

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA LUIZ DE QUEIROZ**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS - QUÍMICA**

**MANUAL DE MÉTODOS**  
**DISCIPLINA: QUÍMICA INORGÂNICA E ANALÍTICA - LCE 108**  
**AULAS PRÁTICAS**

PIRACICABA

2017

# SUMÁRIO

1. INFORMAÇÕES GERAIS PARA USO E PERMANÊNCIA EM LABORATÓRIO .....	5
1.1. PREVENÇÃO DE ACIDENTES .....	5
1.2. PRIMEIROS SOCORROS COM PRODUTOS QUÍMICOS.....	6
1.3. MATERIAIS MAIS UTILIZADOS EM LABORATÓRIOS QUÍMICOS.....	7
1.4. LIMPEZA DO MATERIAL DE VIDRO.....	10
1.4.1. Solução Alcoólica de Hidróxido de Potássio .....	10
1.4.2. Peróxido ácido.....	10
1.4.3. Solução ácida.....	11
1.5. ÁGUA PARA USO LABORATORIAL .....	11
1.5.1. Água destilada .....	12
1.5.2. Água desmineralizada .....	12
1.5.3. Água desmineralizada por sistema de osmose reversa.....	12
1.5.4. Água desmineralizada por sistema de ultra purificação.....	13
2. MÉTODOS E ROTEIRO PARA AULAS PRÁTICAS .....	14
2.1. REALIZAÇÃO DA PRÁTICA.....	14
2.2. PREPARO DO RELATÓRIO DE LABORATÓRIO.....	14
2.3. CÁLCULOS.....	16
2.3. ROTEIRO DAS ATIVIDADES PRÁTICAS .....	19
PRÁTICA 1 - Preparo e diluição de soluções a partir de reagentes sólidos e líquidos. .....	19
PRÁTICA 2 - Preparo de extratos de solo, plantas, fertilizantes e corretivos.....	20
PRÁTICA 3 - Determinação da água de cristalização em sais - Gravimetria.....	22
PRÁTICA 4 - Preparo e padronização de bases fortes - Volumetria.....	23

PRÁTICA 5 - Determinação de nitrogênio em material vegetal.....	25
PRÁTICA 6 - Determinação do poder de neutralização de calcários .....	27
PRÁTICA 7 - Determinação de Ca e Mg em calcário .....	28
PRÁTICA 8 - Determinação do teor de carbono orgânico em amostras de interesse agrícola .....	30
PRÁTICA 9 - Determinação do teor de fósforo em solos (método azul).....	32
PRÁTICA 10 - Determinação de fósforo em fertilizantes (método amarelo).....	34
Procedimento .....	34
PRÁTICA 11 - Determinação do teor de potássio por fotometria de chama em fertilizantes.....	36
PRÁTICA 12 - Determinação do teor de Zinco por absorção atômica em fertilizantes.....	37
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	39

## **Prefácio**

O trabalho no laboratório de análise química é uma atividade diversificada, sendo utilizado para o desenvolvimento de produtos, testes em escala piloto, avaliações biológicas e principalmente de análise de espécies químicas.

A disciplina LCE 108 - Química Inorgânica e Analítica, tem como objetivo introduzir o aluno na análise química básica, além de apresentar o conceito de método científico; desenvolver aptidões específicas de observação e coordenação com o real; desenvolver o sentido de ordem e disciplina; desenvolver cuidados especiais com a própria pessoa e o material de uso; desenvolver o senso de precisão; desenvolver a capacidade de análise e síntese; estimular, depois de certa familiaridade em laboratório, investigações pessoais ou de esclarecimento de dúvidas, que tenham surgido em leituras, em aula ou no próprio laboratório, entre outros.

Este manual contém a descrição dos procedimentos que serão utilizados nas aulas práticas, assim como dicas gerais de uso e permanência no laboratório. Todo o conteúdo descrito é específico para a disciplina, devendo sempre que necessário consultar a metodologia oficial para a análise química de interesse.

# 1. INFORMAÇÕES GERAIS PARA USO E PERMANÊNCIA EM LABORATÓRIO

## 1.1. PREVENÇÃO DE ACIDENTES

- O laboratório é um lugar de trabalho perigoso. Trabalhe com atenção, método e calma.
- Utilize sempre equipamentos de proteção individual (EPI) (jalecos, óculos de proteção, luvas, etc.)
- Procurar conhecer previamente a localização de chuveiros, lava olhos, extintores de incêndio.
- Saiba o que está sendo feito. Registre os procedimentos no caderno para que se possam identificar erros posteriores.
- Planejar e adequar as quantidades de reagentes utilizados para evitar desperdícios e maior geração de resíduos.
- Tomar cuidados com a manipulação dos reagentes, líquidos ou sólidos, evitando acidentes e a contaminação dos mesmos.
- Ter cuidado com procedimento que tem grande desprendimento de calor ou de gases.
- Todas as reações em que houver desprendimento de gases tóxicos deverão ser executadas na capela, assim como evaporação de soluções ácidas, básicas, amoniacais, reagentes voláteis, etc.
- É indispensável tomar o máximo cuidado ao se trabalhar com ácido sulfúrico, bases e amoníacos concentrados. Sempre adicionar o ácido sobre a água.
- Em caso de acidente com ácido ou base, lavar a parte atingida com água corrente em abundância e comunicar imediatamente ao professor.
- Antes de conectar o equipamento à tomada, verifique sempre sua voltagem.
- Para sentir o odor de uma substância, não coloque seu rosto diretamente sobre o recipiente. Em vez disso, com sua mão, traga um pouco do vapor até o nariz.
- Objetos quentes não devem ser deixados em lugar que possam ser pegos inadvertidamente.
- Leia com atenção o rótulo de quaisquer frascos de reagentes antes de usá-lo.

