento até reduzir o volume a 20-25 mL e deixar esfriar.
- Adicionar 25 mL de ácido nítrico, 5 mL de ácido clorídrico e ferver até destruir a matéria orgânica e a solução clarear. Retirar do aquecimento, deixar esfriar parcialmente, ajustar o volume a aproximadamente 100 mL pela adição de água e aquecer até o início da ebulição.
- Adicionar, com cuidado, 50 mL do reagente "Quimociac" e ferver durante 1 minuto, dentro da capela.
- Deixar esfriar até a temperatura ambiente, agitando 3 a 4 vezes durante o resfriamento.
- Filtrar, sob a ação de vácuo, em cadinho de placa porosa, previamente secado a 240 - 250°C e tarado; lavar o retido com 5 porções de aproximadamente 25 mL de água, tendo o cuidado de adicionar cada porção após a anterior ter passado completamente.
- Secar durante 30 minutos a 240±10 °C. Esfriar em dessecador e pesar o precipitado de fosfomolibdato de quinolina, (C₉H₇N)₃H₃[PO₄.12 MoO₃].

3.3. Cálculo:

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

m_p = massa do precipitado, em grama.

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

G = massa inicial da amostra, em grama.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U_{65}), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator:

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

4. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁCIDO CÍTRICO A 2% - Método gravimétrico do Quimociac

4.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na extração do fósforo com solução de ácido cítrico a 2 % m/v, na relação 1:100, oxidação da matéria orgânica solubilizada, precipitação do fosfato na forma de fosfomolibdato de quinolina, filtração, secagem e pesagem desse precipitado. Aplica-se aos fertilizantes organominerais com especificação para P_2O_5 (AC 2%).

4.2. Procedimento

A descrição deste método se reportará ao método **C.5.1** – “Método gravimétrico do Quimociac”, descrito no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

Proceder à extração conforme descrito no método do fósforo solúvel em ácido cítrico a 2% descrito para os fertilizantes minerais: **capítulo I**, método **C.5.1**- “Método gravimétrico do Quimociac”, item **5.1.4**.

Em seguida, seguir o procedimento descrito no **capítulo III**, item **E.3.2.2** – “Determinação”.

4.3. Cálculo

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

m = massa do precipitado, em grammas.

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U_{65}), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator:

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

5. FÓSFORO EM AMOSTRAS CONTENDO FOSFITO

5.1. Princípio e aplicação

Na determinação do teor de fósforo em amostras contendo fosfito deve-se, preliminarmente, promover a oxidação do fosfito, utilizando-se misturas de ácidos nítrico e clorídrico. O íon fosfato produzido pode ser determinado por gravimetria com o reagente “Quimociac” ou por espectrofotometria através da formação de um composto amarelo pela reação com íons vanadato e molibdato, quantificado a 400-420 nm. Aplica-se aos fertilizantes organominerais sólidos e fluidos para aplicação via solo com conteúdo de fósforo total ou parcial na forma de fosfito. Teor expresso como pentóxido de fósforo (P_2O_5).

5.2. Procedimento

Proceder conforme o método descrito para os fertilizantes minerais: **capítulo I**, método **C.7-** “Determinação do fósforo em amostras contendo fosfito”, com seus reagentes e equipamentos.

5.3. Determinação por gravimetria com Quimociac

Cálculo:

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

m_p = massa do precipitado, em gramas.

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

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U_{65}), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator:

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

5.4. Determinação por espectrofotometria – método do ácido molibdovanadofosfórico

Cálculo:

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{0,5CV_b}{GAV_1}, \text{ onde:}$$

C = concentração, em mg L⁻¹ de P₂O₅, obtida na solução de leitura.

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

G = massa inicial da amostra, em gramas.

A = volume da alíquota tomada da solução-amostra, em mililitros.

V₁ = volume da alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator F, de correção da umidade.

6. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA

6.1. Princípio e aplicação

Esta análise baseia-se na extração a quente do potássio solúvel em água e sua quantificação por volumetria com tetrafenilborato de sódio ou por fotometria de chama. Aplica-se aos fertilizantes organominerais e orgânicos sólidos ou fluidos com especificação de potássio em sua composição. Teor expresso como óxido de potássio (K₂O).

6.2. Procedimentos

6.2.1. Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio (TFBS)

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I** dos fertilizantes minerais em **C.8.1.1- “Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio (TFBS)”**, com seus equipamentos, reagentes e as devidas adequações do procedimento.

- Neste método será necessário o uso de carvão ativo, purificado e isento de K₂O.

6.2.1.1. Extração

Pesar 2,5 g da amostra (G), com aproximação de 0,1 mg, e juntar 2 g de carvão ativo antes da fervura com a solução de oxalato de amônio. A fervura com carvão ativo visa eliminar a presença de matéria

orgânica no filtrado da extração. A partir daí, seguir como descrito em **C.8.1.1.3**, sem alterações. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.

6.2.1.2. Cálculo:

$$K_2O_{(\%m/m)} = \frac{25F_2[V_3 - (2V_4F_1)]}{AG}, \text{ onde:}$$

V_3 = volume da solução de TFBS adicionado, em mililitros.

V_4 = volume da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio gasto na titulação, em mililitros.

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

F_2 = fator da solução de TFBS x K_2O .

A = alíquota do extrato tomada para a determinação, em mililitros,

G = massa inicial da amostra, em gramas.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U_{65}), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator:

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

NOTA 135: Se o ensaio da prova em branco acusar contaminação significativa do carvão ativo com potássio, deve-se fazer a correção, descontando-se no resultado final.

Procedimento:

Conduzir a análise de uma massa de 2 g de carvão ativo – utilizado para reter a matéria orgânica presente na amostra – considerando o carvão como uma amostra e determinando-se o teor (% em massa) de K_2O presente em sua composição.

NOTA 136: A determinação do teor de potássio no carvão pode ser feita, também, pelo método **E.6.2.2**-Determinação de K_2O por fotometria de chama apresentado a seguir.

Seja, então:

P_{Kc} = percentagem em massa de K_2O contido no carvão, encontrada na análise.

K_C = miligramas de K_2O contido na alíquota “A” tomada para a determinação de K_2O na amostra, devido à presença de K_2O na composição do carvão.

Cálculo de K_C :

$$K_C = \frac{M_C \times 1000 \times A \times P_{KC} \times 10^{-2}}{250}, \text{ onde:}$$

M_C : massa do carvão (2,000 g \pm 0,1 mg).

A = alíquota do extrato tomada para a determinação, na amostra, em mililitros.

P_{KC} = percentagem em massa de K_2O contido no carvão.

Simplificando:

$$K_C = 0,04M_CAP_{KC}$$

Cálculo de K_2O na amostra, corrigindo-se a contaminação devida ao carvão:

$$K_2O_{(\%m/m)} = \frac{25\{F_2[V_3 - (2V_4F_1)] - K_C\}}{AG}$$

6.2.2. Método por fotometria de chama

A descrição deste método se reportará ao descrito no **capítulo I** dos fertilizantes minerais em **C.8.1.2** – “Método por fotometria de chama”, com seus equipamentos e reagentes.

No processo de preparo da solução da amostra para leitura por fotometria de chama será necessário promover a eliminação da matéria orgânica solúvel.

6.2.2.1. Extração

a) Pesar uma massa (G) da amostra, com aproximação de 0,1 mg, conforme Tabela **5**, transferir para béquer de 300 – 400 mL, adicionar 100 mL de água para massas até 2 gramas e 200 mL para massas maiores e ferver por 10 minutos.

Tabela 5. Quantidade a pesar conforme a especificação do produto (g = garantia em porcentagem em massa para a amostra “**in natura**”), volumes de diluição e alíquotas.

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

(g*): para amostras com umidade declarada, calcular o valor de g* dividindo-se a garantia declarada para o produto “**in natura**” pelo fator F de correção da umidade.

$$g^* = g \cdot 100 / (100 - U_{65})$$

NOTA 137: A Tabela 5 é uma sugestão de manuseio das amostras para, partindo-se da especificação do produto, obter-se uma solução final de leitura com 16 mg L⁻¹ de K₂O. Diluições diferentes podem ser feitas, utilizando-se a vidraria disponível no laboratório, desde que levem ao mesmo resultado final, com a adequação dos cálculos.

- b) Esfriar, transferir para balão volumétrico (Vb₁), completar o volume com água e homogeneizar. Deixar em repouso por 10 minutos.
- c) Filtrar em papel de filtro de porosidade média.

6.2.2.2. Eliminação da matéria orgânica solúvel

a) Pipetar uma alíquota (A) do filtrado e submeter ao tratamento para eliminação da matéria orgânica solúvel presente no extrato:

i. Transferir a alíquota A do filtrado para um béquer de 250 mL. Para alíquotas maiores que 10 mL, levar à ebulição e manter em fervura branda até reduzir o volume a aproximadamente 10 mL e deixar esfriar. Para alíquotas menores que 10 mL adicionar água até completar um volume de aproximadamente 10 mL.

ii. Adicionar 10 mL de HNO₃ concentrado. Cobrir com vidro de relógio e levar à ebulição até a solução clarear, com a evolução dos fumos castanhos de NO₂. Deixar esfriar até a temperatura ambiente. Lavar as paredes do béquer com pequena quantidade de água, ferver por 5 minutos, esfriar e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 250 mL (Vb₂ – tabela 5). Completar o volume com água e homogeneizar.

NOTA 138: Se a solução não clarear apenas com o tratamento com ácido nítrico, deixar esfriar, adicionar 2 mL de HClO₄ concentrado e retomar o aquecimento até a evolução dos fumos brancos do HClO₄, com cuidado para não deixar secar. Alíquotas adicionais de 1 mL de HClO₄ poderão ser acrescentadas (deixar esfriar) até

atingir um máximo de 5 mL, completando-se a oxidação da matéria orgânica com os mesmos cuidados. A partir daí, deixar esfriar, lavar as paredes do bequer com pequena quantidade de água, ferver por 5 minutos, esfriar e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 250 mL (V_{b2}). Completar o volume com água e homogeneizar.

Tratamento alternativo para a eliminação da matéria orgânica:

Reagentes adicionais:

- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30%, p.a.
- Solução de HCl 1:1 com água.

Procedimento:

- Tomar 25 mL do extrato da amostra solubilizada em água para béquer de 150 mL, adicionar 5 mL de HCl 1:1 e mais 5 mL de H_2O_2 a 30%. Cobrir com vidro de relógio e deixar oxidar à temperatura ambiente por uma hora.
- Aquecer lentamente até a ebulição, deixando ferver suavemente por 30 minutos. Se necessário, adicionar mais 5 mL de peróxido de hidrogênio após a solução ter arrefecido. Eliminar, por ebulição, o peróxido de hidrogênio em excesso.
- Deixar esfriar e transferir quantitativamente o conteúdo para um balão volumétrico de 50 mL, completando o volume com água. Homogeneizar.
- Filtrar, se necessário, em papel de filtro de porosidade média ou fina para um béquer seco e tomar uma alíquota $A_1 = 2.A$, onde A consta da Tabela 5, porque se verificou uma diluição, em volume, de 25:50. Optando-se por este tratamento, o cálculo deverá ser adequado nas fórmulas abaixo. Substituindo A por A_1 , o resultado encontrado deverá ser multiplicado por 2.

6.2.2.3. Determinação

- Ajustar o fotômetro de chama em "80" (valor de escala), ou em 16 mg L^{-1} (direto em concentração) com a solução padrão de 16 mg L^{-1} de K_2O , usando água para zerar o equipamento.
- Medir o valor da emissão do potássio na solução diluída da amostra, registrando a leitura (L ou C).
- Calcular a porcentagem em massa de K_2O , pela expressão:

$$K_2O_{(\%m/m)} = \frac{0,2 \times 0,025LV_{b1}}{AG}, \text{ ou}$$

$$K_2O_{(\%m/m)} = \frac{0,025CV_{b1}}{AG}, \text{ onde:}$$

V_{b1} : Volume do balão utilizado na primeira diluição (balão 1).

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

C: leitura da solução diluída da amostra, em mg L^{-1} .

G: massa inicial da amostra, em gramas.

A: alíquota tomada do filtrado, em mililitros.

NOTA 139: Para os fertilizantes sólidos com umidade (U_{65}), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator F, de correção da umidade.

NOTA 140: Caso a leitura (L) encontrada tenha sido abaixo de 75 ($C=15 \text{ mg L}^{-1}$) ou acima de 85 ($C=17 \text{ mg L}^{-1}$), o resultado é considerado aproximado. Deve-se, então, repetir a análise, recalculando a massa "G" da amostra, usando o percentual aproximado encontrado, ou repetir a etapa de determinação retirando uma nova alíquota A_r de volume calculado pelas fórmulas abaixo:

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

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

Substituir nas fórmulas de cálculo do K_2O o valor de A pelo de A_r .

NOTA 141: No caso de volumes fracionados, pode-se tomar um volume próximo ao calculado para o qual se disponha de uma pipeta volumétrica ou fazer uso de uma bureta ou de uma micropipeta regulável, tomando-se exatamente o volume calculado.

NOTA 142: Para equipamentos com pontos de ajuste (concentrações de K ou K_2O) diferentes, próprios da concepção do instrumento, devem ser preparadas as soluções de calibração recomendadas, feitas as diluições adequadas e o ajuste dos cálculos, sempre de forma que:

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

7. CÁLCIO e MAGNÉSIO

7.1. Princípio e aplicação

O procedimento consiste na extração do cálcio e magnésio da amostra através de processos que promovam a eliminação da matéria orgânica presente nos fertilizantes orgânicos ou organominerais sólidos ou fluidos para aplicação via solo. Sua determinação se fará por volumetria com EDTA ou espectrometria de absorção atômica, métodos constantes no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais, item **C.9**, com seus reagentes, procedimentos e aplicações, aos quais se fará referência.

7.2. Procedimento

7.2.1. Extração: a extração de Ca e/ou Mg dos produtos orgânicos e organominerais deve contemplar simultaneamente a eliminação de seu conteúdo de matéria orgânica. Pode ser efetuada pelos seguintes processos:

7.2.1.1. Extração com calcinação prévia da amostra – aplicável apenas aos fertilizantes orgânicos sólidos.

- a) Pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa (G) de 1 a 5 gramas da amostra secada a 65°C e pulverizada. Transferir para uma cápsula de porcelana refratária de 30-40 mL, levar à mufla e calcinar a 500-550°C por uma hora, proporcionando uma adequada aeração, principalmente no início.
- b) Retirar da mufla, esfriar e transferir as cinzas para béquer de 100 - 150 mL. Adicionar 10 mL de HCl concentrado e ferver em placa ou chapa aquecedora até próximo à secura, sem deixar queimar o resíduo. Acrescentar 20 mL de HCl (1+5), levar à ebulição e manter em fervura branda por 10 minutos. Esfriar até a temperatura ambiente.
- c) Transferir quantitativamente para balão de volume (V_b), que irá depender das concentrações de cálcio e magnésio e do método que será adotado para a determinação. Completar o volume com água, homogeneizar e filtrar em papel de filtro de porosidade média ou, se necessário, de filtração lenta, para a obtenção de um filtrado límpido.

7.2.1.2. Extração com mistura nítrico-clorídrica - aplicável aos fertilizantes organominerais e orgânicos sólidos e fluidos, para aplicação no solo

- a) Pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa (G) de 1 a 2,5 g – dependendo das especificações do produto - da amostra secada a 65°C e pulverizada. Transferir para béquer de 250 mL, adicionar 30 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 5 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrados. Ferver até cessar o desprendimento de vapores castanhos (NO₂) e a solução clarear. Evaporar até quase secura (1-2 mL), sem deixar espirrar. Esfriar.
- b) Adicionar 20 mL de HCl (1+5), levar à ebulição e manter em fervura branda por 10 minutos. Esfriar até a temperatura ambiente.
- c) Transferir para balão de volume “V_b”, que irá depender das concentrações de cálcio e magnésio e do método que será adotado para a determinação. Completar o volume com água e homogeneizar.

NOTA 143: Para a determinação pelo método volumétrico do EDTA o volume V_b deverá ser de 250 mL. Para a determinação por espectrometria de absorção atômica, o volume V_b poderá ser de 100 mL ou maior, dependendo do teor de cálcio ou magnésio contido na amostra.

- d) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média ou, se necessário, de filtração lenta.
- e) Desprezar os primeiros 20 a 30 mL e recolher um volume de filtrado límpido, suficiente para a determinação.

NOTA 144: caso não se verifique a digestão completa da matéria orgânica, proceder como descrito a seguir, no item 7.2.1.3.

7.2.1.3. Extração com mistura nitroperclórica- aplicável de modo geral aos fertilizantes orgânicos e organominerais, sólidos e fluidos, para aplicação no solo.

a) Pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa (G) de 1 a 2,5 g – dependendo das especificações do produto - da amostra secada a 65°C e pulverizada. Transferir para béquer de 250-300 mL e adicionar 25 mL de HNO₃. Ferver em placa ou chapa aquecedora até oxidação parcial da matéria orgânica, reduzindo-se o volume a cerca de 5 mL. Esfriar.

b) Adicionar 5 mL de ácido perclórico (HClO₄) concentrado, levar à ebulição com cuidado até o completo clareamento da solução, reduzindo-se o volume a cerca de 2 mL, com o desprendimento de densos vapores do ácido perclórico (**Cuidado** para não deixar a mistura secar). Esfriar. Repetir a operação com HClO₄, se necessário.

c) Adicionar 20 mL de HCl (1+5), ferver por 5 minutos, esfriar, transferir para balão de volume “V_b”, que irá depender das concentrações de cálcio e magnésio e do método que será adotado para a determinação e completar o volume com água.

NOTA 145: Para a determinação pelo método volumétrico do EDTA o volume V_b deverá ser de 250 mL. Para a determinação por espectrometria de absorção atômica, o volume V_b poderá ser de 100 mL ou maior, dependendo do teor de cálcio ou magnésio contido na amostra.

d) Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou, se necessário, de filtração lenta, para a obtenção de um filtrado límpido.

7.2.2. Determinação e cálculos

7.2.2.1. Para cálcio

A determinação quantitativa do cálcio poderá ser feita através dos procedimentos apresentados a seguir, descritos no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais, com seus reagentes, processos e aplicações.

a) Método volumétrico do EDTA

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **C.9.1** – “Método volumétrico do EDTA”, item **C.9.1.4** - “Determinação e cálculo”.

NOTA 146: Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator:

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

b) Método espectrométrico por absorção atômica

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **C.9.2**, item **C.9.2.5** – “Determinação e cálculo”.

NOTA 147: Para os fertilizantes sólidos com umidade (U_{65}), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator F, de correção da umidade.

7.2.2.2. Para magnésio

a) Método volumétrico do EDTA

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **C.9.1** – “Método volumétrico do EDTA”, item **C.9.1.5** - “Determinação e cálculo”.

NOTA 148: Para os fertilizantes sólidos com umidade (U_{65}), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator:

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

b) Método espectrométrico por absorção atômica

Seguir o procedimento descrito no capítulo I, método **C.9.3** – “Método espectrométrico por absorção atômica”, item **C.9.3.5** - “Determinação e cálculo”.

NOTA 149: Para os fertilizantes sólidos com umidade (U_{65}), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator F, de correção da umidade.

8. ENXOFRE – Método gravimétrico do sulfato de bário

8.1. Princípio e aplicação

O método consiste na extração do enxofre que pode estar presente sob diversas formas na composição dos fertilizantes, sua precipitação como sulfato de bário e quantificação deste precipitado. Aplica-se à determinação do enxofre nos adubos orgânicos e organominerais sólidos ou fluidos, para aplicação via solo.

8.2. Procedimento

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, item **C.10** – “Método gravimétrico do sulfato de bário” – com seus reagentes, equipamentos e procedimentos. Entretanto, são necessárias adequações devido à natureza particular dos fertilizantes orgânicos e organominerais, devido a seu conteúdo de matéria orgânica.

Reagente adicional:

- Ácido nítrico (HNO_3) concentrado 65%, p.a.

8.2.1. Extração

8.2.1.1. Extração com mistura nítrico-clorídrica – aplicável aos fertilizantes organominerais para aplicação via solo que não contenham enxofre na forma elementar.

- a) Pesar uma massa (G) da amostra, com precisão de 0,1 mg, contendo de 20 a 100 mg de enxofre provável, em béquer de 250 mL. Adicionar 30 mL de ácido nítrico e 5 mL de ácido clorídrico concentrados. Ferver até cessar o desprendimento de vapores castanhos (NO_2) e a solução clarear. Evaporar até quase secura (1-2 mL), sem deixar espirrar. Esfriar.
- b) Adicionar 50 mL de água, 10 mL de HCl concentrado, cobrir com vidro de relógio e ferver por 10 minutos. Esfriar.
- c) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média ou fina (se necessário), para béquer de 400 mL.
- d) Lavar o resíduo da filtração (retido) com água quente (85-90 °C), em pequenas porções, adicionando cada porção até a anterior ter percolado o papel de filtro, juntando-se ao filtrado, até um volume de aproximadamente 200 mL. O filtrado deve ser perfeitamente límpido. Reservar este filtrado para a determinação do teor de enxofre por precipitação com cloreto de bário.

8.2.1.2. Extração alcalina com hidróxido de potássio e oxidação com peróxido de hidrogênio - aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais para aplicação via solo, contendo o enxofre em qualquer de suas formas, inclusive elementar.

Pesar uma quantidade de amostra contendo de 20 a 100 mg de enxofre provável e seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **C.10**, a partir do **item C.10.4.2**.

8.2.2. Determinação

Tomar o filtrado do procedimento de extração escolhido e seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **C.10**, a partir do **item C.10.5** - “Determinação e cálculo”

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U_{65}), o resultado final deverá ser referido à amostra “in

natura”, multiplicando-se pelo fator:

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

9. BORO – Método espectrofotométrico da azomethina-H

9.1. Princípio e aplicação

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

Aplica-se à análise do teor de boro em fertilizantes orgânicos ou organominerais destinados à aplicação via solo.

9.2. Procedimento

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I, método C.11.2** – “Método espectrofotométrico da azomethina-H”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos. Entretanto, são necessárias adequações devido à natureza particular dos fertilizantes orgânicos e organominerais, com seu conteúdo de matéria orgânica. Sendo assim, a etapa de extração deverá contemplar a eliminação da matéria orgânica da composição destes fertilizantes.

9.2.1. Reagente adicional

- Carvão ativo em pó, purificado, p.a.

9.2.2. Extração

9.2.2.1. Extração com calcinação prévia da amostra – aplicável aos fertilizantes orgânicos sólidos, destinados à aplicação via solo.

- Tomar uma massa (G) de 1 a 5 gramas da amostra secada a 65 °C e pulverizada, pesada com precisão de 0,1 mg. Transferir para uma cápsula de porcelana refratária de 30-40 mL, levar à mufla e calcinar a 500-550°C por uma hora, proporcionando uma adequada aeração, principalmente no início.
- Retirar da mufla, esfriar e transferir as cinzas para béquer de 100 - 150 mL. Umedecer as cinzas e acrescentar vagarosamente 10 mL de HCl (1+1). Cobrir com vidro de relógio e aquecer até próximo da secura, sem deixar espirrar.
- Adicionar 20 mL de HCl (1+9) e levar à ebulição, mantendo uma fervura branda por 10 minutos. Deixar esfriar.
- Filtrar utilizando papel de porosidade média, recebendo o filtrado em um balão de 100 mL (ou de

um volume V_b mais adequado à especificação do teor de boro). Lavar o resíduo da filtração com água quente (85-90 °C), em pequenas porções, adicionando cada porção até a anterior ter percolado o papel de filtro, juntando-se ao filtrado. Deixar esfriar, completar o volume com água e homogeneizar.

e) Tomar uma alíquota “A” e seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **C.11.2**, a partir do item **C.11.2.5**- “Determinação e cálculo”, incluindo o preparo da curva de calibração.

Cálculo:

$$B_{(\%m/m)} = \frac{2,5CV_b}{1000AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração de boro, em mg L^{-1} , na solução de leitura.

A = volume da alíquota tomada para a determinação, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

V_b = volume do balão escolhido na extração, em mililitros.

NOTA 150: Se for necessário fazer diluição intermediária, multiplicar o resultado final pelo fator de diluição.

9.2.2.2. Extração e eliminação da matéria orgânica com uso de carvão ativado – aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais sólidos ou fluidos para aplicação no solo.

a) Pesar uma massa (G) de 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para béquer de 250 mL. Adicionar 50 mL de água e 3 mL de HCl concentrado.

b) Aquecer até o início da ebulição, manter por 10 minutos, esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL (ou de um volume V_b mais adequado à especificação do teor de boro) e completar o volume com água. Homogeneizar e filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina, se necessário.

c) Transferir quantitativamente 50 mL do extrato-amostra para béquer de 100-150 mL. Acrescentar de 0,5 a 1,0 g de carvão ativado purificado. Para fertilizantes que apresentem um teor de matéria orgânica solubilizada maior, pode-se acrescentar, também, uma quantidade proporcionalmente maior de carvão. Levar à ebulição, fervendo suavemente por 15 minutos.

d) Deixar esfriar e filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina para balão volumétrico de 100 mL. Lavar o retido com pequenas porções de água quente (70-80 °C), deixar esfriar e completar o volume com água. Homogeneizar. A solução final deve estar límpida, sem matéria orgânica, normalmente de cor escura, presente na solução.

e) Tomar uma alíquota “A” e seguir o procedimento descrito no **capítulo I**, método **C.11.2**, a partir do item **C.11.2.5**- “Determinação e cálculo”, incluindo o preparo da curva de calibração.

Cálculo:

$$B_{(\%m/m)} = \frac{5CV_b}{1000AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração de boro, em mg L^{-1} , na solução de leitura.

A = volume da alíquota tomada para a determinação, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

V_b = volume do balão escolhido na extração, em mililitros.

NOTA 151: Se for necessário fazer diluição intermediária, multiplicar o resultado final pelo fator de diluição.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator:

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

9.3. Cuidados especiais

- 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.

10. MICRONUTRIENTES – Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn – Determinação por espectrometria de absorção atômica

10.1. Princípio e aplicação

Extração ácida com eliminação do conteúdo de matéria orgânica das amostras e determinação por espectrometria de absorção atômica. Aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais para aplicação via solo.

10.2. Procedimento

Os procedimentos de extração deverão promover a eliminação do conteúdo de matéria orgânica, antes de se passar à etapa de determinação quantitativa. A determinação se fará basicamente pelos procedimentos já descritos no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais, por espectrometria de absorção atômica ou ICP- OES ou MP-AES, utilizando equipamentos e reagentes químicos já referenciados.

10.2.1. Extração

Os procedimentos de extração são os mesmos descritos neste **capítulo III**, item **E.7** – “Métodos para

Cálcio e Magnésio”.

10.2.2. Determinação

Na etapa de quantificação, utilizar os métodos descritos no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais destinados à aplicação via solo, com determinação por espectrometria de absorção atômica (ou ICP-OES ou MP-AES). Estes métodos estão especificados a seguir, para cada elemento. Para molibdênio (Mo) há, também, o método alternativo do tiocianato de sódio, por espectrofotometria de UV-visível.

Procedimentos:

a) Preparar as curvas de calibração de acordo com o descrito para cada elemento nos métodos referidos no item “d” à frente.

b) Tomar uma alíquota da solução-amostra de acordo com a especificação de cada elemento a ser analisado e sua respectiva curva de calibração, buscando sempre colocar a concentração esperada na parte intermediária da faixa de concentrações da curva de calibração.

c) Seguir de acordo com a etapa de “Determinação e cálculo” de cada método, fazendo as adequações de diluição e cálculo final que se fizerem necessárias. As diluições, se necessárias, deverão ser feitas utilizando-se solução aquosa de HCl (1+23), aproximadamente 0,5 mol L⁻¹.

d) Métodos do **capítulo I** referidos – todos por espectrometria de absorção atômica:

- Para cobalto (Co): método **C.12**
- Para cobre (Cu): método **C.12**
- Para ferro (Fe): método **C.12**
- Para manganês (Mn): método **C.12**
- Para níquel (Ni): método **C.12**
- Para zinco (Zn): método **C.12**

Para estes elementos (E), a fórmula geral de cálculo será:

$$E_{(\%m/m)} = \frac{5 \times 10^{-3} CDV_b}{AG}$$

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator:

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

- Para molibdênio (Mo): **Método C.16.1**, por espectrometria de absorção atômica.

Fórmula de cálculo para o procedimento de determinação- **Capítulo I**, método **C.16.1**, item **C.16.1.5** .:

$$Mo_{(\%m/m)} = \frac{5 \times 10^{-3} CV_b D}{AG}$$

Fórmula de cálculo para o procedimento de determinação alternativo- **Capítulo I**, método **C.16.1**, item **C.16.1.6**, com concentração em fase orgânica e destinado especialmente a amostras com teor de molibdênio menor ou igual a 0,01% em massa:

$$Mo_{(\%m/m)} = \frac{10^{-3} CV_b}{AG}$$

Em todas as fórmulas apresentadas:

C = concentração do elemento em análise na solução final de leitura, em mg L⁻¹.

D = fator de diluição intermediária do extrato-amostra, se tiver ocorrido.

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

G = massa inicial da amostra, em grama.

V_b = volume do balão volumétrico utilizado na etapa inicial da extração, em mililitros.

Da mesma forma, em todas as determinações, para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator:

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

e) Método alternativo para molibdênio: **capítulo I**, método **C.16.2** - “Método espectrofotométrico do tiocianato de sódio”.

Tomar uma alíquota do extrato-amostra e seguir o procedimento para a determinação descrito no **capítulo I**, método **C.16.2**, item **C.16.2.5**, incluindo o preparo da curva de calibração, determinação e cálculo.

Cálculo:

$$Mo_{(\%m/m)} = \frac{2,5 \times 10^{-3} CV_b D}{AG}, \text{ onde:}$$

C, V_b, D, A e G tem o mesmo significado descrito acima.

NOTA 152: Para os fertilizantes sólidos com especificação de umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser

referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator F de correção da umidade.

10.3. Cuidados

- a) Trabalhar atentamente com as soluções de ácido perclórico, evitando chegar próximo à secura nos procedimentos de digestão a quente.
- b) Em trabalhos com o espectrômetro de absorção atômica jamais conduzir soluções com significativa concentração de perclorato.

11. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA

11.1. Método de Mohr

11.1.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se na solubilização em água, a quente, do cloro contido em amostras de fertilizantes organominerais, na forma de cloreto, eliminação da matéria orgânica por fervura com carvão ativado e determinação por titulação com solução padronizada de nitrato de prata.

11.1.2. Procedimento e cálculo

A descrição deste método se reportará ao capítulo I, método C.22 – “Cloro solúvel em água – Método de Mohr”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos. Entretanto, são necessárias adequações devido à natureza particular dos fertilizantes orgânicos e organominerais, com seu conteúdo de matéria orgânica. Sendo assim, a etapa de determinação deverá contemplar a eliminação da matéria orgânica da composição destes fertilizantes, com a utilização de carvão ativado.

- a) Pesar uma massa (G) de 2,5 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, transferir para um papel de filtro de porosidade média, adaptado em funil de filtração e colocar sobre um balão volumétrico de 250 mL.
- b) Lavar com porções sucessivas de 15-20 mL de água quente (90-95 °C), até um volume aproximado de 200-220 mL, esfriar, completar o volume e homogeneizar. Para amostras líquidas, soluções ou suspensões, diluir a massa pesada a 250 mL com água, em balão volumétrico, homogeneizar, aguardar 10 minutos e filtrar, se necessário.
- c) Tomar uma alíquota (A) contendo até 50 mg de cloreto provável para um béquer de 250-300 mL, acrescentar água e uma quantidade de 0,5 a 1,5 g carvão ativado, dependendo do teor de matéria orgânica solúvel contido na alíquota tomada. Ferver moderadamente por 15 minutos, deixar esfriar e filtrar em papel de filtro de filtração lenta para erlenmeyer de 300 mL. Lavar com 6-8 porções sucessivas de 15-20 mL de água quente (90-95 °C), e deixar esfriar.
- d) Adicionar 1 mL da solução de 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_1)

gasto.

e) Conduzir, em paralelo, uma prova em branco (V_2).

f) Calcular o percentual em massa de cloro pela expressão:

$$Cl_{(\%m/m)} = \frac{886,25M(V_1 - V_2)}{AG}, \text{ onde:}$$

V_1 = volume da solução de $AgNO_3$ gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_2 = volume da solução de $AgNO_3$ gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

M = concentração da solução de $AgNO_3$, em $mol L^{-1}$.

A = alíquota tomada, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U_{65}), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator:

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

NOTA 153:

i. Para a análise de amostras com teor de cloro inferior a 1% em massa deve-se utilizar uma solução de $AgNO_3$ com $0,01 mol L^{-1}$, obtida pela diluição cuidadosa de 50 mL da solução de $AgNO_3$ $0,05 mol L^{-1}$ padronizada para 250 mL, com água. A concentração M_1 final será dada por: $M_1 = M/5$, e na fórmula de cálculo deve-se substituir M por M_1 . Esta solução deve ser preparada no momento do uso.

ii. Relação estequiométrica: 1 mL de $AgNO_3$ $0,05 mol L^{-1}$ equivale a 1,7725 mg de cloro.

11.2. Método alternativo

11.2.1. Princípio

Fundamenta-se na solubilização em água quente do cloro contido na amostra em forma de cloreto, precipitação do cloreto com uma solução padronizada de nitrato de prata em excesso e determinação do excesso de prata por espectrometria de absorção atômica. A determinação feita de forma indireta se deve à presença de matéria orgânica solubilizada, que pode dificultar a visualização do ponto de viragem como é feita no método de Mohr, adotado para os fertilizantes minerais.

11.2.2. Equipamento

- Espectrômetro de absorção atômica, com lâmpada para determinação de prata (Ag).

11.2.3. Reagentes

- a) Solução de cromato de potássio com 50 g L^{-1} : transferir 5 g de K_2CrO_4 , p.a., para balão volumétrico de 100 mL. Dissolver com água, completar o volume. Homogeneizar.
- b) Solução padrão de cloreto de sódio $0,050 \text{ mol L}^{-1}$: transferir 1,4611 g de NaCl , p.a., secado a $105-110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 hora ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto à secagem do material, para balão volumétrico de 500 mL, dissolver com água, completar o volume e homogeneizar.
- c) Solução de nitrato de prata a aproximadamente $0,05 \text{ mol L}^{-1}$: como este sal é higroscópico e não pode ser secado sem risco de decomposição, transferir 4,50 g de AgNO_3 , p.a., para balão volumétrico de 500 mL, dissolver com água, completar o volume e homogeneizar. Conservar em frasco escuro. Padronizar com a solução de NaCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.
- d) Solução padrão estoque de Ag com 1000 mg L^{-1} : dissolver 1,0000 g de prata metálica (99,9% de pureza) em 20 mL de HNO_3 (1:1) e diluir a 1000 mL com água. Outros sais de prata de elevada pureza, como o nitrato de prata (AgNO_3), podem ser utilizados. Pode-se, igualmente, utilizar soluções adquiridas prontas para o uso, certificadas, de reconhecida qualidade.
- e)

Padronização:

- i. Transferir 20 mL da solução de NaCl para erlenmeyer de 250-300 mL.
- ii. Adicionar 60-70 mL de água, 1 mL da solução indicadora de 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 fazer a média das concentrações encontradas.
- iii. Calcular a concentração exata da solução de AgNO_3 pela expressão:

$$M = \frac{1}{V}, \text{ onde:}$$

M = Concentração da solução de AgNO_3 , em mol L^{-1} .

V = Volume da solução AgNO_3 gasto na titulação, em mililitros.

