

DETERMINAÇÃO DO ZINCO E COBRE EM FERTILIZANTES POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA *

J. C. ALCARDE **
C. O. PONCHIO ***

RESUMO

O presente trabalho descreve os estudos efetuados sobre alguns aspectos dos métodos espectrofotométricos de absorção atômica, empregados na determinação do zinco e cobre em fertilizantes. Assim, foram objeto de estudos o efeito da acidez da solução da amostra, a influência dos ânions fosfato, sulfato e nitrato, em função da acidez da solução da amostra, a durabilidade das soluções padrão e a precisão e a exatidão dos métodos.

Os resultados permitiram concluir que a absorbância das soluções padrão de zinco e cobre não é afetada pela concentração de HCl, podendo esta variar de 0,1 N a 0,5 N e que os referidos métodos não sofrem a influência dos ânions fosfato, sulfato e nitrato, em qualquer concentração de HCl dentro do intervalo entre 0,1 N e 0,5 N. Finalmente, pode-se verificar que os métodos estudados são suficientemente precisos e exatos para a determinação do zinco e cobre em fertilizantes.

INTRODUÇÃO

O uso de fertilizantes contendo micronutrientes é, atualmente, uma prática que está se tornando comum entre nós, em virtude da carência desses elementos no solo e pelas vantagens que tal prática oferece.

A determinação de micronutrientes em fertilizantes é, em grande parte, feita por métodos gravimétricos e volumétricos, os quais são, em geral, morosos e de sensibilidade limitada (OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1970). Alguns dos referidos elementos são determinados colorimetricamente.

Os métodos comumente empregados para a determinação do

* Entregue para publicação em 3-1-1973.

** Departamento de Química da E.S.A. "Luiz de Queiroz".

*** Aluno do 3.º ano da E.S.A. "Luiz de Queiroz".

zinco em fertilizantes são: o gravimétrico, baseado na precipitação do zinco como $Zn(OH)_2$ e o colorimétrico da ditizona (OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1970). Por outro lado, o método mais utilizado para a determinação do cobre é o volumétrico, baseado na redução do Cu^{2+} a Cu^{1+} pelo iodeto de potássio, com consequente liberação de iodo, o qual é titulado com uma solução padronizada de $Na_2S_2O_3$ (OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1970). Recentemente, ALCARDE, CATANI & PONCHIO (1971) adaptaram o método colorimétrico do dietilditiocarbamato para a determinação do cobre em fertilizantes.

Métodos baseados na espectrofotometria de absorção atômica começaram a ser empregados na análise de fertilizantes por McBRIDE (1965). O referido autor apresentou um método onde, num mesmo extrato, são determinados magnésio, cobre, ferro, manganês e zinco. Este método, que passou a integrar a décima edição do OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., (1965), já foi ampliado para a determinação do cálcio e também foi adaptado para a determinação dos citados elementos em fertilizantes orgânicos e "fritas" (McBRIDE, 1967 e 1968; ALLAN, 1969; OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1970).

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar alguns aspectos dos métodos espectrofotométricos de absorção atômica empregados na determinação do zinco e do cobre em fertilizantes. Foram objetos de estudos o efeito da acidez da solução da amostra, a influência dos ânions fosfato, sulfato e nitrato em função da acidez da solução da amostra, a durabilidade das soluções padrão e a precisão e a exatidão dos métodos.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O material constou de duas misturas de fertilizantes, caracterizadas como M_1 e M_2 preparadas em laboratório a partir de fertilizantes simples comerciais, e cuja composição está mostrada no quadro 1. O preparo dessas misturas foi efetuado colocando-se todos os componentes num gral onde se fez a trituração e homogeneização.

QUADRO 1. — Composição das misturas de fertilizantes preparadas em laboratório.

Componentes	Porcentagem de cada componente	
	M ₁	M ₂
Superfosfato simples	30	20
Superfosfato triplo	20	10
Cloreto de potássio	20	—
Salitre do Chile	10	20
Uréia	—	20
Sulfato de amônio	20	30

Reativos

Solução de HCl (1+1) destilado.

Solução de HCl 0,1 N, 0,25 N e 0,5 N (destilado).

Solução padrão estoque de zinco, contendo 1000 microgramas de Zn²⁺ por mililitro — Transferir 1,000 g de zinco metálico, p.a., para copo de 150 ml, adicionar 10 ml de solução de HCl (1+1), cobrir com vidro de relógio e ferver 2-3 minutos. Retirar o vidro de relógio, deixar evaporar até quase secar e diluir a 1 litro, com água desmineralizada.