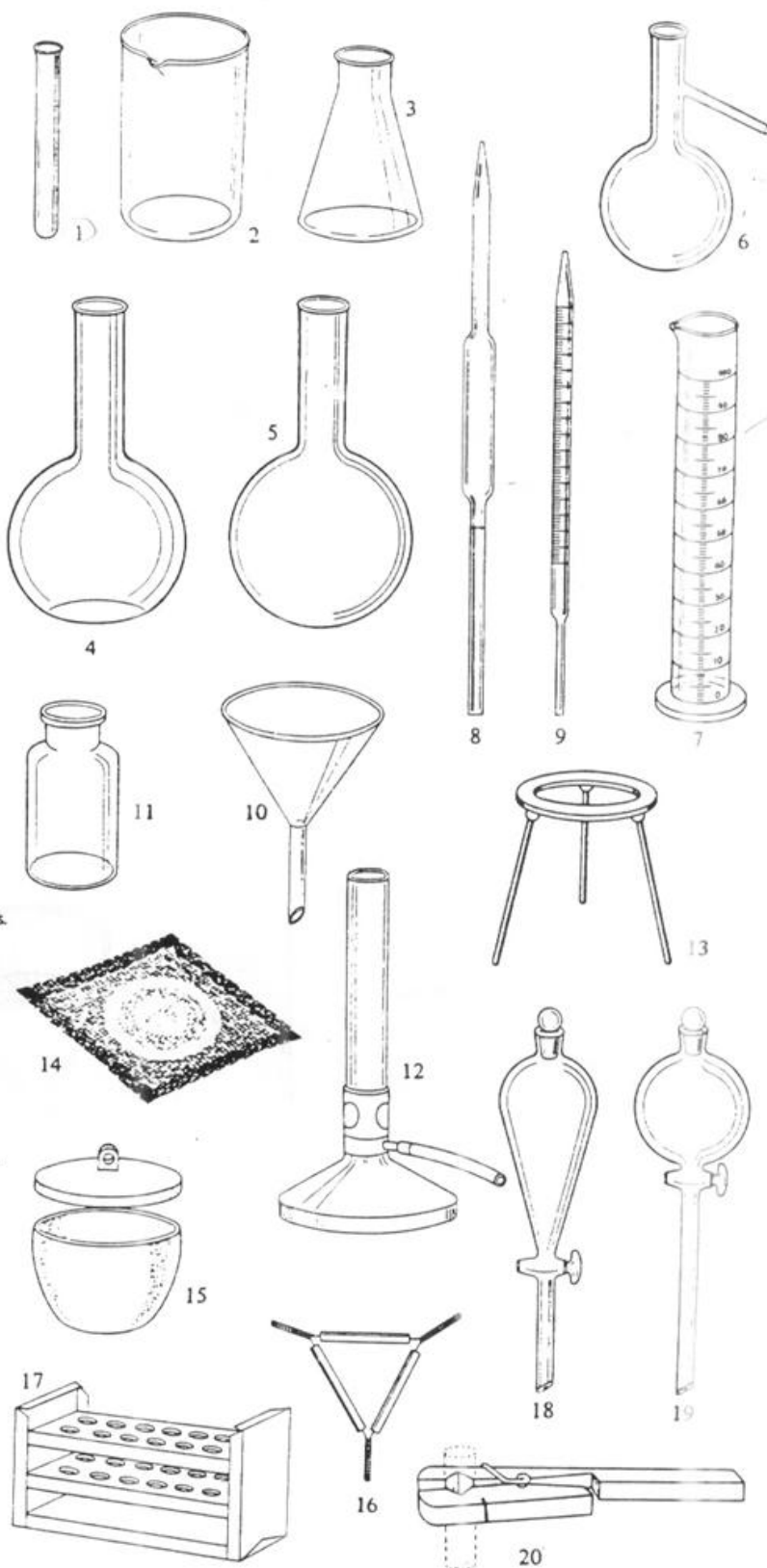
- Nunca torne a colocar no frasco uma droga não usada, não coloque objetos nos frascos de reagentes que não estejam limpos e descontaminados.
- Não comer, ou fumar no laboratório.
- Utilize trajés que proporcionem segurança, evite a utilização de bermudas, shorts, saias, sandálias e chinelos.

## **1.2. PRIMEIROS SOCORROS COM PRODUTOS QUÍMICOS**

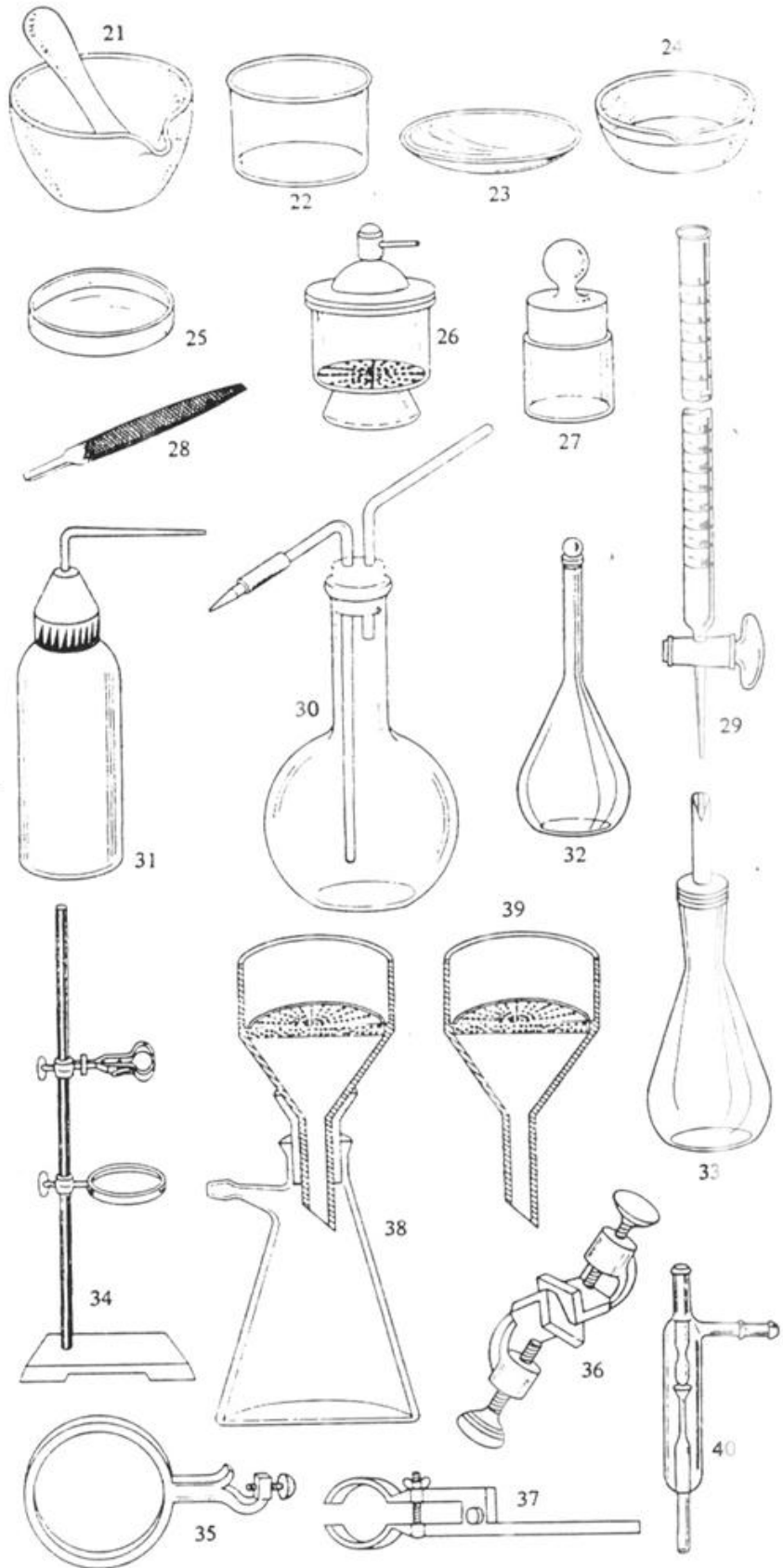
- Quando o produto cai sobre:
  - Pele e olhos: lavar a região pelo menos durante 15 minutos com água abundante.
  - Roupas: retirar a roupa o mais rápido possível se o produto atingir a pele, lavar por 15 minutos com água abundante
  - Procurar assistência médica sempre que houver lesão.
  - Nunca neutralizar um produto químico com outro sobre a pele
  - Não usar nenhum tipo de pomada em queimaduras com produtos químicos, sem a orientação médica.
- Em caso de tontura, desmaio, devido a intoxicação:
  - Retirar (munido de EPI apropriado) a pessoa do local contaminado, para um local arejado.
  - Aliviar a pressão da roupa.
  - Iniciar procedimento de respiração artificial, se houver parada respiratória.
  - Procurar auxílio médico.
- Em caso de ingestão:
  - Substâncias cáusticas/corrosivas – nunca provocar vômito, ingerir bastante água ou óleo de oliva.
  - Solventes/substâncias não corrosivas – verificar conveniência de provocar vômitos (Fispq, rótulo do reagente)
  - Procurar auxílio médico
- Queimaduras térmicas
  - Emergir a área afetada em água
  - Procurar auxílio médico.