11.2.4. Procedimento e cálculo

- a) Pesar uma massa (G) de 2,5 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, transferir para um papel de filtro de porosidade média, adaptado em funil de filtração e colocar sobre um balão volumétrico de 250 mL.
- b) Lavar com porções sucessivas de 15-20 mL de água quente ($90-95^\circ\text{C}$), até um volume de 200-220 mL, esfriar, completar o volume e homogeneizar.
- c) Tomar uma alíquota (A) contendo até 40 mg de cloreto provável para um erlenmeyer de 250-300 mL.
- d) Acrescentar, com agitação e utilizando uma bureta, a solução padronizada de AgNO_3 , acompanhando a formação do precipitado de AgCl , em volume suficiente para reagir com o cloreto

esperado na alíquota da solução da amostra e mais um excesso de 5 mL. Homogeneizar bem e deixar em repouso por 10 minutos.

NOTA 154: Considerando V_e o volume da solução de AgNO_3 necessário para reagir com todo o cloreto presente na alíquota tomada, teremos:

$V_e = \frac{\text{mg}_{\text{Cl}} \times 0,05}{1,7725 \times M}$, onde mg_{Cl} é a quantidade esperada de cloreto, em miligramas, de acordo com a especificação do produto e M é a concentração real da solução de AgNO_3 , em mol L^{-1} .

Deve-se, portanto, acrescentar com a bureta um volume total (V_t) = ($V_e + 5$) mL da solução de AgNO_3 .

e) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média ou fina (filtração lenta), se necessário, recolhendo o filtrado em um balão volumétrico de volume V_b . Lavar o retido com água quente (90-95°C), esfriar, completar o volume e homogeneizar.

f) Determinar a concentração (C) de prata nesta solução, em mg L^{-1} , por espectrometria de absorção atômica. Preparar a solução intermediária e as soluções de leitura a partir da solução-estoque. Sugere-se variar a curva de calibração na faixa de concentração de 0,0 a 10 mg L^{-1} .

g) Utilizar os seguintes parâmetros no espectrômetro de absorção atômica: comprimento de onda de 328,1 nm, chama ar x acetileno oxidante. Demais condições operacionais de acordo com o manual do equipamento utilizado.

Determinada a concentração (C), o excesso de prata (E_{Ag}), em miligramas, que não reagiu com o cloreto, será dado por:

$$E_{\text{Ag}} = CV_b 10^{-3}, \text{ onde:}$$

C : Concentração encontrada de Ag , em mg L^{-1} .

V_b : volume do balão no item “11.2.4.e”.

h) **Cálculos:**

h.1) Cálculo da massa total de prata (Ag_t), em miligramas, que foi adicionada para a precipitação do cloreto, mais o excesso, contida no volume V_t , da solução de AgNO_3 .

$$\text{Ag}_t = V_t M 107,87, \text{ onde:}$$

V_t : volume total da solução de AgNO_3 adicionado.

M : concentração da solução de AgNO_3 , em mol L^{-1} .

107,87: massa atômica da prata (Ag).

h.2) Cálculo da massa de prata (Ag_r), em miligramas, que reagiu com o cloreto presente na alíquota

(A) da solução da amostra.

$$A_{gr} = A_{gt} - E_{Ag}$$

h.3) Cálculo de porcentagem em massa de cloro solúvel presente na amostra:

$$Cl(\%) = \frac{A_{gr} \times 3,545 \times 250}{107,87GA}, \text{ onde:}$$

A = alíquota tomada, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

NOTA 155:

Relação estequiométrica: 1 mL de $AgNO_3$ 0,05 mol L^{-1} equivale a 1,7725 mg de cloro.

NOTA 156: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para a prata.

12. SILÍCIO – Método espectrofotométrico do molibdato de amônio

12.1. Princípio e aplicação

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

12.2. Equipamentos

- a) Mufla.
- b) Cadinhos de níquel de 25-30 mL.
- c) Cadinhos de platina ou ligas com 95% de platina (com 5% de Au ou Rh) de 30 mL (alternativo).
- d) Cadinhos de teflon de 30-40 mL.

12.3. Reagentes

- a) Ácido nítrico (HNO₃), concentrado, p.a.
- b) Nitrato de amônio (NH₄NO₃), p.a.

12.4. Procedimento

O procedimento irá se reportar ao **capítulo I**, dos fertilizantes minerais para aplicação via solo, **método C.23**, com seus equipamentos e reagentes.

12.4.1. Para amostras sólidas

- a) Pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa (G) de 0,5 a 2,0 g da amostra, de acordo com a especificação do produto e transferir para cadinho de níquel de 25-30 mL.
- b) Levar à mufla para aquecimento a $550 \pm 10^{\circ}\text{C}$, mantendo a porta entreaberta durante a fase inicial de elevação da temperatura. Fechar a porta do forno e deixar calcinar por 45 minutos. Retirar, transferir para dessecador e deixar esfriar até a temperatura ambiente.
- c) Tomar as cinzas, transferir para um béquer plástico de 150 mL e prosseguir conforme descrito no capítulo I, método C.23, a partir do item C.23.4.b.

NOTA 157:

- i. Para obter cinzas claras, pode-se preparar uma solução a 5% (m/v) de nitrato de amônio (NH₄NO₃) em água e umedecer a amostra com 1-2 gotas desta solução, antes de levar a amostra à calcinação na mufla.
- ii. Pode-se conduzir o processo de queima e tratamento com HCl/HF diretamente em cadinho de platina de 30 mL. Neste caso não será necessária a transferência das cinzas. Entretanto, a partir da adição da solução saturada de ácido bórico o material submetido à fluorização deverá ser transferido quantitativamente para o béquer plástico (com o uso da própria solução de ácido bórico).

Para os fertilizantes sólidos com umidade (U₆₅), o resultado final deverá ser referido à amostra “**in natura**”, multiplicando-se pelo fator:

$$F = \frac{(100 - U_{65})}{100} .$$

12.4.2. Para amostras líquidas que sejam suspensões **com partículas sólidas em mistura, destinadas à aplicação via solo.**

- a) Homogeneizar bem e pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa (G) da amostra de 0,1 a 0,2 g em um cadinho de teflon de 30-40 mL (alternativa: cadinho de platina).
- b) Adicionar 5 mL de HNO₃ mais 1 mL de HCl concentrados. Levar a aquecimento controlado em banho-maria, placa ou chapa de aquecimento (pode-se utilizar uma tela de amianto sob o cadinho) até a secura, cuidando para não espirrar, com a eliminação da matéria orgânica e evolução dos fumos castanhos de NO₂. Deixar esfriar. Repetir a operação, se necessário.

- c) Acrescentar 5 mL de água e 1 mL de HCl concentrado medidos com precisão e agitar por alguns segundos. Em seguida, adicionar 4 mL de HF concentrado medido em pipeta ou bureta plástica e homogeneizar a mistura com um bastão plástico. Deixar reagir durante a noite (mínimo de 12 horas).
- d) Transferir para um béquer plástico de 150 mL à medida que se adiciona 50 mL da solução saturada de ácido bórico. Agitar, cobrir o frasco e deixar reagir por 15 minutos.
- e) Adicionar 40 mL de água utilizando uma bureta de 50 ou 100 mL, de modo a obter o extrato-amostra com volume total de 100 mL. Prosseguir conforme descrito no **capítulo I**, método **C.23**, a partir do item **C.23.5**.

12.4.3. Para amostras líquidas que sejam soluções verdadeiras

- a) Prosseguir conforme descrito no **capítulo IV**, método **D.13**.

NOTA 158:

- i. Alternativa à pesagem de pequenas massas: tomar uma massa maior (de 1 g, por exemplo) e preparar, em balão volumétrico, uma solução ou suspensão homogênea de 100 mL. Tomando-se, por exemplo, 10 - 20 mL da solução ou suspensão homogênea, este volume corresponde a 0,1 - 0,2 g da amostra. Assim, transferir 10 - 20 mL (V_b) da solução ou suspensão homogeneizada para o cadinho de teflon ou platina, acrescentar 5 mL de HNO_3 (1+1), reduzir o volume por aquecimento controlado em estufa, placa de aquecimento ou banho-maria, até aproximadamente 5 mL, deixar esfriar e prosseguir conforme descreve o procedimento **12.3.2**, a partir do item “b”. Deve-se adequar a fórmula de cálculo (ver capítulo **II**, método **D.10**).
- ii. As massas e volumes tomados, assim como as diluições, poderão ser alterados em função da especificação do produto em análise, desde que não se altere o princípio do método e sejam feitas as adequações de cálculo.

13. CARBONO ORGÂNICO – Método volumétrico do dicromato de potássio

13.1. Princípio e aplicação

O método baseia-se na oxidação do carbono orgânico contido na amostra, por via úmida, com dicromato de potássio em excesso e ácido sulfúrico concentrado, promovendo-se aquecimento externo. O aquecimento é conduzido sob refluxo para condensar os vapores, evitar a concentração das soluções reagentes e, conseqüentemente, impedir a elevação da temperatura de ebulição. Minimiza-se, assim, a decomposição térmica do dicromato. Segue-se a determinação do dicromato remanescente por titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal padronizada.

Aplica-se aos fertilizantes orgânicos e organominerais.

Para os fertilizantes sólidos, o resultado de carbono orgânico deve ser apresentado para a amostra em base seca.

13.2. Equipamento

- a) Conjunto para digestão com aquecimento sob refluxo (bateria de extração do tipo Sebelin), contendo:

- digestor com placas aquecedoras para 6 provas ou similar, com controle individual de aquecimento;
 - condensadores e suportes para fixação;
 - frascos de reação que podem ser balões para destilação de fundo chato de 500 mL ou erlenmeyers de 250-300 mL, com boca esmerilhada, para conexão com os condensadores.
- O equipamento deve ser montado junto a uma fonte de água para fornecimento aos condensadores durante a operação.

13.3. Reagentes

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado, p.a.
- Solução de ácido sulfúrico concentrado com sulfato de prata (Ag_2SO_4) a 10 g L^{-1} , para a análise de fertilizantes organominerais contendo cloreto. **Preparo:** tomar 10 g do sal Ag_2SO_4 em um béquer de 1000 mL. Abrir um frasco de um litro de ácido sulfúrico concentrado e transferir cerca de 400 mL do ácido para o béquer. Dissolver o sal com auxílio de um bastão de vidro e, em seguida, retornar o ácido ao frasco, homogeneizando, com cuidado, o conteúdo total.
- Solução de ácido sulfúrico H_2SO_4 (1+1): misturar cuidadosamente volumes iguais de ácido sulfúrico e água. Homogeneizar com bastão de vidro, deixar esfriar e armazenar em frasco de vidro.
- Solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) $0,33 \text{ mol L}^{-1}$: dissolver 98 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, p.a., em água, transferir para balão volumétrico de 1000 mL, completar o volume e homogeneizar.
- Ácido fosfórico concentrado (H_3PO_4), 85% m/m, p.a.
- Solução de H_3PO_4 (1+3): misturar, com cuidado, 250 mL do ácido fosfórico concentrado a cerca de 500 mL de água. Transferir para balão volumétrico de 1000 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- Solução indicadora de difenilaminasulfonato de bário [$\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{S})_2$]: dissolver 0,16 g do sal em água, adicionar 1 mL de H_2SO_4 concentrado e ajustar o volume final a 100 mL com água, em balão volumétrico. Deixar decantar a fração insolúvel e usar o sobrenadante, conservando-o em frasco escuro.

NOTA 159: a solução indicadora de difenilamina ($\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{N}$) pode ser utilizada em substituição à solução de difenilaminasulfonato de bário. Preparo: tomar 0,25 g de difenilamina, acrescentar 20 mL de água e solubilizar adicionando cuidadosamente 50 mL de ácido sulfúrico concentrado. Esfriar e conservar em frasco escuro.

- Solução padrão de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) com $0,020 \text{ mol L}^{-1}$: dissolver em água 2,9418 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, padrão primário, secado a $110\text{-}120^\circ\text{C}$ por duas horas ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto à secagem do material, e completar o volume a 500 mL. O dicromato de potássio tem $294,18 \text{ g mol}^{-1}$.
- Solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA) a aproximadamente $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: tomar 39,2 g do sal $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, p.a., em béquer de 600 mL, juntar cerca de 400 mL de água e agitar até dissolver. Adicionar 5 mL de H_2SO_4 concentrado, homogeneizar, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água. Armazenar a solução recém-preparada em frasco de vidro escuro e padronizar para determinar a concentração exata no momento do uso. O sulfato ferroso

amoniacoal tem $392,1 \text{ g mol}^{-1}$.

Padronização da solução de sulfato ferroso amoniacoal (SFA):

- i. Transferir uma alíquota de 10 mL da solução padrão de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ para erlenmeyer de 250 mL.
- ii. Juntar em sequência: 3 mL da solução de H_2SO_4 (1+1), 10 mL da solução de H_3PO_4 (1+3), 4 a 5 gotas de solução da solução indicadora de difenilaminasulfonato de bário, água suficiente para que o volume total atinja de 50 a 70 mL e homogeneizar. A solução do erlenmeyer adquire cor castanha.
- iii. Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacoal até o ponto final caracterizado pelo nítido aparecimento de cor verde pura. Anotar o volume gasto. Repetir mais duas vezes e fazer a média dos volumes (V_m), em mililitros. Esta padronização da solução titulante deve ser feita a cada dia de trabalho.

A concentração (C) será dada por:

$$C = \frac{0,02 \times 6 \times 10}{V_m}$$

13.4. Extração/digestão

- a) Pesar uma massa (G) da amostra, com precisão de 0,1 mg, contendo entre 40 e 100 mg de carbono orgânico provável e transferir para o frasco de reação – balão de fundo chato ou erlenmeyer, com boca esmerilhada.
- b) Adicionar 20 mL da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ medido com uma pipeta volumétrica, agitar o frasco para homogeneizar seu conteúdo e colocá-lo em banho de água com gelo. Girando o frasco continuamente, adicionar lentamente, utilizando uma bureta, 26 mL de ácido sulfúrico concentrado puro (ou o ácido sulfúrico com Ag_2SO_4 a 10 g L^{-1} , se a amostra contiver íon Cl^- : ver nota a seguir). Este procedimento em banho de gelo evita uma reação inicial violenta de oxidação por sobreaquecimento.

NOTA 160: O H_2SO_4 (ou $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}_2\text{SO}_4$) pode também ser adicionado lenta e cuidadosamente, com o auxílio de uma proveta, pela extremidade superior do condensador de bolas já acoplado ao frasco erlenmeyer que contém a amostra e a solução de dicromato $0,33 \text{ mol L}^{-1}$ e com a circulação de água de resfriamento ativada. Após a adição do ácido, aguardar a reação arrefecer até temperatura ambiente.

NOTA 161: O íon cloreto (Cl^-) presente em fertilizantes organominerais ou mesmo orgânicos reage com o íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ interferindo no resultado do teor de carbono orgânico total (superestimativa). Para eliminar esta interferência precipita-se o íon cloreto na forma de AgCl usando-se o ácido sulfúrico concentrado contendo Ag_2SO_4 dissolvido. A quantidade adicionada de 26 mL de ácido sulfúrico concentrado com 10 g L^{-1} de Ag_2SO_4 dissolvido é suficiente para precipitar uma massa de até 60 mg de Cl^- . Se houver mais de 60 mg de cloreto provável na massa (G) da amostra deve-se verificar a quantidade de Ag_2SO_4 necessária e pode-se supri-la adicionalmente.

- c) Preparar, simultaneamente, uma prova em branco, repetindo-se o procedimento anterior com omissão da adição de amostra.
- d) Juntar algumas pérolas de vidro para facilitar a ebulição e levar os frascos de reação para o aquecimento sob refluxo, acoplando-os aos condensadores do equipamento.
- e) Quando a ebulição se iniciar, diminuir o aquecimento sem interromper a mesma e manter por 10 minutos. Findo esse período, desligar o aquecimento e deixar esfriar fora da chapa de aquecimento antes de desconectar os frascos de reação dos condensadores, o que deve ser feito com muito cuidado.
- f) Transferir o conteúdo dos frascos de reação para balão volumétrico de 200 mL, contendo de 60 a 80 mL de água para diminuir o aquecimento gerado na diluição do ácido sulfúrico. Esperar atingir a temperatura ambiente antes de avolumar com água devido ao calor de diluição do H₂SO₄. Acertar o menisco provisoriamente. (Não passar em papel de filtro). Ainda ocorrerá uma elevação de temperatura que exige um novo período de resfriamento e um novo acerto do menisco. Repetir o processo até que não haja mais nenhuma contração de volume após o resfriamento e homogeneizar.

13.5. Determinação e cálculo

- a) Preencher uma bureta com a solução titulante de SFA 0,1 mol L⁻¹ padronizada.
- b) Transferir uma alíquota de 10 mL, medida com pipeta volumétrica, do extrato da amostra para erlenmeyer de 250 mL. Juntar em sequência: 10 mL da solução de H₃PO₄ (1+3), 4 a 5 gotas da solução do indicador difenilaminasulfonato de bário, água para que o volume total atinja de 50 a 70 mL e homogeneizar. A solução do erlenmeyer adquire cor castanha.
- c) Titular com a solução padronizada de SFA. Quando a solução adquirir um tom arroxeado estará próximo o ponto de viragem, caracterizado pelo nítido aparecimento de cor verde pura. Anotar o volume V_a gasto, em mililitros.
- d) Proceder-se igualmente à titulação de uma alíquota de 10 mL da solução da prova em branco, seguindo o mesmo procedimento efetuado para a solução da amostra. Obtém-se, neste caso, um volume V_b da solução titulante.

O cálculo do teor de carbono orgânico é efetuado com base na premissa de que 1 mol de K₂Cr₂O₇ reage com 1,5 mol de carbono.

Cálculo:

$$C. O. (\%m/m) = \frac{6C(V_b - V_a)}{G}, \text{ onde:}$$

V_a = volume da solução titulante de sulfato ferroso amoniacal (SFA) consumido na titulação da amostra, em mililitros.

V_b = volume da solução titulante de SFA consumido na titulação da prova em branco, em mililitros.

C = concentração da solução titulante de sulfato ferroso amoniacal, em mol L⁻¹.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

Para os fertilizantes sólidos, o resultado de carbono orgânico é referido à amostra em base seca.

13.6. Tratamento e disposição dos resíduos

O cromo na forma hexavalente é extremamente tóxico. Deste modo, o dicromato residual requer um trabalho adicional de tratamento, antes do descarte.

Uma forma adequada é juntar matéria orgânica ao volume da solução de dicromato que reagiu com a amostra, para se consumir o oxidante residual. Deste modo, se converte o cromo hexavalente para a forma trivalente menos tóxica.

Para cada litro de solução de dicromato residual recomenda-se adicionar 3 mL de álcool etílico 96% (v/v), uma fonte barata de carbono orgânico. Deve-se obter a coloração verde pura. Pode-se testar se a reação foi completa titulando-se uma alíquota com solução de SFA como se fosse uma amostra.

Completado o processo, ajusta-se o pH da solução tratada ao pH 8 adicionando solução concentrada de hidróxido de sódio (NaOH). O precipitado obtido é deixado decantar e a solução sobrenadante pode ser descartada. O precipitado, após secagem, deve ser reservado para depósito em local apropriado para descarte de resíduos sólidos.

Recomenda-se efetuar o tratamento da solução residual de dicromato logo após a análise, para não se armazenar grandes volumes do resíduo, o que torna o descarte mais difícil.

A redução do cromo VI pode ser feita, também, com o uso de açúcar, metabissulfito de sódio, bissulfito de sódio ou outro produto orgânico.

14. EXTRATO HÚMICO TOTAL (EHT), ÁCIDOS HÚMICOS E ÁCIDOS FÚLVICOS – Método volumétrico do dicromato de potássio

14.1. Princípio e aplicação

O termo “substâncias húmicas” aplica-se a um conjunto de substâncias orgânicas passíveis de serem extraídas por uma solução alcalina diluída. Em função da solubilidade em meio ácido (pH 1), as substâncias húmicas podem ser separadas em duas frações, uma solúvel (ácidos fúlvicos) e outra insolúvel (ácidos húmicos), que precipita e pode ser redissolvida em solução alcalina. As amostras são submetidas a extração alcalina para obter o extrato húmico total e, posteriormente, se precipitam neste extrato os ácidos húmicos a pH 1, restando em solução os ácidos fúlvicos. Na sequência, tanto para o extrato húmico total (EHT) como para os ácidos húmicos (AH's) e os ácidos fúlvicos (AF's), se determina o conteúdo de carbono orgânico total, por oxidação química com dicromato.

Aplicável aos fertilizantes orgânicos sólidos e fluidos, para aplicação no solo, com conteúdo especificado em EHT, AH e AF. Para os fertilizantes sólidos os resultados são referidos às amostras em base seca.

14.2. Equipamentos e material

- a) Agitador Wagner.
- b) Centrífuga com FCR de 2000 g ou maior.
- c) Filtro de membrana de éster de celulose com porosidade de 0,45 μm , diâmetro de 47 mm (ou outro diâmetro, dependendo do sistema de filtração disponível).
- d) Sistema de filtragem a vácuo para filtros de membrana.
- e) Potenciômetro para medida de pH.

NOTA 162: A Força Centrífuga Relativa (FCR) é calculada pela expressão $FCR = 0,00001118 \times R \times N^2$ onde R é o raio de centrifugação em centímetros; N é a velocidade de centrifugação em rotações por minuto e a unidade de medida da força centrífuga relativa é o "g", sendo 1 g equivalente à aceleração da gravidade na superfície da terra.

14.3. Reagentes

- a) Solução extratora de pirofosfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ em NaOH 0,1 mol L⁻¹: solubilizar 44,6 g de Na₄P₂O₇·10H₂O em água, acrescentar 4,0 g de NaOH e completar o volume a 1000 mL em balão volumétrico.
- b) Solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹: solubilizar 4,0 g de NaOH em água e completar o volume a 1000 mL em balão volumétrico.
- c) Solução de H₂SO₄ a 20% (v/v): adicionar, com cuidado, 100 mL de H₂SO₄ concentrado a um béquer contendo 300 mL de água e deixar esfriar. Transferir para balão volumétrico de 500 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- d) Solução de K₂Cr₂O₇ 0,33 mol L⁻¹: dissolver em água 98 g de K₂Cr₂O₇, completando-se o volume a 1000 mL.
- e) Solução padrão de K₂Cr₂O₇ 0,020 mol L⁻¹: dissolver em água 2,9418 g de K₂Cr₂O₇, padrão primário, secado a 110-120 °C por duas horas ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto à secagem do material, e completar o volume a 500 mL. O dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) tem 294,18 g mol⁻¹.
- f) Ácido sulfúrico concentrado, p.a.
- g) Solução de ácido sulfúrico concentrado com sulfato de prata (Ag₂SO₄) a 10 g L⁻¹, para a análise de fertilizantes organominerais contendo cloreto. **Preparo:** tomar 10 g do sal Ag₂SO₄ em um béquer de 1000 mL. Abrir um frasco de um litro de ácido sulfúrico concentrado e transferir cerca de 400 mL do ácido para o béquer. Dissolver o sal com auxílio de um bastão de vidro e, em seguida, retornar o ácido ao frasco, homogeneizando, com cuidado, o conteúdo total.
- h) Solução de ácido sulfúrico H₂SO₄ (1+1): transferir 250 mL do ácido para um béquer com cerca 400 mL de água. Deixar esfriar, transferir a solução para balão volumétrico de 500 mL e avolumar.
- i) Solução de ácido fosfórico H₃PO₄ (1+3): transferir 250 mL do ácido para béquer com cerca 500 mL de água. Transferir para balão volumétrico de 1000 mL e avolumar.
- j) Solução indicadora de difenilaminasulfonato de bário [Ba(C₁₂H₁₀NO₃S)₂]: dissolver 0,16 g do sal em água, adicionar 1 mL de H₂SO₄ concentrado e ajustar o volume final a 100 mL com água, em

balão volumétrico. Deixar decantar a fração insolúvel e usar o sobrenadante, conservando-o em frasco escuro.

NOTA 163: a solução indicadora de difenilamina ($C_{12}H_{11}N$) pode ser utilizada em substituição à solução de difenilaminasulfonato de bário. Preparo: tomar 0,25 g de difenilamina, acrescentar 20 mL de água e solubilizar adicionando cuidadosamente 50 mL de ácido sulfúrico concentrado. Esfriar e conservar em frasco escuro.

k) Solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA) a aproximadamente $0,05 \text{ mol L}^{-1}$: tomar 19,6 g do sal $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, p.a. ($392,1 \text{ g mol}^{-1}$), em béquer de 600 mL, juntar cerca de 400 mL de água e agitar até dissolver. Adicionar 5 mL de H_2SO_4 concentrado, homogeneizar, transferir para balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água. Armazenar a solução recém-preparada em frasco de vidro escuro e padronizar para determinar a concentração exata no momento do uso.

Padronização da solução de sulfato ferroso amoniacal (SFA):

- i. Transferir uma alíquota de 5 mL da solução padrão de $K_2Cr_2O_7$ $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ para erlenmeyer de 250 mL.
- ii. Juntar em sequência: 3 mL da solução de H_2SO_4 (1+1), 10 mL da solução de H_3PO_4 (1+3), 4 a 5 gotas de solução da solução indicadora de difenilaminasulfonato de bário, água suficiente para que o volume total atinja de 50 a 70 mL e homogeneizar. A solução do erlenmeyer adquire cor castanha.
- iii. Titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal até o ponto final caracterizado pelo nítido aparecimento de cor verde pura. Anotar o volume gasto. Repetir mais duas vezes e fazer a média dos volumes (V_m), em mililitros. Esta padronização da solução titulante deve ser feita a cada dia de trabalho.

A concentração (C) será dada por:

$$C = \frac{0,02 \times 6 \times 5}{V_m}, \text{ onde:}$$

C = concentração da solução de SFA.

V_m = volume gasto na titulação, em mililitros.

14.4. Extração

- a) Pesar uma massa (G) da amostra, contendo de 30 a 60 mg de carbono orgânico total provável. Para amostra sólida pesar após a amostra ser secada a $65^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ em estufa e moída até passar totalmente em peneira de 0,5 mm de abertura. Para amostra fluida, pesar após homogeneização dentro do próprio frasco.
- b) Transferir para tubo de centrífuga de 50 mL.
- c) Adicionar 20 mL de pirofosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

- d) Agitar manualmente e deixar em repouso por 24 horas.
- e) Centrifugar a 2000 g por 15 minutos (se for necessário utilizar maior rotação ou maior tempo).
- f) Recolher o sobrenadante em tubo de centrífuga de 50 mL e reservar.
- g) Adicionar mais 20 mL de pirofosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a cada amostra e agitar manualmente até o desprendimento e suspensão do precipitado.
- h) Deixar em repouso por 1 hora.
- i) Centrifugar novamente a 2000 g por 15 minutos (se for necessário utilizar maior rotação ou maior tempo).
- j) Recolher o sobrenadante junto ao previamente reservado no tubo de centrífuga de 50 mL, obtendo a solução de extrato húmico total (EHT).

NOTA 164: Se houver interesse apenas no EHT não é necessário realizar o fracionamento do AH e do AF. Avolumar para 100 mL e seguir o procedimento para a determinação do carbono orgânico.

NOTA 165: Para produtos fluidos de pH alcalino, com as substâncias húmicas já solubilizadas, na fase de extração deve-se suprimir o tempo de repouso de 24 horas com a solução de pirofosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (item 14.4.d).

14.5. Fracionamento dos ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF)

- a) Ajustar o pH do extrato alcalino (*solução de extrato húmico total - EHT*) para pH 1 pela adição de gotas de solução de H_2SO_4 20%.
- b) Deixar decantar por 18 horas.
- c) Filtrar por filtro de membrana de $0,45 \mu\text{m}$ sob vácuo. Alternativamente pode-se centrifugar a 2000 g por 15 minutos (se for necessário, utilizar maior rotação ou maior tempo).
- d) Recolher o filtrado e avolumar para 100 mL com água (**fração ácidos fúlvicos - AF**).
- e) Adicionar NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre o precipitado até a lavagem completa do filtro, recolhendo o solubilizado em balão de 100 mL. Avolumar com água e homogeneizar (**fração ácidos húmicos - AH**).

14.6. Determinação do teor de carbono orgânico total nas frações

- a) Transferir uma alíquota de 10 mL da solução de extrato húmico total (EHT) ou das soluções de ácido húmico (AH) e fúlvico (AF), e transferir para o frasco de reação – balão de fundo chato ou erlenmeyer, com boca esmerilhada.
- b) Adicionar 2 mL da solução de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $0,33 \text{ mol L}^{-1}$, agitar o frasco para homogeneizar seu conteúdo e colocá-lo em banho de água com gelo. Girando o frasco continuamente, adicionar lentamente 16 mL de ácido sulfúrico concentrado puro (ou o ácido sulfúrico com Ag_2SO_4 a 10 g L^{-1} , se a amostra contiver íon Cl^- : ver nota a seguir. Este procedimento em banho de gelo evita uma reação inicial violenta de oxidação por sobreaquecimento.
- c) Preparar, simultaneamente, uma prova em branco, repetindo-se o procedimento anterior com

omissão da adição de amostra, acrescentando 10 mL de água.

NOTA 166: O íon cloreto (Cl^-) presente em fertilizantes organominerais ou mesmo orgânicos reage com o íon $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ interferindo no resultado do teor de carbono orgânico total (superestimativa). Para eliminar esta interferência precipita-se o íon cloreto na forma de AgCl usando-se o ácido sulfúrico concentrado contendo Ag_2SO_4 dissolvido. A quantidade adicionada de 16 mL de ácido sulfúrico concentrado com 10 g L^{-1} de Ag_2SO_4 dissolvido é suficiente para precipitar uma massa de até 37 mg de Cl^- . Se houver mais de 37 mg de cloreto provável na massa (G) da amostra deve-se verificar a quantidade de Ag_2SO_4 necessária e pode-se supri-la adicionalmente.

- d) Juntar algumas pérolas de vidro para facilitar a ebulição e levar os frascos de reação para o aquecimento sob refluxo, acoplando-os aos condensadores do equipamento.
- e) Quando a ebulição se iniciar, diminuir o aquecimento sem interromper a mesma e manter por 10 minutos. Findo esse período, desligar o aquecimento e deixar esfriar antes de desconectar os frascos de reação dos condensadores, o que deve ser feito com muito cuidado.
- f) Transferir o conteúdo do frasco de reação para um balão volumétrico de 100 mL. Esperar esfriar e avolumar.
- g) Tomar uma alíquota de 20 mL e transferir para um erlenmeyer de 250 mL.
- h) Acrescentar 5 mL de solução H_3PO_4 (1+3), 4 gotas de solução de indicador difenilaminasulfonato de bário e água para que o volume total atinja cerca de 50 mL e titular com a solução de sulfato ferroso amoniacal SFA $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.
- i) Conduzir, simultaneamente, uma prova em branco, omitindo-se a presença da amostra.
- j) Calcular o teor das frações em equivalente a carbono orgânico.

14.7. Cálculos

$\text{Carbono orgânico}_{(\%m/m)} = \frac{15C(V_b - V_a)}{G}$, onde:

C = concentração da solução de SFA padronizada.

V_a = volume da solução de SFA gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_b = volume da solução de SFA gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em g.

Expressão dos resultados

O resultado final do teor de carbono orgânico nas frações EHT, AH e AF deve ser multiplicado pelo fator 1,724:

$$\text{EHT}_{(\%m/m)} = 1,724 \cdot \text{Carbono Orgânico}_{(\%m/m)}$$

$$\text{AH}_{(\%m/m)} = 1,724 \cdot \text{Carbono Orgânico}_{(\%m/m)}$$

$$AF_{(\%m/m)} = 1,724 \cdot \text{Carbono Orgânico}_{(\%m/m)}$$

Quando o EHT não for determinado, pode ser calculado pela soma das frações húmica e fúlvica:

$$EHT_{(\%m/m)} = AH_{(\%m/m)} + AF_{(\%m/m)}$$

15. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CÁDMIO, CHUMBO E NÍQUEL

15.1. Princípio e aplicação

O método consiste na extração ácida dos metais contidos na amostra e sua determinação em espectrômetro de absorção atômica (EAA) ou, alternativamente, em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES). Aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais destinados à aplicação via solo.

15.2. Equipamentos

- a) Espectrômetro de absorção atômica com chama.
- b) Lâmpadas para Cd, Pb e Ni do tipo catodo oco ou de descarga (EDL).
- c) Banho-maria, bloco, placa ou chapa aquecedora com controle de temperatura.

15.3. Reagentes

- a) Ácido clorídrico, HCl, concentrado, p.a.
- b) Ácido nítrico, HNO₃, concentrado, p.a.
- c) Ácido perclórico, HClO₄, concentrado, p.a.
- d) Solução aquosa de HCl (1+23), aproximadamente 0,5 mol L⁻¹.
- e) Soluções padrões estoque com 1000 mg L⁻¹ dos metais Cd, Pb e Ni: podem ser utilizadas soluções certificadas adquiridas prontas ou serem preparadas a partir de padrões primários contendo os metais referidos.
- f) Soluções de concentração intermediária dos metais, preparadas por diluição da solução-estoque com solução de HCl (1+23).
- g) Soluções padrões de leitura, com concentrações de acordo com a faixa de leitura, para cada um dos elementos.

15.4. Extração

A extração dos contaminantes em produtos orgânicos e organominerais deve contemplar simultaneamente a eliminação de seu conteúdo de matéria orgânica. Pode ser efetuada pelos seguintes processos:

15.4.1. Extração com mistura nítrico-clorídrica em sistema aberto

- a) Pesar, com aproximação de 0,1 mg, uma massa (G) de 1 a 2,5 g. Transferir para béquer de 250 mL, adicionar 30 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 5 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrados. Ferver até cessar o desprendimento de vapores castanhos (NO_2) e a solução clarear. Evaporar até quase secura (1-2 mL), sem deixar espirrar. Esfriar.
- b) Adicionar 20 mL de HCl (1+5), levar à ebulição e manter em fervura branda por 10 minutos. Esfriar até a temperatura ambiente.
- c) Completar o volume e homogeneizar para balão volumétrico de 100 mL ou de um volume V_b mais adequado, de acordo com a concentração do contaminante na amostra, de modo a minimizar as operações de diluição, obtendo-se o extrato-amostra.
- d) Filtrar com papel de filtro de porosidade média (ou fina, se necessário).

NOTA 167: Caso não se verifique a digestão completa da matéria orgânica, proceder como descrito no item 15.4.2.

15.4.2. Extração com mistura nítrico-perclórica em sistema aberto

- a) Pesar de 1 a 2,5 g da amostra com aproximação de 0,1 mg, transferir para béquer de 250 mL e adicionar 20 a 30 mL de HNO_3 concentrado. Ferver (fervura branda) em placa ou chapa aquecedora até oxidação parcial da matéria orgânica, eliminando-se os vapores de NO_2 e clareando o extrato-amostra. Reduzir 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. Deixar esfriar e repetir a operação com HClO_4 , se necessário, com adições de 1 mL. Nunca deixar a mistura secar completamente (CUIDADO);
- c) Esfriar, adicionar 20 mL de água e 5 mL de HCl concentrado. Ferver por 10 minutos e deixar esfriar ligeiramente para permitir o manuseio.
- d) Completar o volume e homogeneizar para balão volumétrico de 100 mL ou de um volume V_b mais adequado, de acordo com a concentração do contaminante na amostra, de modo a minimizar as operações de diluição, obtendo-se o extrato-amostra.
- e) Filtrar com papel de filtro de porosidade média (ou fina, se necessário).

15.4.3. Extração em micro-ondas (EPA 3051A)

- a) Pesar de 0,5 g – 0,7 g de amostra com aproximação de 0,1 mg e transferir para tubo de digestão em micro-ondas;
- b) Adicionar 9 mL de HNO_3 e 3 mL de HCl concentrados e deixar reagir por 15 minutos com o tubo digestor aberto dentro da capela. Preparar simultaneamente uma prova em branco dessa extração.
- c) Proceder a digestão em aparelho de micro-ondas conforme manual do equipamento. Sugere-se

utilizar a seguinte programação de aquecimento:

Parâmetro	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Potência (%)
Aquecimento	175	5	90
Digestão	175	10	90

- d) Depois de esfriar, transferir para balão de 50 mL.
- e) Completar o volume do balão com água destilada ou de melhor qualidade.
- f) Se forem necessárias diluições para a leitura em EAA, utilizar a solução de HCl (1+23).