Solução padrão de zinco contendo 100 microgramas de Zn²⁺ por mililitro (Solução A) — Diluir 25 ml da solução estoque a 250 ml com solução 0,1 N ou 0,25 N ou 0,5 N de HCl.

Solução padrão de zinco contendo 25 microgramas de Zn²⁺ por mililitro (Solução B) — Diluir 25 ml da solução A a 100 ml com solução 0,1 N ou 0,25 N ou 0,5 N de HCl.

Solução padrão de trabalho de zinco, contendo 0,5 — 1,0 — 1,5 — 2,0 — 2,5 e 3,0 microgramas de Zn²⁺ por mililitro — Transferir 2, 4, 6, 8, 10 e 12 mililitros da solução B para balões de 100 ml e completar o volume com solução de HCl 0-1 N ou 0,25 N ou 0,5 N.

Solução padrão estoque de cobre, contendo 1000 microgramas de Cu²⁺ por mililitro — Transferir 1,0000 de cobre eletrolítico, p.a., para copo de 150 ml, adicionar 10 ml de solução de HCl (1+1) e 2 ml de solução de HNO₃ concentrado. Cobrir com vidro de relógio

e ferver por 2-3 minutos. Retirar o vidro de relógio, deixar evaporar até quase secar e diluir a 1 litro com água desmineralizada.

Solução padrão de cobre contendo 100 microgramas de Cu^{2+} por mililitro (Solução C) — Diluir 25 ml da solução estoque a 250 ml com solução 0,1 N ou 0,25 N ou 0,5 N de HCl.

Soluções padrão de trabalho de cobre contendo 2,0 — 4,0 — 8,0 — 12,0 — 16,0 e 20,0 microgramas de Cu^{2+} por mililitro — Transferir 2, 4, 8, 12, 16 e 20 ml da solução C para balões volumétricos de 100 ml e completar o volume com solução 0,1 N ou 0,25 N ou 0,5 N de HCl.

Métodos

1 — Preparo dos extratos de fertilizantes

1.1 — Em solução 0,1 N de HCl

a) Pesar 1,000 g da amostra finamente moída, transferir para copo de 150 ml e acrescentar 20 ml de solução de HCl (1+1).

b) Ferver lentamente e deixar evaporar até quase secar (não deixar calcinar).

c) Retomar o resíduo com 20 ml de solução 0,5 N de HCl e filtrar por papel Watman n.º 1, recebendo o filtrado num balão volumétrico de 100 ml. Lavar o copo e o filtro com 5 porções de 10 ml de água desmineralizada, completar o volume e agitar.

d) Desenvolver uma prova em branco.

1.2 — Em solução 0,5 N de HCl

Proceder conforme descrito em 1.1, apenas que no item c deve-se retomar o resíduo com 20 ml de solução 2 N de HCl.

2 — Determinação do zinco

a) Acertar o espectrofotômetro de absorção atômica nas condições ótimas para a determinação do zinco (foi utilizado o aparelho Perkin-Elmer, Modelo 303, nas condições descritas no quadro 2).

b) Ler a absorção dos extratos de fertilizantes, contra a prova em branco (solução de HCl 0,1 N ou 0,5 N), diretamente ou diluir com solução de HCl 0,1 N ou 0,5 N, conforme o caso, para obter soluções com uma concentração de zinco dentro do intervalo usado nas soluções padrão de trabalho.

c) Ler a absorção das soluções padrão de trabalho de zinco

no início e após a leitura de grupos de, no máximo, 6 amostras. Com a média das absorvâncias, relacioná-las com as concentrações de zinco e confeccionar a curva padrão.

3 — Determinação do cobre

a) Acertar o espectrofotômetro de absorção atômica nas condições ótimas para a determinação do cobre (foi utilizado o aparelho Perkin-Elmer, Modelo 303, nas condições descritas no quadro 2).

b) Prosseguir conforme descrito a partir do item **b** da determinação do zinco.

QUADRO 2 — Condições instrumentais usadas no espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer, Modelo 303, para a determinação do zinco e do cobre em fertilizantes.

Variáveis	Condições usadas	
	Zinco	Cobre
Comprimento da onda (angstroms)	2138	3247
Largura do "slit"	n.º 5	n.º 4
Fonte (m.a.)	15	10
Ar	4,5	4,5
Acetileno	9	9
Chama	oxidante	oxidante
Altura do bico	1/8	1/8
Intervalo de concentração	0,5 a 3,0 ppm	2,0 a 20,0 ppm

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Durabilidade das soluções padrão de trabalho

Constitui recomendação comum que os padrões de trabalho devem ser preparados diariamente (McBRIDE, 1965 e 1967; OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1970).