### 1.3. MATERIAIS MAIS UTILIZADOS EM LABORATÓRIOS QUÍMICOS

- 1) Tubo de ensaio
- 2) Copo de Becker
- 3) Erlenmeyer
- 4) Balão de fundo chato
- 5) Balão de fundo redondo
- 6) Balão de destilação
- 7) Proveta
- 8) Pipeta volumétrica
- 9) Pipeta graduada
- 10) Funil de vidro
- 11) Frasco de reagente
- 12) Bico de Bunsen
- 13) Tripé de ferro
- 14) Tela de amianto
- 15) Cadinho de porcelana
- 16) Triângulo de porcelana
- 17) Suporte de tubos
- 18-19) Funis de decantação
- 20) Pinça de madeira

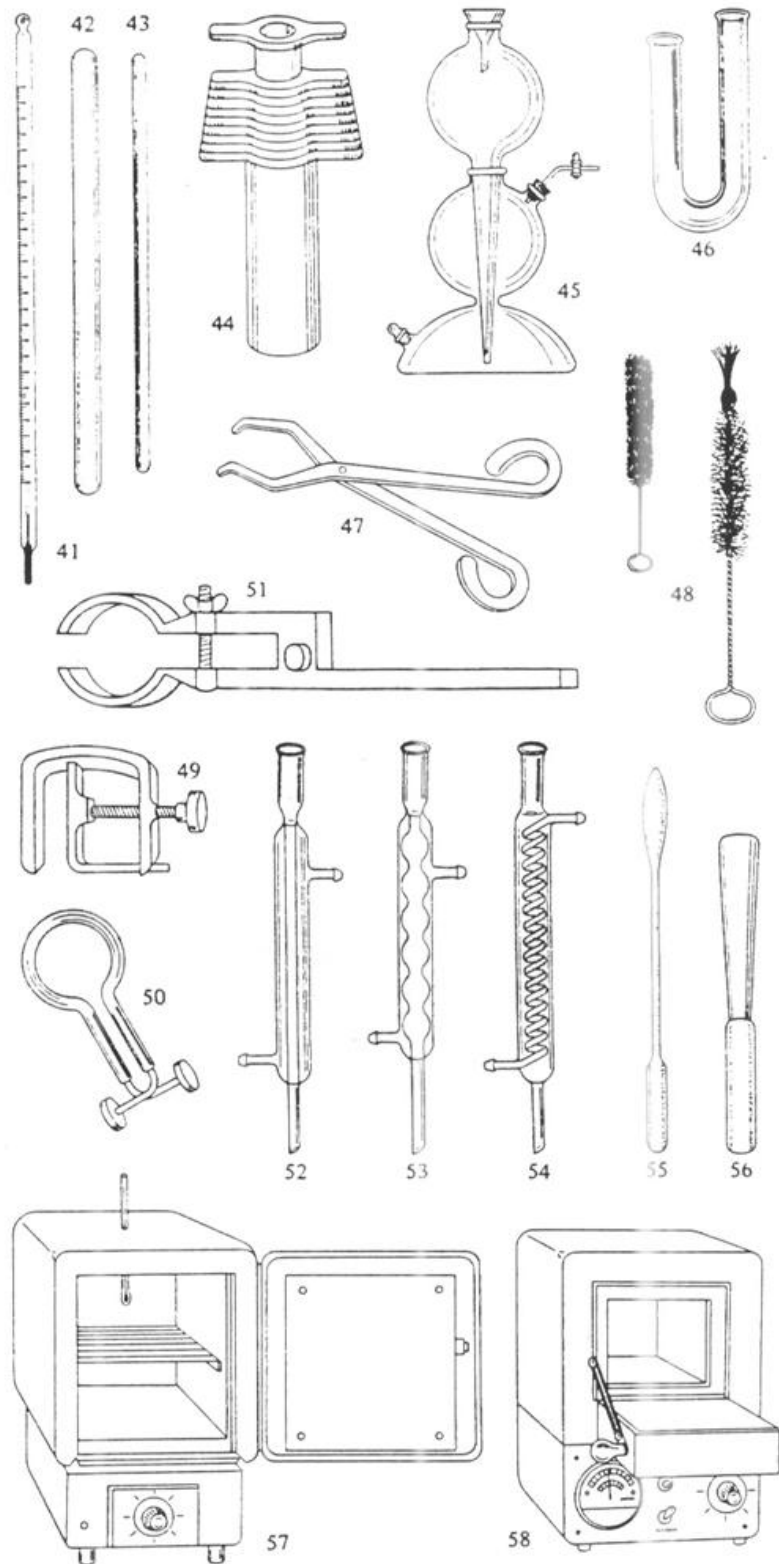


- 21) Amofariz e Pistilo
- 22) Cuba de vidro
- 23) Vidro de relógio
- 24) Cápsula de Porcelana
- 25) Placa de Petri
- 26) Dessecador
- 27) Pesa-Filtro
- 28) Lima triangular
- 29) Bureta
- 30) Frasco lavador
- 31) Pisseta
- 32) Balão Volumétrico
- 33) Picnômetro
- 34) Suporte universal
- 35) Anel para Funil
- 36) Mufa
- 37) Garra metálica
- 38) Kitassato
- 39) Funil de Buchner
- 40) Trompa de vácuo





- 41) Termômetro
- 42) Vara de vidro
- 43) Bastão de vidro
- 44) Furador de rolhas
- 45) Kipp
- 46) Tubo em "U"
- 47) Pinça metálica Casteloy
- 48) Escovas de limpeza
- 49) Pinça de Mohr
- 50) Pinça de Hoffman
- 51) Garra para condensador
- 52-54) Condensadores
- 55-56) Espátulas
- 57) Estufa
- 58) Mufla



## 1.4. LIMPEZA DO MATERIAL DE VIDRO

Toda a vidraria utilizada em uma análise química qualitativa ou quantitativa deve estar perfeitamente limpa antes do uso, pois a presença de substâncias contaminantes pode induzir erros no resultado final da análise.

Não existe um método ideal para limpeza da vidraria de laboratório. Um método que é próprio para uma determinada experiência pode deixar resíduos para uma outra.

Toda vidraria geralmente é lavada com o auxílio de escovas e solução de detergente neutro, enxaguados com água corrente (torneira) e posteriormente três vezes com água pura (destilada ou desionizada) secando em um local protegido da poeira ou em estufas de secagem (exceto vidrarias graduadas).

Para casos mais resistentes e para pipetas onde a escova não pode chegar é necessário uma solução de lavagem mais ativa. Algumas dessas soluções são mencionadas abaixo:

### 1.4.1. Solução Alcoólica de Hidróxido de Potássio

É um reagente desengordurante muito eficaz, de ação rápida.

**Preparo:** Dissolvem-se 100 g de hidróxido de potássio em 50 mL de água e após o resfriamento completa-se a 1 litro com álcool etílico a 95%, agita-se e filtra-se com um funil de vidro sinterizado após 24 horas de decantação. Não deixe em contato com material volumétrico mais do que 5 minutos pois ela ataca lentamente o vidro. Mantenha em frasco plástico (polietileno). Seu uso pode ser repetido mesmo após o escurecimento.

**Uso:** Após deixar submerso o material por alguns minutos lavar com água abundante algumas vezes, usar posteriormente uma solução diluída de HCl para neutralizar traços da substância alcalina e lavá-lo novamente com água.

### 1.4.2. Peróxido ácido

Utilizado para limpeza de resíduos de natureza diversa, principalmente manchas marrons de  $MnO_2$  e compostos de ferro.

**Preparo:** Mistura na proporção de 1:1 de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3%(m/v) e HCl 6 mol L<sup>-1</sup>.

**Uso:** Deixar o material submerso por 24 horas no mínimo e lavar com água destilada algumas vezes. Não guardar a solução em recipiente fechado.

### 1.4.3. Solução ácida

Utilizada para limpar vidrarias destinada a análise de metais.