15.5. Determinação e cálculo

15.5.1. Preparo das curvas de calibração

a) Preparar os padrões de leitura, por diluições da solução intermediária, seguindo as recomendações de faixa de concentração que garanta a linearidade da curva, comprimento de onda e tipo de chama indicados no manual do equipamento.

NOTA 168: Caso o laboratório tenha a disponibilidade de uso de micropipetas, é opcional o preparo dos padrões da curva de calibração a partir de soluções intermediárias, podendo ser preparados diretamente das soluções padrões estoque.

Sugestões de condições operacionais:

- Para cádmio:

- Chama ar x acetileno oxidante. A absorbância é fortemente dependente do ajuste correto da corrente da lâmpada e estequiometria da chama;
- Comprimento de onda 228,8 nm.

- Para níquel:

- Chama ar x acetileno oxidante.
- Comprimento de onda de 232 nm.
- Se a amostra contiver alta concentração de sólidos dissolvidos, é recomendável utilizar a correção de background;

- Para chumbo:

- Chama ar x acetileno oxidante;
- Comprimentos de onda: 217,0 nm ou 283,3 nm;
- Não têm sido reportadas interferências por cátions, mas ânions como fosfato, carbonato,

iodeto, fluoreto e acetato podem suprimir a absorvência do Pb quando em concentrações 10 vezes superiores à do metal. Estas interferências podem ser evitadas pelo uso de EDTA a 0,1 mol L⁻¹ na solução final de leitura. Em 217,0 nm espécies não-atômicas absorvem fortemente. Quando a amostra tiver alta concentração de sólidos dissolvidos faz-se necessária a correção de fundo (lâmpada de deutério).

b) Feitas as leituras dos padrões, preparar a curva de calibração e calcular a equação de regressão.

15.5.2. Avaliação das amostras

a) Conduzir a leitura da prova em branco (matriz de abertura da amostra) para subtrair do valor de leitura das amostras.

b) Tomar uma alíquota (A) do **extrato-amostra** e transferir para balão volumétrico de volume V_c, de modo que a concentração final da solução de leitura esteja no intervalo de concentração dos padrões, de preferência na faixa média da curva de calibração para cada elemento.

c) Proceder às leituras e registrá-las. Converter as leituras encontradas para as concentrações correspondentes através da equação de regressão linear ou obtê-las por informação direta do equipamento utilizado. A partir das concentrações, calcular o teor nas amostras, reportando-se à massa (G) tomada inicialmente.

d) Fórmula geral de cálculo:

$$E_{(mg\ kg^{-1})} = \frac{(C-C_b)V_cV_b}{AG}, \text{ onde:}$$

E: teor do elemento (Cd, Pb ou Ni) na amostra, em mg kg⁻¹.

C: concentração do elemento na solução de leitura, em mg L⁻¹.

C_b: concentração da prova em branco, em mg L⁻¹.

V_c: volume do balão volumétrico da solução de leitura.

V_b: volume do balão volumétrico utilizado na preparação do extrato-amostra.

G: massa inicial da amostra, em gramas.

A: alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.

NOTA 169: A leitura poderá, também, ser feita diretamente no extrato-amostra:

$$E_{(mg\ kg^{-1})} = \frac{(C-C_b)V_b}{G}.$$

NOTA 170: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para os elementos cádmio, chumbo e níquel.

16. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: ARSÊNIO

16.1. Princípio e aplicação

O método consiste na extração ácida de arsênio e determinação em espectrômetro de absorção atômica (EAA) ou, alternativamente, em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), com geração de hidretos. Aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais para aplicação via solo.

16.2. Equipamentos

a) Espectrômetro de absorção atômica (EAA) com gerador de hidretos ou, alternativamente, em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), com geração de hidretos.

16.3. Procedimento

Os procedimentos de extração deverão promover a eliminação do conteúdo de matéria orgânica, antes de se passar à etapa de determinação quantitativa. A determinação se fará basicamente pelos procedimentos já descritos no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais, por espectrometria de absorção atômica ou ICP- OES ou MP-AES, utilizando equipamentos e reagentes químicos já referenciados.

16.3.1. Extração

Os procedimentos de extração são os mesmos descritos já descritos no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais, no item **C.26.4.2**. Caso seja utilizado um método de extração assistido por forno de micro-ondas, utilizar o procedimento adaptado do **EPA 3051A** a seguir:

- a) Pesar 0,25 g de amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para tubo do forno de micro-ondas.
- b) Adicionar cuidadosamente 4 mL de HNO₃, 3 mL de H₂O₂ 30 % e 3 mL de H₂O em cada tubo de Teflon. Homogeneizar, cobrir os tubos de Teflons com vidro de relógio e deixar em repouso por cerca de 30 min em capela para possível liberação de gases.
- c) Proceder a digestão em aparelho de micro-ondas conforme manual do equipamento. Sugere-se utilizar a seguinte programação de aquecimento:

Sequência	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Potência (%)
1	70	00:10:00	90
2	70	00:10:00	90
3	160	00:10:00	90
4	160	00:10:00	90
5	200	00:10:00	90
6	200	00:10:00	90

d) Após o resfriamento das amostras, retirar os suportes do rotor, e vagarosamente abrir os tubos de Teflon, para evitar perda de amostra na liberação dos gases. Transferir quantitativamente cada amostra para um tubo tipo Falcon de 50 mL.

16.3.2. Determinação

Na etapa de quantificação, utilizar os métodos descritos no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais destinados à aplicação via solo, com determinação por espectrometria de absorção atômica (ou ICP-OES ou MP-AES).

17. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: MERCÚRIO

17.1. Determinação por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio

17.1.1. Princípio e aplicação

O método consiste na extração ácida de mercúrio e determinação em espectrômetro de absorção atômica (EAA) ou, alternativamente, em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), com geração de vapor frio. Na técnica do vapor frio, o íon mercúrio contido na solução da amostra é reduzido a mercúrio elementar e assim carregado por uma corrente de gás (ar, N₂ ou Ar), borbulhada através da solução, para a célula de absorção. Aplicável aos fertilizantes orgânicos via solo.

17.1.2. Equipamentos

a) Espectrômetro de absorção atômica (EAA) com geração de vapor frio, específico para análise de mercúrio (equipamento dedicado), ou com acessório para geração de vapor frio. Alternativamente, pode ser utilizado espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), com geração

de vapor frio.

b) Banho-maria ou chapa aquecedora com controle de temperatura.

17.1.3. Reagentes

a) Água: destilada e deionizada ou ultrapura. Havendo disponibilidade, priorizar o uso de água ultrapura.

b) Ácido clorídrico concentrado 37%, p.a.

c) Solução de ácido clorídrico a 1% em água (v/v) (rinse) – diluir 10 mL de ácido clorídrico em balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água;

d) Ácido nítrico concentrado 65%, p.a.

e) Cloreto de estanho II (oso), (SnCl₂), p.a.;

f) Solução de cloreto estanoso a 10% m/v - Pesar 25,0 g de cloreto estanoso em um béquer de 250-300 mL. Adicionar 50 mL de água e 18,0 mL de ácido clorídrico. Agitar até a completa dissolução e transferir para um balão volumétrico de 250 mL, completando o volume com água. A quantidade preparada deve ser adequada ao uso, uma vez que esta solução deve ser de preparo recente, no dia ou no dia anterior à análise.

g) Solução padrão de mercúrio 1000 mg L⁻¹: adquirir solução certificada. Caso contrário, dissolver 0,1354 g de cloreto de mercúrio (HgCl₂) em 75 mL de água. Adicionar 10 mL de ácido nítrico e completar o volume com água até 100 mL.

h) Solução padrão de trabalho de mercúrio com concentração de 1000 µg L⁻¹: pipetar 100 µL da solução padrão de 1000 mg L⁻¹. Adicionar 2,0 mL de ácido clorídrico ou de ácido nítrico. Transferir para um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água. Armazenar a solução em frasco âmbar em temperatura ambiente.

17.1.4. Extração

17.1.4.1. Extração em bloco digestor

c) Pesar 0,250 g de amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para o tubo de digestão.

d) Adicionar 5,0 mL de HNO₃ e 2,0 mL de H₂O₂. Aguardar cerca de 20 minutos (quando necessário) até a estabilização da espuma formada na amostra.

e) Aquecer no bloco digestor a 120 ± 10 °C por 3 horas. Evitar deixar menos que 120°C e não deixe passar de 130°C.

f) Aguardar a primeira meia hora de digestão e gotejar 1 mL de HCl. Haverá uma rápida e breve efervescência da amostra com forte formação de gases como NO_x. Aguardar cessar visualmente a formação de NO_x que deve ocorrer na próxima meia hora e repetir o procedimento por mais duas vezes totalizando 3 mL de HCl por amostra.

g) Após a digestão, transferir quantitativamente o extrato final para tubo falcon ou balão volumétrico e avolumar para 50 mL com água.

h) Centrifugar a 4000 rpm por 3 minutos ou filtrar com papel de filtro de porosidade média.

17.1.4.2. Extração em micro-ondas

- a) Pesar 0,250 g de amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para tubo do forno de micro-ondas.
- b) Adicionar 6,0 mL de HNO₃ e 3,0 mL de H₂O₂ e 2,0 mL de H₂O. Homogeneizar, aguardar cerca de 20 minutos para a pré-digestão e somente após esta fase os tubos devem ser fechados e colocados no micro-ondas;
- c) Proceder a digestão em aparelho de micro-ondas conforme manual do equipamento. Sugere-se utilizar a seguinte programação de aquecimento:

Sequência	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Potência (W)
1	80	00:10:00	600
2	80	00:10:00	600
3	150	00:10:00	800
4	150	00:10:00	800
5	190	00:05:00	1000
6	190	00:15:00	1000

- d) Após o resfriamento das amostras, retirar os suportes do rotor, e vagarosamente abrir os tubos, para evitar perda de amostra na liberação dos gases. Transferir quantitativamente cada amostra para um tubo tipo Falcon ou balão volumétrico de 50 mL.
- e) Centrifugar a 4000 rpm por 3 minutos ou filtrar com papel de filtro de porosidade média, caso seja necessário.

17.1.5. Preparo da curva de calibração

- a) Tomar seis balões volumétricos de 50 mL. Adicionar uma pequena quantidade de água. Transferir alíquotas de 125; 200; 250; 375 e 500 µL da solução de trabalho, de concentração 1000 µg L⁻¹ de mercúrio. Preparar um branco sem adição da solução de trabalho. As soluções padrões terão as concentrações finais de 0; 2,5; 4,0; 5,0; 7,5 e 10 µg L⁻¹, respectivamente.
- b) Adicionar 5,0 mL de HNO₃. Completar o volume com água e homogeneizar.

17.1.6. Determinação

Durante a operação é utilizada uma solução de ácido clorídrico a 1% em m/v, chamada rinse. Esta solução é bombeada pelo instrumento, auxiliando na limpeza após o procedimento de leitura e entre as leituras. Além do rinse, o instrumento também necessita da solução de cloreto estano a 10% em m/v, que atua na redução do mercúrio presente nas amostras, antes de ser carregado pelo gás de arraste (argônio) para a célula de leitura.

- a) Colocar o equipamento nas condições operacionais adequadas para a obtenção das leituras, seguindo o procedimento de operação do equipamento utilizado, por sistema de fluxo contínuo ou de batelada.
- b) Feitas as leituras dos padrões, montar a curva de calibração e calcular a equação de regressão.
- c) Conduzir a leitura da prova em branco (matriz de abertura da amostra) para subtrair do valor de leitura das amostras.
- d) Proceder às leituras e registrá-las. Converter as leituras encontradas para as concentrações correspondentes através da equação de regressão linear ou obtê-las por informação direta do equipamento utilizado. A partir das concentrações, calcular o teor nas amostras, reportando-se à massa tomada inicialmente.
- e) Fórmula geral de cálculo:

$$Hg_{(mg\ kg^{-1})} = \frac{(C-C_b)V_bD}{1000G}, \text{ onde:}$$

C: concentração do elemento na solução de leitura, em $\mu\text{g L}^{-1}$.

C_b : concentração da prova em branco, em $\mu\text{g L}^{-1}$.

V_b : volume do balão volumétrico utilizado na preparação do extrato-amostra, em mililitros.

D: fator de diluição, obtido dividindo o volume do balão pela alíquota tomada, em caso de diluição adicional.

G: massa inicial da amostra, em gramas.

17.1.7. Limpeza do material

Os materiais utilizados, de vidro ou plástico, devem ser cuidadosamente lavados com detergente, soluções diluídas de HNO_3 e HCl e água, nessa ordem.

17.2. Determinação por análise direta via combustão (DMA)

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I, item C.27.2.**

18. CAPACIDADE DE TROCA DE CÁTIONS (CTC)

18.1. Princípio e aplicação

A determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) em produtos orgânicos se fundamenta, essencialmente, na ocupação dos sítios de troca do material com íons hidrogênio, provenientes de uma solução diluída de ácido clorídrico, eliminação do excesso de ácido, deslocamento dos íons hidrogênio adsorvidos com solução de acetato de cálcio e titulação do ácido acético formado.

Aplicável aos fertilizantes orgânicos sólidos.

18.2. Equipamentos

- a) Funil de Büchner com 5 cm de diâmetro ou maior.
- b) Kitasato com capacidade de 1000 mL.
- c) Agitador tipo Wagner.
- d) Bomba de vácuo.
- e) Potenciômetro para medida de pH.

18.3. Reagentes

- a) Carvão ativado, purificado, p.a.
- b) Solução de ácido clorídrico com concentração de aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$: diluir 42 mL de HCl concentrado, p.a., em água e completar o volume a 1000 mL em balão volumétrico.
- c) Solução de acetato de cálcio monohidratado $0,5 \text{ mol L}^{-1}$: 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.
- d) Ftalato ácido de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), p.a. - secar a 120°C por 2 horas, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produtor quanto à secagem do material, e conservar em dessecador.
- e) Solução de fenolftaleína a 1% (m/v) em etanol, p.a.
- f) Solução de nitrato de prata 10 g L^{-1} : pesar 1,0 g de AgNO_3 e transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar com água e homogeneizar. Guardar em frasco de vidro âmbar.
- g) Solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, padronizada: pesar 4,00 g do reagente, dissolver em água e transferir para balão volumétrico de 1000 mL. Completar o volume com água e homogeneizar.

NOTA 171: Na análise de amostras com baixo teor de CTC, recomenda-se a utilização da solução de hidróxido de sódio (NaOH) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, padronizada: pesar 2,00 g do reagente, dissolver em água e transferir para balão volumétrico de 1000 mL. Completar o volume com água e homogeneizar.

Padronização:

- i. Tomar uma massa (G) de 0,250 g de ftalato ácido de potássio, para padronização da solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, ou 0,125 g, para solução de NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, pesada com aproximação de 0,1 mg, em erlenmeyer de 250-300 mL. Acrescentar cerca de 50 mL de água, agitar até completa dissolução e juntar 5 a 8 gotas da solução indicadora de fenolftaleína.
- ii. Transferir a solução preparada de NaOH para uma bureta de 25 mL e titular a solução do erlenmeyer até obter a coloração levemente rosada do indicador.
- iii. Anotar o volume gasto e calcular o valor da concentração (M) pela fórmula:

$$M = \frac{10GP}{204,23V}, \text{ onde:}$$

G = massa de ftalato ácido de potássio, em gramas.

P = pureza do ftalato ácido de potássio, em porcentagem em massa.

V = volume de NaOH gasto na titulação, em mililitros.

iv. Repetir mais duas vezes e calcular a média dos valores encontrados para a concentração. Este valor médio será o valor final da concentração (M) da solução de NaOH, que será utilizado no cálculo da CTC.

18.4. Extração

a) Pesar uma massa (G) de 2 g do fertilizante orgânico preparado (secado a 65°C e pulverizado), com precisão de 0,1 mg. Acrescentar 1 g de carvão ativado, pesado com a mesma precisão, e transferir para erlenmeyer de 250 mL.

b) Juntar 100 mL de HCl 0,5 mol L⁻¹, medidos em proveta, tampar e agitar por 30 minutos no agitador tipo Wagner a 30-40 rpm.

c) Preparar, simultaneamente, uma prova em branco, repetindo-se o procedimento anterior com omissão da adição de amostra, apenas com o carvão e a solução de HCl 0,5 mol L⁻¹.

d) 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.

e) Umedecer o papel de filtro, aplicar sucção moderada e transferir o conteúdo do erlenmeyer, recebendo o filtrado em kitasato de 1000 mL.

f) Lavar o retido com porções de água, procedendo a uma nova lavagem só após todo líquido da lavagem anterior ter sido drenado. Em caso de dificuldade na filtração, pelo entupimento dos poros do papel de filtro, pode-se utilizar um funil de Buchner de diâmetro maior, de modo que o retido fique mais espalhado, melhorando a velocidade da filtração.

g) Efetuar um número de lavagens suficiente para se ter um volume de 350 a 400 mL no kitasato.

NOTA 172: Nesta etapa se necessário pode-se realizar o teste com AgNO₃: adicionar 3 mL de solução de AgNO₃ 1% em 10 mL do filtrado. O aparecimento de uma turvação/precipitado branco do AgCl confirma a presença de cloreto. Continuar a lavagem enquanto o teste de cloreto for positivo.

h) Terminada a fase das lavagens, trocar o kitasato utilizado até aqui substituindo por outro de igual capacidade.

18.5. Determinação e cálculo

a) Transferir 100 mL da solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹, medidos com pipeta volumétrica, para béquer de 250 mL. Este volume de solução será distribuído sobre toda superfície do material orgânico retido no funil de Büchner em sucessivas porções de 10 a 15 mL, sob vácuo reduzido, para

permitir uma lenta percolação. Uma nova porção de solução de acetato de cálcio só deverá ser adicionada após a porção anterior ter sido drenada para o kitasato.

b) Na sequência, lavar com porções de água até totalizar um volume de aproximadamente 400 mL no kitasato.

c) Levar o kitasato ao sistema de titulação e titular com a solução de NaOH padronizada, utilizando a solução de fenolftaleína como indicador.

d) Simultaneamente, conduzir prova em branco em duplicata, com o carvão ativado, sem a presença da amostra.

Calcular o valor da CTC, em $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$, pela expressão:

$$CTC_{(\text{mmol}_c \text{kg}^{-1})} = \frac{1000M(V_a - V_b)}{G}, \text{ onde:}$$

V_a = volume da solução de NaOH padronizada gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_b = volume médio da solução de NaOH padronizada gasto na titulação das provas em branco, em mililitros.

G = massa da amostra, em gramas.

M = concentração da solução de NaOH padronizada, em mol L^{-1} .

NOTA 173: As operações de titulação, na padronização da solução de NaOH, na verificação das provas em branco e nas determinações da CTC, podem ser conduzidas verificando-se o ponto final potenciométricamente, utilizando-se um medidor de pH. As soluções serão tituladas com o eletrodo inserido nas mesmas para acompanhamento da elevação do pH e o volume será registrado ao atingir-se o pH 7.

F - CÁLCULO DA RELAÇÃO CTC/C

A relação CTC/C é dada pela razão numérica entre os valores encontrados para a capacidade de troca catiônica (CTC), em $\text{mmol}_c \text{kg}^{-1}$, e o carbono orgânico, em porcentagem em massa, ambos referidos à amostra em base seca. A unidade para CTC/C será $\frac{\text{mmol}_c \cdot 10^{-1}}{\text{g de C}}$.

Esta relação é um parâmetro do grau de maturação e qualidade dos fertilizantes orgânicos.

G – CÁLCULO DA RELAÇÃO C/N

A relação C/N é calculada pela divisão dos resultados em porcentagem em massa obtidos para o carbono orgânico e o nitrogênio, ambos referidos à amostra em base seca. Assim, o resultado obtido para N na amostra “**in natura**” precisa ser convertido para base seca (N_s). Aplica-se aos fertilizantes orgânicos mistos, compostos e vermicompostos.

$$N_s = \frac{100N}{(100-U_{65})}, \text{ onde:}$$

N_s : teor de nitrogênio em base seca.

N : teor de nitrogênio na amostra “*in natura*”.

U_{65} : teor de umidade a 65 °C.

A relação será, portanto, calculada pelo quociente $\frac{C}{N_s}$.

CAPÍTULO IV – ANÁLISE DOS FERTILIZANTES ORGÂNICOS OU ORGANOMINERAIS DESTINADOS À APLICAÇÃO FOLIAR, CULTIVO HIDROPÔNICO, FERTIRRIGAÇÃO, APLICAÇÃO VIA SEMENTE E DAS SOLUÇÕES PARA PRONTO USO

A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE

1. Fertilizantes sólidos

As amostras deverão ser preparadas para análise de acordo com sua classificação, conforme descrito no **capítulo III**, item **A** – “Preparo da amostra para análise”. Se tiverem especificação granulométrica, sua avaliação se fará, também, conforme descrito no **capítulo III**, item **B**- “Análise granulométrica”.

2. Fertilizantes fluidos

Amostras de fertilizantes fluidos deverão apenas ser agitadas até completa homogeneização, no momento da tomada da alíquota para pesagem.

Amostras em embalagens com vazamento devem ser rejeitadas.

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

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

NOTA 174: Os fertilizantes para aplicação fertirrigação e via semente deverão ter a análise do teor do(s)

nutriente(s) especificado(s) em sua composição pelo(s) método(s) descrito(s) neste e no capítulo **III** deste Manual, de acordo com sua classificação como produto sólido ou fluido, solúvel em água, em outro extrator ou sem especificação de solubilidade, conforme informado pelo produtor ou importador. Caso seja solicitada a análise de teores totais, utilizar os métodos descritos no capítulo **III**, realizando-se a pesagem da amostra “in natura”, mesmo no caso de amostras líquidas (ver Introdução, item h).

C – SOLUBILIZAÇÃO

1. Equipamentos

- Agitador tipo Wagner.
- Bomba de vácuo.
- Centrífuga: a escolha da centrífuga deverá considerar a capacidade de rotação (rpm) e a FCR (força centrífuga relativa), que depende do raio de centrifugação.
- Filtro de membrana de éster de celulose com porosidade de 0,45 µm, diâmetro de 47 mm (ou outro diâmetro, dependendo do sistema de filtração disponível).

2. Reagentes

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

3. Preparo da solução-amostra

3.1. Fertilizantes sólidos e fluidos em geral que não são soluções de pronto uso e nem soluções verdadeiras

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

Retirar do agitador e transferir quantitativamente o conteúdo do erlenmeyer para balão volumétrico de 250 mL. Completar o volume com água, homogeneizar e deixar em repouso por 15 minutos. Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina (filtração lenta), se necessário, obtendo-se a solução-amostra. Esta solução será usada para as determinações quantitativas requeridas, específicas para cada produto.

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

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

NOTA 175: Se após a obtenção de um filtrado límpido e sem partículas insolúveis o mesmo turvar progressivamente, repetir o procedimento de pesagem e solubilização com agitação, obtendo-se a solução-

amostra no balão de 250 mL, como descrito anteriormente. Em seguida, proceder à filtração em papel de filtro de porosidade adequada e receber o filtrado em um balão volumétrico de 200 mL, seco, ao qual foram previamente adicionados 5,0 mL de HCl (1+1). Interromper a filtração no exato momento em que se atingir o traço de referência do balão. Homogeneizar. Neste caso, os cálculos deverão considerar um fator de diluição de 200/195.

3.2. Soluções de pronto uso

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

3.3. Soluções verdadeiras

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

Obtida a **solução-amostra**, parte das determinações quantitativas dos nutrientes seguirá métodos descritos em capítulos anteriores deste Manual, aos quais se fará referência, fazendo-se as operações necessárias de diluição ou mesmo concentração do extrato aquoso, tratamento para eliminação da matéria orgânica e as adequações dos cálculos. Outros procedimentos serão descritos de forma completa.

D – ANÁLISES QUÍMICAS - MÉTODOS

1. NITROGÊNIO SOLÚVEL EM ÁGUA

1.1. Macrométodo da liga de Raney

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

Esta determinação do teor de nitrogênio solúvel em água deverá levar em consideração a presença de formas orgânicas solúveis na solução-amostra, que requerem um procedimento de digestão mais enérgico.

1.1.1. Reagentes adicionais

a) Solução de ácido sulfúrico, H_2SO_4 , aproximadamente $0,10 \text{ mol L}^{-1}$: transferir 14 mL de ácido sulfúrico concentrado para balão volumétrico de 500 mL contendo aproximadamente 400 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (esta solução tem aproximadamente $0,50 \text{ mol L}^{-1}$).

Homogeneizar. Tomar 100 mL desta solução e diluir com água para 500 mL, em balão volumétrico. Homogeneizar.

b) Solução de ácido clorídrico, HCl, aproximadamente 0,20 mol L⁻¹: transferir 42 mL de ácido clorídrico concentrado para balão volumétrico de 500 mL contendo aproximadamente 400 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (esta solução tem aproximadamente 1,0 mol L⁻¹). Homogeneizar. Tomar 100 mL desta solução e diluir com água para 500 mL, em balão volumétrico. Homogeneizar.

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

1. com Na₂CO₃:

- Tomar uma massa (G) de 1,0 g de carbonato de sódio, com precisão de 0,1 mg, transferir para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e agitar até completa solubilização.
- Transferir 50 mL da solução de carbonato de sódio para erlenmeyer de 250 mL.
- Adicionar 20-30 mL de água e 4 a 5 gotas do indicador alaranjado de metila 1 g L⁻¹.
- Titular com a solução de ácido até começar a variar a cor do indicador em relação a uma solução de referência (usar uma solução com 80 mL de água fervida por dois minutos acrescidos de 3 gotas de alaranjado de metila).
- Interromper a titulação, ferver por 2 a 3 minutos, esfriar e prosseguir a titulação até variação definitiva da cor do indicador para um tom laranja-avermelhado; anotar o volume final, em mililitros.
- Repetir este procedimento de titulação por mais duas vezes e calcular a concentração pelas expressões abaixo, utilizando as massas pesadas de carbonato de sódio. Fazer a média das concentrações encontradas.

$$M_{(H_2SO_4)} = \left(\frac{2GP}{105,988V} \right)$$

ou

$$M_{(HCl)} = \left(\frac{2GP}{52,994V} \right), \text{ onde:}$$

M = concentração da solução, em mol L⁻¹;

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

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

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

2. com tris-hidroximetil amino metano (TRIS):

- Pesar uma massa (G) de 0,2 g de TRIS com precisão de 0,1 mg e transferir para erlenmeyer de 125 mL. Adicionar 20 mL de água, agitar com cuidado até a completa dissolução do reagente e adicionar

4 a 5 gotas da solução de alaranjado de metila.

b) Titular a solução do erlenmeyer até começar a apresentar variação de cor (ponto de viragem do amarelo para laranja);

c) Anotar o volume gasto (V).

$$M(H_2SO_4) = 5 \left(\frac{G \times P}{V \times 121,14} \right)$$

ou

$$M(HCl) = 10 \left(\frac{G \times P}{V \times 121,14} \right)$$

M = concentração da solução ácida em mol L⁻¹;

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

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

G = massa exata de TRIS que foi pesada, em gramas.

NOTA 176:

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

1.1.2. Procedimento

a) Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo IV**, item **C.3**.

b) Tomar uma alíquota (A) da solução-amostra, que contenha de 10 a 40 mg de N e transferir para um frasco Kjeldahl de 800 mL. Se necessário, fazer um volume aproximado de 100 mL, com água. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.

c) Adicionar 1,7 g de liga de Raney, 16 g de K₂SO₄ e 60 mL de H₂SO₄ (1+1).

d) 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.

NOTA 177: Testes de 5 e 10 minutos equivalem a uma intensidade de aquecimento necessária para levar à ebulição 250 mL de água em balão Kjeldahl de 800 mL em 5 e 10 minutos, respectivamente. Para realização dos testes, a chapa deve ser previamente aquecida por cerca de 30 min.

e) Depois de 10 minutos, suspender o frasco na posição vertical e juntar 1,0 g de CuSO₄.5H₂O (ou

1,0 g de Na_2SeO_3) e mais 15 g de K_2SO_4 .

f) Recolocar o frasco Kjeldahl na posição inclinada e aumentar o aquecimento regulando para o teste de digestão de 5 minutos (caso haja formação de espuma, suspender o Kjeldahl ou diminuir a intensidade de aquecimento até cessar). Manter em ebulição até os densos fumos brancos de H_2SO_4 tornarem o bulbo do frasco límpido. Agitar, por rotação, o frasco e continuar a digestão por 2 horas.

g) Deixar esfriar até a temperatura ambiente, adicionar 200 mL de água e 25 mL de solução de tiosulfato de sódio ou de sulfeto de potássio, agitar até a formação de uma suspensão da massa digerida e esfriar novamente.

h) Acrescentar 3-4 grânulos de zinco, inclinar o frasco Kjeldahl e adicionar, escorrendo pelas paredes do frasco e sem agitação, 110 mL da solução de NaOH 450 g L^{-1} . Junto com os grânulos de zinco, podem-se acrescentar, também, pérolas de vidro para homogeneizar o processo de ebulição.

i) Ligar imediatamente o frasco Kjeldahl ao conjunto de destilação. O destilado deverá ser recebido em um erlenmeyer de 400-500 mL contendo 25 mL da solução de ácido bórico a 40 g L^{-1} com a mistura de indicadores, mais 25 mL de água e a ponta do condensador deverá estar mergulhada nesta solução.

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

k) Retirar o erlenmeyer e lavar a ponta do condensador com água.

l) Titular com solução padronizada de H_2SO_4 0,10 mol L^{-1} ou HCl 0,20 mol L^{-1} e anotar o volume (V).

m) Titular a prova em branco (V_b).

1.1.3. Cálculo

Calcular o teor de nitrogênio na amostra pelas expressões:

$$N_{(\%m/m)} = \frac{700,35M(V-V_b)}{AG}, \text{ usando-se a solução de } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0,10 mol } \text{L}^{-1}.$$

ou

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

M = concentração da solução ácida padronizada, em mol L^{-1} .

V = volume da solução ácida gasto na titulação da amostra, em mililitros.

V_b = volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

A = alíquota tomada da solução da amostra, em mililitros.

G: massa inicial da amostra, em gramas ($2,5 \pm 0,1$ g).

1.2. Semimacrométodo da liga de Raney

1.2.1. Princípio e aplicação

Determinação de nitrogênio por meio da amonificação de todas as formas não amoniacais do analito, seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida em solução de ácido bórico. O borato formado é titulado com ácido padronizado. Aplicável a fertilizantes contendo nitrogênio solúvel em água, onde há presença de matéria orgânica solubilizada e mesmo formas orgânicas de nitrogênio.

1.2.2. Equipamentos

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

1.2.3. Reagentes

- a) Pó catalítico ou liga de Raney (50% Al – 50% Ni).
- b) Ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 , p.a.
- c) Ácido clorídrico concentrado, HCl , p.a.
- d) Solução de HCl em água, na relação (1:1).
- e) Sulfato de cobre pentahidratado, p.a., $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- f) Sulfato de potássio, p.a., K_2SO_4 .
- g) Tiosulfato de sódio pentahidratado, p.a., $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.
- h) Solução de tiosulfato de sódio em água, com $25,0 \text{ g L}^{-1}$.
- i) Solução de hidróxido de sódio, NaOH , com 450 g L^{-1} .
- j) Solução indicadora de verde de bromocresol 1 g L^{-1} : pesar $0,25 \text{ g}$ de verde de bromocresol, triturar em almofariz com 7 a 8 mL de solução aquosa de NaOH 4 g L^{-1} , transferir para um balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água.
- k) Solução indicadora de vermelho de metila 1 g L^{-1} : dissolver $0,1 \text{ g}$ de vermelho de metila em álcool etílico, p.a., e transferir para um balão volumétrico de 100 mL . Completar o volume com álcool etílico.
- l) Mistura de indicadores: misturar 1 volume da solução de vermelho de metila 1 g L^{-1} e 10 volumes da solução de verde de bromocresol 1 g L^{-1} .
- m) Ácido bórico, H_3BO_3 , 40 g L^{-1} com mistura de indicadores: pesar 40 g de ácido bórico p.a. e dissolver em água morna. Esfriar e transferir para um balão volumétrico de 1 litro. Acrescentar 20 mL da mistura de indicadores, completar o volume com água e homogeneizar.
- n) Carbonato de sódio, Na_2CO_3 , p.a., padrão primário, secado a $270\text{-}300 \text{ }^\circ\text{C}$, até peso constante, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto à secagem do material, resfriado e mantido em dessecador.
- o) Solução indicadora de alaranjado de metila 1 g L^{-1} : dissolver $0,1 \text{ g}$ de alaranjado de metila em água e completar o volume a 100 mL .
- p) Solução de ácido clorídrico aproximadamente $0,05 \text{ mol L}^{-1}$: transferir 42 mL de ácido clorídrico concentrado para balão volumétrico de 1000 mL contendo aproximadamente 800 mL de água. Esfriar e completar o volume com água (HCl aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Homogeneizar. Tomar 100 mL

desta solução e diluir com água para 1000 mL, em balão volumétrico. Homogeneizar.

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

Proceder como descrito no capítulo I, método 1.3 (Micrométodo da liga de Raney), item 1.3.3.

1.2.4. Extração

- Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo IV**, item **C.3**.
- Tomar uma alíquota “A” do extrato-amostra que contenha de 2,5 a 10 mg de N e colocar no tubo de vidro do digestor. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
- Levar o volume a 25 mL com água quando for necessário, adicionar 0,7 g de liga de Raney, 4,00 g de K₂SO₄ e 10 mL de H₂SO₄ concentrado, nessa ordem.
- Levar à ebulição por aproximadamente 10 minutos, retirar do digestor, deixar esfriar ligeiramente e adicionar 0,25 g de CuSO₄.5H₂O e mais 3,75 g de K₂SO₄. Levar à ebulição vigorosa no digestor até o aparecimento de densos fumos brancos do H₂SO₄ e prosseguir por mais aproximadamente 30 minutos até 2 horas dependendo do conteúdo de matéria orgânica.
- Esfriar em ambiente com exaustão. Adicionar 20 mL da solução de tiosulfato de sódio a 25 g L⁻¹ e aquecer novamente até suspender todo o conteúdo.
- Esfriar, homogeneizar e levar ao destilador.

1.2.5. Determinação e cálculo

- Adaptar à saída do destilador um erlenmeyer de 250 ou 125 mL contendo uma solução composta por 5 mL da solução de H₃BO₃ 40 g L⁻¹ com indicadores e 40 mL de água destilada, mantendo sempre a ponta do condensador mergulhada na solução.
- Acoplar ao destilador o tubo de destilação contendo a amostra digerida e só então adicionar 35 mL da solução com 450 g L⁻¹ de NaOH ao tubo.
- Fechar imediatamente o sistema, colocar o destilador em funcionamento e aguardar que o mesmo promova a destilação da amostra até a obtenção de um volume total de aproximadamente 100 mL no erlenmeyer de recepção.
- Retirar o erlenmeyer e titular o destilado com solução 0,05 mol L⁻¹ de HCl padronizada. Anotar o volume gasto (V).
- Titular a prova em branco (V_b).
- Calcular o teor de nitrogênio total (porcentagem em massa) presente na amostra pela expressão:

- Usando solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄):

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

- Usando solução de ácido clorídrico (HCl):

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

Onde:

M: concentração da solução ácida padronizada, em mol L⁻¹.

V: volume da solução ácida gasto na titulação da amostra, em mililitros.

Vb: volume da solução ácida gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

A: alíquota tomada da solução-amostra, em mililitros.