O presente estudo foi desenvolvido com o objetivo de verificar a conservação das soluções padrão de trabalho. Tais soluções, pre-

paradas em solução 0,5 N de HCl, foram mantidas à temperatura ambiente durante 6 meses e a absorvância das mesmas foi determinada periodicamente. Os resultados obtidos para as soluções padrão de zinco estão descritos no quadro 3 e para as soluções padrão de cobre no quadro 4.

QUADRO 3. — Absorbâncias das soluções padrão de zinco, preparadas em solução de HCl 0,5 N, após diversos períodos de tempo.

Padrões de zinco (ppm)	Tempo de conservação (meses)		
	0	2	6
0,5	0,07	0,07	0,06
1,0	0,12	0,12	0,12
2,0	0,24	0,24	0,24
3,0	0,38	0,38	0,37

QUADRO 4. — Absorbâncias das soluções padrão de cobre, preparadas em solução de HCl 0,5 N, após diversos períodos de tempo.

Padrões de cobre (ppm)	Tempo de conservação (meses)		
	0	2	6
4,0	0,09	0,09	0,09
12,0	0,26	0,27	0,26
16,0	0,35	0,35	0,34

Estes resultados demonstram que as soluções padrão de trabalho de zinco e cobre, preparadas em solução 0,5 N de HCl, conservam-se bem, durante 6 meses, à temperatura ambiente.

Influência da acidez da amostra

As determinações do zinco e cobre em fertilizantes por absorção atômica foram inicialmente apresentadas com as soluções padrão e os extratos preparados em solução 0,1 N de HCl (McBRIDE, 1965).

Posteriormente, esses métodos foram descritos empregando as soluções padrão e os extratos preparados em solução 0,5 N de HCl (McBRIDE, 1967 e 1968; OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1970).

Para verificar a influência da acidez sobre a absorvância das soluções, os padrões de zinco e cobre foram preparados em soluções 0,1 N — 0,25 e 0,50 N de HCl e suas absorvâncias foram determinadas. Os resultados da influência da acidez sobre a absorvância das soluções padrão de zinco estão apresentados no quadro 5 e a influência da acidez sobre as absorvâncias das soluções padrão de cobre no quadro 6.

QUADRO 5. — Absorvâncias das soluções padrão de zinco, preparadas em soluções de HCl de diferentes concentrações.

Padrões de zinco (ppm)	Concentração de HCl nas soluções padrão		
	0,1 N	0,25 N	0,50 N
1,0	0,16	0,16	0,16
3,0	0,49	0,48	0,49

QUADRO 6. — Absorvâncias das soluções padrão de cobre, preparadas em soluções de HCl de diferentes concentrações.

Padrões de cobre (ppm)	Concentração de HCl nas soluções padrão		
	0,1 N	0,25 N	0,50 N
4,0	0,10	0,11	0,11
16,0	0,41	0,40	0,40

Os resultados estão mostrando que a absorvância das soluções padrão de zinco e cobre não sofre influência da concentração de HCl, dentro do intervalo compreendido entre 0,1 N e 0,5 N.

Influência dos ânions fosfato, sulfato e nitrato, em função da concentração de HCl na solução

As misturas de fertilizantes podem conter os ânions fosfato,

sulfato e nitrato em elevada concentração. Por este motivo, e em virtude dos dados apresentados por SLAVIN (1968) citando diversos autores, a possibilidade da influência destes ânions nos métodos em apreço foi estudada, levando em conta a concentração de HCl presente na solução.

Foram preparadas soluções padrão de zinco e de cobre, em soluções 0,1 N — 0,25 N e 0,5 N de HCl, e contendo, isoladamente, as seguintes concentrações dos íons cuja interferência deveria ser estudada: 0 — 1 — 2 e 3 mg de PO_4^{3-} (K_2HPO_4) por mililitro; 0 — 1 — 2 e 3 mg de SO_4^{2-} (K_2SO_4) por mililitro; 0 — 2,5 — 5 e 7,5 mg de NO_3 (KNO_3) por mililitro. Os resultados relativos às soluções padrão de zinco acham-se descritos no quadro 7 e os relativos às soluções padrão de cobre no quadro 8.