**Preparo:** solução de HCl 10% (v/v).

**Uso:** Deixar o material submerso por 24 horas no mínimo e lavar a vidraria com água destilada ou ultra-pura, dependendo da aplicação. Secar o material em local isento de poeira.

**Observações: Práticas que devem ser evitadas durante a limpeza dos materiais volumétricos.**

- Nunca aquecer um aparelho volumétrico, o qual pode se deformar.
- Não deixe o material imerso na solução de limpeza por muito tempo.
- Não utilize ar comprimido para secagem da vidraria, porque contém óleo do compressor e poeira do ambiente. Se existe a necessidade de secagem forçada, utilize nitrogênio gasoso para esse procedimento.

## 1.5. ÁGUA PARA USO LABORATORIAL

O trabalho de análise química envolve o consumo de quantidades consideráveis de água na lavagem de utensílios, preparo de soluções, extrações, lavagem de precipitados, etc. Porém, a água da “torneira” possui quantidades apreciáveis de Na, K, Ca, Mg, Fe, Cl, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> e CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, que contaminam ou podem interferir na correta quantificação de diversos procedimentos químicos. O grau de purificação das águas depende da análise a ser realizada, se os elementos de interesse tiverem grande concentração, é provável que somente a purificação por destilação seja suficiente. Para amostras com baixos teores dos elementos de interesse, exige-se a utilização de águas de ultrapureza.

### **1.5.1. Água destilada**

É um processo pelo qual se evapora a água, em seguida resfria-se o vapor, obtendo novamente água líquida e pura. Para realizar a destilação, usa-se um destilador. O aquecimento provoca a vaporização da água, enquanto as outras substâncias ou impurezas permanecem no recipiente. Ao passar por um tubo de vidro resfriado com água corrente, o vapor d'água se condensa, transformando-se novamente em líquido.

A destilação da água mediante a destilação remove as espécies contaminantes não-voláteis, inorgânicas ou orgânicas; os gases dissolvidos na água original são liberados durante a destilação junto com o vapor d'água e, em parte, eliminado por ventilação. O dióxido de carbono e a amônia são os principais gases dissolvidos na água, sendo oriundos da água original ou formados por pirólise da matéria orgânica na destilação.

### **1.5.2. Água desmineralizada**

Consiste no processo de remoção de grande parte dos íons presentes em uma água, através do uso de resinas com características catiônicas e aniônicas. Como a desmineralização da água consiste na remoção dos íons nela presente, o processo é também chamado de desionização.

O processo de desmineralização consiste em percolar a água original em colunas de resinas catiônicas na forma  $H^+$  e aniônicas na forma  $OH^-$ , separadamente, ou então em uma só coluna que contenha estes dois tipos de resinas (leito misto). No Primeiro caso deve-se passar a água primeiramente pelas resinas catiônicas, pois estas são mais resistentes que a aniônica tanto química quanto fisicamente. Deste modo às resinas catiônicas podem proteger as aniônicas, funcionando como um filtro aparando certos constituintes danosos às resinas aniônicas.

### **1.5.3. Água desmineralizada por sistema de osmose reversa**

Consiste na purificação da água através de membranas nanométricas que permitem a filtração da água separando os íons dissolvidos. A qualidade da água é superior a obtida por destilação, sendo utilizada principalmente no preparo de soluções.

#### **1.5.4. Água desmineralizada por sistema de ultra purificação**

Consiste na purificação da água através de membranas nanométricas e resinas de troca iônica especiais. Produzem água de elevada pureza utilizada principalmente no preparo de soluções que deve ter a ausência quase que total de íons e compostos orgânicos. Seu custo é elevado, por isso deve ser utilizado apenas em aplicações que seja necessária.

## **2. MÉTODOS E ROTEIRO PARA AULAS PRÁTICAS**

### **2.1. REALIZAÇÃO DA PRÁTICA**

As aulas práticas sempre iniciará em sala de aula com a apresentação do conteúdo teórico da técnica e uma rápida descrição da atividade que será realizada no laboratório. No laboratório cada aluno terá uma bancada de trabalho, realizando as atividade individualmente.

Para participar da atividade de laboratório o aluno obrigatoriamente deverá estar trajado com o jaleco para laboratório, calça comprida e sapato fechado. Esta medida tem por objetivo proteger o aluno de um eventual acidente, além de fazer parte das normas de segurança de laboratório. O aluno que não estiver em conformidade com as normas de segurança, não poderá participar da aula prática e não receberá presença na aula.

Em laboratório, as bolsas e mochilas devem permanecer embaixo das bancadas, mantendo a organização do ambiente e evitando acidentes. Ao fim da aula todo o material utilizado deverá ser devolvido a bancada de trabalho, limpo e organizado. A lavagem do material deve ser feita com detergente e escovas apropriadas, e enxaguado com água de "torneira". Após a remoção de toda impureza, enxaguar de 2 a 3 vezes com água destilada (torneira de plástico branca) e recolocar no local de origem.

### **2.2. PREPARO DO RELATÓRIO DE LABORATÓRIO.**

O relatório de atividade laboratorial deve ser entregue ao fim de cada aula, devendo conter informações como: a) Identificação: Nome e turma; b) Título e número da prática; c) Contextualização e objetivo da prática; d) materiais e soluções utilizadas e forma de preparo (procedimento e quantidades); e) cálculos utilizados para definir a concentração da amostra; f) considerações finais. Na sequência segue um exemplo da estrutura do relatório:

### **Título da aula prática executada**

#### **1. Contextualização e objetivo**

Deve ser breve, esclarecendo o tipo de problema abordado ou a(s) hipótese(s) de trabalho. Ao fim da contextualização deve-se descrever, em um único parágrafo, os **objetivos do trabalho**, ou seja a hipótese a ser demonstrada.

#### **2. Parte experimental**

Deve conter uma descrição detalhada dos procedimentos e materiais usados na atividade. Um trabalho científico só é reconhecido como tal se for reprodutível e para tanto é necessário que outro analista possa realizar o experimento em qualquer lugar do mundo.

#### **3. Resultados e discussão**

Deve conter uma descrição dos resultados, figuras, tabelas, cálculos e a discussão dos mesmos. Normalmente em artigos científicos os cálculos não são apresentados, entretanto, para o relatório de aula a apresentação dos cálculos utilizados é obrigatório, para a comprovação dos resultados obtidos.

#### **4. Considerações finais**

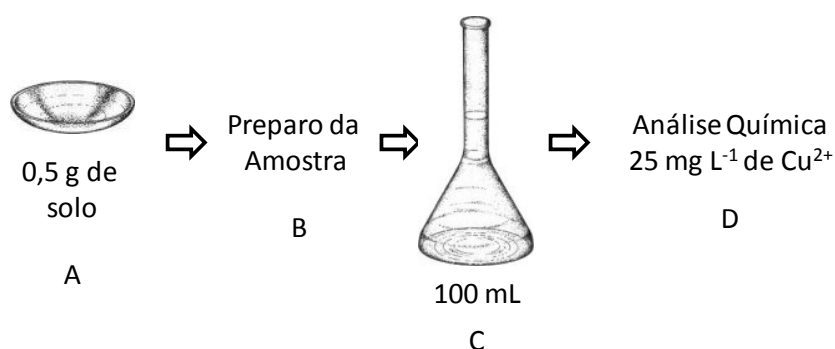
De forma concisa conclui-se a hipótese levantada ao final da introdução foi confirmada e comentada.