G: massa inicial da amostra, em gramas (2,5 ± 0,1 g).

2. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁGUA

A descrição deste método se reportará aos métodos descritos no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais, com seus equipamentos, reagentes:

- **Método C.3.1** – Método gravimétrico do Quimociac, para P₂O₅ solúvel em água.

- **Método C.3.2** – Método espectrofotométrico do ácido molibdovanadofosfórico, para P₂O₅ solúvel em água.

O método inclui uma etapa inicial de eliminação da matéria orgânica solúvel contida na solução-amostra.

2.1. Procedimento inicial para o tratamento do extrato-amostra:

a) Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo IV**, item **C.3**.

b) Transferir exatamente 100 mL da solução-amostra para béquer de 250-300 mL, acrescentar 10 mL de uma solução de HNO₃ (1+1), levar à ebulição moderada e manter o aquecimento até reduzir o volume a 10-15 mL. Deixar esfriar por alguns minutos.

c) Adicionar 25 mL de HNO₃ e 5 mL de HCl concentrados, cobrir com vidro de relógio e levar à ebulição até clarear, pela evolução dos fumos castanhos de NO₂.

NOTA 178: Se a solução não clarear apenas com o tratamento nítrico-clorídrico, deixar esfriar, adicionar 2 mL de HClO₄ concentrado e retomar o aquecimento até a evolução dos fumos brancos do HClO₄, com cuidado para não deixar secar. Alíquotas adicionais de 1 mL de HClO₄ poderão ser acrescentadas (deixar esfriar) até atingir um máximo de 5 mL, completando-se a oxidação da matéria orgânica com os mesmos cuidados.

d) Deixar esfriar, fazer um volume de aproximadamente 60 mL com água e ferver por 5 minutos. Esfriar, transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume e homogeneizar. Se houver algum resíduo, promover a filtração, sem lavar o retido (solução **B**).

2.2. Determinação por gravimetria (Quimociac):

- Tomar uma alíquota “A” da **solução B** que contenha de 10 a 25 mg de P₂O₅ provável e transferir para béquer de 300 mL.
- Fazer um volume de aproximadamente 100 mL com água e aquecer até início da ebulição.
- Prosseguir de acordo com o procedimento descrito no **capítulo I**, método **C.2.1**, a partir do item **C.2.1.5.b** – “Determinação”.
- Cálculo:

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

m_p = massa do precipitado, em gramas.

A = volume da alíquota tomada da **solução B**, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

2.3. Determinação por espectrofotometria:

- Tomar uma alíquota “A” da **solução B** que contenha de 1,0 a 2,0 mg de P₂O₅ provável, devendo-se buscar uma quantidade próxima da metade dessa faixa.
- Prosseguir de acordo com o procedimento descrito no **capítulo I**, método **C.2.2** a partir do item **C.2.2.5** “Determinação”, contendo o preparo da curva de calibração e determinação e cálculo.
- Cálculo:

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

C = concentração de P₂O₅ na solução de leitura, em mg L⁻¹.

A = volume da alíquota tomada da **solução B**, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

3. FÓSFORO SOLÚVEL EM ÁGUA EM AMOSTRAS CONTENDO FOSFITO

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **C.7** – “Determinação de fósforo em amostras contendo fosfito”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos:

3.1. Determinação por gravimetria (Quimociac)

- Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo IV**, item **C.3**.

- b) Tomar uma alíquota “A” da solução-amostra que contenha de 10 a 25 mg de P_2O_5 provável e transferir para béquer de 250-300 mL. Se o volume for superior a 25 mL, acrescentar 10 mL de HNO_3 (1+1) levar à ebulição moderada e manter o aquecimento até reduzir o volume a 20-25 mL.
- c) Prosseguir de acordo com o procedimento descrito no **capítulo I**, método **C.7**, item **C.7.5.1.b** - “Determinação e cálculo por gravimetria com o reagente Quimociac”.

d) Cálculo:

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

m_p = massa do precipitado, em gramas.

A = volume da alíquota tomada da **solução-amostra**, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

3.2. Determinação por espectrofotometria:

- a) Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo IV**, item **C.3**.
- b) Tomar uma alíquota “A” da **solução-amostra** que contenha de 10 a 25 mg de P_2O_5 provável.
- c) Prosseguir de acordo com o procedimento descrito no **capítulo I**, método **C.7**, item **C.7.5.2.2.b** - “Determinação e cálculo por espectrofotometria”, mais o preparo da curva de calibração (item **C.7.5.2.1**).

Cálculo:

$$P_2O_5(\%m/m) = \frac{125C}{GAV_1}, \text{ onde:}$$

C = concentração de P_2O_5 na solução de leitura, em $mg L^{-1}$.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

A = volume da alíquota tomada da solução-amostra, em mililitros.

V_1 = volume da alíquota tomada para o preparo da solução de leitura, em mililitros.

4. POTÁSSIO SOLÚVEL EM ÁGUA

4.1. Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **C.8.1.1** – “Método volumétrico do tetrafenilborato de sódio”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

Aplicável a produtos com teor de $K_2O \geq 4\%$ em massa.

4.1.1. Procedimento

- a) Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo IV**, item **C.3**.
- b) Tomar 100 mL da solução-amostra, transferir para um béquer de 300 mL, acrescentar 20 mL da solução de oxalato de amônio e 1,0 a 2,0 g de carvão ativo, purificado. Ferver suavemente por 15 minutos. Esfriar, transferir para um balão volumétrico de 200 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- c) Filtrar através de papel de filtro de porosidade média ou de filtração lenta, sem lavar o retido.
- d) Pipetar uma alíquota (A) do filtrado contendo de 10 a 40 mg de K₂O provável, e prosseguir de acordo com o descrito no **capítulo I**, método **C.8.1.1**, item **C.8.1.1.4** - “Determinação e cálculo”.

Cálculo do teor de K₂O:

$$K_2O_{(\%m/m)} = \frac{50F_2[V_3 - (2V_4F_1)]}{AG}, \text{ onde:}$$

V₃ = volume da solução de TFBS adicionado, em mililitros.

V₄ = volume da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio gasto na titulação, em mililitros.

F₁ = fator da solução de BCTA ou cloreto de benzalcônio x TFBS.

F₂ = fator da solução de TFBS x K₂O.

A = volume da alíquota, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

NOTA 179: Se o ensaio da prova em branco acusar contaminação significativa do carvão ativo com potássio, deve-se fazer a correção, descontando-se no resultado final. O procedimento é similar ao descrito na nota do **capítulo III**, método **6.2.1**, com as adequações de cálculo.

4.2. Método para determinação do potássio por fotometria de chama

A descrição deste método se reportará ao **capítulo I**, método **C.8.1.2** – “Método por fotometria de chama”, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos.

O procedimento inclui uma etapa inicial de eliminação da matéria orgânica solúvel contida na solução-amostra.

4.2.1. Procedimento inicial para o tratamento da solução-amostra

O procedimento é o mesmo já descrito neste **capítulo IV**, método **D.2** (para P₂O₅ solúvel em água), item **D.2.1**, obtendo-se a solução **B**.

4.2.2. Determinação

- a) Tomar uma alíquota (A) da **solução B**, contendo 4,0 mg de K₂O provável e transferir para um balão volumétrico de 250 mL.

NOTA 180: No caso de volumes fracionados, pode-se tomar um volume próximo ao calculado para o qual se disponha de uma pipeta volumétrica ou fazer uso de uma bureta ou de uma micropipeta regulável, tomando-se exatamente o volume calculado.

b) Prosseguir de acordo com o descrito no **capítulo I**, método **C.8.1.2**, partir do item **C.8.1.2.5.b** – em “Determinação e cálculo”.

Cálculo do teor de K_2O solúvel:

$$K_2O_{(\%m/m)} = \frac{0,2 \times 6,25L}{AG}, \text{ ou}$$

$$K_2O_{(\%m/m)} = \frac{6,25C}{AG}$$

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

C: leitura da solução diluída da amostra, em mg/L.

G: massa inicial da amostra, em gramas.

A: volume da alíquota tomada da **solução B**, em mililitros.

NOTA 181: Caso a leitura “L” encontrada tenha sido abaixo de 75 ($C=15 \text{ mg L}^{-1}$) ou acima de 85 ($C=17 \text{ mg L}^{-1}$), o resultado é considerado aproximado. Deve-se, então, repetir a etapa de determinação retirando uma nova alíquota A_r de volume próximo ao calculado pelas fórmulas abaixo:

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

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

Substituir nas fórmulas de cálculo do K_2O o valor de A pelo de A_r .

NOTA 182: Para equipamentos com pontos de ajuste (concentrações de K ou K_2O) diferentes, próprios da concepção do instrumento, devem ser preparadas as soluções de calibração recomendadas, feitas as diluições adequadas e o ajuste dos cálculos, sempre de forma que:

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

5. CÁLCIO E MAGNÉSIO SOLÚVEIS EM ÁGUA

5.1. Método volumétrico do EDTA

A descrição deste método se reportará aos métodos descritos nos **capítulos I e II**, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos:

- **Capítulo I**, método **C.9.1** – Método volumétrico do EDTA para a determinação de Cálcio e Magnésio.
- **Capítulo II**, método **D.5.1** - Método volumétrico do EDTA para Cálcio e Magnésio.

O método inclui uma etapa inicial de eliminação da matéria orgânica solúvel contida na solução-amostra.

5.1.1. Procedimento inicial para o tratamento da solução-amostra:

- Reagente adicional: ácido perclórico (HClO_4), p.a., 70-72%.

- Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo IV**, item **C.3**.
- Transferir exatamente 100 mL da solução-amostra para béquer de 250-300 mL, acrescentar 10 mL de uma solução de HNO_3 (1+1), levar à ebulição moderada e manter o aquecimento até reduzir o volume a 10-15 mL. Deixar esfriar por alguns minutos.
- Adicionar 25 mL de HNO_3 e 5 mL de HCl concentrados, cobrir com vidro de relógio e levar à ebulição até reduzir o volume a 2-3 mL e a solução clarear, pela evolução dos fumos castanhos de NO_2 .

NOTA 183: Se a solução não clarear apenas com o tratamento nítrico-clorídrico, deixar esfriar, adicionar 2 mL de HClO_4 concentrado e retomar o aquecimento até a evolução dos fumos brancos do HClO_4 , com cuidado para não deixar secar. Alíquotas adicionais de 1 mL de HClO_4 poderão ser acrescentadas (deixar esfriar) até atingir um máximo de 5 mL, completando-se a oxidação da matéria orgânica com os mesmos cuidados.

- Esfriar, retomar com 25 mL de água e 5 mL de HCl concentrado e ferver moderadamente por 10 minutos. Deixar esfriar.
- Transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar o volume e homogeneizar. Se houver algum resíduo, promover a filtração, sem lavar o retido (**solução C**).

5.1.2. Determinação do cálcio:

- Tomar uma alíquota (V_e) de 25 a 50 mL da **solução C** para um béquer de 300-400 mL e acrescentar água até um volume aproximado de 100 mL.
- Verificar o pH da solução e ajustá-lo a $4,0 \pm 0,1$, com solução de KOH 200 g L^{-1} , utilizando um potenciômetro e agitador magnético para homogeneizar a solução. Se o pH passar de 4 corrigir com HCl (1+5). Para ajustar o pH nas proximidades do ponto desejado podem ser utilizadas soluções mais

diluídas de KOH ou HCl.

c) Adicionar um volume variável da solução de sulfato duplo de ferro III e amônio, de acordo com o teor de P₂O₅ total do fertilizante (5 mL para fertilizantes com menos de 7% de P₂O₅, 10 mL para fertilizantes com 7 a 15% de P₂O₅, 15 mL para fertilizante com 16 a 30% de P₂O₅ e quantidades proporcionais para P₂O₅ > 30%).

d) Ajustar o pH da solução a 5±0,1, com solução de KOH 200 g L⁻¹ e corrigir, se necessário, com solução de HCl (1+ 5), ou soluções mais diluídas de ambos.

e) Esfriar e filtrar a suspensão do béquer para balão volumétrico de 250 mL com papel de filtro de porosidade média. Lavar o béquer e o resíduo com várias porções de água, acrescentando cada porção após a anterior ter percolado pelo resíduo, até obter um volume próximo de 250 mL. Completar o volume e homogeneizar.

f) Transferir uma alíquota (V_e) de 50 mL para erlenmeyer de 250-300 mL e adicionar água até um volume de aproximadamente 70-80 mL. Dependendo do teor especificado para cálcio, pode-se tomar uma alíquota (V_e) maior.

g) Acrescentar 10 mL de solução de hidróxido de potássio - cianeto de potássio, 2 gotas da solução de trietanolamina, 5 gotas da solução de ferrocianeto de potássio e uma pitada (10-15 mg) do indicador calceína ou 6 gotas da solução do indicador calcon.

h) Colocar o frasco sobre um fundo branco e de preferência usar um agitador magnético em frente a uma luz fluorescente. Titular imediatamente com a solução padronizada de EDTA 4 g L⁻¹, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para roxo; o calcon muda de vinho para azul puro. Anotar o volume (V₁) da solução de EDTA consumido.

i) Paralelamente, desenvolver uma prova em branco (V₂).

j) Calcular a percentagem em massa de cálcio pela expressão:

$$Ca_{(\%m/m)} = \frac{6,25 \times 10^3 t_1 (V_1 - V_2)}{GV_c V_e}, \text{ onde:}$$

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

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

t₁ = fator de correspondência da solução de EDTA x Cálcio, expresso em mg de Ca por mL da solução de EDTA.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

V_c = volume da alíquota tomada da solução C (item “a”), em mililitros.

V_e = volume da alíquota tomada da solução obtida no item “e”, em mililitros.

5.1.3. Determinação do magnésio:

a) Transferir uma alíquota (V_e) de 50 mL da solução obtida no item “e” anterior para erlenmeyer de 250-300 mL e adicionar água até um volume de aproximadamente 70-80 mL. Pode-se tomar uma alíquota (V_e) maior, dependendo do teor especificado para magnésio, mas que deverá ser igual àquela

tomada para a determinação do cálcio.

b) Adicionar 5 mL da solução-tampão de pH 10, 2 mL da solução de KCN a 2% m/v, duas gotas da solução de trietanolamina (1:1), 5 gotas da solução de ferrocianeto de potássio e 8 gotas da solução de negro de eriocromo T, homogeneizando após a adição de cada reagente.

c) Colocar o erlenmeyer sobre um fundo branco e de preferência usar um agitador magnético em frente a uma luz fluorescente. Titular (cálcio + magnésio) imediatamente com a solução padronizada de EDTA 4 g L⁻¹, agitando continuamente até que a solução passe da cor vinho para azul. Anotar o volume gasto (**V₃**), em mililitros.

d) Desenvolver uma prova em branco (**V₄**).

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

$$Mg_{(\%m/m)} = \frac{6,25 \times 10^3 t_2 [(V_3 - V_4) - (V_1 - V_2)]}{G V_c V_e}, \text{ onde:}$$

V₃ = volume da solução de EDTA consumido na titulação do cálcio + magnésio, em mililitros.

V₄ = volume da solução de EDTA consumido na titulação da prova em branco do cálcio + magnésio, em mililitros.

V₁ = volume da solução de EDTA consumido na titulação do cálcio, em mililitros.

V₂ = volume da solução de EDTA consumido na titulação da prova em branco do cálcio, em mililitros.

t₂ = fator de correlação da solução de EDTA expresso em mg de Mg por mL da solução de EDTA.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

V_c = volume da alíquota tomada da solução **C**, em mililitros.

V_e = volume da alíquota tomada da solução obtida no item “e” da determinação do cálcio, em mililitros.

5.2. Método espectrométrico para a determinação de cálcio e magnésio por absorção atômica

A descrição deste método se reportará aos métodos descritos nos **capítulos I e II**, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos:

- **Capítulo I**, método **C.9.2** – Método espectrométrico por absorção atômica para a determinação de Cálcio.

- **Capítulo II**, método **D.5.2** – Método espectrométrico por absorção atômica para a determinação de Cálcio.

- **Capítulo I**, método **C.9.3** – Método espectrométrico por absorção atômica para a determinação de Magnésio.

- **Capítulo II**, método **D.5.3** – Método espectrométrico por absorção atômica para a determinação de Magnésio.

O procedimento inclui uma etapa inicial de eliminação da matéria orgânica solúvel contida no extrato-amostra, descrita no procedimento anterior, **item 5.1.1**, obtendo-se a **solução C**.

5.2.1. Determinação do cálcio:

a) Tomar uma alíquota (A) da **solução C** que contenha até 0,25 mg de cálcio e transferir para balão volumétrico de 25 mL. Deve-se escolher uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração, que será de zero a 20 mg L⁻¹.

NOTA 184: Para produtos mais concentrados poderá ser necessária uma diluição intermediária, utilizando-se HCl (1+23) como diluente. Nesses casos, o fator de diluição será identificado como “D”. Por exemplo: para uma diluição intermediária de 10:100, fator D = 10.

b) Juntar 5 mL da solução de óxido de lantânio 50 g L⁻¹ e completar o volume com água.

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

d) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções de leitura, preparados conforme descrito no **capítulo I, método C.9.2.3 i**. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.

e) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras e determinar sua concentração, em mg L⁻¹, através da curva de calibração, equação de regressão ou informação direta do equipamento.

f) Calcular a porcentagem em massa de cálcio na amostra a partir da concentração encontrada, pela expressão:

$$Ca_{(\%m/m)} = \frac{0,625C}{AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração de cálcio em mg L⁻¹ na solução final de leitura.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

A = volume da alíquota tomada da **solução C**, em mililitros.

Se ocorreu diluição intermediária:

$$Ca_{(\%m/m)} = \frac{0,625CD}{AG}, \text{ onde D é o fator de diluição.}$$

NOTA 185: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP- OES), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para cálcio.

5.2.2. Determinação do magnésio

a) Tomar uma alíquota (A) da **solução C** que contenha até 0,05 mg de magnésio e transferir para balão volumétrico de 25 mL. Deve-se escolher uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração, que será de zero a 2,0 mg L⁻¹.

NOTA 186: Para produtos mais concentrados poderá ser necessária uma diluição intermediária, utilizando-se HCl (1+23) como diluente. Nesses casos, o fator de diluição será identificado como “D”. Por exemplo: para uma diluição de 5:100, fator D = 20.

b) Juntar 5 mL da solução de óxido de lantânio 50 g L⁻¹ e completar o volume com água.

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

d) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções de leitura preparados conforme descrito no **capítulo I, método 9.3.3 c**. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.

e) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras e determinar sua concentração, em mg L⁻¹, através da curva de calibração, equação de regressão ou informação direta do equipamento.

f) Calcular a porcentagem de magnésio a partir da concentração encontrada, pela expressão:

$$Mg_{(\%m/m)} = \frac{0,625C}{AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração em mg L⁻¹ na solução final de leitura.

G = massa inicial da amostra, em g.

A = volume da alíquota tomada da **solução C**, em mililitros.

Se ocorreu diluição intermediária:

$$Mg_{(\%m/m)} = \frac{0,625CD}{AG}, \text{ onde D é o fator de diluição.}$$

NOTA 187: Alternativamente as leituras previstas para o equipamento de absorção atômica poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP- OES), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para magnésio.

6. ENXOFRE SOLÚVEL EM ÁGUA

6.1. Princípio e aplicação

O método baseia-se na oxidação a sulfato das diversas formas de enxofre possivelmente presentes no extrato aquoso dos fertilizantes orgânicos e organominerais por peróxido de hidrogênio em meio alcalino, seguindo-se sua precipitação como sulfato de bário.

6.2. Equipamentos

- a) Bomba de vácuo.
- b) Mufla.
- c) Funil de filtração de Buchner.
- d) Cadinho de 30-50 mL, com placa de vidro sinterizado de porosidade fina (10 a 16 μm).

Procedimento sugerido para limpeza dos cadinhos de placa porosa com o precipitado do enxofre:

- Retirar os resíduos do cadinho com o auxílio de uma esponja ou espátula, enxaguá-lo em água de torneira coletando o resíduo e a água de enxágue para o devido descarte;
- Colocar os cadinhos numa bandeja e enchê-los com solução de hidróxido de amônio 1+15 (v/v). Esperar filtrar toda a solução.
- Na sequência encher os cadinhos com solução de ácido clorídrico 1+4 (v/v). Esperar filtrar toda a solução.
- Filtrar com água destilada por 3 vezes com filtração livre na própria bandeja ou com auxílio de bomba de vácuo. Esperar filtrar toda a solução e lavá-los com água de torneira.

NOTA 188: Recomenda-se filtrar as soluções em local com exaustão.

6.3. Reagentes

- a) Solução de ácido clorídrico (HCl), p.a. em água, na relação 1:1.
- b) Solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 30% (m/v) em água: dissolver 30 g de NaOH, p.a., em água e avolumar para 100 mL.
- c) Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) p.a., a 30 % em massa.
- d) Solução de cloreto de bário com 100 g L^{-1} : pesar 100,0 g de cloreto de bário, transferir para balão volumétrico de 1000 mL, adicionar 500 mL de água, agitar até dissolução do sal. Completar o volume com água e homogeneizar.
- e) Solução de nitrato de prata com 10 g L^{-1} : pesar 1,0 g de nitrato de prata, transferir para balão volumétrico de 100 mL, completar com água e homogeneizar. Guardar em frasco de vidro âmbar com tampa esmerilhada.

6.4. Procedimento

- a) Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo IV**, item **C.3**.

- b) Tomar uma alíquota (A) da solução-amostra (2,5 g: 250 mL) de até 50 mL, contendo entre 20 e 100 mg de enxofre, para béquer de 300 mL. Se necessário, acrescentar água até obter um volume de aproximadamente 50 mL.
- c) Adicionar 3 mL da solução de hidróxido de sódio e 2 mL da solução de peróxido de hidrogênio. Cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por uma hora sobre a placa de aquecimento. Nesse período, acrescentar cuidadosamente, a intervalos, alíquotas de 1 mL de peróxido de hidrogênio, enquanto se verificar reação, até um máximo de 5 mL.
- d) Deixar esfriar, retirar o vidro de relógio e lavar sua parte inferior para o béquer. Adicionar 20 mL de HCl (1+1), acrescentar água até um volume de aproximadamente 200 mL e homogeneizar. Se for verificada a presença de algum precipitado, deve-se promover a filtração antes de prosseguir.
- e) Aquecer a solução até a ebulição, adicionar 5-6 gotas da solução de cloreto de bário e, após 1 minuto, acrescentar lentamente mais 15 mL da solução de cloreto de bário.
- f) Cobrir com vidro de relógio, manter aquecido em banho-maria, placa ou chapa aquecedora com aquecimento brando, sem fervura, durante uma hora. Remover, deixar esfriar, e aguardar a sedimentação do precipitado.
- g) Realizar a filtração do precipitado que pode ser feita em:
- Papel de filtração lenta, de porosidade fina (faixa azul ou equivalente), ou
 - Papel de filtro de filtração lenta com sucção (bomba de vácuo) utilizando um funil de filtração de Buchner com o papel de filtração lenta perfeitamente ajustado de modo a não ocorrer perda de precipitado ou,
 - Cadinho de placa porosa fina (10 a 16 μm) com sucção (bomba de vácuo), previamente secado a 240 ± 10 °C e tarado.

NOTA 189: Deve-se confirmar a completa precipitação do sulfato, recolhendo-se uma alíquota dos primeiros volumes de filtrado (cerca de 30 mL), aquecer até próximo da ebulição e adicionar a ela 5 mL da solução de cloreto de bário. Se ocorrer formação de precipitado (BaSO_4), o procedimento deverá ser reiniciado tomando-se uma massa menor de amostra.

- h) Lavar com 10 porções de aproximadamente 25 mL de água a 80-90 °C, e continuar a lavagem enquanto o teste de cloreto executado no filtrado, com 2-3 mL de solução de AgNO_3 10 g L^{-1} , acusar a presença de cloreto (com o aparecimento de uma turvação/precipitado branco do AgCl).
- i) Transferir o papel com o precipitado para um cadinho de porcelana tarado e levar à mufla programada para aquecimento até 800 °C, mantendo a porta entreaberta durante a fase inicial da elevação da temperatura. Fechar a porta do forno e conservá-lo a $800 \text{ °C} \pm 40 \text{ °C}$ durante 30 minutos. Se a filtração for feita em cadinho de placa porosa, secar durante 30 minutos a $240 \text{ °C} \pm 10 \text{ °C}$. Retirar o cadinho, colocar em dessecador, esperar esfriar e pesar.

6.5. Cálculo

Calcular a porcentagem em massa de enxofre total mediante a expressão:

$$S_{(\%m/m)} = \frac{13,74 \times 250 m_p}{AG}, \text{ onde:}$$

m_p = massa do precipitado de $BaSO_4$, em gramas.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

A = alíquota tomada da solução-amostra, em mililitros.

NOTA 190: Para amostras com teores de enxofre inferiores a 4% em massa, pode-se tomar uma alíquota (**A**) maior que 50 mL, adicionar um volume proporcionalmente maior da solução de NaOH a 30% (m/v) e ferver suavemente, reduzindo o volume. Esfriar ligeiramente e, a partir daí, retomar a partir do item “c”, com a adição de H_2O_2 .

7. BORO SOLÚVEL EM ÁGUA

A descrição deste método se reportará aos métodos descritos nos **capítulos I e III** anteriores, com seus equipamentos, reagentes e procedimentos:

- **Capítulo I**, método **C.11.2** – Método espectrofotométrico da azomethina-H.
- **Capítulo III**, método **E.9** – Método espectrofotométrico da azomethina-H.

O procedimento inclui uma etapa de eliminação da matéria orgânica solúvel contida na solução-amostra com o uso de carvão ativo, purificado, p.a.

7.1. Procedimento inicial para o tratamento da solução-amostra

b) Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo IV**, item **C.3**. Transferir quantitativamente 50 mL da solução-amostra (2,5 g: 250 mL) para béquer de 100-150 mL. Acrescentar 1 mL de HCl concentrado e uma quantidade de 0,5 a 1,0 g de carvão ativado purificado. Para fertilizantes que apresentem um teor de matéria orgânica solubilizada maior, pode-se acrescentar, também, uma quantidade proporcionalmente maior de carvão. Levar à ebulição, fervendo suavemente por 15 minutos.

c) Deixar esfriar e filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina para balão volumétrico de 100 mL. Lavar o retido com pequenas porções de água quente (70-80°C), deixar esfriar e completar o volume com água. Homogeneizar. A solução final deve estar límpida (**solução D**).

7.2. Determinação

a) Preparar a curva de calibração conforme descrito no **Capítulo I**, método **C.11.2**, item **C.11.2.5** – “Preparo das soluções leitura”.

b) Transferir uma alíquota (**A**) da **solução D** que contenha até 20 μg de boro para balão volumétrico de 25 mL. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração.

c) Para produtos concentrados poderá ser necessária uma diluição intermediária. Nestes casos, o fator

de diluição será identificado como **F_a**. Por exemplo, para uma diluição intermediária de 5:100, o fator **F_a** será igual a 20.

d) Adicionar 5 mL de água e em seguida 5 mL da solução-tampão. Homogeneizar e aguardar 5 minutos.

e) Juntar 2 mL da solução de azometina-H e aguardar 5 minutos.

f) Completar com água e homogeneizar. Proceder à leitura após 60 minutos, a 410 nm.

g) Estabelecer a correlação entre absorvância e concentração de B em mg L⁻¹ na solução, através da curva de calibração ou por informação direta do equipamento.

h) Calcular a percentagem em massa de boro na amostra conforme a expressão:

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

C = concentração de boro na solução de leitura, em mg L⁻¹.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

A = volume da alíquota tomada da solução B, em mililitros.

Se houver ocorrido diluição intermediária, multiplicar pelo fator de diluição **F_a**.

8. MICRONUTRIENTES SOLÚVEIS EM ÁGUA – Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Zn

A descrição destes métodos se reportará aos métodos descritos no **capítulo I**, dos fertilizantes minerais destinados à aplicação via solo, com determinação por espectrometria de absorção atômica (ou ICP-OES ou MP-AES) dos micronutrientes. Estes métodos estão identificados a seguir, para cada elemento. Para molibdênio (Mo) há, também, o método alternativo do tiocianato de sódio.

8.1. Procedimento inicial para o tratamento da solução-amostra

O procedimento inclui uma etapa inicial de eliminação da matéria orgânica solúvel contida no extrato-amostra, descrita neste capítulo, item **5.1.1**, obtendo-se a **solução C**.

NOTA 191: Na maior parte dos casos, a presença de uma pequena quantidade de matéria orgânica não influencia as determinações por espectrometria de absorção atômica, podendo-se suprimir este tratamento.

8.2. Determinação e cálculo

a) Preparar as curvas de calibração de acordo com o descrito para cada elemento nos métodos referidos no item “d” à frente.

b) Tomar uma alíquota (**V_e**) da **solução C** de acordo com a especificação de cada elemento a ser analisado e sua respectiva curva de calibração, buscando sempre colocar a concentração esperada na

parte intermediária da faixa da curva de calibração.

c) Seguir de acordo com a etapa de “Determinação e cálculo” de cada método, fazendo as adequações de diluição e cálculo final que se fizerem necessárias. As diluições, se necessárias, deverão ser feitas utilizando-se solução aquosa de HCl (1+23), aproximadamente 0,5 mol L⁻¹.

d) Métodos do **capítulo I** referidos – todos por espectrometria de absorção atômica:

- Para **cobalto** (Co): método **C.12**
- Para **cobre** (Cu): método **C.12**
- Para **ferro** (Fe): método **C.12**
- Para **manganês** (Mn): método **C.12**
- Para **níquel** (Ni): método **C.12**
- Para **zinco** (Zn): método **C.12**

Cálculo:

Para estes elementos (E), a fórmula geral de cálculo será:

$$E_{(\%m/m)} = \frac{1,25CD}{V_cG}$$

e) Para **molibdênio** (Mo):

e.1) Método **16.1**, por espectrometria de absorção atômica.

Neste método, há dois procedimentos de determinação:

Fórmula de cálculo para o procedimento de determinação **16.1.5**:

$$Mo_{(\%m/m)} = \frac{1,25CD}{V_cG}$$

Fórmula de cálculo para o procedimento de determinação **16.1.6 (com extração em fase orgânica)**:

$$Mo_{(\%m/m)} = \frac{0,25CD}{V_cG}$$

Em todas as fórmulas apresentadas:

C = concentração do elemento em análise na solução final de leitura, em mg L⁻¹.

D = fator de diluição intermediária do extrato-amostra, se tiver ocorrido.

V_c = volume da alíquota tomada da **solução C**, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em g.

e.2) Método **16.2**, por espectrofotometria de UV-visível:

Para molibdênio (Mo) pode-se utilizar o “Método espectrofotométrico do tiocianato de sódio”, do **capítulo I**, método **16.2**., tomando-se uma alíquota (V_c) da **solução C** e seguindo-se o procedimento descrito em **16.2.5** - “Determinação”, incluindo o preparo da curva de calibração, determinação e cálculo.

Cálculo:

$$Mo_{(\%m/m)} = \frac{0,625CD}{V_c G}, \text{ onde:}$$

C, D, V_c e G tem o mesmo significado descrito acima.

9. CLORO SOLÚVEL EM ÁGUA

9.1. Método de Mohr

Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo IV**, item **C.3**. Tomar uma alíquota (A) da solução-amostra e proceder conforme descrito no cap. **III**, método **E.11.1**, em **E.11.1.2**. “Procedimento e cálculo”, a partir do item “c”.

9.2. Método alternativo

Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo IV**, item **C.3**. Tomar uma alíquota (A) da solução-amostra e proceder conforme descrito no cap. **III**, método **E.11.2**, em **E.11.2.4**. “Procedimento e cálculo”, a partir do item “c”.

10. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CÁDMIO, CHUMBO E NÍQUEL

10.1. Princípio e aplicação

O método consiste na extração ácida dos metais contidos na amostra e sua determinação em espectrômetro de absorção atômica (EAA) ou, alternativamente, em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES). Aplicável aos fertilizantes orgânicos e organominerais destinados à aplicação via solo.

10.2. Equipamentos

- a) Espectrômetro de absorção atômica com chama.
- b) Lâmpadas para Cd, Pb e Ni do tipo catodo oco ou de descarga (EDL).
- c) Banho-maria, bloco, placa ou chapa aquecedora com controle de temperatura.

10.3. Reagentes

- a) Ácido clorídrico, HCl, concentrado, p.a.
- b) Ácido nítrico, HNO₃, concentrado, p.a.
- c) Ácido perclórico, HClO₄, concentrado, p.a.
- d) Solução aquosa de HCl (1+23), aproximadamente 0,5 mol L⁻¹.
- e) Soluções padrões estoque com 1000 mg L⁻¹ dos metais Cd, Pb e Ni: podem ser utilizadas soluções certificadas adquiridas prontas ou serem preparadas a partir de padrões primários contendo os metais referidos.
- f) Soluções de concentração intermediária dos metais, preparadas por diluição da solução-estoque com solução de HCl (1+23).
- g) Soluções padrões de leitura, com concentrações de acordo com a faixa de leitura, para cada um dos elementos.

10.4. Extração

A extração dos contaminantes em produtos orgânicos e organominerais deve contemplar simultaneamente a eliminação de seu conteúdo de matéria orgânica. Nestes métodos, diferentemente dos demais, os procedimentos de análise são aplicados diretamente à amostra de fertilizante foliar, de fertilizante destinado à hidroponia, à fertirrigação ou às soluções para pronto uso, determinando-se os teores totais dos elementos potencialmente tóxicos, de efeito nocivo ao sistema meio/planta.

A extração pode efetuada pelos seguintes processos:

10.4.1. Extração com mistura nítrico-clorídrica em sistema aberto

- a) Pesar, com aproximação de 0,1 mg, uma massa (G) de 1 a 2,5 g. Transferir para béquer de 250 mL, adicionar 30 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 5 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrados. Ferver até cessar o desprendimento de vapores castanhos (NO₂) e a solução clarear. Evaporar até quase secura (1-2 mL), sem deixar espirrar. Esfriar.
- b) Adicionar 20 mL de HCl (1+5), levar à ebulição e manter em fervura branda por 10 minutos. Esfriar até a temperatura ambiente.

- c) Completar o volume e homogeneizar para balão volumétrico de 100 mL ou de um volume V_b mais adequado, de acordo com a concentração do contaminante na amostra, de modo a minimizar as operações de diluição, obtendo-se o extrato-amostra.
- d) Filtrar com papel de filtro de porosidade média (ou fina, se necessário).

NOTA 192: Caso não se verifique a digestão completa da matéria orgânica, proceder como descrito no item 10.4.2.

10.4.2. Extração com mistura nítrico-perclórica em sistema aberto

- a) Pesar de 1 a 2,5 g da amostra com aproximação de 0,1 mg, transferir para béquer de 250 mL e adicionar 20 a 30 mL de HNO_3 concentrado. Ferver (fervura branda) em placa ou chapa aquecedora até oxidação parcial da matéria orgânica, eliminando-se os vapores de NO_2 e clareando o extrato-amostra. Reduzir 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. Deixar esfriar e repetir a operação com $HClO_4$, se necessário, com adições de 1 mL. Nunca deixar a mistura secar completamente (CUIDADO).
- c) Esfriar, adicionar 20 mL de água e 5 mL de HCl concentrado. Ferver por 10 minutos e deixar esfriar ligeiramente para permitir o manuseio.
- d) Completar o volume e homogeneizar para balão volumétrico de 100 mL ou de um volume V_b mais adequado, de acordo com a concentração do contaminante na amostra, de modo a minimizar as operações de diluição, obtendo-se o extrato-amostra.
- e) Filtrar com papel de filtro de porosidade média (ou fina, se necessário).