Observando-se os dados dos quadros 7 e 8 nota-se que a absorvância das soluções padrão de zinco e de cobre, preparadas em soluções cuja concentração de HCl variou de 0,1 a 0,5 N, não sofreram a influência dos ânions fosfato, sulfato e nitrato, dentro das concentrações estudadas. Como uma única exceção, parece que a absorvância das soluções padrão de zinco, preparadas em soluções cuja concentração de HCl foi 0,5 N, sofreram ligeira influência do ânion nitrato quando a concentração desta foi de 7,5 mg/ml.

Estudo da precisão e da exatidão

O estudo da precisão e da exatidão dos métodos foi feito através de um ensaio de recuperação, com 5 repetições. Às misturas M_1 e M_2 foram adicionadas quantidades variáveis de zinco e cobre, através de soluções padrão destes elementos, após a pesagem das amostras. Em seguida, o conteúdo de zinco e cobre foi determinado em extratos preparados com solução 0,1 N e 0,5 N de HCl. Os resultados acham-se descritos nos quadros 9 e 10.

Os dados dos quadros 9 e 10 estão demonstrando que os métodos espectrofotométricos de absorção atômica de determinação do zinco e do cobre em fertilizantes são adequadamente precisos e exatos. Alguns valores como 9,45% — 7,85% — 6,28% para o coeficiente de variação e 108,5% e 96,0% para a recuperação podem parecer, à primeira vista, insatisfatórios; mas, considerando a concentração relativamente baixa de zinco e cobre que deve existir no extrato de fertilizantes a ser submetido à leitura da absorção, tais valores são aceitáveis. É possível notar também que não houve diferença apreciável entre os resultados obtidos com os extratos preparados em solução de HCl 0,1 N e 0,5 N.

QUADRO 7. — Absorbâncias das soluções padrão de zinco, preparadas com diversas concentrações de HCl e na presença de diferentes concentrações de fosfato, sulfato e nitrato.

Concentração do interferente nos padrões (mg/ml)	Padrão de Zn ²⁺ : 1,0 ppm			Padrão de Zn ²⁺ : 3,0 ppm		
	Conc. de HCl no padrão			Conc. de HCl no padrão		
	0,1 N	0,25 N	0,5 N	0,1 N	0,25 N	0,5 N
PO ₄ ³⁻						
0	0,14	0,15	0,14	0,43	0,43	0,43
1	0,15	0,14	0,14	0,43	0,43	0,43
2	0,14	0,15	0,14	0,43	0,43	0,43
3	0,13	0,15	0,14	0,43	0,43	0,43
SO ₄ ²⁻						
0	0,16	0,16	0,16	0,49	0,48	0,49
1	0,16	0,16	0,16	0,49	0,48	0,48
2	0,16	0,15	0,16	0,48	0,48	0,49
3	0,16	0,15	0,16	0,48	0,48	0,48
NO ₃						
0,0	0,15	0,15	0,15	0,48	0,47	0,47
2,5	0,15	0,15	0,15	0,48	0,47	0,47
5,0	0,15	0,16	0,15	0,47	0,46	0,46
7,5	0,15	0,15	0,14	0,48	0,47	0,44

QUADRO 8. — Absorbâncias das soluções padrão de cobre, preparadas com diversas concentrações de HCl e na presença de diferentes concentrações de fosfato, sulfato e nitrato.

Concentração do interferente nos padrões (mg/ml)	Padrão de Cu ²⁺ : 4,0 ppm			Padrão de Cu ²⁺ : 16,0 ppm		
	Conc. de HCl no padrão			Conc. de HCl no padrão		
	0,1 N	0,25 N	0,5 N	0,1 N	0,25 N	0,5 N
PO₄³⁻						
0	0,10	0,11	0,11	0,41	0,40	0,40
1	0,10	0,11	0,11	0,40	0,40	0,40
2	0,10	0,11	0,11	0,40	0,40	0,40
3	0,10	0,11	0,11	0,40	0,40	0,40
SO₄²⁻						
0	0,10	0,11	0,10	0,40	0,38	0,39
1	0,10	0,11	0,10	0,41	0,38	0,39
2	0,10	0,11	0,10	0,41	0,37	0,39
3	0,10	0,11	0,10	0,38	0,39	0,39
NO₃						
0,0	0,10	0,10	0,10	0,38	0,38	0,38
2,5	0,10	0,10	0,10	0,38	0,38	0,39
5,0	0,10	0,10	0,10	0,38	0,38	0,39
7,5	0,10	0,10	0,10	0,38	0,38	0,39

QUADRO 9. — Resultado do ensaio de recuperação do zinco adicionado às misturas de fertilizantes. Média de 5 repetições.