## 2.3. CÁLCULOS

Cada técnica de análise possui características diferentes, sendo que as determinações do elemento de interesse podem ser realizadas através de reações químicas (métodos clássicos) ou pela avaliação de alguma propriedade físico-química (métodos instrumentais). Entretanto para a análise de elementos inorgânicos, o resultado final sempre fornecerá uma massa ou quantidade de matéria (mg, g, mol, mmol, etc), correlacionada a um volume de solução (*considerando que a maioria das técnicas necessita da amostra na forma líquida*). Generalizando, os cálculos para a representação do elemento de interesse relacionada a amostra original pode ser calculada sempre da mesma forma. Veja alguns exemplos abaixo:

### Exemplo 1: Determinação de Cobre em amostras de solo.

A sequencia apresentada na Figura 1, representa uma análise de cobre (total) em uma amostra de solo, para tanto uma massa de 0,5 g de terra foi precisamente pesada e submetida a uma decomposição ácida, a solução obtida foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e analisada por FAAS. O resultado obtido foi comparado a padrões de calibração fornecendo uma concentração de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de cobre. Qual a concentração de cobre na amostra de solo?



**Figura 1.** Análise química de cobre em amostras de solo

### Cálculos:

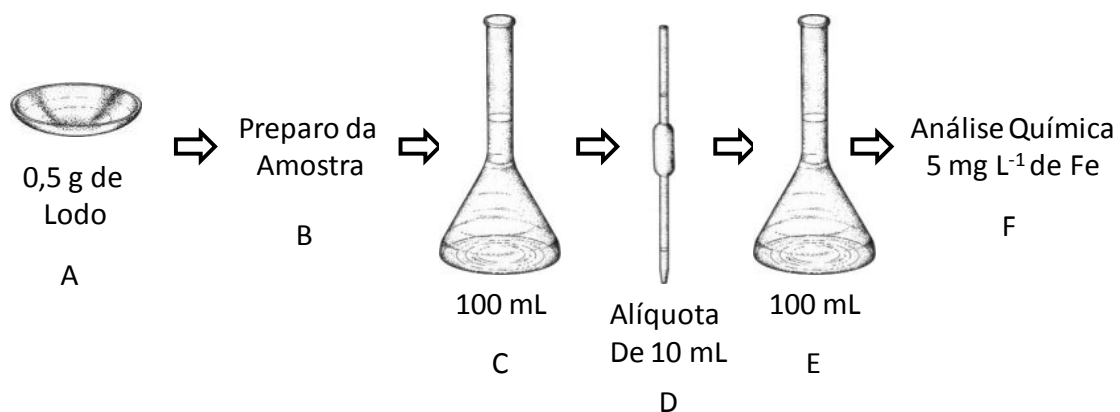
- 1) Se tenho  $25 \text{ mg}$  de cobre em  $1000 \text{ mL}$  (1 Litro) de solução em  $100 \text{ mL}$  terei  $2,5 \text{ mg}$  (frasco C)



- 2) Os 2,5 mg de cobre presentes nos 100 ml de solução são provenientes da massa de 0,5 g de solo, portanto, tenho 2,5 mg de cobre em 0,5 g de solo, ou  $5000 \text{ mg kg}^{-1}$  ou  $5 \text{ g kg}^{-1}$

**Exemplo 2:** Determinação de Ferro em amostras de lodo de esgoto.

A sequencia apresentada na Figura 2, representa uma análise de Ferro (total) em uma amostra de lodo de esgoto, para tanto uma massa de 0,5 g de amostra foi precisamente pesada e submetida a uma decomposição ácida, a solução obtida foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e diluída 10 vezes antes de ser analisada por FAAS. O resultado obtido foi comparado a padrões de calibração fornecendo uma concentração de  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de Ferro. Qual a concentração de Ferro na amostra de Lodo de esgoto?



**Figura 2.** Análise química de Ferro em amostras de lodo de esgoto

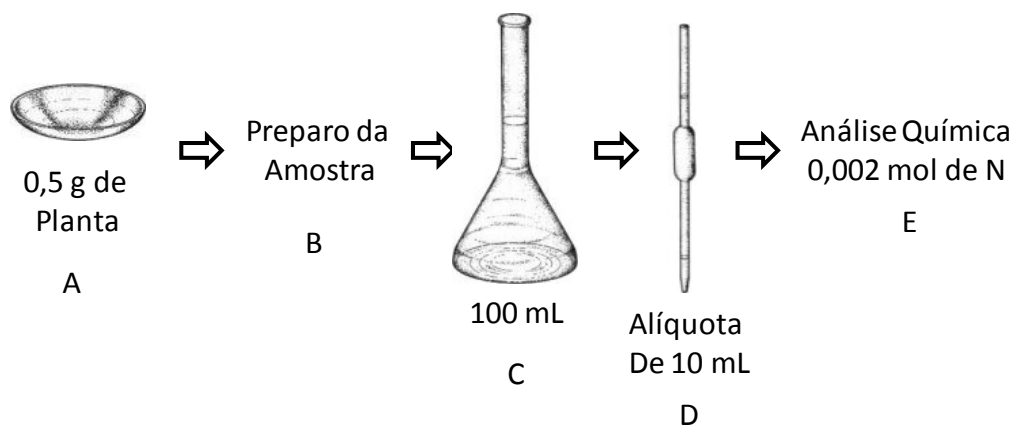
**Cálculos:**

- 1) Se tenho 5 mg de Ferro em 1000 mL (1 Litro) de solução (F) em 100 mL terei 0,5 mg (frasco E);
- 2) Os 0,5 mg de Ferro presentes nos 100 ml de solução são provenientes de uma alíquota de 10 mL da solução (alíquota D);
- 3) Se tenho 0,5 mg na alíquota de 10 mL da solução em 100 mL da solução original, terei 5 mg (frasco C);

- 4) Os 5 mg de Ferro presentes nos frasco C são provenientes da massa de 0,5 g de lodo de esgoto, portanto, tenho 5 mg de Ferro em 0,5 g de lodo, ou  $10000 \text{ mg kg}^{-1}$  ou  $10 \text{ g kg}^{-1}$

**Exemplo 3:** Determinação de Nitrogênio total em amostras de plantas.

A sequencia apresentada na Figura 3, representa uma análise de nitrogênio (total) em uma amostra de material vegetal, para tanto uma massa de 0,5 g de amostra foi precisamente pesada e submetida a uma decomposição ácida, a solução obtida foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL, uma alíquota de 10 mL da solução foi analisada por volumetria ácido base. O resultado obtido foi de 0,002 mol de nitrogênio. Qual a porcentagem de nitrogênio na amostra de material vegetal?



**Cálculos:**

- 1) 0,002 mol equivalem a  $2,8 \times 10^{-2}$  g ou 28 mg de nitrogênio; considerando que 1 mol de nitrogênio possui uma massa equivalente de 14 g;
- 2) Os  $2,8 \times 10^{-2}$  g de nitrogênio são provenientes da alíquota de 10 mL da solução (alíquota D);
- 3) Se tenho  $2,8 \times 10^{-2}$  g na alíquota de 10 mL da solução em 100 mL da solução original, terei 0,28 g (frasco C);
- 4) Os 0,28 g de nitrogênio presentes nos frasco C são provenientes da massa de 0,5 g de planta, portanto, 0,28 g de nitrogênio equivalem a 56 % (m/m) da massa total de 0,5 g de planta. A representação da unidade é 56% (m/m), massa de nitrogênio por massa de amostra.

## 2.3. ROTEIRO DAS ATIVIDADES PRÁTICAS

### PRÁTICA 1 - Preparo e diluição de soluções a partir de reagentes sólidos e líquidos.

O preparo de soluções de reagentes é uma das práticas mais comuns em um laboratório de análise química. Uma análise com foco em amostras agroambientais, o preparo destas soluções geralmente utiliza reagentes no estado sólido ou líquido.