10.4.3. Extração em micro-ondas (EPA 3051A)

- a) Pesar de 0,5 g – 0,7 g de amostra com aproximação de 0,1 mg e transferir para tubo de digestão em micro-ondas;
- b) Adicionar 9 mL de HNO_3 e 3 mL de HCl concentrados e deixar reagir por 15 minutos com o tubo digestor aberto dentro da capela. (Proceder simultaneamente uma amostra em branco dessa extração);
- c) Proceder a digestão em aparelho de micro-ondas conforme manual do equipamento. Sugere-se utilizar a seguinte programação de aquecimento:

Sequência	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Potência (%)
1	175	5	90
2	175	10	90

- d) Depois de esfriar, transferir para balão de 50 mL;
- e) Completar o volume do balão com água destilada ou de melhor qualidade;
- f) Se forem necessárias diluições para a leitura em EAA, utilizar a solução aquosa de HCl (1+23).

10.5. Determinação e cálculo

10.5.1. Preparo das curvas de calibração

a) Preparar os padrões de leitura, por diluições da solução intermediária, seguindo as recomendações de faixa de concentração que garanta a linearidade da curva, comprimento de onda e tipo de chama indicados no manual do equipamento.

NOTA 193: Caso o laboratório tenha a disponibilidade de uso de micropipetas, fica facultativo o preparo dos padrões da curva de calibração a partir de soluções intermediárias, podendo ser preparados diretamente das soluções padrões estoque.

b) Colocar o equipamento nas condições operacionais adequadas para a obtenção das leituras.

Sugestões de condições operacionais:

- Para cádmio:

- Chama ar x acetileno oxidante. A absorbância é fortemente dependente do ajuste correto da corrente da lâmpada e estequiometria da chama;
- Comprimento de onda 228,8 nm.

- Para níquel:

- c) Chama ar x acetileno oxidante.
- d) Comprimento de onda de 232 nm.
- e) Se a amostra contiver alta concentração de sólidos dissolvidos, é recomendável utilizar a correção de background;

- Para chumbo:

- Chama ar x acetileno oxidante;
- Comprimentos de onda: 217,0 nm ou 283,3 nm;
- Não têm sido reportadas interferências por cátions, mas ânions como fosfato, carbonato, iodeto, fluoreto e acetato podem suprimir a absorbância do Pb quando em concentrações 10 vezes superiores à do metal. Estas interferências podem ser evitadas pelo uso de EDTA a 0,1 mol L⁻¹ na solução final de leitura. Em 217,0 nm espécies não-atômicas absorvem fortemente. Quando a amostra tiver alta concentração de sólidos dissolvidos faz-se necessária a correção de fundo (lâmpada de deutério).

c) Feitas as leituras dos padrões, montar a curva de calibração e calcular a equação de regressão.

10.5.2. Avaliação das amostras

- a) Conduzir a leitura da prova em branco (matriz de abertura da amostra) para subtrair do valor de leitura das amostras.
- b) Tomar uma alíquota (A) do **extrato-amostra** e transferir para balão volumétrico de volume V_c , de modo que a concentração final da solução de leitura esteja no intervalo de concentração dos padrões, de preferência na faixa média da curva de calibração para cada elemento.
- c) Proceder às leituras e registrá-las. Converter as leituras encontradas para as concentrações correspondentes através da equação de regressão linear ou obtê-las por informação direta do equipamento utilizado. A partir das concentrações, calcular o teor nas amostras, reportando-se à massa (G) tomada inicialmente.
- d) Fórmula geral de cálculo:

$$E_{(mg\ kg^{-1})} = \frac{(C-C_b)V_cV_b}{AG}, \text{ onde:}$$

E: teor do elemento (Cd, Pb ou Ni) na amostra, em $mg\ kg^{-1}$.

C: concentração do elemento na solução de leitura, em $mg\ L^{-1}$.

C_b : concentração da prova em branco, em $mg\ L^{-1}$.

V_c : volume do balão volumétrico da solução de leitura.

V_b : volume do balão volumétrico utilizado na preparação do extrato-amostra.

G: massa inicial da amostra, em gramas.

A: alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.

NOTA 194: A leitura poderá, também, ser feita diretamente no extrato-amostra:

$$E_{(mg\ kg^{-1})} = \frac{(C-C_b)V_b}{G}.$$

NOTA 195: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para os elementos cádmio, chumbo e níquel.

11. CONTAMINANTE INORGÂNICO: ARSÊNIO

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I, método C.26**.

NOTA 196: Neste método, diferentemente dos demais, os procedimentos de análise são aplicados diretamente à amostra de fertilizante foliar, de fertilizante destinado à hidroponia, à fertirrigação ou às soluções para pronto uso, determinando-se os teores totais dos elementos potencialmente tóxicos, de efeito nocivo ao sistema meio/planta.

12. CONTAMINANTE INORGÂNICO: MERCÚRIO

12.1. Determinação por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio

Seguir o procedimento descrito no **capítulo III, método E.17.1**, utilizando como massa inicial da amostra 1,0 g, pesada com precisão de 0,1 mg.

12.2. Determinação por análise direta via combustão (DMA)

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I, método C.27.2**.

NOTA 197: Nestes métodos, diferentemente dos demais, os procedimentos de análise são aplicados diretamente à amostra de fertilizante foliar, de fertilizante destinado à hidroponia, à fertirrigação ou às soluções para pronto uso, determinando-se os teores totais dos elementos potencialmente tóxicos, de efeito nocivo ao sistema meio/planta.

13. SILÍCIO SOLÚVEL EM ÁGUA

13.1. Princípio

A determinação de silício em fertilizantes é feita por espectrofotometria de UV-visível. O silício em água forma os ácidos silícico e fluorsilícico, que irão interagir com o molibdato, formando os complexos sílico-molibdicos. O ácido bórico é utilizado para inativar eventual excesso de ácido fluorídrico e o ácido tartárico para eliminar interferências de ferro e fósforo.

13.2. Procedimento

A descrição deste método irá se reportar ao capítulo **I, método C.23**, ao capítulo **II, método D.10** e ao capítulo **III, método E.12**, com seus equipamentos e reagentes.

A partir da propriedade exigida dos produtos contemplados neste capítulo, na solução-amostra o silício já se encontra solubilizado, em meio no qual existe matéria orgânica.

- Preparar solução-amostra conforme descrito no **capítulo IV, item C.3**.
- Tomar de 10 mL a 20 mL (V_b) da solução-amostra (o que corresponde a 0,1 - 0,2 g da amostra) para um cadinho de teflon de 30-40 mL, acrescentar 5 mL de HNO_3 (1+1) e reduzir o volume até aproximadamente 5 mL por aquecimento controlado em estufa a 80 ± 5 °C, placa ou chapa de aquecimento (pode-se utilizar uma tela de amianto sob o cadinho) ou banho-maria. Deixar esfriar.
- Adicionar 5 mL de HNO_3 mais 1 mL de HCl concentrados. Levar ao aquecimento controlado até a secura, cuidando para não espirrar, com a eliminação da matéria orgânica e evolução dos vapores castanhos do NO_2 . Deixar esfriar. Repetir a operação, se necessário.
- Acrescentar 5 mL de água e 1 mL de HCl concentrado medidos com precisão e agitar por alguns

segundos. Transferir para um balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água. Homogeneizar.

e) Prosseguir conforme descrito no **capítulo I**, método **C.23** a partir do item **C.23.5**.

13.3. Cálculo

$$Si_{(\%m/m)} = \frac{500CD}{GV_b}, \text{ onde:}$$

C = concentração na solução de leitura, em mg L⁻¹ de Si.

D = fator de diluição adicional, se tiver ocorrido.

G = peso inicial da amostra, em gramas.

V_b = volume tomado da solução-amostra, em mililitros.

NOTA 198: Os volumes tomados e diluições poderão ser alterados conforme a especificação do produto em análise, desde que não se altere o princípio do método e sejam feitas as adequações de cálculo.

14. RESÍDUO SÓLIDO

Seguir o procedimento descrito no **capítulo II**, método **D.14**.

15. SOLUBILIDADE A 20 °C

Seguir o procedimento descrito no **capítulo II**, método **D.15**.

16. CONDUTIVIDADE ELÉTRICA A 25 °C

Seguir o procedimento descrito no **capítulo II**, método **D.16**.

17. ÍNDICE SALINO

Seguir o procedimento descrito no **capítulo II**, método **D.17**.

18. pH

Seguir o procedimento descrito no **capítulo II**, método **D.18**.

19. CARBONO ORGÂNICO

Seguir o procedimento descrito no **capítulo III**, método **E.13**.

NOTA 199: Neste método, diferentemente dos demais, os procedimentos de análise são aplicados diretamente à amostra de fertilizante foliar, de fertilizante destinado à hidroponia, à fertirrigação ou às soluções para pronto uso. Para esta análise não é feita a solubilização em água.

20. EXTRATO HÚMICO TOTAL (EHT), ÁCIDOS HÚMICOS E ÁCIDOS FÚLVICOS.

Seguir o procedimento descrito no **capítulo III, método E.14.**

NOTA 200: Neste método, diferentemente dos demais, os procedimentos de análise são aplicados diretamente à amostra de fertilizante foliar, de fertilizante destinado à hidroponia, à fertirrigação ou às soluções para pronto uso. Para estas determinações, também não é feita a solubilização em água.

21. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE ABSOLUTA DE FERTILIZANTES FLUIDOS – Método do picnômetro.

Seguir o procedimento descrito no **capítulo II, método D.19.**

CAPÍTULO V – ANÁLISE DOS CORRETIVOS DE ACIDEZ

A – PREPARO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE

Homogeneizar a amostra e dividi-la, por quarteação, em duas frações: uma destinada à análise granulométrica e a outra às análises químicas.

A parte da amostra que será destinada à análise granulométrica deverá ser reduzida por quarteação cuidadosa a uma massa entre 100 e 150 gramas, que deverá ser previamente secada em estufa à temperatura de $105 \pm 5^\circ\text{C}$, até peso constante.

NOTA 201: Para amostras com teor de umidade tal que justifique a execução da análise granulométrica por via úmida, como descrito à frente no item **B.2.b**, a parte da amostra reservada à análise granulométrica não deverá ser secada.

A fração destinada às análises químicas deverá ser reduzida por quarteação cuidadosa a aproximadamente 60 gramas. Pesar e registrar a massa da amostra “**in natura**” (P_1). Transferir para vidro de relógio ou cápsula de porcelana previamente tarados e levar à secagem em estufa a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ até peso constante. Retirar, deixar esfriar em dessecador e, após esfriar, pesar o conjunto e determinar a massa da amostra secada (P_2).

Estes dados serão utilizados no cálculo da umidade (**U**), sendo:

$$U = \frac{100(P_1 - P_2)}{P_1}, \text{ onde:}$$

P_1 : massa da amostra “**in natura**”, em gramas.

P_2 : massa da amostra, após a secagem, em gramas.

Esta massa da amostra secada deverá ser totalmente moída e passada em peneira com abertura de malha de 300 μm e destinada às análises químicas do Poder de Neutralização (PN), Óxido de Cálcio (CaO) e Óxido de Magnésio (MgO).

Amostras coletadas com massa menor que 100 gramas deverão ter sua análise cancelada. Para aquelas com massa entre 100 e 200 gramas, executar apenas as análises químicas.

B – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

1. Equipamentos

- Peneiras com aberturas de malha de 2 mm, 840 μm e de 300 μm , mais o recipiente de fundo, limpas, secas e pesadas com aproximação de 0,01 g.
- Agitador mecânico de peneiras.

2. Procedimento

2.1. Análise granulométrica por via seca

- Pesar a fração da amostra reservada para a análise granulométrica, com precisão de 0,01 g.
- Transferir sobre as peneiras encaixadas uma sobre a outra, em ordem crescente de abertura das malhas, ficando a de maior abertura de malha acima e o recipiente de fundo abaixo da última peneira.
- Agitar durante 10 minutos, no agitador mecânico. Pesar cada peneira mais os retidos com aproximação de 0,01 g e calcular as frações retidas em cada uma.
- Calcular a porcentagem de massa passante em cada peneira, de acordo com as expressões:

$$P_1 = 100 - \left(\frac{100R_1}{G} \right)$$

$$P_2 = 100 - \left[\frac{100(R_1+R_2)}{G} \right]$$

$$P_3 = 100 - \left[\frac{100(R_1+R_2+R_3)}{G} \right], \text{ ou}$$

$$P_3 = \frac{100R_4}{G}, \text{ onde:}$$

P_1 : porcentagem em massa passante na peneira com abertura de 2,00 mm.

P_2 : porcentagem em massa passante na peneira com abertura de 840 μm .

P_3 : porcentagem em massa passante na peneira com abertura de 300 μm .

G = massa da amostra, em gramas.

R_1 = massa do material retido na peneira de 2,00 mm, em gramas.

R_2 = massa do material retido na peneira de 840 μm , em gramas.

R_3 = massa do material retido na peneira de 300 μm , em gramas.

R_4 = massa do material recolhido no recipiente de fundo, em gramas.

2.2. Análise granulométrica por via úmida

Aplicável aos corretivos que apresentem teor de umidade que impossibilite a realização da análise granulométrica pelo procedimento usual, descrito anteriormente. Esta condição deverá ser informada pelo produtor e verificada.

- Pesar 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.

- d) Secar as peneiras com os retidos a 65 ± 5 °C, até peso constante. Esfriar, pesar cada peneira mais o retido com aproximação de 0,01 g e calcular a fração retida nas peneiras.
- e) Calcular a porcentagem de massa passante em cada peneira de acordo com as expressões anteriormente descritas, usando nas fórmulas de cálculo o valor referente à **massa seca (G_s)**, descontada a umidade, sendo:

$G_s = G - \left(\frac{GU}{100}\right)$, onde U é a porcentagem de umidade da amostra e G a massa da amostra “**in natura**” tomada para a análise granulométrica, em gramas.

Justificativa: como a amostra “**in natura**” apresenta teor significativo de umidade, deve-se considerar nos cálculos a massa da amostra em base seca. Caso contrário, a massa de água relativa ao teor de umidade irá somar-se à fração passante pelas peneiras. Portanto, nas fórmulas de cálculo, a massa da amostra (**G**) deverá ser substituída por **G_s**.

NOTA 202: Os procedimentos de análise granulométrica se aplicam também aos corretivos de alcalinidade e sodicidade que se apresentem em pó, assim como o produto sulfato de cálcio, quando registrado como condicionador de solo.

Os corretivos de acidez, alcalinidade e sodicidade especificados como “ultrafino” ou “**filler**” deverão ser avaliados com relação ao percentual passante na peneira de 300 micrometros (0,30 mm).

Verificando-se especificação em peneira(s) com abertura de malha não referida, promover a análise segundo o processo descrito, utilizando-se as peneiras com abertura de malha especificadas pelo fabricante e constantes do registro do produto.

C – ANÁLISES QUÍMICAS - MÉTODOS

1. PODER DE NEUTRALIZAÇÃO (PN)

1.1. Princípio e aplicação

Fundamenta-se em colocar em contato uma massa conhecida do corretivo de acidez com uma quantidade conhecida e em excesso de solução de ácido clorídrico padronizada, fazendo com que o corretivo neutralize uma parte do ácido. O excesso de ácido será quantificado por alcalimetria, obtendo-se indiretamente quanto do ácido foi neutralizado pelo corretivo, por titulação com indicador ou com indicação potenciométrica. Aplicável aos corretivos de acidez do solo.

1.2. Equipamentos

- a) Potenciômetro com eletrodo para medida do pH e termocompensador.
- b) Agitador magnético.

1.3. Reagentes

- i. Solução alcoólica de fenolftaleína a 1 % (m/v): pesar 1 g do indicador fenolftaleína p.a. e diluir a 100 mL com álcool etílico p.a
- ii. Solução do indicador alaranjado de metila a 0,1 % (m/v): dissolver 0,1 g do indicador alaranjado de metila p.a. em água e completar o volume a 100 mL.
- iii. Solução de HCl $0,5 \pm 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, padronizada: diluir 42 mL de HCl concentrado p.a. em água, transferir para balão volumétrico de 1 litro, completar o volume e homogeneizar.
- iv. Carbonato de sódio (Na_2CO_3), p.a., padrão primário, previamente secado por 2h a 280-290 °C em forno elétrico, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produtor quanto à secagem do material, e conservado em dessecador. Como alternativa, pode ser utilizado o padrão primário tris-hidroximetil amino metano (TRIS, massa molar 121,14 g/mol), também secado a $110 \pm 10 \text{ °C}$ até peso constante e conservado em dessecador ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produtor quanto a secagem do material.
- v. Solução de vermelho de metila em etanol: dissolver 0,2 g de vermelho de metila, p.a., em 60 mL de etanol, p.a., e diluir com água a 100 mL.

Padronização da solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$:

i. Com Na_2CO_3 :

- a) Pesar uma massa (G) de 0,5 g de Na_2CO_3 com precisão de 0,1 mg e transferir para erlenmeyer de 250 – 300 mL. Adicionar 50 – 70 mL de água, agitar com cuidado até a completa dissolução do sal e adicionar 4 a 5 gotas da solução de alaranjado de metila.
- b) Transferir a solução de HCl para uma bureta de 25 ou 50 mL e titular a solução do erlenmeyer até esta começar a apresentar variação de cor.
- c) Ferver suavemente a solução do erlenmeyer por 2 minutos (para eliminação do CO_2), esfriar em água corrente até a temperatura ambiente e prosseguir a titulação até a solução apresentar a coloração levemente avermelhada, diferenciada da coloração de uma solução de referência preparada com 80 mL de água fervida e a mesma quantidade em gotas do indicador.
- d) Anotar o volume gasto. Repetir mais duas vezes, calcular as concentrações e fazer a média dos valores encontrados.
- e) O cálculo da concentração da solução ácida é dado pela expressão:

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

G: massa exata de Na_2CO_3 que foi pesada em cada evento.

V: volume da solução de HCl gasto na titulação, em mililitros.

P: porcentagem de pureza do reagente padrão (Na_2CO_3) utilizado.

ii. com tris-hidroximetil-amino-metano (TRIS):

- a) Pesar uma massa (G) de 0,5 g de TRIS com precisão de 0,1 mg e transferir para erlenmeyer de 125 mL. Adicionar 20 mL de água, agitar com cuidado até a completa dissolução do reagente e adicionar 4 a 5 gotas da solução de alaranjado de metila.
- b) Titular a solução do erlenmeyer até começar a apresentar variação de cor (ponto de viragem do amarelo para laranja);
- c) Anotar o volume gasto (V). Repetir mais duas vezes, calcular a concentração pela expressão abaixo, utilizando as massas pesadas de TRIS. Fazer a média das concentrações encontradas.

$$M_{HCl} = 10 \left(\frac{GP}{121,14 \times V} \right), \text{ onde:}$$

M = concentração da solução ácida em mol L⁻¹;

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

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

G = massa exata de TRIS que foi pesada, em gramas.

NOTA 203:

- i. Soluções padrões de HCl também podem ser obtidas a partir de soluções padrões de qualidade referenciada, adquiridas prontas. De qualquer forma, devem ser padronizadas periodicamente.
- ii. A concentração final da solução de HCl poderá variar na faixa de 0,5 ± 0,01 mol L⁻¹. Se diferir deste valor, corrigir por concentração com ácido clorídrico (1+1) ou por diluição com água.

d) Solução de NaOH 0,25 mol L⁻¹, padronizada. Pesar 10 gramas do reagente (NaOH), p.a. e dissolver em água. Transferir para balão volumétrico de 1 litro, completar o volume e homogeneizar.

Padronização:

- a) Tomar 10 mL da solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ padronizada e transferir para erlenmeyer de 250 mL.
- b) Fazer um volume de aproximadamente 50 mL com água e acrescentar 3-5 gotas da solução alcoólica de fenolftaleína.
- c) Titular com a solução de NaOH aproximadamente 0,25 mol L⁻¹ até verificar-se a viragem de incolor para uma leve cor rosada do indicador.
- d) Repetir mais duas vezes e fazer a média das concentrações obtidas.

A concentração M₂ deve ser calculada por:

$$M_2 = \left(\frac{10M_1}{V} \right), \text{ onde:}$$

M₁ = concentração exata da solução de HCl padronizada, em mol L⁻¹.

V = volume gasto no procedimento de titulação, em mililitros.

1.4. Procedimento

- a) Pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa da amostra de 1 g, se calcário, ou 0,5 g, se calcário calcinado ou cal hidratada. Deve-se tomar a parte da amostra que foi secada, moída e passada em peneira de 0,30 mm. Esta massa da amostra será identificada nos cálculos como “G”.
- b) Transferir para erlenmeyer de 250 mL, adicionar exatamente 50 mL da solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ padronizada, cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por 5 minutos. Esfriar, transferir para balão de 100 mL e completar o volume com água. Homogeneizar bem e filtrar em papel de filtro de porosidade média para um recipiente seco. Cuidado: após filtrar, não lavar o retido no papel de filtro. Esta solução é o **extrato-amostra** e será utilizada, também, na determinação dos teores de cálcio (como CaO) e magnésio (como MgO).
- c) Pipetar 50 mL e transferir para erlenmeyer de 125 mL.
- d) Acrescentar 3-5 gotas da solução de fenolftaleína e titular o excesso do ácido com a solução padronizada de NaOH 0,25 mol L⁻¹, até o aparecimento de uma leve cor rosada do indicador. Anotar o volume gasto (V_b).
- e) Calcular o poder de neutralização (PN) do corretivo, em porcentagem em massa de CaCO₃ equivalente, pela expressão:

$$PN = 10 \left[\frac{(25M_1) - (V_b M_2)}{G} \right], \text{ onde:}$$

M₁ = concentração da solução de HCl, em mol L⁻¹.

V_b = volume (mL) da solução de NaOH gasto na titulação.

M₂ = concentração da solução de NaOH, em mol L⁻¹.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

1.5. Procedimento alternativo

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

- a) Preparar o extrato-amostra da mesma forma descrita acima em **1.4.a** e **1.4.b**.
- b) Pipetar 50 mL e transferir para um béquer de 150 mL.
- c) Colocar o béquer sobre o agitador magnético, introduzir o eletrodo de pH na solução e posicionar a bureta contendo a solução padronizada de NaOH, para a titulação.
- d) Acionar o agitador magnético, promovendo uma agitação moderada com o magneto e titular cuidadosamente com a solução padronizada de NaOH até o pH atingir o valor 5.
- e) Continuar a titulação gota a gota até o pH atingir o valor 7 e assim permanecer por um minuto, mantendo-se a agitação. Anotar o volume gasto (V_b).
- f) Proceder ao cálculo do PN (poder de neutralização) da mesma forma descrita em **1.4.e**.

2. ÓXIDO DE CÁLCIO E ÓXIDO DE MAGNÉSIO – Método complexométrico do EDTA

2.1. Princípio e aplicação

O método fundamenta-se na solubilização do cálcio e magnésio contidos no corretivo em meio ácido e sua determinação por volumetria com EDTA. Os resultados são apresentados como porcentagem em massa de seus óxidos. Aplicável a corretivos com teor de $\text{CaO} \geq 7\%$ e $\text{MgO} \geq 8\%$. Não aplicável a produtos com alto teor de fosfato, ferro, manganês, zinco e outras impurezas (Mn e $\text{Zn} \leq 0,25\%$).

2.2. Reagentes

- a) Solução de ácido clorídrico, HCl , (1+1), com água.
- b) Solução de ácido nítrico, HNO_3 , (1+1), com água.
- c) Solução de hidróxido de potássio-cianeto de potássio: dissolver 280 g de KOH e 2 g de KCN (Cuidado: VENENO!), em 1 litro de água. Usar reagentes p.a.
- d) Indicadores: calceína ou calcon:
 - Calceína: moer a mistura formada de 0,2 g de calceína, 0,12 g de timolftaleína e 20 g de nitrato de potássio (KNO_3). Passar em peneira de abertura de 0,50 mm (500 μm). Homogeneizar bem. Viragem: verde para vinho (sem reflexos de verde). Usar reagentes p.a.
 - Calceína – opção: juntar 0,1 g de calceína e 10 g de cloreto de sódio (NaCl), homogeneizar bem e moer, passando em peneira de abertura de 0,50 mm (500 μm). A viragem é de verde para laranja (isento de reflexos verdes). Usar reagentes p.a.
 - Calcon (ácido calconcarbônico): transferir 0,100 g de calcon para um béquer de 100 mL, contendo 10 mL de trietanolamina e 10 mL de álcool metílico – reagentes p.a. Homogeneizar, esperar dissolver, transferir para recipiente de plástico e conservar em geladeira (duração: 30-45 dias). Viragem: vermelho para azul.
- e) Solução padrão de CaCO_3 0,020 mol L^{-1} : dissolver 2,0000 g de carbonato de cálcio, CaCO_3 padrão primário, previamente secado a 105 °C - 110 °C por 1 hora, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produtor quanto a secagem do material, em um volume mínimo de solução de HCl (1+1) e completar o volume a 1 litro, com água. Alternativamente pode ser utilizada solução de cálcio de 1000 mg L^{-1} , adquirida pronta para o uso, com rastreabilidade e grau de pureza analítica adequados.
- f) EDTA - sal dissódico di-hidratado do ácido etilenodiamino tetracético ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), p.a., previamente secado a 70-80°C, por 2 horas, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produtor quanto a secagem do material.
- g) Solução de EDTA 0,020 mol L^{-1} : dissolver 7,4450 g de EDTA em água, completar o volume a 1 litro e homogeneizar.

Padronização:

- i. Transferir 20 mL da solução de CaCO_3 $0,020 \text{ mol L}^{-1}$ para erlenmeyer de 250 mL ou 5 mL da solução padrão de Ca pronta para uso.
- ii. Adicionar 50 mL de água aproximadamente, 5 mL da solução KOH-KCN e uma porção ($15 \pm 1 \text{ mg}$) do indicador calceína, ou 6 gotas da solução do indicador calcon, agitando após a adição de cada reagente.
- iii. Titular imediatamente o cálcio com a solução de EDTA $0,020 \text{ mol L}^{-1}$, agitando continuamente até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para roxo; o calcon muda de vinho para azul puro. Anotar o volume da solução de EDTA consumido. Repetir por mais duas vezes e fazer a média das concentrações encontradas. A concentração da solução de EDTA, em mol L^{-1} , será dada por:

$$M = \frac{0,4}{V}, \text{ usando-se a solução de } \text{CaCO}_3 \text{ } 0,020 \text{ mol L}^{-1}, \text{ ou}$$

$$M = \frac{0,1247}{V}, \text{ usando-se a solução padrão de Ca de } 1000 \text{ mg L}^{-1}, \text{ onde}$$

V = é o volume da solução de EDTA gasto na titulação.

- h) Solução tampão de pH 10: dissolver 67,5 g de cloreto de amônio (NH_4Cl) em água, acrescentar 570 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrado, 2 g de cianeto de potássio (KCN – cuidado, **veneno!**), 50 mL de trietanolamina e 0,616 g de sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e 0,931 g de EDTA dissódico di-hidratado. Completar o volume a 1 litro e homogeneizar. Usar reagentes p.a.
- i) Solução de negro de eriocromo T a 0.5 % m/v: dissolver 0,25 do indicador e 2 g de cloridrato de hidroxilamina em 50 mL de metanol. Estável por 20-25 dias; conservar em geladeira. Usar reagentes p.a.
- j) Solução de KCN a 2% em massa/volume: dissolver 2 g de KCN p.a. em 100 mL de água (Cuidado: **veneno!**).
- k) Solução de trietanolamina (1+1) em água.

2.3. Extração

Utilizar o **extrato-amostra** preparado para a determinação do poder de neutralização (PN) obtido em **1.4.b.**

2.4. Determinação e cálculo do teor de óxido de cálcio (CaO)

- a) Transferir 5 mL do extrato para erlenmeyer de 125 mL.
- b) Adicionar 50 mL de água aproximadamente, 5 mL da solução KOH-KCN, duas gotas da solução de trietanolamina (1+1) e uma porção (15 ± 1) mg do indicador calceína, ou 6-8 gotas da solução do indicador calcon, agitando após a adição de cada reagente.
- c) Titular imediatamente o cálcio com a solução de EDTA $0,020 \text{ mol L}^{-1}$, agitando continuamente

até a mudança permanente da cor do indicador: a calceína muda de verde fluorescente para roxo; o calcon muda de vinho para azul puro. Anotar o volume (V_1) da solução de EDTA consumido.

d) Desenvolver, em paralelo, uma prova em branco e anotar o volume consumido (V_2).

e) Calcular a porcentagem em massa de CaO, pela expressão:

$$CaO_{(\%m/m)} = \frac{112,16M(V_1 - V_2)}{G}, \text{ onde:}$$

M = concentração da solução de EDTA, em mol L⁻¹.

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

V_2 = volume (mL) da solução de EDTA padronizado gasto na titulação da prova em branco.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

2.5. Determinação e cálculo do teor de óxido de magnésio (MgO)

a) Transferir 5 mL do extrato para erlenmeyer de 125 mL.

b) Adicionar 50 mL de água aproximadamente, 5 mL da solução tampão de pH 10, 2 mL da solução de KCN a 2%, duas gotas da solução de trietanolamina (1+1) e 6-8 gotas da solução de negro de eriocromo T, agitando após a adição de cada reagente.

c) Titular imediatamente o cálcio mais magnésio com a solução de EDTA 0,020 mol L⁻¹ padronizada até a viragem do indicador, da cor vermelha vinho para azul puro e estável. Anotar o volume (V_3) da solução de EDTA consumido.

d) Desenvolver, em paralelo, uma prova em branco e anotar o volume (V_4) consumido.

e) Calcular a porcentagem em massa de MgO, mediante a expressão:

$$MgO_{(\%m/m)} = \frac{80,62M[(V_3 - V_4) - (V_1 - V_2)]}{G}, \text{ onde:}$$

M = concentração da solução de EDTA, em mol L⁻¹.

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 gramas.

NOTA 204:

i. A relação estequiométrica EDTA-metal nas análises complexométricas é sempre 1:1, seja qual for o número de oxidação do metal.

ii. Os complexos metal-indicador são relativamente estáveis e a viragem pode ser demorada. Sendo assim, as últimas gotas de EDTA devem ser adicionadas lentamente e deve-se cuidar para não ultrapassar o ponto de viragem.

- iii. Os indicadores complexométricos são muitas vezes sensíveis à ação do ar e a solução pode tornar-se mais clara durante a titulação. Devem ser adicionadas, então, pequenas quantidades do indicador. Acontece principalmente com o negro de eriocromo T e o calcon.
- iv. A viragem deve ser observada horizontalmente, através da solução e o recipiente contendo o analito deve ser colocado em uma posição favorável em relação à luz.
- v. As soluções contendo cianeto não podem ser descartadas sem tratamento. Sugestão: oxidação pelo hipoclorito de sódio após alcalinização. **Cuidado:** nunca adicionar estas soluções a meios ácidos.

3. ÓXIDO DE MAGNÉSIO – Método por espectrometria de absorção atômica

3.1. Princípio e aplicação

O método se baseia na determinação do teor de magnésio a partir do extrato-amostra da determinação do poder de neutralização (PN), por espectrometria de absorção atômica. Os resultados são apresentados como porcentagem em massa de seu óxido (MgO). Aplicável de modo geral e mais indicado a produtos com teores de MgO da ordem de 8% em massa ou abaixo o que corresponde a $Mg \leq 4,8 \%$.

Nos produtos em que os teores de óxido de magnésio forem mais elevados (calcários dolomíticos), serão necessárias cuidadosas diluições em duas etapas. Por outro lado, este método é menos susceptível a interferências de outros metais.

3.2. Equipamento

- Espectrômetro de absorção atômica, com lâmpada para a determinação de Magnésio.

3.3. Reagentes

a) Solução de lantânio, com 50 g L^{-1} : tomar 29,33 g de óxido de lantânio, La_2O_3 , p.a., em um béquer de 400 mL e adicionar vagarosamente 250 mL de HCl (1+1), para dissolver o óxido. Transferir para um balão de 500 mL e completar o volume com água.

Alternativa - Solução de cloreto de estrôncio ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): dissolver 75 gramas de cloreto de estrôncio com uma solução de ácido clorídrico (1+23), aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e avolumar para 500 mL com este ácido diluído. A solução de cloreto de estrôncio pode ser usada em substituição à solução de lantânio e deve ser acrescentada às soluções padrões de calibração e soluções de leitura das amostras na relação de 10% (v/v) em relação ao volume final.

b) Solução padrão estoque de magnésio com 500 mg L^{-1} :

Opções de preparo:

b.1 - Preparar a partir de uma solução padrão certificada de magnésio, adquirida pronta.

b.2 - Pesar 2,5354 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a. ($246,47 \text{ g mol}^{-1}$) e solubilizar com HCl (1+23),

aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, em balão volumétrico de 500 mL. Considerar a pureza do reagente p.a. utilizado. O sulfato de magnésio heptahidratado contém 9,861% de Mg.

b.3 - Outros padrões primários podem ser utilizados, como magnésio metálico, p.a., e óxido de magnésio calcinado, p.a.

c) Solução padrão intermediária de magnésio com 25 mg L^{-1} : tomar 10 mL da solução com 500 mg L^{-1} e diluir em balão volumétrico de 200 mL com ácido clorídrico (1+23). Homogeneizar.

d) Soluções padrões de leitura: transferir 0,5 – 1,0 – 1,5 e 2,0 mL da solução com 25 mg L^{-1} para balão volumétrico de 25 mL. Adicionar 2,5 mL da solução de lantânio a todos os balões e completar o volume com água. Estas soluções contêm 0,5 – 1,0 – 1,5 e 2,0 mg L^{-1} . Preparar um “branco” com água e 2,5 mL da solução de lantânio também em balão volumétrico de 25 mL.

3.4. Determinação e cálculo

Utilizar o **extrato-amostra** preparado para a determinação do poder de neutralização (PN) ou prepará-lo conforme descrito em 1.4.

a) Tomar uma alíquota (A) do extrato que contenha no máximo 80 microgramas de óxido de magnésio e transferir para balão de 25 mL.

NOTA 205:

i. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração esperada da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração.

ii. Pode ser necessário fazer uma diluição intermediária, com HCl (1+23), considerando-se, no cálculo final o fator de diluição “D”. Por exemplo, para uma diluição de 5:100, o fator de diluição $D = 20$.

b) Adicionar 2,5 mL de óxido de lantânio a 50 g L^{-1} , completar o volume com água e homogeneizar.

c) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do magnésio (lâmpada de Mg, comprimento de onda, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento).

d) Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.

e) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras e determinar sua concentração em mg L^{-1} através da curva de calibração, equação de regressão ou informação direta do equipamento.

f) Calcular a porcentagem em massa de MgO pela expressão:

$$MgO_{(\%m/m)} = \frac{0,4145CD}{AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração de magnésio, em mg L^{-1} , na solução de leitura.

D = fator de diluição.

A = alíquota (mL) tomada do extrato diluído ou diretamente do extrato do PN.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

NOTA 206: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para o magnésio.

4. OUTROS MÉTODOS

Para corretivos de acidez que tenham uma composição com mais impurezas, presença de outros metais e mesmo fosfato podem ser empregados os métodos descritos a seguir, sendo dois deles de execução mais laboriosa: o método permanganométrico para a determinação do óxido de cálcio e o método gravimétrico do pirofosfato para a determinação do óxido de magnésio.

Já o método de espectrometria por absorção atômica para a determinação do óxido de cálcio é mais adequado a produtos que venham a apresentar teores de óxido de cálcio abaixo de 7% em massa ($\text{Ca} \leq 5\%$). Aplicados a calcários, que geralmente possuem teores de CaO acima desse valor, irá exigir cuidadosa execução, especialmente nas operações de diluição. Pode-se, também, utilizar linhas de ressonância secundárias do cálcio, de modo a minimizar as diluições. Por outro lado, é um método menos susceptível a interferências.

4.1 ÓXIDO DE CÁLCIO - Método volumétrico do permanganato de potássio

4.1.1. Princípio

O método baseia-se na precipitação do cálcio como oxalato de cálcio, solubilização deste com ácido sulfúrico, formando-se o ácido oxálico, que será titulado com uma solução padronizada de permanganato de potássio.