Misturas	Extrato em sol. de HCl 0,1 N				Extrato em sol. de HCl 0,5 N			
	ppm de Zn ²⁺ no extrato (100 ml)		C.V.%	% Recupe- ração	ppm de Zn ²⁺ no extrato (100 ml)		C.V.%	% Recupe- ração
	adicion.	determ.			adicion.	determ.		
M ₁	0,0	0,49 ± 0,01	2,67	—	0,0	0,45 ± 0,01	3,32	—
M ₁	1,0	1,46 ± 0,00	0,30	98,0	1,0	1,46 ± 0,05	7,85	100,7
M ₁	2,0	2,39 ± 0,01	1,02	96,0	2,0	2,45 ± 0,10	9,45	100,0
M ₂	0,0	0,50 ± 0,07	1,40	—	0,0	0,50 ± 0,02	3,60	—
M ₂	1,0	1,46 ± 0,09	5,95	97,3	1,0	1,53 ± 0,10	6,28	102,0
M ₂	2,0	2,57 ± 0,06	2,30	102,8	2,0	2,49 ± 0,07	2,98	99,6

QUADRO 10. — Resultado do ensaio de recuperação de cobre adicionado às misturas de fertilizantes. Média de 5 repetições.

Misturas	Extrato em sol. de HCl 0,1 N				Extrato em sol. de HCl 0,5 N			
	ppm de Cu ²⁺ no extrato (100 ml)		% Recupe- ração		ppm de Cu ²⁺ no extrato (100 ml)		% Recupe- ração	
	adicion.	determ.	C.V.%	ração	adicion.	determ.	C.V.%	ração
M ₁	0,0	0,00 ± 0,00	0,00	—	0,0	0,00 ± 0,00	0,00	—
M ₁	4,0	4,22 ± 0,01	0,60	105,5	4,0	4,17 ± 0,03	1,72	104,3
M ₁	16,0	15,91 ± 0,05	0,70	99,4	16,0	15,77 ± 0,08	1,13	98,6
M ₂	0,0	0,00 ± 0,00	0,00	—	0,0	0,00 ± 0,00	0,00	—
M ₂	4,0	4,18 ± 0,01	0,68	104,5	4,0	4,34 ± 0,03	1,39	108,5
M ₂	16,0	15,96 ± 0,08	1,11	99,8	16,0	15,79 ± 0,03	0,47	98,7

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho, permitiram concluir que:

a) a absorvância das soluções padrão de zinco e cobre não é afetada pela concentração de HCl, podendo esta variar de 0,1 N a 0,5 N.

b) os métodos em apreço não sofrem interferência dos ânions fosfato, sulfato e nitrato, em qualquer concentração de HCl dentro do intervalo entre 0,1 N e 0,5 N.

c) finalmente, os métodos estudados são adequadamente precisos e exatos para a determinação do zinco e cobre em fertilizantes, não havendo diferença nessas características em função da concentração de HCl no extrato de fertilizante.

SUMMARY

DETERMINATION OF ZINC AND COPPER IN FERTILIZERS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROPHOTOMETRY.

The determinations of zinc and copper in fertilizers by atomic absorption spectrophotometry are not influenced by the concentration of HCl in the extracts, in the range of 0,1 N to 0,5 N and neither by the anions phosphate, sulfate and nitrate in the same range of HCl concentration. The methods are precise and accurate for the determinations of zinc and copper in fertilizers.

LITERATURA CITADA

- ALCARDE, J. C., R. A. CATANI & C. O. PONCHIO, 1971 — Determinação colorimétrica do cobre em fertilizantes. *Anais da ESALQ*, 28:247-255.
- ALLAN, J. E., 1969 — The preparation of agricultural samples for analysis by atomic absorption spectrophotometry. *Variantechtron*, 15 pp.
- McBRIDE, C. H., 1965 — Determination of micronutrients in fertilizers by atomic absorption spectrophotometry. *J. Ass. Off. Anal. Chem.* 48(2): 406-413.
- McBRIDE, C. H., 1967 — Determination of secondary and minor plant nutrients in third collaborative study. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, 50(2): 401-407.
- McBRIDE, C. H., 1968 — Determination of secondary and minor plant nutrients in fertilizers by atomic absorption spectrophotometry. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, 51(4):847-851.

OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1965 — 10th ed.,
p. 23-24. Published by the Ass. of Off. Anal. Chem., Washington, D.C.

OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1970 — 11th ed.,
p. 23-24. Published by Ass. of Off. Anal. Chem., Washington, D.C.

SLAVIN, W., 1968 — Atomic Absorption Spectrophotometry. Interscience
Publishers. New York. 307 pp.