Para o preparo correto é necessário ter claro conceitos como unidades de concentração, massa atômica, massa molecular, quantidade de matéria, dissociação iônica, porcentagem, densidade, dentre outros. É necessário também fazer uso de ferramentas de precisão como balanças analíticas, balões e pipetas volumétricas, provetas e outros instrumentos de medição.

Esta primeira aula prática tem como objetivo principal introduzir o aluno ao ambiente laboratorial, discutindo temas como segurança, conduta no laboratório e discutir o preparo de soluções.

#### Procedimento:

- 1) Pesar uma massa de cerca de 1,00 g do reagente; A)  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , B)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , C)  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou D)  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  em um vidro de relógio e transferir para béquer de 250 mL. Adicionar, através de uma proveta, cerca de 50 mL de água destilada para dissolver o sal. Usando o funil, transferir a solução obtida para balão volumétrico de 100 mL (solução I), completar o volume e homogeneizar a solução.
- 2) Transferir 10 mL da solução I com uma pipeta volumétrica, para um balão volumétrico de 250 mL, completar o volume com água destilada e homogeneizar (solução II).
- 3) O aluno deverá então calcular a concentração da solução I e da solução II em  $\text{g L}^{-1}$  e  $\text{mol L}^{-1}$  e preencher a tabela a seguir com os resultados:

	Unidade	Solução I	Solução II
MX ou MX.nH <sub>2</sub> O	$\text{g L}^{-1}$		
	$\text{mol L}^{-1}$		
M <sup>n+</sup>	$\text{g L}^{-1}$		
	$\text{mol L}^{-1}$		
X <sup>n-</sup>	$\text{g L}^{-1}$		
	$\text{mol L}^{-1}$		

## **PRÁTICA 2 - Preparo de extratos de solo, plantas, fertilizantes e corretivos.**

A grande maioria dos instrumentos de análise química determinam os analitos<sup>1</sup> em meio líquido. Por este motivo é necessário submeter as amostras a transformações que tornam o analito apropriado para a análise química. Esta etapa da análise química é denominada "Preparo da amostra".

Estratégias de preparo da amostras são variadas dependendo das características da amostra, do analito, da concentração, da técnica de análise e outros parâmetros, entretanto esta etapa em geral faz uso de soluções extratoras ou reagentes químicos que degradam a estrutura original, "liberando" o analito.

O uso de agentes extratores, geralmente tem como objetivo simular uma condição em que o analito estaria presente, um exemplo é a extração da cafeína em chás que é realizada por imersão em água quente. A água quente não necessariamente remove toda a cafeína das folhas do chá, mas a imersão em água quente simula de forma aproximada as condições de preparo do usuário. Devido esta característica de extração parcial, as extrações são geralmente padronizadas, mantendo rigidamente as mesmas proporções e condições (ex.: temperatura da água de 90°C, massa de amostra e agente extrator em uma proporção 1:10 (m/v), etc.).

O uso de reagentes químicos que degradam a estrutura da amostra "liberando" o analito para a solução, também denominado "decomposição", tem como o objetivo de expor elementos que não são extraídos por agentes extratores. Um exemplo seria a determinação de enxofre em folhas de plantas. O enxofre faz parte da estrutura das proteínas, que compõem a estrutura física da planta. Para "liberar" o enxofre da cadeia polipeptídica é necessário quebrar todas as ligações químicas, e transformas o enxofre proteico em espécies mais simples como  $\text{SO}_4^-$ . Para que esta quebra ocorra é necessário que as energias de ligação sejam vencidas, e uma das formas de se obter esta condição é o uso de agentes oxidantes fortes<sup>2</sup> e temperaturas elevadas.

A definição do tipo de preparo da amostra dependerá principalmente do objetivo da análise química, e uma visão geral de todas as etapas da análise química será fundamental para a tomada de decisão. Portanto, o objetivo desta prática é

---

<sup>1</sup> Analito é o elemento ou espécie química de interesse em uma determinação analítica.

<sup>2</sup> Os agentes oxidantes mais comuns são os ácido minerais como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ .

apresentar ao aluno a sequencia analítica, discutindo os aspectos importantes de cada etapa e fornecer informações suficientes para que o preparo da amostra seja escolhido.

### **Procedimento:**

Nesta prática serão utilizadas 4 amostras diferentes, verifique qual sua amostra de acordo com a indicação em sua bancada. SA, SB, SC, SD - amostras de solo A, B, C ou D; FA, FB, FC, FD - amostras de fertilizante A, B, C ou D; CA, CB, CC, CD - amostras de calcário A, B, C ou D; PA, PB, PC, PD - amostras de planta A, B, C ou D. Os procedimentos para cada amostra são descritos abaixo:

#### **1) Extrato para solos:**

- 1.1. Transferir 5 cm<sup>3</sup> de terra fina seca ao ar (TFSA) para Erlenmeyer de 250 mL.
- 1.2. Adicionar 100 mL (proveta) de solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,025 mol L<sup>-1</sup> ao Erlenmeyer, tampar com rolha, agitar durante 15 minutos em agitador mecânico e filtrar através de papel de filtro Whatman nº 1, recebendo o filtrado em frasco plástico limpo e seco.

#### **2) Extrato para fertilizantes:**

- 2.1. Pesar 0,5000 g da amostra de fertilizante e transferir para Erlenmeyer de 250 mL. Adicionar 125 mL de água destilada, tampar e agitar por 15 minutos em agitador mecânico.
- 2.2. Filtrar através de papel de filtro Whatman nº 1 recebendo o filtrado em frasco plástico limpo e seco.

#### **3) Extrato para corretivos:**

- 3.1. Pesar 0,500 g de rocha carbonatada finamente moída e transferir para copo de 250 mL.
- 3.2. Acrescentar 10 mL de HCl (1:1 (v/v)), cobrir com vidro de relógio, aguardar até cessar a reação.
- 3.3. Aquecer o material à ebulição por 5 minutos.
- 3.4. Juntar ± 30 mL de água destilada e filtrar através de papel de filtro Whatman nº 1 para balão volumétrico de 250 mL, lavando o copo, funil e vidro de relógio com água destilada. Completar o volume e transferir para frasco plástico limpo e seco.

#### **4. Extrato para plantas:**

- 4.1.** Pesar aproximadamente 0,500g de material vegetal seco e moído, e transferir para balão Kjeldahl de 50 mL.
- 4.2.** Adicionar 10 mL de  $H_2SO_4$  concentrado contendo mistura digestora ( $Na_2SO_4 + Na_2SeO_3$ ). Aquecer até a obtenção de extrato claro.
- 4.3.** Transferir o extrato claro para balão volumétrico de 50 mL. Completar o volume com água destilada e transferir para frasco plástico limpo e seco.

### **PRÁTICA 3 - Determinação da água de cristalização em sais - Gravimetria.**

Um dos parâmetros de medida mais simples de avaliar é a massa dos objetos, com ela rapidamente podemos obter informações como umidade e densidade. Para tanto, precisamos de um instrumento simples que é a balança. Estas balanças podem ter precisões de uma unidade à milésimos de unidade (ex.: 1 g ou 0,0001 g), sendo as com maior precisão chamadas de balança analítica.

A determinação das massas podem ser utilizadas analiticamente, determinando parâmetros como a umidade em amostra de solo simplesmente pesando a amostra antes e após uma secagem em estufa. A diferença da massa é a água evaporada, e a quantidade percentual desta perda é chamada umidade. Em química analítica o uso da medida de massa é chamada de "gravimetria".

O objetivo desta prática será introduzir o aluno na primeira técnica analítica, desenvolvendo conceitos de precisão e exatidão, erro analítico, intervalo de confiança e algarismos significativos. Como objetivo específico, a atividade irá avaliar a perda de água de cristalização de sais hidratados após etapa de aquecimento em mufla. Como nestes sais a água presente segue uma relação estequiométrica será possível também determinar a fórmula molecular do sal hidratado.