4.1.2. Reagentes

- a) Ácido clorídrico (HCl), p.a.
- b) Hidróxido de amônio (NH_4OH), p.a.
- c) Solução de bromofenol azul a 0,2 % (m/v): tomar 0,10 g de bromofenol azul em uma cápsula de porcelana, adicionar 3 mL de uma solução aquosa de NaOH a 0,2 % (m/v), aos poucos (porções de 0,2-0,3 mL), homogeneizando até dissolver o material sólido. Transferir para um balão volumétrico de 50 mL, completar o volume com água e homogeneizar. Utilizar reagentes p.a.
- d) Solução de hidróxido de amônio (1 + 4), com água.
- e) Solução de ácido clorídrico (1 + 4), com água.
- f) Solução saturada de oxalato de amônio: suspender 80 g de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água,

transferir para balão volumétrico de 1 litro, completar o volume e homogeneizar. Deixar em repouso por 12 – 18 horas. Utilizar reagente p.a.

g) Soluções de ácido sulfúrico – H_2SO_4 – (1 + 9) e (1 + 19), com água.

h) Oxalato de sódio – $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, padrão primário secado a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ por 1 hora, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produtor quanto a secagem do material, e conservado em dessecador.

i) Solução de permanganato de potássio, KMnO_4 padronizada, com $0,02 \text{ mol L}^{-1}$.

Preparo: Dissolver 3,2 g de KMnO_4 , p.a., em um litro de água destilada, ferver por uma hora, cobrir com vidro de relógio e deixar repousar durante 12 a 18 horas. Filtrar, com sucção, através de funil com placa filtrante de vidro sinterizado de porosidade média (16 a 40 μm) ou fina (10 a 16 μm), e transferir o filtrado para um recipiente de vidro escuro.

Padronização:

i) Pesar 0,2 g de oxalato de sódio com precisão de 0,1 mg e transferir para erlenmeyer de 500 mL; acrescentar 250 mL da solução de H_2SO_4 (1 + 19) previamente fervida por 15 minutos e esfriada em temperatura ambiente.

ii) Transferir a solução de KMnO_4 para uma bureta; adicionar 25 mL dessa solução para dentro do erlenmeyer durante 60-90 segundos, com agitação contínua. Deixar em repouso até a cor desaparecer (caso não desapareça, repetir adicionando menor volume de KMnO_4).

iii) Aquecer a solução do erlenmeyer a $50\text{-}60^\circ\text{C}$ e prosseguir a titulação, até uma leve cor rósea persistir por 30 segundos, adicionando o permanganato, no final, gota a gota, esperando cada gota perder completamente a cor antes da adição da próxima.

iv) Calcular a concentração (M) da solução de permanganato, em mol L^{-1} , pela expressão:

$$M = \frac{2,9851m}{V}, \text{ onde:}$$

m= massa de oxalato de sódio, em gramas.

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

Repetir por mais duas vezes e fazer a média dos valores de concentração obtidos.

4.1.3. Procedimento de análise

Utilizar o **extrato-amostra** preparado para a determinação do poder de neutralização (PN) ou prepará-lo conforme descrito em 1.4.

a) Transferir uma alíquota (A) do extrato que contenha de 15 a 80 mg de CaO provável para um béquer de 300- 400 mL, adicionar 70-80 mL de água destilada e homogeneizar.

b) Adicionar 4 gotas da solução de bromofenol azul e solução de amônia (1 + 4), aos poucos, até o indicador passar da cor amarela a verde (pH 3,5 a 4,0). Em seguida, adicionar mais 40-50 mL de

água.

NOTA 207:

- i. Pode ser usado o indicador vermelho de metila em solução alcoólica a 0,2 % m/v (0,2 g do indicador em 100 mL de álcool etílico p.a.) e a mudança de cor deverá ser de vermelho para rosa (pH 3,5-4,0).
- ii. O pH deve ser mantido na faixa de 3,5-4,0. Se a coloração mudar de verde para azul ou voltar a amarelo novamente, corrigir com HCl (1+4) ou NH₄OH (1+4), respectivamente.

c) Aquecer até quase atingir a ebulição e adicionar, aos poucos, 30 mL da solução saturada de oxalato de amônio a 85-90 °C, agitando continuamente. Verifica-se a precipitação do oxalato de cálcio.

NOTA 208: Nessa operação, manter o pH da solução indicada pela cor verde do indicador (ou cor rósea, se o indicador for vermelho de metila) através do emprego da solução de NH₄OH (1+4) ou de HCl (1 + 4).

- d) Deixar em banho-maria durante 1 hora e esfriar, mantendo sempre o pH indicado.
- e) Filtrar através do papel de filtro de porosidade média ou de cadinho com fundo de vidro sinterizado de porosidade média (16 a 40 µm), recebendo o filtrado em um erlenmeyer de 300 mL ou em um frasco de filtração a vácuo, de 300 mL.
- f) Lavar o precipitado com 10 porções de água quente (70-80°C), de 10 mL cada uma.
- g) Retirar o recipiente (erlenmeyer ou o frasco de filtração a vácuo) que recebeu o filtrado, conservando o seu conteúdo para uma possível determinação gravimétrica do magnésio, e substituir por outro similar.
- h) Dissolver o oxalato de cálcio com 10 porções, de 10 mL cada, da solução de H₂SO₄ (1+ 9) a 70-80°C.
- i) Titular a 70-80°C com a solução padronizada de permanganato de potássio 0,02 mol L⁻¹.
- j) Desenvolver, em paralelo, uma prova em branco.

k) Calcular o porcentual em massa de CaO pela expressão:

$$CaO_{(\%m/m)} = \frac{14M(V_1 - V_2)}{G}, \text{ onde:}$$

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

V₂= volume da solução de permanganato gasto na titulação da prova em branco, em mililitros.

M= concentração da solução de KMnO₄, em mol L⁻¹.

G= massa da amostra contida na alíquota (A) tomada no item “a”, em gramas.

NOTA 209: 1 mL de KMnO₄ 0,02 mol L⁻¹ equivale a 2 mg de Ca e 2,8 mg de CaO.

4.2. ÓXIDO DE MAGNÉSIO - Método gravimétrico do pirofosfato

4.2.1. Princípio e aplicação

O método baseia-se na precipitação do magnésio como fosfato duplo de amônio e magnésio hexahidratado – $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – seguindo-se a calcinação do precipitado a pirofosfato de magnésio – $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ – forma sob a qual será pesado para a determinação gravimétrica. Aplica-se aos corretivos de acidez com teor de $\text{MgO} \geq 8\%$.

4.2.2. Equipamento

- Mufla.

4.2.3. Reagentes

- a) Ácido clorídrico (HCl), p.a.
- b) Solução de bromofenol azul a 0,2 % (m/v): tomar 0,10 g de bromofenol azul em uma cápsula de porcelana, adicionar 3 mL de uma solução aquosa de NaOH a 2% (m/v), aos poucos (porções de 0,2-0,3 mL), homogeneizando até dissolver o material sólido. Transferir para um balão volumétrico de 50 mL, completar o volume com água e homogeneizar. Utilizar reagentes p.a.
- c) Hidróxido de amônio (NH_4OH), p.a.
- d) Soluções de NH_4OH e água nas relações (1 + 1), (1 + 4) e (1+ 9).
- e) Solução saturada de oxalato de amônio: suspender 80 g de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 50 mL de água, transferir para balão volumétrico de 1 litro, completar o volume e homogeneizar. Deixar em repouso por 12 – 18 horas.
- f) Solução de ortofosfato diamônio a 20 % (m/v): dissolver 20,0 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ em 100 mL de água.
- g) Solução de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), a 10% (m/v): dissolver 10 g de ácido cítrico monohidratado em 70-80 mL de água e completar o volume a 100 mL.
- h) Solução de bromotimol azul a 0,2 % (m/v): tomar 0,10 g de bromotimol azul em uma cápsula de porcelana, adicionar 3,2 mL de uma solução aquosa de NaOH a 2% (m/v) aos poucos (proporções de 0,20-0,30 mL), homogeneizando até dissolver o material sólido. Transferir para um balão volumétrico de 50 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar.

4.2.4. Procedimento de análise

Utilizar o **extrato-amostra** preparado para a determinação do poder de neutralização (PN) ou prepará-lo conforme descrito em **1.4**.

- a) Transferir uma alíquota (A) do extrato que contenha de 30 a 160 mg de MgO provável para um béquer de 300- 400 mL, adicionar 70-80 mL de água destilada e homogeneizar.
- b) Adicionar 4 gotas de solução bromofenol azul e solução de amônia (1 + 4), aos poucos, até o indicador passar da cor amarela a verde (pH 3,5 a 4,0). Em seguida, adicionar mais 40-50 mL de água destilada.

NOTA 210:

- i. Pode ser usado o indicador vermelho de metila em solução alcoólica a 0,2 % m/v (0,2 g do indicador em 100 mL de álcool etílico p.a.) e a mudança de cor deverá ser de vermelho para rosa (pH 3,5-4,0).
- ii. O pH deve ser mantido na faixa de 3.5-4,0. Se a coloração mudar de verde para azul ou voltar a amarelo novamente, corrigir com HCl (1+4) ou NH₄OH (1+4), respectivamente.

c) Aquecer até quase atingir a ebulição e adicionar, aos poucos, 30 mL de solução saturada de oxalato de amônio a 85-90 °C, agitando continuamente. Verifica-se a precipitação do oxalato de cálcio.

NOTA 211: Nessa operação, manter o pH da solução indicada pela cor verde do indicador (ou cor rósea, se o indicador for vermelho de metila) através do emprego da solução de NH₄OH (1 + 4) ou de HCl (1 + 4).

- d) Deixar em banho-maria durante 1 hora e esfriar, mantendo sempre o pH indicado.
- e) Filtrar através do papel de filtro de porosidade média ou de cadinho com fundo de vidro sinterizado de porosidade média (16 a 40 µm), para um erlenmeyer de 300 mL ou um frasco de filtração a vácuo, de 300 mL.
- f) Lavar o precipitado com 10 porções de água quente (70-80 °C), de 10 mL cada uma.

NOTA 212: Este procedimento até este ponto é o mesmo da determinação do Óxido de Cálcio com permanganato – Método C.4.1 anterior – podendo ser executado apenas uma vez para as duas determinações.

- g) Transferir para um béquer de 400 mL o filtrado obtido da separação do oxalato de cálcio.
- h) Adicionar ao filtrado 10 mL da solução de ácido cítrico a 10%, 4 gotas da solução de bromotimol azul, solução de NH₄OH (1 + 1) até a viragem do indicador (a solução deverá ficar azul) e 10 mL da solução do ortofosfato diamônico a 20 % m/v.
- i) Agitar vigorosamente a solução com o auxílio de um bastonete de vidro sem encostar ou atritar as paredes do copo até a formação de precipitado.
- j) Adicionar 15 mL de NH₄OH, deixar em repouso por 2 horas, agitando 2 a 3 vezes na primeira hora (quando a quantidade de precipitado for muito pequena ou quando não se percebe a sua formação, deixar em repouso durante a noite).
- k) Filtrar através de papel de filtro de filtração lenta, adaptado a um funil de haste longa, para um erlenmeyer de 500 mL ou copo de 600 mL.
- l) Lavar o copo em que foi feita a precipitação, o papel de filtro e o precipitado com 10 porções, de 10 mL cada uma, de solução de NH₄OH (1 + 9).
- m) Transferir o papel de filtro contendo o precipitado para um cadinho de porcelana, previamente tarado, colocar o cadinho na entrada da mufla a 850-900°C e deixar até queimar o papel. Transferir o cadinho para o centro do forno e deixar a 900°C durante uma hora.
- n) Retirar o cadinho da mufla, colocá-lo em dessecador, deixar esfriar e pesar.
- o) Calcular o percentual em massa de MgO pela expressão:

$$MgO_{(\%m/m)} = \frac{36,21 \times P}{G}, \text{ onde:}$$

P= massa do precipitado ($Mg_2P_2O_7$), em gramas.

G= massa da amostra, contido na alíquota (A) tomada no item “a”, em gramas.

4.3 ÓXIDO DE CÁLCIO - Método por espectrometria de absorção atômica

4.3.1. Princípio e aplicação

O método se baseia na determinação do teor de cálcio a partir da extração em solução de HCl $0,5 \pm 0,01 \text{ mol L}^{-1}$ semelhante à descrita na determinação do Poder de Neutralização (PN), por espectrometria de absorção atômica, expressando-se o resultado como óxido de cálcio (CaO). Aplicável de modo geral e mais indicado a produtos com o teor de óxido de cálcio menor ou igual a 7 % em massa ($Ca \leq 5 \%$).

Como os teores de óxido de cálcio nos corretivos de acidez são normalmente elevados, será necessário proceder às diluições de forma cuidadosa. Por outro lado, este método é menos susceptível a interferências de outros metais.

4.3.2. Equipamento

- Espectrômetro de absorção atômica, com lâmpada para a determinação de Ca.

4.3.3. Reagentes

a) Solução de lantânio, com 50 g L^{-1} : tomar 29,33 g de óxido de lantânio, La_2O_3 , p.a., em um béquer de 400 mL e adicionar vagarosamente 250 mL de HCl (1+1), para dissolver o óxido. Transferir para um balão de 500 mL e completar o volume com água.

Opção: Solução de cloreto de estrôncio ($SrCl_2 \cdot 6H_2O$): dissolver 75 gramas de cloreto de estrôncio com uma solução de ácido clorídrico (1+23), aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e avolumar para 500 mL com este ácido diluído. A solução de cloreto de estrôncio pode ser usada em substituição à solução de lantânio e deve ser acrescentada às soluções padrões de calibração e soluções de leitura das amostras na relação de 10% (v/v) em relação ao volume final.

b) Solução padrão estoque de cálcio, contendo 1000 mg L^{-1} de Ca: secar carbonato de cálcio ($CaCO_3$, padrão primário) a $285 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 2 horas, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto a secagem do material, e manter em dessecador. Pesar uma massa em gramas igual a $[2,4973(100/P)]$ onde P é a pureza do sal utilizado em porcentagem em massa, transferir para um béquer de 250 mL e dissolver com 20 mL de solução de HCl (1+5). Transferir para

balão volumétrico de 1 litro e completar o volume com água.

Alternativamente pode ser utilizada solução certificada adquirida pronta para o uso, com rastreabilidade e grau de pureza analítica adequados.

c) Solução padrão intermediária contendo 50 mg L^{-1} : transferir 25 mL da solução de 1000 mg L^{-1} para um balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com HCl (1+23).

d) Soluções padrões de leitura contendo 2,5 - 5 - 7,5 e 10 mg L^{-1} de Ca: transferir para balões de 50 mL: 2,5 - 5 - 7,5 e 10 mL da solução com 50 mg L^{-1} . Adicionar 10 mL da solução de lantânio ou estrôncio a todos os balões e completar o volume com água. Preparar um “branco” com água e 10 mL da solução de lantânio ou estrôncio também em balão volumétrico de 50 mL.

4.3.4. Extração

a) Pesar, com precisão de 0,1 mg, uma massa da amostra de 0,5 g. Deve-se tomar a parte da amostra que foi secada, moída e passada em peneira de 0,30 mm. Esta massa da amostra será identificada nos cálculos como “G”.

b) Transferir para erlenmeyer de 125 mL, adicionar exatamente 25 mL da solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ padronizada, cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por 5 minutos. No caso de calcário calcinado ou cal hidratada, aumentar a quantidade de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para 50 mL, mantendo-se a massa de 0,5 g de amostra.

c) Esfriar, filtrar em papel de filtro de porosidade média para balão volumétrico de 250 mL e lavar o retido com porções de água, deixando cada porção percolar completamente pelo papel de filtro antes de acrescentar a próxima, até um volume de aproximadamente 200 mL. Acrescentar 10 mL de HCl concentrado, completar o volume com água e homogeneizar bem.

NOTA 213: O extrato da amostra com uma relação massa da amostra x volume de 0,5 g para 250 mL propiciará menores diluições no procedimento por espectrometria de absorção atômica.

4.3.5. Determinação e cálculo

a) Tomar uma alíquota (A) da solução que contenha até 350 microgramas de óxido de cálcio e transferir para balão de 25 mL. Se necessário, fazer uma diluição intermediária e considerar o fator de diluição (D) no cálculo. Por exemplo, para uma diluição intermediária de 5 mL: 100 mL, com água, o fator D será igual a 20.

NOTA 214: Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração esperada da solução final de leitura, na faixa intermediária da curva de calibração.

b) Adicionar 5,0 mL da solução de óxido de lantânio ou estrôncio e completar o volume com água.

c) Colocar o aparelho nas condições exigidas para a determinação do cálcio (lâmpada de Ca,

comprimento de onda, fenda e chama adequadas, conforme manual do equipamento).

d) Calibrar o aparelho com o branco e os padrões. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.

e) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras e determinar sua concentração em mg L^{-1} através da curva de calibração, equação de regressão ou informação direta do equipamento.

f) Calcular a porcentagem em massa de CaO pela expressão:

$$CaO_{(\%m/m)} = \frac{0,875CD}{AG}, \text{ onde:}$$

C = concentração de cálcio em mg L^{-1} na solução de leitura.

A = alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.

G = massa inicial da amostra, em gramas.

D = fator de diluição intermediária, se houver ocorrido.

NOTA 215: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para o cálcio.

5. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CÁDMIO e CHUMBO

5.1. Princípio e aplicação

O método consiste na extração ácida dos metais contidos na amostra e sua determinação em espectrômetro de absorção atômica (EAA) ou, alternativamente, em espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES). Aplicável aos corretivos de acidez.

5.2. Equipamentos

- Espectrômetro de absorção atômica com chama.
- Lâmpadas para Cd e Pb do tipo catodo oco ou de descarga (EDL).
- Banho-maria, bloco, placa ou chapa aquecedora com controle de temperatura.

5.3. Reagentes

- Ácido clorídrico, HCl, concentrado, p.a.
- Solução aquosa de HCl (1+23), aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

- c) Soluções padrões estoque com 1000 mg L^{-1} dos metais Cd e Pb: podem ser utilizadas soluções certificadas adquiridas prontas ou serem preparadas a partir de padrões primários contendo os metais referidos.
- d) Soluções de concentração intermediária (100 mg L^{-1}) dos metais, preparadas por diluição da solução-estoque com solução de HCl (1+23).
- e) Soluções padrões de leitura, com concentrações de acordo com a faixa de leitura, para cada um dos elementos.

5.4. Extração

- a) Pesar de 1 a 2 g da amostra (massa “G”) com precisão de 0,1 mg e transferir para um béquer de 150 mL, erlenmeyer de 125 mL ou tubo de digestão apropriado. Deve-se tomar a parte da amostra que foi secada, moída e passada em peneira de 0,30 mm.
- b) Acrescentar à amostra 5-10 mL de água, homogeneizar e adicionar, com cuidado, principalmente no início (devido à efervescência), 10 mL de HCl concentrado para cada grama de amostra tomada. Pesando-se mais de 1 g, aumentar proporcionalmente o volume de HCl concentrado. Preparar simultaneamente uma prova em branco dessa extração.
- c) Cobrir com vidro de relógio, levar ao banho-maria, placa, chapa ou bloco de aquecimento com temperatura controlada e ferver até reduzir o volume a 2-3 mL (estado xaroposo). Esfriar, adicionar 20 mL de água e 5 mL de HCl concentrado. Ferver por 10 minutos e deixar esfriar ligeiramente para permitir o manuseio. Filtrar com papel de filtro de porosidade média (ou fina, se necessário) para balão volumétrico de 100 mL ou de um volume V_b mais adequado, de acordo com a concentração do contaminante na amostra, de modo a minimizar as operações de diluição.
- d) Lavar o retido com água quente ($80-90 \text{ }^\circ\text{C}$), deixar esfriar e completar o volume. Homogeneizar, obtendo-se o **extrato-amostra**.
- e) Fazer as diluições necessárias para leitura, utilizando soluções aquosas de ácido clorídrico (1+23) para leitura em espectrômetro de absorção atômica.

5.5. Determinação e cálculo

5.5.1. Preparo das curvas de calibração

- a) Preparar os padrões de leitura, por diluições da solução intermediária, seguindo as recomendações de faixa de concentração que garanta a linearidade da curva, comprimento de onda e tipo de chama indicados no manual do equipamento.

NOTA 216: Caso o laboratório tenha a disponibilidade de uso de micropipetas, fica facultativo o preparo dos padrões da curva de calibração a partir de soluções intermediárias, podendo ser preparados diretamente das soluções padrões estoque.

- b) Colocar o equipamento nas condições operacionais adequadas para a obtenção das leituras.

Sugestões de condições operacionais:

- Para cádmio:

- Chama ar x acetileno oxidante. A absorvância é fortemente dependente do ajuste correto da corrente da lâmpada e estequiometria da chama.
- Comprimento de onda 228,8 nm.

- Para chumbo:

- Chama ar x acetileno oxidante.
- Utilizando o comprimento de onda de 217 nm: faixa de 0 a 15 mg L⁻¹.
- Trabalhando no comprimento de onda de 283,3 nm: faixa de 0 a 30 mg L⁻¹.

c) Feitas as leituras dos padrões, montar a curva de calibração e calcular a equação de regressão.

5.5.2. Avaliação das amostras

a) Conduzir a leitura da prova em branco (matriz de abertura da amostra) para subtrair do valor de leitura das amostras.

b) Tomar uma alíquota (A) do **extrato-amostra** e transferir para balão volumétrico de volume V_c, de modo que a concentração final da solução de leitura esteja no intervalo de concentração dos padrões, de preferência na faixa média da curva de calibração para cada elemento.

c) Proceder às leituras e registrá-las. Converter as leituras encontradas para as concentrações correspondentes através da equação de regressão linear ou obtê-las por informação direta do equipamento utilizado. A partir das concentrações, calcular o teor nas amostras, reportando-se à massa (G) tomada inicialmente.

d) Fórmula geral de cálculo:

$$E_{(mg\ kg^{-1})} = \frac{(C - C_b)V_c V_b}{AG}, \text{ onde:}$$

E: teor do elemento (Cd ou Pb) na amostra, em mg kg⁻¹.

C: concentração do elemento na solução de leitura, em mg L⁻¹.

C_b: concentração da prova em branco, em mg L⁻¹. V_c: volume do balão volumétrico da solução de leitura.

V_b: volume do balão volumétrico utilizado na preparação do extrato-amostra.

G: massa inicial da amostra, em gramas.

A: alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.

NOTA 217: A leitura poderá, também, ser feita diretamente no extrato-amostra:

$$E_{(mg\ kg^{-1})} = \frac{(C-C_b)V_b}{G}$$

Se, ao contrário, for necessária uma diluição intermediária, multiplicar pelo fator de diluição.

NOTA 218: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para os elementos cádmio e chumbo.

D – CÁLCULO DO PODER RELATIVO DE NEUTRALIZAÇÃO TOTAL (PRNT)

D.1. Cálculo da Reatividade nos Corretivos (RE)

RE = 0,2 (P₁-P₂) + 0,6 (P₂-P₃) + P₃, com dados obtidos da análise granulométrica, onde:

P₁, P₂, P₃, são os valores percentuais das frações passantes nas peneiras de 2,0 mm, 840 µm e 300 µm, respectivamente.

D.2. Cálculo do PRNT

$PRNT = \frac{RE \times PN}{100}$, onde PN é o poder de neutralização (% equivalente em CaCO₃).

D.3. Um exemplo

Na análise de um corretivo, obtivemos:

PN = 90%

Frações passantes pelas peneiras (Pn's):

P₁ (2,00 mm) = 99,0%,

P₂ (840 µm) = 74,4%

P₃ (300 µm) = 56,3%

A partir daí, teremos:

1. Cálculo da **RE**:

$$RE = 0,2(99,0 - 74,4) + 0,6(74,4 - 56,3) + 56,3$$

$$RE = 72,08\%$$

2. Cálculo do **PRNT**:

$$PRNT = \frac{72,08 \times 90}{100} = 64,87\%$$

CAPÍTULO VI – ANÁLISE DE SUBSTRATOS E CONDICIONADORES DE SOLO

A - PREPARO DAS AMOSTRAS PARA AS ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

1. Preparação Inicial

Passar a totalidade da amostra, como recebida, pela peneira de abertura de 19 mm (ASTM ¾"). Caso fique retida uma quantidade menor ou igual a 10%, deve-se proceder a redução física das partículas, em partes iguais e tantas vezes quantas forem necessárias, para que todo o material passe através da peneira. Caso uma quantidade superior a 10% fique retida na peneira de abertura de 19 mm, os métodos para análise física são inadequados ao material e não devem ser utilizados.

NOTA 219: O produto sulfato de cálcio quando registrado como condicionador de solo deve ser secado conforme procedimento aplicado aos corretivos (item A, cap. V) previamente à análise de granulometria. As análises de cálcio e enxofre devem ser realizadas conforme os métodos constantes no capítulo I.

NOTA 220: A análise de nutrientes em condicionadores de solo deve ser realizada conforme métodos descritos no capítulo I ou no capítulo III, sendo escolhido o que for mais adequado à natureza do produto (mineral ou orgânico, respectivamente).

2. Preparação da subamostra para análise de CTC

Deverá ser separada uma amostra de aproximadamente 100 g do material preparado, conforme procedimento A.1. A totalidade desta subamostra deverá ser secada a $65\text{ °C} \pm 5,0\text{ °C}$ e passada por uma peneira de abertura de 0,5 mm.

3. Preparação da amostra de espuma fenólica

De uma caixa de espuma fenólica retirar de maneira aleatória uma placa. A retirada dessa placa deverá ser efetuada de maneira cuidadosa, a fim de se evitar amassamento de suas bordas, o que poderia dificultar e prejudicar o processo de dimensionamento a que será submetida. Dessa placa, recortar as amostras (blocos padrão) com 10x10 cm (largura e comprimento) e a espessura original da placa. Para análise de pH e condutividade elétrica, submeter as amostras (blocos padrões) à lavagem com água deionizada, utilizando inicialmente um volume de água correspondente ao volume do bloco. A água dessa lavagem deve ser descartada e a amostra estará pronta para extração.

B – ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS – MÉTODOS

1. DETERMINAÇÃO DA UMIDADE ATUAL

a) Para a determinação da umidade atual, pesar uma alíquota de 100 g da amostra ou para amostras com densidade menor do que 500 kg m^{-3} pesar o equivalente a 100 mL da amostra.

b) Levar a alíquota pesada à estufa ($65\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5,0\text{ }^{\circ}\text{C}$) até massa constante (cerca de 48 horas). De forma semelhante, a determinação da umidade atual de espuma fenólica deverá ser realizada levando-se o bloco padrão à estufa ($65\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5,0\text{ }^{\circ}\text{C}$) até massa constante.

$$\text{Umidade Atual } \left(\% \frac{\text{m}}{\text{m}} \right) = \left[\frac{(\text{Massa úmida} - \text{Massa seca})}{\text{Massa Úmida}} \right] \times 100$$

2. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

2.1. Substratos para plantas e condicionadores de solos (método da autocompactação)

2.1.1. Equipamentos

- Proveta plástica transparente e graduada de 500 mL (aproximadamente 270mm de altura x 50mm de diâmetro).
- Suporte com barra de ferro com 2 (dois) anéis de 70mm de diâmetro.
- Balança semi-analítica (intervalo de escala de 1g).
- Estufa de secagem.
- Bandejas de alumínio.
- Espátula.

2.1.2. Procedimentos

- A proveta plástica de 500 mL deverá ser preenchida até aproximadamente a marca de 300 mL com o substrato na umidade atual. Em seguida, esta proveta é deixada cair, sob a ação de sua própria massa, de uma altura de 10 cm, por 10 (dez) vezes consecutivas.
- Com auxílio da espátula nivela-se a superfície levemente e lê-se o volume obtido (mL). Em seguida, pesa-se o material (g) descontando a massa da proveta. O procedimento deverá ser repetido por três vezes com subamostras diferentes. Deverá ser expresso o valor da média das medições, em número inteiro.

$$\text{Densidade úmida } (kg\ m^{-3}) = \frac{\text{Massa úmida } (g)}{\text{Volume } (mL)} \times 1000$$

O valor da densidade seca (média de três amostras) é obtido aplicando-se a seguinte fórmula:

$$\text{Densidade seca } (kg\ m^{-3}) = \text{Densidade úmida } (kg\ m^{-3}) \times \frac{(100 - \text{Umidade Atual } (\%))}{100}$$

2.2. Espuma Fenólica

A densidade da amostra de espuma fenólica deverá ser calculada diretamente pela relação entre a massa seca, obtida conforme item 1, e o volume calculado com base em suas dimensões medidas com uso de régua ou paquímetro. O procedimento deverá ser repetido por três vezes com amostras diferentes. Deverá ser expresso o valor da média das medições, em número inteiro.

$$\text{Densidade seca (kg m}^{-3}\text{)} = \frac{M}{(h \times l \times c)}, \text{ sendo:}$$

M: massa seca (kg);
h: altura (m);
l: largura (m);
c: comprimento (m).

3. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE ÁGUA A 10 CM (CRA10)

3.1. Substratos para plantas e condicionadores de solos

3.1.1. Princípio e aplicação

Exprime a máxima quantidade de água retida por um substrato ou condicionador de solo, após saturação e cessada a drenagem, quando submetida à tensão de 10 cm de coluna de água ou 1 kPa (10 hPa).

A determinação da CRA10 é efetuada com o valor de umidade volumétrica obtida por meio do percentual de água retida na tensão de 10 cm de coluna de água.

3.1.2. Equipamentos

- a) Mesa de tensão.
- b) Anéis/cilindros de alumínio, aço inoxidável ou outro material que suporte temperatura de 65°C, com 100 ± 5 mm de diâmetro interno x 50 ± 1 mm de altura.
- c) Tela confeccionada com tecido de voil ou semelhante.
- d) Atilhos de borracha.
- e) Papel de filtro (250 g cm^{-2}).

3.1.3. Procedimentos

Os valores de retenção de água são obtidos pelo método da mesa de tensão, utilizando-se os seguintes procedimentos:

- a) Vedar o fundo dos anéis com tela presa por um atilho de borracha. A análise deverá ser conduzida

em triplicata, sendo expresso o valor médio.

b) Pesar os anéis.

c) Preenchimento dos anéis com o substrato ou condicionador de solo. A massa do material a ser acrescentada deverá ser calculada de acordo com a seguinte fórmula:

$M = (V \times \text{Densidade úmida})/1000$, sendo:

M = massa a ser acrescentada no anel (g)

V= volume interno do cilindro (m³)

Densidade úmida = densidade do material calculada de acordo com item 2.1.2 (kg m⁻³)

NOTA 221: para materiais hidrofóbicos, se necessário, realizar uma saturação prévia adicionando pequenas porções de água à amostra até a formação de uma “pasta”. A identificação do ponto de “pasta” corresponde ao ponto em que inicia o escorrimento de água quando se fecha uma porção do material na mão.

d) Saturar os cilindros, por 24 (vinte e quatro) horas, com uma lâmina de água localizada 0,5 cm abaixo da borda destes.

e) Colocar os anéis sobre a mesa de tensão (coberta com papel filtro).

f) Ajustar a tensão para 10 cm de coluna de água (1 kPa ou 10 hPa) tendo como referência à metade do cilindro e o nível da água no kitasato.

g) Deixar o conjunto permanecer na mesa até atingir equilíbrio (até 48 horas).

h) Pesar a amostra após a retirada da mesa (Massa 1) em g.

i) Secar as amostras em estufa a 65°C ± 5,0 °C (cerca de 48 horas) até massa constante (Massa 2, em g).

Cálculo do valor de CRA expresso em % (volume/volume), considerando densidade da água igual a 1 g cm⁻³:

$$CRA_{10} \left(\% \frac{v}{v} \right) = \frac{(Massa\ 1\ (g) - Massa\ 2\ (g)) \times 100}{Volume\ do\ anel\ (cm^3)}$$

Cálculo do valor de CRA expresso em % (massa/massa):

$$CRA_{10} \left(\% \frac{m}{m} \right) = \frac{(Massa\ 1\ (g) - Massa\ 2\ (g)) \times 100}{Massa\ 2\ (g)}$$

3.2. Espuma fenólica

3.2.1. Princípio

O volume de água retida será determinado gravimetricamente, pela drenagem natural do bloco

padrão.

3.2.2. Procedimento

- A amostra deverá ser saturada em água por 24 (vinte e quatro) horas mergulhada em água e colocada em seguida sobre uma grade com a altura na vertical, para drenagem natural.
- Após cessada a drenagem visível, o bloco deverá ser cuidadosamente transferido para uma cápsula tarada. O conjunto formado pela cápsula e a amostra (massa 1, em g) deverá ser pesado, e levado a secar em estufa à temperatura de $65\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ até massa constante (massa 2, em g). A análise deverá ser conduzida em triplicata, sendo expresso o valor médio em número inteiro.

Cálculo do valor de CRA expresso em % (volume/volume), considerando densidade da água igual a 1 g cm^{-3} ;

$$CRA_{10} \left(\% \frac{v}{v} \right) = \frac{(Massa\ 1\ (g) - Massa\ 2\ (g)) \times 100}{Volume\ do\ bloco\ (cm^3)}$$

Cálculo do valor de CRA expresso em % (massa/massa):

$$CRA\ (\% m/m) = \frac{[(Massa\ 1\ (g) - Massa\ 2\ (g)) \times 100]}{Massa\ 2\ (g)}$$

4. DETERMINAÇÃO DE pH

4.1. Princípio e aplicação

Método instrumental para a determinação em rotina do pH de uma suspensão de substratos para plantas. Uma amostra é extraída com água em uma razão de extração de 1+5 (v/v). O pH da suspensão é determinado usando medidor de pH.

4.2. Reagentes

- Água com condutividade $<0,2\text{ mS/m}$ ($<0,02\text{ dS m}^{-1}$) a 25°C com $\text{pH} >5,6$.
- Solução tampão, pH 4,00 a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$: dissolver 10,21 g de biftalato de potássio ou ftalato hidrogênio de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$) em água e diluir a 1000 mL em balão volumétrico ou usar um tampão comercialmente disponível.
- Solução tampão, pH 7,00 a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$: dissolver 3,800 g de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) e 3,415 g fosfato de sódio dibásico (Na_2HPO_4) em água e diluir a 1000 mL em balão volumétrico ou usar um tampão comercialmente disponível.

4.3. Equipamentos

- a) Potenciômetro (medidor de pH) com ajuste de curva e controle de temperatura.
- b) Balança analítica com resolução de 0,01 g.
- c) Eletrodo de vidro e um eletrodo de referência ou um eletrodo combinado de performance equivalente.
- d) Termômetro, com resolução de 1°C.
- e) Frascos de plástico ou vidro de tamanho suficiente para acomodar a suspensão mais 10% de volume de ar.
- f) Agitador de frascos tipo Wagner, que promova a agitação da suspensão sem causar ruptura da estrutura da amostra.

4.4. Preparação

- a) Preparar a amostra de acordo com o item A.1. ou A.3. conforme o caso.
- b) Determinar a densidade da amostra de acordo com o item 2.
- c) Tomar uma massa da amostra, com precisão de 1g, equivalente a uma alíquota de 60 mL. A massa deverá ser calculada utilizando-se a densidade determinada de acordo com o item B.2. Transferir a amostra para o frasco. Adicionar 300 mL de água, tampar e agitar a rotação de 40 rpm por 1 (uma) hora. No caso da espuma fenólica, utilizar o bloco padrão já lavado conforme o item A.3. Passar através desse bloco, 100 mL de água deionizada e recolher a água que escoar livremente, onde será feita a determinação do pH.