#### **Procedimento:**

##### **1) Etapas já realizadas:**

- 1.1.** Colocar o cadinho de porcelana numerado em mufla e aquecer a  $500^{\circ}C$  por 30 min.
- 1.2.** Retirar o cadinho da mufla, colocar em dessecador e esperar esfriar.

## 2) Etapas a serem realizadas:

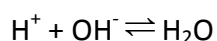
- 2.1. Pesar o cadinho em balança analítica. Anotar o número e a massa (tara) do cadinho.
- 2.2. Pesar, **exatamente**, 0,5 g de um dos sais hidratados (A)  $\text{CuSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; B)  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; C)  $\text{MgSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; D)  $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) diretamente no cadinho.
- 2.3. Colocar o cadinho contendo o sal na mufla e aquecer durante 30 min à 500°C.
- 2.4. Retirar da mufla o cadinho contendo o resíduo do sal, colocar no dessecador e esperar esfriar. Após frio, pesar o cadinho com o resíduo. Anotar o valor obtido.

## 3. Cálculos

- 3.1. Calcular o teor de água de cristalização no sal em  $\text{g kg}^{-1}$ .
- 3.2. Calcular o número de mols de água de cristalização por mol do sal.

## PRÁTICA 4 - Preparo e padronização de bases fortes - Volumetria

O parâmetro de observação desta técnica é o volume de solução de concentração conhecida, que indica o ponto de equivalência de uma determinada reação química. Na prática que será realizada, a determinação baseia-se na reação de neutralização demonstrada abaixo, onde o ponto de equivalência é obtido quando o número de mols de íon  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  sejam iguais.



**Por exemplo:** Suponhamos que 50 mL de uma amostra de NaOH de concentração desconhecida foi transferida para um erlenmeyer, esta solução foi totalmente neutralizada com a adição de 50 mL de uma solução  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl, ou 25 mL de uma solução  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ou 5 mL de uma solução  $10 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{HNO}_3$ . Qual será a concentração da solução de NaOH?

Para a resolução devemos identificar as informações que temos: 1) volume usado e concentração dos ácidos (solução de concentração conhecida); 2) Quantos mols de  $\text{H}^+$  foram adicionados; 3) qual a relação estequiométrica da reação química; 4) Qual o volume de amostra utilizada. Vamos a resolução.

1) **O volume de ácido usado para neutralização:** 50 mL HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  ou 25 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  ou 5 mL  $\text{HNO}_3$   $10 \text{ mol L}^{-1}$ .

2) **Quantos mols de H<sup>+</sup> foram adicionados:** Se tenho 1 mol de HCl em 1000 mL de solução, em 50 mL temos 0,05 mol de HCl. Como o HCl é um ácido forte, considero que dissocia totalmente ( $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ) portanto, o número de mols de HCl é igual ao de H<sup>+</sup>, 0,05 mol de H<sup>+</sup>. Se fosse o ácido sulfúrico, cada mol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dissocia-se em 2 mols de H<sup>+</sup>, portanto, se tenho 1 mol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em 1000 mL de solução, em 25 mL temos 0,025 mol de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que é equivalente a 0,05 mol de H<sup>+</sup>. Para o ácido nítrico, também um ácido forte com um íon H<sup>+</sup> dissociável, se tenho 10 mol de HNO<sub>3</sub> em 1000 mL de solução em 5 mL temos 0,05 mol de HNO<sub>3</sub> ou de H<sup>+</sup>.

3) **Qual a relação estequiométrica da reação química:** A reação que estamos avaliando é a de neutralização, representada pela equação:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ ; observamos que a reação de H<sup>+</sup> e OH<sup>-</sup> segue uma relação de 1 para 1 (1:1), ou seja cada mol de H<sup>+</sup> irá reagir com a mesma quantidade de OH<sup>-</sup>; portanto, se para neutralizarmos totalmente a amostra de NaOH foi necessário adicionar 0,05 mol de H<sup>+</sup>, isso indica que tínhamos na amostra a mesma quantidade de OH<sup>-</sup>, 0,05 mol de OH<sup>-</sup>. Por dedução indireta, a partir de uma solução de concentração conhecida, conseguimos descobrir a quantidade de íons OH<sup>-</sup> na amostra.

4) **Qual o volume de amostra utilizada:** Sabemos que adicionamos ao erlenmeyer 50 mL da amostra, e sabemos que neste volume temos 0,05 mol de OH<sup>-</sup>, para determinar a concentração, que é uma relação de quantidade de matéria por volume ou massa, basta uma simples regra de três: Se em 50 mL tenho 0,05 mol de OH<sup>-</sup> em 1000 mL tenho 1 mol L<sup>-1</sup> de OH<sup>-</sup> ou de NaOH.

Utilizando um simples parâmetro como a observação do volume de uma solução, podemos empregar esta técnica em inúmeras análises químicas, como a determinação da concentração de nitrogênio, carbono, metais, proteínas, etc. Como toda técnica existem detalhes experimentais importantes a ser considerados, como o correto preparo da solução titulante (solução de concentração conhecida); a visualização do ponto de equivalência (uso de indicadores); a reação química; faixa de concentração entre outros. Devido sua importância, a técnica de volumetria será discutida durante as próximas quatro aulas em aplicações diversas.



## **Procedimento:**

### **1) Preparo das soluções A, B, C e D (Etapas já realizadas):**

- 1.1.** Transferir 2,5 mL da solução concentrada de NaOH para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada homogeneizando em seguida (solução A).
- 1.2.** Transferir 3,0 mL da solução concentrada de NaOH para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada homogeneizando em seguida (solução B).
- 1.3.** Transferir 3,5 mL da solução concentrada de NaOH para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada homogeneizando em seguida (solução C).
- 1.4.** Transferir 4,0 mL da solução concentrada de NaOH para balão volumétrico de 250 mL e completar o volume com água destilada homogeneizando em seguida (solução D).

### **2) Padronização (Etapas a serem realizadas):**

- 2.1.** Transferir uma alíquota de 10 mL da solução de Ftalato ácido de potássio de concentração  $25,0000 \text{ g L}^{-1}$  para Erlenmeyer de 250-300 mL. Acrescentar 100 mL de água destilada e 4 gotas de solução de fenolftaleína a  $5,0 \text{ g L}^{-1}$ .
- 2.2.** Transferir a solução preparada anteriormente (A, B, C ou D) para uma bureta de 50 mL, e iniciar a titulação da solução contida no Erlenmeyer, (a adição do NaOH deve ser feita aos poucos, gota a gota) até o aparecimento de uma leve cor rósea. Anotar o volume gasto.

## **Cálculos:**

- 1)** Calcular a concentração exata da solução diluída de NaOH em  $\text{mol L}^{-1}$ .
- 2)** Calcular a concentração exata da solução concentrada de NaOH em  $\text{mol L}^{-1}$ .

## **PRÁTICA 5 - Determinação de nitrogênio em material vegetal.**

O nitrogênio é, depois do C, H e O é o elemento com maior demanda pelas plantas, devido a produção de aminoácidos, proteínas, material estrutural e outros. No sistema produtivo atual, a máxima produtividade somente é obtida com a fertilização, tornando-se necessária a fertilização nitrogenada.

Neste foco, monitorar a necessidade de adubação é uma informação imprescindível para o sucesso da produção e a análise química de solos e plantas é a ferramenta utilizada para este fim. Nesta aula prática iremos determinar a concentração de nitrogênio em amostras de **A)** Folha de eucalipto; **B)** Folha de cana-de-açúcar; **C)** Braquiaria e **D)** Folha de mandioca usando a técnica de volumetria, visando simular uma avaliação da qualidade nutricional destas culturas.