4.5. Procedimento

- a) Calibração do pHmetro: calibrar o pHmetro como descrito no manual do fabricante, usando pelo menos duas soluções tampão apropriadas; e
- b) Medida do pH: ajustar o pHmetro como indicado no manual de calibração. Medir a temperatura da suspensão tomando cuidado para que as temperaturas da solução tampão e da amostra não difiram mais que 1°C. Agitar a suspensão apenas antes de medir e determinar o pH da suspensão. Ler o pH após a estabilização, isto é, quando a leitura não variar mais que 0,1 unidade de pH por 15 (quinze) segundos. Anotar o valor da medida com precisão de uma casa decimal.

5. DETERMINAÇÃO DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

5.1. Princípio e aplicação

Método instrumental para determinação em rotina da condutividade elétrica em um extrato de água com substrato para plantas. A determinação é feita para avaliar o conteúdo de eletrólitos solúveis em água nos substratos. A amostra é extraída com água em uma razão de extração 1+5 (v/v) para dissolver os eletrólitos. A condutividade elétrica específica do extrato é determinada e o resultado é ajustado

para a temperatura de 25 °C.

NOTA 222: O método não é aplicável a materiais com calagem ou a lodo de esgoto e não é adequado para materiais como lâ de rocha e espuma fenólica.

5.2. Reagentes

- a) Água com condutividade $<0,2 \text{ mS m}^{-1}$ ($<0,02 \text{ dS m}^{-1}$) a 25°C com pH $>5,6$.
- b) Solução de cloreto de potássio $0,100 \text{ mol L}^{-1}$: dissolver 7,456 g de KCl (previamente seco a 105°C por duas horas) em água e diluir a 1000 mL em um balão volumétrico. A condutividade elétrica da solução a 25°C é $12,90 \text{ dS m}^{-1}$; e
- c) Solução de cloreto de potássio $0,010 \text{ mol L}^{-1}$: adicionar 100 mL da solução de cloreto de potássio $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ em um balão volumétrico de um litro e completar com água. Outra maneira é dissolver 0,7456 g de KCl (previamente seco a 105°C por duas horas) em água deionizada e completar o volume a 1 L. A condutividade elétrica da solução a 25°C é $1,41 \text{ dS m}^{-1}$ ou usar um padrão comercialmente disponível.

5.3. Equipamentos

- a) Condutímetro com cela de condutividade e equipado com correção de temperatura automática e resolução menor que $0,01 \text{ dS m}^{-1}$ a 25°C.
- b) Balança analítica com intervalo de escala de 0,01 g.
- c) Termômetro, com resolução máxima de 1°C.
- d) Frascos de plástico ou vidro de tamanho suficiente para acomodar a suspensão mais 10% de volume de ar.
- e) Agitador de frascos tipo Wagner capaz de promover a agitação da suspensão sem causar ruptura da estrutura da amostra (40 rpm).
- f) Papel de filtro faixa branca ou similar.

5.4. Preparação

- a) Preparar a amostra de acordo com o item A.1 ou item A.3, conforme o caso.
- b) Determinar a densidade da amostra de acordo com o item B.2
- c) Tomar uma massa da amostra, com precisão 1 g, equivalente a uma alíquota de 60 mL. A massa deverá ser calculada utilizando-se da densidade determinada de acordo com o item B.2. Transferir a amostra para o frasco, adicionar 300 mL de água, tampar e agitar por 1 (uma) hora no agitador. Filtrar a suspensão descartando os primeiros 10 mL.

No caso da espuma fenólica, utilizar o bloco padrão lavado conforme o item A.3, acrescentar 100 mL de água deionizada e recolher este volume, sem agitação, para a determinação da condutividade elétrica; e

- d) Determinar a condutividade após uma hora de extração do filtrado em mS cm^{-1} ou dS m^{-1} de acordo

com as instruções do fabricante do equipamento. As medidas deverão ser corrigidas para 25°C e expressas em mS cm^{-1} .

6. DETERMINAÇÃO DA CTC DE SUBSTRATOS E CONDICIONADORES DE SOLO

6.1. Introdução

O método proposto é uma adaptação do método para determinação da capacidade de troca de cátions (CTC) em turfas pela Association of Official Analytical Chemists (AOAC).

6.2. Princípio

O método se baseia na ocupação dos sítios de troca do material pelos íons hidrogênio provenientes da solução de ácido clorídrico utilizada. Posteriormente, os íons hidrogênio são deslocados com a solução de acetato de cálcio a pH 7 e o ácido acético formado é titulado com solução padronizada de hidróxido de sódio. O carvão ativo é empregado para prevenir as perdas dos materiais orgânicos solúveis durante a lavagem.

6.3. Reagentes

- a) Carvão ativado p. a.
- b) Solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$: diluir 42 mL de HCl concentrado em água e completar o volume a 1.000 mL em balão volumétrico.
- c) Solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de acetato de cálcio monoidratado: pesar 88,10 g do sal acetato de cálcio monoidratado, dissolver em água utilizando-se béquer de 1.000 mL, elevando o volume a 900 mL, aproximadamente. Ajustar o pH da solução a 7,0, com hidróxido de amônio ou ácido acético concentrado e completar o volume a 1.000 mL em balão volumétrico.
- d) Solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio: dissolver 4 g de NaOH p. a. em 1 L de água.
- e) Fenolftaleína 1%: esta solução é preparada dissolvendo-se 1g de fenolftaleína em 100 mL de álcool.
- f) Biftalato ácido de potássio ou biftalato.

6.4. Equipamentos

- a) Funil de Buchner.
- b) Kitasatos com 1 L de capacidade.
- c) Bomba de vácuo.
- d) Agitador tipo Wagner.
- e) Bureta com suporte ou titulador.
- f) Papel de filtro faixa azul com diâmetro suficiente para cobrir o fundo do funil de Buchner.
- g) Frasco erlenmeyer de 250 mL.
- h) Agitador magnético (barra de ímã + vareta).

- i) Pisseta.
- j) Copos de 250 mL.

6.5. Procedimento

a) **Padronização do NaOH 0,1 mol L⁻¹**: dissolver 0,5000 g do biftalato ácido de potássio para erlenmeyer de 250-300 mL e acrescentar cerca de 50 mL de água deionizada e 10 gotas de fenolftaleína. Transferir a solução preparada de NaOH 0,1 mol L⁻¹ para a bureta e titular a solução do erlenmeyer até obter a cor levemente rosada do indicador. Anotar o volume gasto. Repetir por, no mínimo, mais duas vezes e calcular a média dos volumes gastos desde que não sejam discrepantes. Calcular a concentração da solução de NaOH pela expressão:

$$C \text{ (mol L}^{-1}\text{)} = \frac{500}{204,229 \times V}, \text{ onde:}$$

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

- b) Pesar 5,000 g da amostra de substrato ou condicionador e 2,000 g de carvão ativado, transferindo-os para erlenmeyer de 250 mL. Fazer prova em branco acrescentando apenas o carvão.
- c) Juntar 100 mL de HCl 0,5 mol L⁻¹, medido em proveta e agitar durante 30 (trinta) minutos no agitador tipo Wagner.
- d) Preparar o conjunto de filtração a vácuo, usando kitasato, funil de Buchner com papel faixa azul de diâmetro suficiente para cobrir o fundo.
- e) Umedecer o papel de filtro, aplicar sucção moderada e transferir o conteúdo do erlenmeyer, lavando-o com porções de água destilada.
- f) Fazer sucessivas lavagens do material retido no funil, desagregando-o com jatos provenientes de uma pisseta e enchendo o funil, até 1 cm de sua borda. Proceder uma nova lavagem apenas após todo o líquido de lavagem anterior ter sido drenado.
- g) Efetuar o número de lavagens suficiente para se ter um volume de 350 a 400 mL no kitasato.
- h) Terminada a fase de lavagens, desprezar este primeiro líquido de lavagem contido no kitasato e trocar este kitasato utilizado até aqui, por outro de igual capacidade (1000 mL).
- i) Transferir 100 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 mol L⁻¹ para copo de 250 mL. Esse volume de solução será distribuído sobre toda a superfície do material em sucessivas porções de 10 mL, sob vácuo reduzido, para permitir uma lenta percolação. Uma nova porção de solução de acetato de cálcio apenas será adicionada, após a porção anterior ter sido drenada para o kitasato.
- j) Lavar o material retido com porções de água destilada até totalizar um volume de aproximadamente 300 mL no kitasato.
- k) Transferir a solução contida no kitasato para um erlenmeyer de 500 mL e titular com solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH padronizada, empregando-se fenolftaleína como indicador.
- l) Conduzir uma prova em branco, empregando-se o carvão ativado e omitindo a presença da amostra.

6.6. Cálculos

A CTC será fornecida pela expressão:

$$CTC (mmol kg^{-1}) = \frac{(Va - Vb) \times C_{NaOH} \times 1000}{m}, \text{ onde:}$$

Va: o volume de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, em mL, utilizado na titulação da amostra;

Vb: o volume de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, em mL, utilizado na titulação da prova em branco;

C_{NaOH}: concentração de NaOH calculada no item 6.5.a, em mol L⁻¹;

m: é a massa em gramas da amostra de substrato.

Ou tendo-se a densidade em kg m⁻³, tem-se a seguinte expressão para calcular a CTC em mmol dm⁻³:

$$CTC (mmol dm^{-3}) = \frac{(Va - Vb) \times C_{NaOH} \times \text{densidade}}{m}, \text{ onde:}$$

Va: o volume de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, em mL, utilizado na titulação da amostra;

Vb: o volume de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, em mL, utilizado na titulação da prova em branco;

C_{NaOH}: concentração de NaOH padronizada conforme item 6.5.a, em mol L⁻¹;

densidade: densidade da amostra em kg m⁻³.

m: é a massa em gramas da amostra de substrato.

7. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CÁDMIO, CHUMBO E NÍQUEL

Seguir o procedimento descrito no **capítulo III, método 15**. Aplica-se aos substratos e condicionadores de solo.

8. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CROMO

8.1. Princípio e aplicação

O método consiste na extração ácida do cromo total contido na amostra e sua determinação em espectrômetro de absorção atômica (EAA) ou, alternativamente, em espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES). Aplicável aos substratos.

8.2. Equipamento

- Espectrômetro de absorção atômica com chama.
- Lâmpada para Cr do tipo catodo oco ou de descarga (EDL).

- c) Banho-maria, bloco, placa ou chapa aquecedora com controle de temperatura.
- d) Forno de micro-ondas laboratorial.

8.3. Reagentes

- a) Ácido clorídrico, HCl, concentrado, p.a.
- b) Ácido nítrico, HNO₃, concentrado, p.a.
- c) Ácido perclórico, HClO₄, concentrado, p.a.
- d) Solução aquosa de HCl (1+23), aproximadamente 0,5 mol L⁻¹.
- e) Soluções padrões estoque com 1000 mg L⁻¹ de Cr: podem ser utilizadas soluções certificadas adquiridas prontas ou serem preparadas a partir de padrões primários contendo os metais referidos.
- f) Soluções de concentração intermediária dos metais, preparadas por diluição da solução-estoque com solução de HCl (1+23).
- g) Soluções padrões de leitura, com concentrações de acordo com a faixa de leitura, para cada um dos elementos.

8.4. Extração

Seguir procedimento descrito no **capítulo III, item 15.4.**

8.5. Determinação

Seguir procedimento descrito no **capítulo I, item 25.5.**

9. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: ARSÊNIO

Seguir o procedimento descrito no **capítulo III, método 16.**

10. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: MERCÚRIO

10.1. Determinação por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio

Seguir o procedimento descrito no **capítulo III, método 17.1.**

10.2. Determinação por análise direta via combustão (DMA)

Seguir o procedimento descrito no **capítulo I, método 27.2.**

CAPÍTULO VII – ANÁLISE DE REMINERALIZADORES DE SOLO

A – PREPARO DAS AMOSTRAS

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

A parte da amostra que será destinada à análise granulométrica deverá ser previamente secada em estufa à temperatura de 105 ± 5 °C, até peso constante.

A fração destinada às análises químicas deverá ser reduzida por quarteação cuidadosa a aproximadamente 60 gramas. Pesar e registrar a massa da amostra “**in natura**” (P_1). Transferir para vidro de relógio ou cápsula de porcelana previamente tarados e levar à secagem em estufa a 105 ± 5 °C até peso constante. Retirar, deixar esfriar em dessecador e, após esfriar, pesar o conjunto e determinar a massa da amostra secada (P_2).

Estes dados serão utilizados no cálculo da umidade (**U**), sendo:

$$U = \frac{100(P_1 - P_2)}{P_1}, \text{ onde:}$$

P_1 : massa da amostra “**in natura**”, em gramas.

P_2 : massa da amostra, após a secagem, em gramas.

Esta massa da amostra secada deverá ser totalmente moída e passada em peneira com abertura de malha de 300 μm .

B – ANÁLISES GRANULOMÉTRICAS

1. Equipamentos

- Peneiras com abertura de malha de: 4,8 mm - 2,8 mm - 2,0 mm - 840 μm - 300 μm , limpas, secas e taradas com precisão de 0,01 g, com fundo tarado e tampa.
- Agitador mecânico de peneiras.

2. 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. Utilizar as aberturas de malha de acordo com a natureza física do produto:

Natureza física do remineralizador	Peneiras (abertura da malha)
Filler	300 µm
Pó	2,0 mm, 840 µm e 300 µm
Farelado	4,80 mm, 2,8 mm e 840 µm

Para os remineralizadores de solo com indicação de garantias granulométricas mínimas diferentes das previstas no quadro acima, e constantes do registro do produto conforme legislação vigente, seguir o procedimento padrão de análise granulométrica (peneiramento e pesagem), utilizando as peneiras com abertura de malha conforme as especificações informadas do produto em análise. O mesmo vale para produtos formulados para os quais sejam permitidas especificações granulométricas diferentes a partir de mudanças na legislação.

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

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

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

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

G = massa da amostra analisada, em gramas.

R₁ = massa da fração retida na 1ª peneira especificada, em gramas.

R₂ = massa da fração retida na 2ª peneira especificada (quando houver), em gramas.

R₃ = massa da fração retida na 3ª peneira especificada (quando houver), em gramas.

C – ANÁLISES QUÍMICAS – MÉTODOS

1. POTÁSSIO TOTAL

1.1. Aplicação

Aplica-se aos remineralizadores de solo com especificação do teor de K₂O total.

1.2. Equipamentos

- a) Cadinho de platina ou liga com 95% de Pt (com 5% de ouro ou ródio), capacidade de 30-40 mL ou cadinhos de teflon.
- b) Fotômetro de chama digital.
- c) Forno de micro-ondas (opcional).

1.3. Reagentes

- a) Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.
- b) Solução de HCl (1+5) com água, aproximadamente 2 mol L⁻¹.
- c) Ácido fluorídrico (HF), p.a.
- d) Ácido perclórico (HClO₄), p.a.
- e) Metanol (álcool metílico), p.a.
- f) Solução padrão estoque de K₂O com 1.000 mg L⁻¹: pesar exatamente 1,5989 g de cloreto de potássio, KCl, p.a., padrão primário, com 99,0 % de pureza, previamente secado em estufa a 100 – 105 °C, durante 2 horas, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto a secagem do material, e esfriado em dessecador. Dissolver com água em balão volumétrico de 1 litro; completar o volume e homogeneizar. Para reagente p.a. com um índice de pureza diferente, adequar o cálculo da massa de KCl.

Esta solução também pode ser obtida a partir de dihidrogenofosfato de potássio, KH₂PO₄, p.a., padrão primário, com 99,5 % de pureza, secado por 2 horas a 100-105°C, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto a secagem do material. Deve-se tomar 2,9039 g do sal, dissolver em água e transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL. Completar o volume e homogeneizar. Para reagente p.a. com um índice de pureza diferente, adequar o cálculo da massa de KH₂PO₄.

Alternativamente pode ser utilizada solução padrão certificada, adquirida pronta para o uso, com rastreabilidade e grau de pureza analítica adequados.

- g) Solução padrão intermediária de K₂O com 200 mg L⁻¹: pipetar 50 mL da solução estoque, transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar.
- h) Solução padrão de leitura de K₂O com 16 mg L⁻¹: pipetar 20 mL da solução de K₂O com 200 mg L⁻¹, transferir para balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água e homogeneizar.

NOTA 223:

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

1.4. Extração

1.4.1. Procedimento de extração total de materiais silicatados

Os remineralizadores contendo silicatos insolúveis são materiais de difícil decomposição. Por isso, a amostra deverá ser finamente moída, de modo a passar em peneira com abertura de malha de 300 µm. O processo é de fluorização em meio ácido, no qual o silício é volatilizado na forma de tetrafluoreto de silício (SiF₄). Esta operação não pode ser realizada em recipiente de vidro ou porcelana, devendo-se usar cadinhos de platina ou de teflon. O manuseio dos ácidos fluorídrico e perclórico deve ser feito com bastante cuidado (luvas, óculos e demais EPI's).

- a) Pesar uma massa (G) de 0,5 a 1 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, transferir para cadinho de platina ou de teflon e acrescentar 5 mL de HClO₄ e 5 mL de HF concentrados. Conduzir, em paralelo, uma prova em branco.
- b) Colocar o cadinho em uma cápsula de porcelana de fundo chato e o conjunto sobre uma chapa aquecedora.
- c) Aquecer até o desprendimento de densos vapores brancos de HClO₄. (Cuidado para não deixar secar).
- d) Retirar da chapa, deixar esfriar e transferir quantitativamente para um béquer de 150 mL, fazendo um volume de aproximadamente 50 mL, com água. Aquecer, levando a ebulição moderada por 10 minutos. Deixar esfriar.
- e) Transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL (V_b). Para produtos concentrados este volume final poderá ser aumentado, de modo a permitir menores diluições para a leitura no espectrômetro de absorção atômica. Completar o volume com água e homogeneizar.
- f) Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina, se necessário, recebendo o filtrado em um recipiente seco.

1.4.2. Extração em sistema aberto (método AOAC 965.09 item c-alternativo)

- a) Pesar uma massa (G) de 0,5 g da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para cápsula de teflon ou cadinho de platina. Adicionar 10 mL de HCl, 5 mL de HF e 10 mL de metanol, nessa ordem.
- b) Aquecer a amostra até secura. Em seguida, adicionar 5 mL de HCl e novamente levar a amostra à secura. Repetir a adição de 5 mL de HCl e novamente levar a amostra à secura. Depois, adicionar 20 mL da solução de HCl (1+5) e ferver brandamente a amostra por 5 minutos.
- c) Deixar esfriar e transferir quantitativamente para balão de volumétrico de 100 mL (V_b). Completar o volume com água e homogeneizar.
- d) Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina, se necessário, recebendo o filtrado em um recipiente seco.

1.4.3. Extração assistida por forno de micro-ondas (método EPA 3052)

- a) Pesar uma massa (G) de 0,25 g de amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para tubo de Teflon do forno de micro-ondas.
- b) Adicionar 9 mL de HNO₃ e 4 mL de HF concentrados e deixar reagir por 15 minutos com o tubo digestor aberto dentro da capela. Preparar simultaneamente uma prova em branco dessa extração.
- c) Proceder à digestão em aparelho de micro-ondas conforme manual do equipamento, utilizando a seguinte programação de aquecimento:

Sequência	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Potência (%)
1	180 ± 5	5,5	90
2	180 ± 5	9,5	90

- d) Após o resfriamento das amostras, retirar os suportes do rotor, e vagarosamente abrir os tubos de Teflon, para evitar perda de amostra na liberação dos gases.
- e) Após esfriarem, transferir as amostras para cadinho de teflon e aquecer até secar em chapa aquecedora, para eliminação do HF residual. Na sequência, adicionar 20 mL de solução HCl (1+5) e levar a amostra à ebulição branda por 5 minutos.
- f) Transferir quantitativamente cada amostra para balão volumétrico de 50 mL (V_b) ou outro volume apropriado.
- g) Filtrar em papel de filtro de porosidade média ou fina, se necessário.

1.5. Determinação

- a) Tomar uma alíquota “A” da solução e transferir para um balão volumétrico de volume V_e, escolhidos de forma a se obter uma solução com concentração provável de K₂O de 16 mg L⁻¹. Se necessário, fazer diluição intermediária.

NOTA 224: No caso de volumes fracionados, pode-se tomar um volume próximo ao calculado para o qual se disponha de uma pipeta volumétrica ou fazer uso de uma bureta ou de uma micropipeta regulável, tomando-se exatamente o volume calculado.

- b) Zerar com água e, em seguida, ajustar o fotômetro em "80" (valor de escala) ou em "16" (unidade de concentração ajustada no equipamento), com a solução padrão de 16 mg L⁻¹ de K₂O.
- c) Medir o valor da emissão do potássio na solução diluída da amostra, registrando a leitura (L ou C).
- d) Calcular a porcentagem em massa de potássio, expressa como K₂O:

$$K_2O_{(\%)} = \frac{0,2 L V_b V_e 10^{-4}}{AG}, \text{ ou}$$

$$K_2O_{(\%)} = \frac{C V_b V_e 10^{-4}}{AG}, \text{ onde:}$$

- L: leitura da solução diluída da amostra em valor de escala.
 C: leitura da solução diluída da amostra, em mg L⁻¹.
 V_e: volume do balão utilizado no preparo da solução de leitura.
 V_b: volume do balão utilizado na preparação do extrato da amostra.
 G: massa inicial da amostra, em gramas.
 A: volume da alíquota tomada para preparo da solução de leitura.

Considerar, nos cálculos, diluição intermediária, se tiver sido necessária. Neste caso, incluir o fator de diluição “D” na fórmula.

NOTA 225: Caso a leitura “L” encontrada tenha sido abaixo de 75 (C=15 mg L⁻¹) ou acima de 85 (C=17 mg L⁻¹), o resultado é considerado aproximado. Deve-se, então, repetir a etapa de determinação retirando uma nova alíquota (A_r) de volume próximo ao calculado pelas fórmulas abaixo:

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

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

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

NOTA 226: Para amostras com teores abaixo de 1% em massa, pode-se preparar uma curva de calibração de zero a 10 mg L⁻¹ de K₂O (sugestão: 0 – 2,5 – 5,0 – 7,5 e 10 mg L⁻¹ de K₂O), calibrar o equipamento no ponto central da curva, e fazer a leitura diretamente na solução obtida após o tratamento com HNO₃ ou com alguma pequena diluição (neste caso, o fator de diluição “D” deverá ser considerado).

Cálculo:

$$K_2O_{(\%)} = \frac{C V_b 10^{-2}}{50 G}, \text{ onde}$$

C é a concentração encontrada da solução levada ao fotômetro, em mg L⁻¹ de K₂O.

NOTA 227: Para equipamentos com pontos de ajuste (concentrações de K ou K₂O) diferentes, próprios da concepção do instrumento, devem ser preparadas as soluções de calibração recomendadas, feitas as diluições adequadas e o ajuste dos cálculos, sempre de forma que:

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

NOTA 228: Alternativamente as leituras previstas para o fotômetro de chama poderão ser feitas utilizando-se de um espectrômetro de absorção atômica (EAA) no modo emissão ou espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por

micro-ondas (MP-AES), 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 potássio.

2. ÓXIDO DE CÁLCIO TOTAL

2.1. Aplicação

Aplica-se aos remineralizadores de solo com especificação do teor de CaO total. Consiste na extração do cálcio contido na amostra por digestão ácida e determinação de sua concentração por espectrometria de absorção atômica. Aplicável a produtos com todos os teores de cálcio.

2.2. Equipamentos

- Cadinho de platina ou liga com 95% de Pt (com 5% de ouro ou ródio), capacidade de 30-40 mL ou cadinhos de teflon.
- Espectrômetro de absorção atômica, equipado com lâmpada para cálcio.
- Forno de micro-ondas (opcional).

2.3. Reagentes

- Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.
- Solução de HCl (1+5) com água, aproximadamente 2 mol L⁻¹.
- Ácido fluorídrico (HF), p.a.
- Ácido perclórico (HClO₄), p.a.
- Metanol (álcool metílico), p.a.
- Solução de lantânio, com 50 g L⁻¹: tomar 29,33 g de óxido de lantânio, La₂O₃, p.a., em um béquer de 400 mL e adicionar vagarosamente 250 mL de HCl (1+1) para dissolver o óxido. Transferir para um balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água.

Alternativa - Solução de cloreto de estrôncio (SrCl₂. 6H₂O): dissolver 75 gramas de cloreto de estrôncio com uma solução de ácido clorídrico (1+23), aproximadamente 0,5 mol L⁻¹, e avolumar para 500 mL com este ácido diluído. A solução de cloreto de estrôncio pode ser usada em substituição à solução de lantânio e deve ser acrescentada às soluções padrões de calibração e soluções de leitura das amostras na relação de 10% (v/v) em relação ao volume final.

- Solução padrão estoque de cálcio, contendo 1000 mg L⁻¹ de Ca: secar carbonato de cálcio (CaCO₃, padrão primário) a 285 ± 10 °C, durante 2 horas, ou seguindo-se a recomendação do fabricante/produzidor quanto a secagem do material, e manter em dessecador. Pesar uma massa em gramas igual a [2,4973(100/P)] onde P é a pureza do sal utilizado em porcentagem em massa, transferir para um béquer de 250 mL e dissolver com 20 mL de solução de HCl (1+5). Transferir para balão volumétrico de 1 litro e completar o volume com água.

Alternativamente pode ser utilizada solução certificada adquirida pronta para o uso, com

rastreabilidade e grau de pureza analítica adequados.

k) Solução padrão intermediária de Ca contendo 50 mg L^{-1} : transferir 25 mL da solução estoque com 1000 mg L^{-1} de Ca para um balão de 500 mL e completar o volume com HCl (1+23).

l) Soluções padrões de leitura de Ca contendo 2,5; 5; 7,5 e 10 mg L^{-1} e o branco: transferir para balões de 50 mL: 2,5; 5; 7,5 e 10 mL da solução com 50 mg L^{-1} de Ca. Adicionar 10 mL de solução de lantânio a todos os balões e completar o volume com água. Preparar um “branco” com água e 10 mL da solução de lantânio também em balão volumétrico de 50 mL.

2.4. Extração

Proceder conforme descrito no método anterior, item 1.4– “Extração”.

2.5. Determinação e cálculo

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

NOTA 229: Para produtos concentrados, poderá ser necessária uma diluição intermediária utilizando-se HCl (1+23). Por exemplo, para uma diluição intermediária de 5:100, o fator de diluição “D” será igual a 20.

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

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

d) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.

e) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determinar sua concentração, em mg L^{-1} , através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.

f) Calcular a porcentagem de cálcio pela expressão:

$$Ca_{(\%m/m)} = \frac{C \times V_b \times D}{400 \times A \times G}, \text{ onde:}$$

C = concentração de Ca na solução final de leitura, em mg L^{-1} .

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

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

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

G = massa inicial da amostra, em g.

NOTA 230: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), 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.

3. ÓXIDO DE MAGNÉSIO TOTAL

3.1. Aplicação

Aplica-se aos remineralizadores de solo com especificação do teor de MgO total. Consiste na extração do magnésio presente na composição da amostra por digestão em meio ácido, seguindo-se a determinação de sua concentração por espectrometria de absorção atômica.

3.2. Equipamentos

- Cadinho de platina ou liga com 95% de Pt (com 5% de ouro ou ródio), capacidade de 30-40 mL ou cadinhos de teflon.
- Espectrômetro de absorção atômica, equipado com lâmpada para cálcio.
- Forno de micro-ondas (opcional).

3.3. Reagentes

- Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.
- Solução de HCl (1+5) com água, aproximadamente 2 mol L⁻¹.
- Ácido fluorídrico (HF), p.a.
- Ácido perclórico (HClO₄), p.a.
- Metanol (álcool metílico), p.a.
- Solução padrão estoque de magnésio com 1000 mg L⁻¹: preparar a partir de solução padrão de magnésio com 1,0000 g de Mg (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1 L. Acrescentar água até a metade do balão, 20 mL de HCl concentrado e completar o volume com água; ou tomar 1,0000 g de magnésio metálico p.a. em 50 mL de água e adicionar cuidadosamente 20 mL de HCl. Diluir a um litro com água.
Pode-se, também, adquirir soluções certificadas prontas para o uso ou utilizar outro padrão primário, como o sulfato de magnésio heptahidratado – MgSO₄.7 H₂O.
- Solução intermediária de magnésio contendo 50 mg L⁻¹: transferir 25 mL da solução estoque de Mg com 1000 mg L⁻¹ para balão volumétrico de 500 mL, adicionar 20 mL da solução de HCl (1+23) e completar o volume com água.
- Soluções de leitura: transferir 0,5 – 1,0 – 1,5 e 2,0 mL da solução intermediária com 50 mg L⁻¹ para um balão volumétrico de 50 mL. Adicionar 10 mL da solução de lantânio a todos os balões e completar o volume com água. Estas soluções contêm 0,5 – 1,0 – 1,5 e 2,0 mg L⁻¹. Preparar um “branco” com água e 10 mL da solução de lantânio também em balão volumétrico de 50 mL.

i) Solução de lantânio, com 50 g L^{-1} : tomar 29,33 g de óxido de lantânio, La_2O_3 , p.a., em um béquer de 400 mL e adicionar vagarosamente 250 mL de HCl (1+1) para dissolver o óxido. Transferir para um balão volumétrico de 500 mL e completar o volume com água.

Alternativa - Solução de cloreto de estrôncio ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$): dissolver 75 gramas de cloreto de estrôncio com uma solução de ácido clorídrico (1+23), aproximadamente $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, e avolumar para 500 mL com este ácido diluído. A solução de cloreto de estrôncio pode ser usada em substituição à solução de lantânio e deve ser acrescentada às soluções padrões de calibração e soluções de leitura das amostras na relação de 10% (v/v) em relação ao volume final.

3.4. Extração

Proceder conforme descrito no método anterior, item 1.4– “Extração”.

3.5. Determinação e cálculo

a) Tomar uma alíquota (A) do extrato que contenha até 50 microgramas de Mg para balões volumétricos de 25 mL. Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração.

NOTA 231: Para produtos concentrados, poderá ser necessária uma diluição intermediária utilizando-se HCl (1+23). Por exemplo, para uma diluição intermediária de 5:100, o fator de diluição “D” será igual a 20.

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

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

d) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.

e) Proceder à leitura das soluções das amostras, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determinar sua concentração (C), em mg L^{-1} , através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.

f) Calcular a porcentagem de magnésio pela expressão:

$$\text{Mg}_{(\%m/m)} = \frac{C \times V_b \times D}{400 \times A \times G}, \text{ onde:}$$

C = concentração de Ca na solução final de leitura, em mg L^{-1} .

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

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

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

G = massa inicial da amostra, em g.

NOTA 232: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para o magnésio.

4. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: CÁDMIO E CHUMBO

4.1. Princípio e aplicação

O método consiste na extração ácida dos metais contidos na amostra e sua determinação em espectrômetro de absorção atômica (EAA) ou, alternativamente, em espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES). Aplicável aos remineralizadores de solo.

4.2. Equipamentos

- a) Espectrômetro de absorção atômica com chama.
- b) Lâmpadas para Cd, Cr e Pb do tipo catodo oco ou de descarga (EDL).
- c) Banho-maria, bloco, placa ou chapa aquecedora com controle de temperatura.
- d) Forno de micro-ondas laboratorial.

4.3. Reagentes

- a) Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.
- b) Solução de HCl (1+5) com água, aproximadamente 2 mol L⁻¹.
- c) Ácido fluorídrico (HF), p.a.
- d) Metanol (álcool metílico), p.a.
- e) Solução aquosa de HCl (1+23), aproximadamente 0,5 mol L⁻¹.
- f) Soluções padrões estoque com 1000 mg L⁻¹ dos metais Cd e Pb: podem ser utilizadas soluções certificadas adquiridas prontas ou serem preparadas a partir de padrões primários contendo os metais referidos.
- g) Soluções de concentração intermediária dos metais, preparadas por diluição da solução-estoque com solução de HCl (1+23).
- h) Soluções padrões de leitura, com concentrações de acordo com a faixa de leitura, para cada um dos elementos.

4.4. Extração

Seguir procedimento descrito no item 1.4– “Extração”.

4.5. Determinação e cálculo

4.5.1. Preparo das curvas de calibração:

d) Preparar os padrões de leitura, por diluições da solução intermediária, seguindo as recomendações de faixa de concentração que garanta a linearidade da curva, comprimento de onda e tipo de chama indicados no manual do equipamento.

NOTA 233: Caso o laboratório tenha a disponibilidade de uso de micropipetas, fica facultativo o preparo dos padrões da curva de calibração a partir de soluções intermediárias, podendo ser preparados diretamente das soluções padrões estoque.

e) Colocar o equipamento nas condições operacionais adequadas para a obtenção das leituras.

f) Feitas as leituras dos padrões, montar a curva de calibração e calcular a equação de regressão.

4.5.2. Avaliação das amostras

e) Conduzir a leitura da prova em branco (matriz de abertura da amostra) para subtrair do valor de leitura das amostras.

f) Tomar uma alíquota (A) do extrato-amostra e transferir para balão volumétrico de volume V_c , de modo que a concentração final da solução de leitura esteja no intervalo de concentração dos padrões, de preferência na faixa média da curva de calibração para cada elemento.

g) Proceder às leituras e registrá-las. Converter as leituras encontradas para as concentrações correspondentes através da equação de regressão linear ou obtê-las por informação direta do equipamento utilizado. A partir das concentrações, calcular o teor nas amostras, reportando-se à massa (G) tomada inicialmente.

h) Fórmula geral de cálculo:

$$E_{(mg\ kg^{-1})} = \frac{(C-C_b)V_cV_b}{AG}, \text{ onde:}$$

E: teor do elemento (Cd ou Pb) na amostra, em $mg\ kg^{-1}$.

C: concentração do elemento na solução de leitura, em $mg\ L^{-1}$.

C_b : concentração da prova em branco, em $mg\ L^{-1}$.

V_c : volume do balão volumétrico da solução de leitura.

V_b : volume do balão volumétrico utilizado na preparação do extrato-amostra.

G: massa inicial da amostra, em gramas.

A: alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.

NOTA 234: A leitura poderá, também, ser feita diretamente no extrato-amostra:

$$E_{(mg\ kg^{-1})} = \frac{(C-C_b)V_b}{G}.$$

NOTA 235: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), respeitadas as condições de operação do equipamento e a adequação das concentrações das soluções de leitura (padrões e amostras) aos limites de detecção e quantificação específicos para os elementos cádmio e chumbo.

5. CONTAMINANTES INORGÂNICOS: ARSÊNIO

5.1. Princípio e aplicação

O método consiste na extração ácida de arsênio e determinação em espectrômetro de absorção atômica (EAA) ou, alternativamente, em espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), com geração de hidretos. Esse método possui como princípio a conversão do arsênio até o hidreto volátil (AsH_3) por meio da reação com o borohidreto de sódio, que é carregado até a cela de detecção pelo gás de arraste.

5.2. Equipamentos

a) Espectrômetro de absorção atômica (EAA) com gerador de hidretos ou, alternativamente, em espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), com geração de hidretos.

5.3. Reagentes

- a) Água reagente: destilada e deionizada ou ultrapura. Havendo disponibilidade, priorizar o uso de água ultrapura.
- b) Ácido ascórbico p.a.
- c) Ácido clorídrico concentrado 37%, p.a.
- d) Ácido nítrico concentrado 65 %, p.a.
- e) Borohidreto de sódio (NaBH_4), p.a.
- f) Hidróxido de Sódio (NaOH), p.a.
- g) Iodeto de potássio p.a.
- h) Peróxido de hidrogênio 30% p.a.
- i) Solução 3:1:4 (v/v) recém preparada contendo 3 volumes de ácido nítrico, 1 volume de ácido clorídrico e 4 volumes de água.
- j) Solução estoque contendo 1000 mg L^{-1} de arsênio: adquirir solução certificada. Caso contrário, preparar a solução estoque por dissolução de 1,320 g de trióxido de arsênio (As_2O_3), p.a., em 100 mL de água contendo 4 g de hidróxido de sódio. Após a solubilização, acrescentar 20 mL de ácido nítrico concentrado e diluir a 1 litro, com água.
- k) Solução padrão intermediária contendo 50 mg L^{-1} de arsênio: fazer diluição de 5:100 (v/v) da

solução estoque de 1000 mg L^{-1} . Acidificar de forma que a solução apresente 1% de HNO_3 .

l) Solução padrão intermediária contendo $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio: preparar a partir de diluição de 5:250 (v/v) da solução estoque de 50 mg L^{-1} . Acidificar de forma que a solução apresente 1% de HNO_3 .

m) Solução padrão intermediária contendo $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio: preparar a partir de diluição 20:200 (v/v) da solução-estoque de As com $1000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, completando o volume com solução de HNO_3 a 0,15% em v/v, para manter a acidificação.

n) Solução pré-redutora com 5% de KI e ácido ascórbico (m/v) recém-preparada: dissolver em água 10 g de KI e 10 g de ácido ascórbico, transferir para balão volumétrico de 200 mL, completar o volume e homogeneizar.

o) Solução de HCl a 3% em água (v/v).

p) Solução de borohidreto de sódio a 1% (m/v) em solução de hidróxido de sódio 0,5% (m/v) em água recém-preparada: tomar 2,0 g de borohidreto de sódio e 1 g de hidróxido de sódio, dissolver em água e transferir para balão volumétrico de 200 mL. Completar o volume e homogeneizar. Não armazenar em frasco de vidro.

5.4. Descrição da metodologia

5.4.1. Limpeza dos materiais e vidrarias

Na determinação de arsênio, é importante o cuidado com os materiais utilizados, uma vez que a análise é realizada na escala de concentração de $\mu\text{g L}^{-1}$. Inicialmente, é realizada a lavagem dos materiais e vidrarias com água de torneira, que em seguida, são colocados em um banho de descontaminação contendo uma solução de HCl 10% (v/v) permanecendo por um período de 24 horas. Após este procedimento, os materiais devem ser lavados abundantemente com água destilada.

Caso seja necessária, a limpeza da cela de quartzo do gerador de hidretos (HG-AAS) deve ser realizada mergulhando-a em solução a 10 % de HF em água (v/v) por 15 minutos. As janelas de quartzo devem ser lavadas com detergente e permanecer em repouso numa solução a 10 % de HNO_3 em água (v/v) por 48 h. Ao final de cada um destes processos de limpeza, as peças devem ser lavadas abundantemente com água destilada e secadas. Cuidado ao trabalhar com solução de HF. Sempre usar óculos e luvas.

5.4.2. Extração

Seguir procedimento descrito no item 1.4– “Extração”.

5.5. Determinação e cálculo

5.5.1. Preparo da curva de calibração

- c) Transferir 1 - 2 -3 - 4 - 6 e 8 mL da solução padrão de As $100 \mu\text{g L}^{-1}$ para balões volumétricos de 50 mL. Preparar um branco com água e os demais reagentes. As soluções padrões terão as concentrações finais de 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 12,0 e $16,0 \mu\text{g L}^{-1}$.
- d) Adicionar 5,0 mL da solução pré-redutora (KI/Ac. ascórbico), correspondente a 10% do volume do balão, e 5,0 mL de HCl concentrado. Homogeneizar e deixar em repouso por uma hora. Completar o volume com água, homogeneizar e deixar em repouso por mais 20 minutos antes de encaminhar ao acessório de geração de hidretos.

5.5.2. Preparo das soluções finais das amostras

Adicionar 5 mL de extrato da amostra em balão volumétrico de 50 mL. Em seguida, adicionar 10 mL da solução pré redutora (20% do volume do balão de 50 mL) seguida da adição de 5,0 mL (10% do volume do balão) de ácido clorídrico concentrado, ambos adicionados em capela para proteção quanto à liberação de iodo. Caso a amostra precipite após a adição de solução pré-redutora, preparar soluções de amostras mais diluídas, tais como 2:50 e/ou 0,5:50. Este procedimento requer um tempo de reação de uma hora. Em seguida, completar o volume com água, homogeneizar e aguardar 20 minutos para encaminhar as amostras à leitura no gerador de hidretos.

5.5.3. Determinação

- f) Colocar o equipamento nas condições operacionais adequadas para a obtenção das leituras.
- g) Feitas as leituras dos padrões, montar a curva de calibração para obter a equação de regressão.
- h) Conduzir a leitura da prova em branco (matriz de abertura da amostra) para subtrair do valor de leitura das amostras.
- i) Proceder às leituras e registrá-las. Converter as leituras encontradas para as concentrações correspondentes através da equação de regressão linear ou obtê-las por informação direta do equipamento utilizado. A partir das concentrações, calcular o teor nas amostras, reportando-se à massa (G) tomada inicialmente.
- j) Fórmula geral de cálculo:

$$E_{(mg\ kg^{-1})} = \frac{(C - C_b)V_c V_b}{1000AG}, \text{ onde:}$$

E: teor do As na amostra, em mg kg^{-1} .

C: concentração do elemento na solução de leitura, em $\mu\text{g L}^{-1}$.

C_b : concentração da prova em branco, em $\mu\text{g L}^{-1}$.

V_c : volume do balão volumétrico da solução de leitura, em mililitros.

V_b : volume do balão volumétrico utilizado na preparação do extrato-amostra, em mililitros.

G: massa inicial da amostra, em gramas.

A: alíquota tomada para a solução de leitura, em mililitros.

1000 = fator de conversão de $\mu\text{g kg}^{-1}$ para mg kg^{-1} .

5.6. Cuidados no descarte final do NaBH_4

Devido à liberação de gás de hidrogênio na reação de decomposição do borohidreto de sódio, a solução desse reagente deve passar por um tratamento antes de ser descartado. Nesse procedimento, deve-se adicionar vagarosamente solução de ácido acético diluído na solução. Aguardar até que todo o gás seja liberado e descartar.

7. pH DE ABRASÃO

6.1. Princípio e aplicação

O pH de abrasão é definido como o pH da suspensão do mineral ou rocha moída em água, resultado da hidrólise parcial dos minerais e reações de dissolução. Quanto mais alcalino é o pH de abrasão, maior é o nível de dissociação de elementos alcalinos e alcalino-terrosos do pó de rocha na solução de equilíbrio.

6.2. Materiais e equipamentos

- a) Béquer de plástico de 100 mL ou tubos falcon de 50 mL com tampa.
- c) Potenciômetro provido de eletrodo para medida do pH.

6.3. Reagentes

- a) Soluções-tampão para pH 4,0 e pH 7,0 para calibrar o potenciômetro.
- b) Água destilada/deionizada para misturar com a rocha moída.

6.4. Procedimento

- a) Pesar 10 g de amostra, com precisão de 0,1 mg, e adicionar em copo plástico de 100 mL.
- b) Adicionar 25 mL de água.
- c) Agitar a amostra com bastão de vidro individual por cerca de 60 s e deixar em repouso por uma hora.

NOTA 236: Para facilidade operacional, pode-se também usar tubos falcon de 50 mL com tampa em vez de béqueres de plásticos. Nesse caso, após a colocação da amostra e a água nos tubos, agitá-los manualmente por 60 segundos, seguido de uma hora de repouso.

- d) Após o repouso, agitar ligeiramente cada amostra com bastão de vidro ou de teflon, mergulhar os eletrodos na suspensão homogeneizada e proceder a leitura do pH.

e) O resultado a ser apresentado deve ser a média da determinação do pH de cada amostra em triplicata.

CAPÍTULO VIII - MÉTODOS COMPLEMENTARES

1. TEOR DE MATERIAL INERTE

1.1. Princípio e aplicação

O método se destina à determinação dos percentuais em massa de vidros, plásticos, metais e pedras contidos na massa de fertilizantes orgânicos e condicionadores de solos após secagem a 105 ± 5 °C e passagem em peneiras com abertura de malha de 5,00 mm e 2,00 mm. O procedimento consiste em simples separação, com o auxílio de pinças, pesando-se as frações separadas e calculando-se os percentuais em relação à massa seca.

Aplica-se aos fertilizantes orgânicos e condicionadores de solo.

1.2. Equipamentos

- Estufa.
- Conjunto de peneiras com aberturas de malha de 5,00 e 2,00 mm, limpas e secas, com fundo e tampa.
- Agitador mecânico de peneiras.
- Pinças.

1.3. Procedimento

1.3.1 Secagem

- Homogeneizar cuidadosamente toda a amostra e reduzir por quarteação até aproximadamente 500 g, separando-se uma fração representativa em torno de 250 gramas para a determinação do teor de inertes.
- Transferir a fração separada para uma cápsula de porcelana, bandeja ou vidro de relógio com diâmetro adequado, devidamente tarados; pesar e registrar a massa (G_1) da amostra “in natura”, com precisão de 0,01 g.
- Levar à estufa regulada para a temperatura de 105 ± 5 °C e deixar secar até massa constante. Retirar da estufa, esfriar em dessecador, pesar e registrar a massa (G_2) da amostra seca. Estes dados (G_1 e G_2) poderão ser utilizados para o cálculo do teor de umidade a 105 °C (U_{105}).

1.3.2. Peneiramento e determinação

- Tomar a fração da amostra secada reservada para a determinação dos inertes (massa G_2) e transferi-la sobre as peneiras, encaixadas uma sobre a outra, em ordem crescente de abertura de malha, ficando a de malha maior acima, assentadas sobre o fundo.

- b) Tampar o conjunto, fixar as peneiras no agitador e agitar durante 10 minutos.
- c) Descartar o material < 2,00 mm.
- d) Tomar um recipiente de tamanho adequado – béquer, cápsula de porcelana, bandeja ou vidro de relógio – e pesar, registrando sua massa (M_1).
- e) No material retido na peneira com abertura de 5,00 mm, separar, com o auxílio de uma pinça, as pedras que estejam junto a este material e transferi-las para o recipiente escolhido, de massa M_1 . Em seguida pesar o recipiente + pedras, registrando a massa M_2 .

Assim, temos:

$$Ip = \frac{(M_2 - M_1) \cdot 100}{G_2}, \text{ onde } Ip \text{ é a porcentagem em massa de pedras contidas na amostra seca.}$$

NOTA 237: As pedras são aqui entendidas como fragmentos de rochas ou minerais, com dureza e compactação características. Estruturas formadas por agregação durante a secagem e sujeitas a serem destorroadas não devem ser incluídas.

- f) Transferir o material restante na peneira de 5,00 mm (sem as pedras) mais todo o material retido na peneira de 2,00 mm para uma superfície horizontal limpa, clara e bem iluminada onde ele possa ser bem espalhado, sem contaminações ou misturas. Na sequência, separar cuidadosamente, com o auxílio de uma pinça, pedaços e partículas de plásticos, vidros e metais que estejam junto ao material e transferi-las para um segundo recipiente escolhido, previamente pesado, de massa M_3 . Para esta operação, porções da ordem de 100 cm³ deverão ser examinadas de cada vez, em processo no qual a seleção do material inerte tem que ser feita tão perfeitamente quanto possível. Em seguida, pesar o recipiente + o material separado, registrando a massa M_4 .

Assim, teremos:

$$I_{vpm} = \frac{(M_4 - M_3) \cdot 100}{G_2}, \text{ onde } I_{vpm} \text{ é a porcentagem em massa de plásticos, vidros e metais contidos na amostra seca.}$$

2. ZINCO E MICRONUTRIENTES FUNDIDOS EM ENXOFRE ELEMENTAR

2.1. Princípio e aplicação

O método consiste na extração do zinco e/ou outros micronutrientes metálicos presentes na

composição dos fertilizantes minerais, fundido(s) com enxofre elementar, para os quais se faz necessária uma pré-oxidação da amostra para a solubilização do elemento e sua posterior determinação pelas técnicas instrumentais.

2.2. Equipamentos

- Espectrômetro de absorção atômica equipado com lâmpada para zinco e/ou outros metais.
- Alternativamente, espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado - ICP-OES ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES).
- Forno de micro-ondas de uso laboratorial.
- Cápsula de porcelana refratária de 50-60 mL.

2.3. Reagentes

- Álcool etílico (C_2H_5OH), p.a.
- Solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) a 100 g L^{-1} , em álcool etílico, p.a.
- Peróxido de hidrogênio (H_2O_2), a 30 % (m/m).
- Ácido nítrico concentrado (65% m/m), HNO_3 , p.a.
- Ácido clorídrico concentrado, HCl, p.a.
- Solução de HCl (1+5), com água, aproximadamente 2 mol L^{-1} .
- Solução de HCl (1+23) com água, aproximadamente $0,5\text{ mol L}^{-1}$.
- Solução padrão estoque de Zn com 1000 mg L^{-1} : preparar a partir de solução padrão de zinco com 1,0000 g de Zn (ampola ou embalagem similar), transferida quantitativamente para balão volumétrico de 1 L. Acrescentar 40 mL de HCl concentrado e completar o volume com água. Alternativamente pode-se tomar 0,2500 g de zinco metálico, p.a., em béquer de 250 mL, adicionar 10 mL de solução aquosa de HCl (1+1), cobrir com vidro de relógio e aquecer até a completa solubilização. Em seguida, transferir para balão volumétrico de 250 mL, lavando o béquer com 5 porções de 10 mL de HCl (1+23) e completar o volume com água. Pode-se, também, fazer uso de soluções padrões adquiridas prontas, certificadas e de reconhecida qualidade.
- Solução intermediária de Zn com 50 mg L^{-1} : transferir 10 mL da solução de Zn com 1000 mg L^{-1} para balão volumétrico de 200 mL e completar o volume com solução de HCl (1+23). Homogeneizar.
- Soluções de leitura: transferir 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mL da solução de 50 mg L^{-1} para balões de 50 mL e completar o volume com solução de HCl (1+23). Essas soluções contêm, respectivamente, 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mg L^{-1} . Preparar o branco com HCl (1+23).

2.4. Extração

A extração poderá ser feita por um dos seguintes processos:

2.4.1. Extração alcalina com hidróxido de potássio e peróxido de hidrogênio

- a) Pesar 0,5 g (G) da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para béquer de 250-300 mL. Esta massa pode variar, de acordo com a concentração esperada do elemento na amostra.
- b) Adicionar 50 mL da solução alcoólica de KOH, cobrir com vidro de relógio e ferver lentamente, em capela, por 10 minutos. Cuidado com fagulhas, fogo, etc.
- c) Deixar esfriar e adicionar, em capela, com cuidado e aos poucos, 30 mL da solução de H₂O₂ a 30%, homogeneizando após cada adição. Caso forme muita espuma, adicionar pequena quantidade de álcool etílico. Deixar esfriar.
- d) Em seguida, elevar o volume a aproximadamente 100 mL com água deionizada, cobrir com vidro de relógio e aquecer até próximo da fervura, mantendo esse aquecimento por 1 hora.
- e) Deixar esfriar, adicionar 10 mL de HCl concentrado ao extrato, ferver por 10 minutos, esfriar novamente e transferir quantitativamente para balão volumétrico de 250 mL (V_b). Completar o volume com água e homogeneizar. Na sequência, filtrar em papel de filtro seco de porosidade média (ou fina, se necessário), recolhendo o filtrado que será destinado à determinação por via instrumental. O volume do balão, V_b, poderá variar, de acordo com a concentração esperada do elemento na amostra e a melhor escolha das diluições posteriores.

Como referido acima, o extrato obtido será destinado às determinações de zinco e/ou outros micronutrientes metálicos por espectrometria de absorção atômica, ICP-OES, MP-AES ou outra técnica instrumental aplicável. Pode, também, ser utilizado para a determinação gravimétrica do enxofre, por precipitação com cloreto de bário.

2.4.2. Extração com calcinação prévia da amostra

- a) Pesar 0,5 g (G) da amostra, com precisão de 0,1 mg. Transferir para uma cápsula de porcelana refratária de 50-60 mL, levar à mufla e calcinar a 500-550 °C por uma hora, proporcionando uma adequada aeração, principalmente no início. Esta massa pode variar, de acordo com a concentração esperada do elemento na amostra.
- b) Retirar da mufla, esfriar e transferir as cinzas para béquer de 100 - 150 mL, ou proceder ao ataque ácido na própria cápsula de porcelana. Adicionar 10 mL de HCl concentrado e ferver em placa ou chapa aquecedora até próximo à secura, sem deixar queimar o resíduo. Deixar esfriar, acrescentar 20 mL de HCl (1+5), levar à ebulição e manter em fervura branda por 10 minutos. Esfriar até a temperatura ambiente.
- c) Transferir quantitativamente para balão volumétrico de 250 mL (V_b), completar o volume com água, homogeneizar e filtrar em papel de filtro seco de porosidade média (ou, se necessário, de filtração lenta), para a obtenção de um filtrado límpido. O volume do balão, V_b, poderá variar, de acordo com a concentração esperada do elemento na amostra e a melhor escolha das diluições posteriores.

O extrato obtido será destinado às determinações de zinco e/ou outros micronutrientes metálicos por espectrometria de absorção atômica, ICP-OES, MP-AES ou outra técnica instrumental aplicável.

2.4.3. Extração assistida por forno de micro-ondas (EPA 3051A)

O procedimento EPA SW 846-3051A, proposto pela Environmental Protection Agency (EPA) é um protocolo padronizado que utiliza fornos de micro-ondas e frascos fechados para a extração dos metais em amostras de matriz mineral e organomineral.

a) Pesar 0,5 g (G) da amostra, com precisão de 0,1 mg, e transferir para os frascos de digestão, adicionando, a seguir, 10 mL de ácido nítrico concentrado (65% m/m). Os frascos fechados devem ser posicionados no forno de micro-ondas e aquecidos utilizando um programa de duas etapas: 1) rampa de aquecimento de 25 a 175 °C em 5,5 minutos; 2) patamar em 175 °C por 4,5 minutos.

NOTA 238: As instruções de operação do equipamento utilizado devem ser seguidas à risca, inclusive quanto aos procedimentos de proteção e controle, e o equipamento deve ser capaz de suprir a potência necessária a cada etapa do processo para atingir as temperaturas indicadas.

b) Aguardar o resfriamento dos frascos e transferir quantitativamente seu conteúdo para balão volumétrico de 250 mL (V_b). Completar o volume com água, homogeneizar e filtrar em papel de filtro seco de porosidade média (ou, se necessário, de filtração lenta), para a obtenção de um filtrado límpido. O volume do balão, V_b , poderá variar, de acordo com a concentração esperada do elemento na amostra e a melhor escolha das diluições posteriores.

O extrato obtido será destinado às determinações de zinco e/ou outros micronutrientes metálicos por espectrometria de absorção atômica, ICP-OES, MP-AES ou outra técnica instrumental aplicável.

2.5. Determinação e cálculo

a) Pipetar uma alíquota (A) do extrato que contenha até 0,2 mg de Zn para balão volumétrico de 50 mL. Completar o volume com HCl (1+23). Deve-se tomar uma alíquota de modo a situar a concentração da solução final de leitura na faixa intermediária da curva de calibração.

NOTA 239: Para produtos concentrados, poderá ser necessária uma diluição intermediária, utilizando-se HCl (1+23). Por exemplo, para uma diluição intermediária de 5:100, o fator de diluição “D” será igual a 20.

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

c) Calibrar o aparelho com o branco e as soluções-padrão. Aspirar água entre as leituras e aguardar a estabilização de cada leitura antes de registrar o resultado.

d) Proceder à leitura das soluções das amostras e da prova em branco, verificando a calibração a cada grupo de 8 a 12 leituras. Determinar sua concentração, em mg L^{-1} , através da equação de regressão linear da curva de calibração ou informação direta do equipamento.

e) Calcular a porcentagem de zinco pela expressão:

$$Zn (\%_{m/m}) = \frac{C \times V_{be} \times V_{bl} \times D}{G \times A \times 10000}, \text{ onde:}$$

C= concentração do zinco obtida na solução de leitura, em mg L⁻¹;

V_{be}= volume do balão da extração, em mililitros;

V_{bl}= volume do balão de leitura, mililitros;

D= fator da diluição intermediária, se houver;

G= massa da amostra, em gramas;

A = alíquota do balão de leitura, mililitros;

10000 = fator de conversão de mg kg⁻¹ para porcentagem.

NOTA 240: 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), ou espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES), 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.

Extensão do método: Se requerida a determinação de outros metais micronutrientes ou mesmo macronutrientes secundários – tais como cobre, ferro, manganês, cobalto, molibdênio, níquel, cálcio, magnésio – constituintes da formulação do fertilizante nas mesmas condições descritas no item 2.1 para o zinco (blendado com enxofre elementar), o processo de extração deverá ser feito da mesma forma e a determinação pelos procedimentos descritos no manual de métodos, sempre no item “Determinação e cálculo”, para cada um deles, com a respectiva curva de calibração.

2.6. Cuidados especiais e observações

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

b) Observar criteriosamente as instruções de uso e operação do equipamento de micro-ondas laboratorial, especialmente quanto à introdução e retirada das amostras, devendo-se contar, no conjunto de vasos, com um vaso de monitoramento submetido às condições mais críticas, no qual irá o sensor e as válvulas de alívio. Atenção especial às instruções de segurança. Os mesmos cuidados na operação dos equipamentos de absorção atômica ou ICP/OES ou MP-AES, na etapa de determinação.

LITERATURA CONSULTADA

1. ALCARDE, J. C. **Metodologia de análise de fertilizantes e corretivos**. Piracicaba: Instituto do Açúcar e do Alcool, 1979. 274 p.
2. ALCARDE, J. C. **Métodos simplificados de análise de fertilizantes (N, P, K) minerais**. Brasília: Ministério da Agricultura, 1982. 49 p.
3. ALCARDE, J. C. *et al.* **Avaliação da higroscopicidade de fertilizantes e corretivos**. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, v. 49, n. 1, p. 137-144, 1992.
4. ALCARDE, J. C.; RODELLA, A. A. **Caracterização de fertilizantes simples contendo zinco**. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, v. 50, n. 1, p. 121-126, 1993.
5. ALCARDE, J. C.; RODELLA, A. A. **O equivalente em carbonato de cálcio dos corretivos da acidez dos solos**. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, v. 53, n. 2/3, p. 204-210, 1996.
6. ALCARDE, J. C.; RODELLA, A. A. **Avaliação química de corretivos de acidez para fins agrícolas: uma nova proposição**. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, v. 53, n. 2/3, p. 211-216, 1996.
7. ALCARDE, J. C.; VALE, F. **Avaliação química de fertilizantes com micronutrientes comercializados no Brasil**, In: **Congresso Latino Americano de la Ciencia del Suelo**, 14 1999, Pucon, Chile, CLACS99, ANAIS. Temuco: Universidade de La Frontera, 1999, 1 CD-ROM.
8. ALCARDE, J. C.; VALE, F. **Solubilidade de micronutrientes contidos em misturas de fertilizantes, em extratores químicos**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, 27: 363-372, 2003.
9. ALCARDE, J. C. **Manual de análise de fertilizantes**, Piracicaba: Fundação de Estudos Agrários “Luiz de Queiróz”, 2009, 259p.
10. ALCARDE, J. C. **Metodologia oficial de análise de corretivos de acidez**, 2ª ed., 2009 – Boletim editado pela Associação Brasileira dos Produtores de Calcário (ABRACAL) e Sindicato das Indústrias de Calcário e Derivados para Uso Agrícola no Estado de São Paulo (SINDICAL).
11. ABREU, M. F.; ANDRADE, J. C.; FALCÃO, A. A. **Protocolos de análises químicas**. In: ANDRADE, J. C.; ABREU, M. F. **Análise química de resíduos sólidos para monitoramento e estudos agroambientais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2006. cap. 9, p. 121-158.
12. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Fórum Nacional de Normatização.

Águas – determinação da demanda química de oxigênio (DQO): NBR 10357, 1988, 11p.

13. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Fórum Nacional de Normatização. Fertilizantes orgânicos - determinação do carbono orgânico – Método de Walkey-Black: MB-3806, 1989, 2p.

14. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 15822:2010, primeira edição 12.04.2010, válida a partir de 12.05.2010: Fertilizantes fluidos, determinação da densidade, método do picnômetro, 4p.

15. BATAGLIA, O. C.; VAN RAIJ, B. **Eficiência de extratores de micronutrientes na análise de solo. Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.13, p.205-212, 1989.

16. BENITES, V. M.; MADARI, B.; MACHADO, P. L. O. A. **Extração e fracionamento quantitativo de substâncias húmicas do solo: um procedimento simplificado de baixo custo**. Rio de Janeiro, 2003. 7p. (Embrapa Solos- Comunicado Técnico, 16).

17. BENITES, V. M. *et al.* **Comparação de métodos de determinação de carbono por via úmida em solos tropicais**. Rio de Janeiro, 2004. 5p. (Embrapa Solos- Circular Técnica, 27).

18. BISUTTI, I.; HILKE, I.; RAESSLER, M. **Determination of total organic carbon – an overview of current methods. Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v.23, n. 10-11, p. 716-726, 2004.

19. CAMARGO, F. A. O.; SANTOS, G. A.; GUERRA, J. G. M. **Macromoléculas e substâncias húmicas**. In: SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Genesis, 1999. cap. 3.

20. CIAVATTA, C.; VITTORI ANTISARI, L.; SEQUI, P. **Determination of organic carbon in soils and fertilizers**. Communications In Soil Science and Plant Analysis, v. 20, n.7-8 p. 759 - 773, 1989.

21. 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.

22. JEFFERY, G. H. *et al.* **Análise química quantitativa**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1992. 712 p.

23. KANE, P. F. Fertilizers. In: HORWITZ, W. (Ed.). **Official methods of analysis of AOAC International**. 17. ed. Gaithersburg: AOAC International, 2000. v. 1.

24. KORNDÖRFER, G. H.; PEREIRA, H. S.; NOLLA, A. **Análise de silício: solo, planta e**

fertilizante. Uberlândia: GPSI, ICIAG/UFU, 2004. (GPSI- Boletim Técnico, 2).

25. MATSUO, H.; MIYASAKI, Y.; TAKEMURA.; MATSUOKA, S.; SAKASHITA, H.; YOSHIMURA, K.B. **NMR study on the interation of boric acid with Azomethine H**. Polyhedron, Vol.23, 995-961, 2004.

26. MENDONÇA, E. S.; MATOS, E. S. **Matéria orgânica do solo: métodos de análises**. Viçosa: UFV, 2005. 107 p.

27. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (Brasil). Decreto N° 4.954 de 14 de janeiro de 2004, alterado pelo Decreto n° 8.384, de 29 de dezembro de 2014. Aprova o Regulamento da Lei n° 6.894, de 16 de dezembro de 1980, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas destinados à agricultura, e dá outras providências. Diário Oficial da União, 15 de janeiro de 2004. Brasília, DF.

28. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (Brasil). Ministério da Agricultura. **Análises de corretivos, fertilizantes e inoculantes - Métodos oficiais**. Brasília, Laboratório Nacional de Defesa Agropecuária, 1983, 104p.

29. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (Brasil). Laboratório Nacional de Referência Vegetal. **Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes: métodos oficiais**. Brasília: LANARV, 1988. 104 p.

30. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (Brasil). Instrução Normativa n° 05, de 10 de março de 2016. Dispõe sobre as definições, classificação, especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem, rotulagem e propaganda dos remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura. Diário Oficial da União n° 49, de 14 de março de 2016, Seção 1, p. 10. Brasília, DF.

31. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (Brasil). Instrução Normativa n° 24, de 20 de junho de 2007. Reconhece métodos analíticos constantes do Anexo da IN, para a determinação de metais pesados tóxicos em fertilizantes, corretivos agrícolas, condicionadores de solo e substratos para plantas. Diário Oficial da União de 21 de junho de 2007, Seção 1. Brasília, DF.

32. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (Brasil). Instrução Normativa n° 61, de 8 de julho de 2020. Estabelece as regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos fertilizantes orgânicos e dos biofertilizantes, destinados à agricultura. Diário Oficial da União de 15 de julho de 2020, Seção 1, p. 5. Brasília, DF.

33. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (Brasil). Instrução Normativa nº 27, de 05 de junho de 2006, alterada pela IN SDA nº 07, de 12 de abril de 2016. Dispõe sobre os limites estabelecidos para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas, presentes em fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. Diário Oficial da União de 13 de abril de 2016, Seção 1. Brasília, DF.
34. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (Brasil). Instrução Normativa nº 28, de 27 de julho de 2007. Aprova os métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos, constantes do Anexo da IN. Diário Oficial da União de 31 de julho de 2007, Seção 1. Brasília, DF.
35. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (Brasil). Instrução Normativa nº 35, de 04 de julho de 2006. Dispõe sobre as normas sobre especificações e garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos corretivos de acidez, de alcalinidade e de sodicidade e dos condicionadores de solo, destinados à agricultura. Diário Oficial da União de 12 de julho de 2006, Seção 1, p. 32. Brasília, DF.
36. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (Brasil). Instrução Normativa nº 39, de 8 de agosto de 2018. Dispõe as regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, registro de produto, autorizações, embalagem, rotulagem, documentos fiscais, propaganda e tolerâncias dos fertilizantes minerais destinados à agricultura. Diário Oficial da União nº 154, de 10 de agosto de 2018, Seção 1, p. 19. Brasília, DF.
37. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (Brasil). Instrução Normativa GM nº 53, de 23 de outubro de 2013, alterada pela IN SDA/MAPA nº 06, de 10 de março de 2016. Dispõe sobre as definições, classificação, registro e renovação de registro de estabelecimentos, cadastro e renovação de cadastro de prestadores de serviços, fornecedores de minérios e geradores de materiais secundários, alterações, cancelamentos e outros. Diário Oficial da União nº 49, de 14 de março de 2016, Seção 1, p. 11. Brasília, DF.
38. Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL (1980), AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg, MD, USA, Official Method 960.04.
39. Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL (1980), AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg, MD, USA, Official Method 976.01.
40. OLIVEIRA, E. A. B. **Avaliação de método alternativo para extração e racionamento de substâncias húmicas em fertilizantes orgânicos**. 2011. 48 f. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical) – Instituto Agrônomo, Campinas, 2011.

41. OLIVEIRA, S. C. **Solubilidade e disponibilidade de micronutrientes e metais pesados tóxicos em fertilizantes comercializados no Brasil**. Dissertação (Mestrado) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, 2003. 156p.
42. ORGANISATION, Federal Compost Quality Assurance. Methods Book for the Analysis of Compost. Germany: Bundesgütegemeinschaft Kompost eV, 2003, p. 45.
43. RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. **Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes**. *Scientia Agrícola*, Piracicaba, v. 51, n.3, p. 556-562, 1994.
44. RODELLA, A. A. **Análise química de fosfito. Texto didático. Dados não publicados**. 6 p, s.d.
45. SANTIAGO, A. R. de O. **Avaliação e validação do método espectrofotométrico da azomethina-H para determinação do boro em fertilizantes com conteúdo orgânico**. 2013. 77 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Química) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Goiás, 2013.
46. SLEUTEL S.; de NEVE S.; SINGIER B; HOFMAN, G. Quantification of Organic Carbon in Soils: A Comparison of Methodologies and Assessment of the Carbon Content of Organic Matter. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. v. 38, p. 2647–2657, 2007.
47. SNELL, F. D.; ETTRE, L. S. (Ed.). **Encyclopedia of industrial chemical analysis**. New York: Interscience, 1973. v. 18. 545 p.
48. THE NATIONAL INSTITUTE OF AGRICULTURAL SCIENCES (Japan). **Official methods of analysis of fertilizers**. Nishigahara: Ministry of Agriculture and Forestry, 1977. 116 p.
49. TREVIZAM, A. R. **Solubilidade de micronutrientes e elementos contaminantes em fertilizantes**. Piracicaba, 2005. Dissertação (Mestrado) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2005. 132p.
50. 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.
51. VAN RAIJ, B. *et al.* **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. 285 p.
52. VALE, F. & ALCARDE, J. C. **Extratores para avaliar a disponibilidade do zinco em fertilizantes**. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 26, p. 655-662, 2002.

53. VALE, F.; ALCARDE, J. C. **Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes.** *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, Campinas, v. 23, p. 441-451, 1999.
54. CAVINS, T.J.; WHIPKER, B.E.; FONTENO, W.C.; HARDEN, B; MC CALL, I. AND GIBSON, J.I. **Monitoring and Managing pH and EC Using the PourThru Extraction Method.** *Horticulture Information Leaflet 590*, 17p.
55. RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. **Avaliação de materiais orgânicos empregados como fertilizantes.** *Scientia Agrícola*, Piracicaba, 51 (3): 556-562, 1994
56. WILLIAMS, S. (ed) **Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists.** 14 ed. Arlington: AOAC, 1984. 1141p.
57. KAMOGAWA, M. Y. **Avaliação de procedimentos de preparo de amostras contendo enxofre elementar e zinco: relatório técnico.** Piracicaba: Universidade de São Paulo, 2016. 14p.
58. MARCEL, B.; YUNCONG, C. L.; GUODONG, L.; ZHENLI, H.; *et al.* **Characterizing Polyhalite Plant Nutritional Properties.** *Agri Res & Tech: Open Access J.* 2017; 6(3): 555690. DOI: 10.19080/ARTOAJ.2017.06.555690.
59. MARGATO, V. **Avaliação de procedimentos de abertura de amostras de polihalita.** Uberaba: Margato Planejamento e Consultoria, 2018. 9p.
60. MARGATO, V. **Teste e comparação de métodos de abertura de amostras de polyhalita.** Uberaba: Margato Planejamento e Consultoria, 2018. 10p.
61. TEIXEIRA, P. C. (ed. téc.). *et al.* **Manual de métodos de análise de solo.** 3. ed. rev. e ampl. Brasília, DF: Embrapa, 2017. p. 199.
62. U.S. EPA. 1996. "Method 3050B (SW-846): Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils," Revision 2. Washington, DC.
63. U.S. EPA. 2007. "Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils," Revision 1. Washington, DC.
64. U.S. EPA. 1996. "Method 3052 (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices," Revision 0. Washington, DC.
65. U.S. EPA. 2007. "Method 7471B (SW-846): Mercury in Solid or Semisolid Waste (Manual Cold Vapor Technique)," Revision 2. Washington, DC.

66. U.S. EPA. 1998. "Method 7473 (SW-846): Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry," Revision 0. Washington, DC.
67. ROCHA, F. S. **Estudo da metodologia analítica para determinação de cromo em fertilizantes e concentrados de micronutrientes.** 2013. 72p. Trabalho de conclusão de curso (Química Agroindustrial) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Goiânia, 2013.
68. ROSA, A. F. **Desenvolvimento de metodologia analítica e validação para os elementos Arsênio e Mercúrio em fertilizantes inorgânicos.** 2012. 84p. Trabalho de conclusão de curso (Química Agroindustrial) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Goiânia, 2012.
69. OLIVEIRA, C. B. A. **Otimização, validação e estudo comparativo de dois métodos de digestão para determinação de mercúrio em insumos agrícolas orgânicos.** 2014. 80f. Dissertação (Mestrado) – Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis, Coordenação do Programa de Mestrado em Tecnologia de Processos Sustentáveis - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Goiás, Goiânia, 2014.
70. BRASIL, E. P. F. *et al.* **Chemical Extractors to Assess Potassium Availability in Glauconitic Siltstone.** Journal of Agricultural Science, v. 12, n. 9, 2020.
71. MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA (Brasil). Instrução Normativa SDA nº 17, de 21 de maio de 2007 alterada pela Instrução Normativa SDA nº 31, de 23 de outubro de 2008. Aprova os Métodos Analíticos Oficiais para Análise de Substratos e Condicionadores de Solos, na forma do Anexo à presente Instrução Normativa. Diário Oficial da União, de 24 de outubro de 2008, Seção 1. Brasília, DF.
72. ISO 20280:2007(en) Soil quality — Determination of arsenic, antimony and selenium in aqua regia soil extracts with electrothermal or hydride-generation atomic absorption spectrometry.
73. Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL (1980), AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg, MD, USA, Official Method 892.01.