### **Procedimento:**

#### **1) Preparo do extrato (Etapas já realizadas):**

- 1.1.** Pesar 0,5000 g de amostra seca e moída e transferir para frasco Kjeldahl de 100mL.
- 1.2.** Acrescentar ao frasco Kjeldahl 10 mL da mistura digestora.
- 1.3.** Levar os frascos a um micro-digestor e deixar que a digestão se processe até a obtenção de fumos brancos e finalizar a digestão quando o material estiver totalmente digerido (incolor). Deixar esfriar. Transferir para balões volumétricos de 50 mL, com o auxílio de um funil, completar o volume com água destilada e homogeneizar a solução.

#### **2) Determinação (Etapas a serem realizadas):**

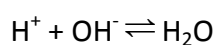
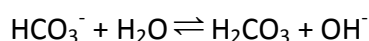
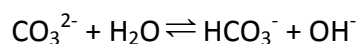
- 2.1.** Transferir 10 mL da solução de  $H_3BO_3$  4% com mistura de indicadores para Erlenmeyer de 250-300 mL.
- 2.2.** Acrescentar ao Erlenmeyer 50 mL de água destilada.
- 2.3.** Levar o Erlenmeyer ao micro-destilador de forma que o tubo de saída do aparelho fique mergulhado na solução de  $H_3BO_3$ .
- 2.4.** Pipetar 20 mL do extrato A ou B ou C ou D, e transferir para tubo de vidro do microdestilador e acopla-lo ao aparelho; acrescentar em seguida 20 mL de NaOH 10% **(que está ao lado dos destiladores e será utilizada apenas pelos técnicos)**
- 2.5.** Deixar destilar por 3 minutos cada amostra.
- 2.6.** Destilar também uma prova em branco. **(JÁ FEITO)**.<sup>(1)</sup>
- 2.7.** Titular a solução contida no Erlenmeyer com solução padronizada de  $H_2SO_4$  **0,0511 mol L<sup>-1</sup>**, até a cor azul mudar para rósea **(ANOTAR O VOLUME GASTO)**.

**Cálculos:** Calcular o teor de N presente no material vegetal em % e em  $g\ kg^{-1}$

## PRÁTICA 6 - Determinação do poder de neutralização de calcários

As altas temperaturas e o elevado índice pluviométrico das regiões tropicais, propicia que os cátions presentes nos minerais sejam solubilizados e lixiviados. A ausência destes cátions, também chamados de "bases", tornam o solo ácido com pH inferiores ao ideal para o desenvolvimento das plantas. Valores de pH baixo, influenciam diretamente na nutrição da maioria das grandes culturas, sendo fundamental o ajuste do pH para faixas de 5 a 7.

Atualmente a forma economicamente viável para esta correção do pH é a incorporação ao solo de calcário, procedimento este chamado de calagem. O calcário contém em sua composição carbonatos de cálcio e magnésio que atuam na solução do solo como uma base. A hidrólise do íon carbonato produz íons hidroxila que reagem com os  $H^+$ , a reação pode ser observada abaixo:



Devido sua importância e uso imprescindível na agricultura moderna, é fundamental sabermos a qualidade do calcário que estamos utilizando, principalmente sua capacidade de neutralização e de fornecimento de nutrientes. Neste sentido, a prática de hoje realizará a determinação do Poder de Neutralização (PN) do calcário, para tanto utilizaremos uma técnica de volumetria e reações ácido base.

### Procedimento:

- 1.1. Transferir 1,00 g (BALANÇA DE PRECISÃO) de calcário para copo de 250 mL.
- 1.2. Adicionar exatamente 50 mL (PROVETA) de HCl  $0,5242 \text{ mol L}^{-1}$ , cobrir com vidro de relógio e ferver suavemente por 5 minutos em chapa aquecedora (CAPELA). Esfriar.
- 1.3. Transferir a suspensão para balão volumétrico de 250 mL, já contendo aproximadamente 100 mL de água destilada, completar o volume e homogeneizar a solução (ESPERAR DECANTAR).

- 1.4. Transferir uma alíquota de 50 mL para Erlenmeyer de 250-300 mL, acrescentar aproximadamente 40 mL de água destilada e 8 gotas de solução de fenolftaleína a  $5 \text{ g L}^{-1}$ .
- 1.5. Titular com solução de NaOH  $0,1000 \text{ mol L}^{-1}$ , até o aparecimento de uma leve cor rosada. Anotar o volume gasto.

**Cálculos:** Calcular o teor de “CaCO<sub>3</sub> equivalente” na amostra, em % e em  $\text{g kg}^{-1}$ .

## **PRÁTICA 7 - Determinação de Ca e Mg em calcário**

Cálcio e magnésio são dois macronutrientes essenciais as plantas. Cálcio tem papel fundamental na constituição dos tecidos vegetais, melhorando a resistência dos caules e do sistema radicular. O magnésio desempenha um papel essencial na constituição da clorofila, base da fotossíntese. É importante também na síntese de aminoácidos e proteínas.

Sua determinação por volumetria se dá por uma reação de complexação utilizando como ligante o ácido diaminotetraacético (EDTA). O EDTA é um agente complexante muito eficiente, entretanto pouco seletivo. Maior seletividade pode ser obtida com a seleção da faixa de pH e do uso de indicadores específicos a cada elemento. No caso do Ca o indicador utilizado é o Calcon e para o Mg o eriocromo negro T.

O objetivo da prática será determinar Ca e Mg em extratos de amostras de calcário, preparados a partir da decomposição com HCl.

### **Procedimento:**

#### **1) Preparo do extrato (Etapas já realizadas):**

- 1.1. Pesar 0,5000 g de rocha carbonatada, finamente moída e transferir para copo de 250 mL.
- 1.2. Acrescentar 10 mL de HCl (1+1), cobrir com vidro de relógio, aguardar até cessar a reação.
- 1.3. Aquecer o material à ebulição durante 5 minutos

- 1.4. Adicionar 30 mL de água destilada e filtrar, através de papel de filtro Whatman Nº 1, para balão volumétrico de 250 mL, lavando o copo, funil e vidro de relógio com água destilada.
- 1.5. Esfriar o conteúdo do balão volumétrico a fim de completar o volume com água destilada, agitar bem.

## 2) Determinação do cálcio (Etapas a serem realizadas):

- 2.1. Transferir uma alíquota de 10 mL da solução preparada (A, B, C ou D) para frasco de Erlenmeyer de 250-300 mL.
- 2.2. Adicionar 60 mL (proveta) de água destilada.
- 2.3. Acrescentar, **pela ordem**, e seguida de agitação, os seguintes reativos: 3 mL de solução de NaOH a 20%, 10 gotas de trietanolamina, 2 mL de solução de KCN a 5% (**CAUIDADO, VENENO!!!**) e 6 gotas de solução de Calcon a 0,5% (a solução adquire cor rósea-violeta).
- 2.4. Transferir uma solução de EDTA 0,01 mol L<sup>-1</sup> para a bureta e titular a solução contida no Erlenmeyer, até obtenção da cor azul puro estável. **Anotar o volume da solução de EDTA consumido (V<sub>1</sub>).**

## 3) Determinação do cálcio + magnésio (Etapas a serem realizadas):

- 3.1. Transferir outra alíquota de 10 mL de solução preparada (A, B, C ou D) para frasco de Erlenmeyer de 250-300 mL.
- 3.2. Adicionar 60 mL (proveta) de água destilada.
- 3.3. Acrescentar, **pela ordem**, e seguidos de agitação: 5 mL de solução tampão pH 10, 10 gotas de trietanolamina, 2 mL de solução de KCN a 5% (**CAUIDADO, VENENO !!!**), 4 gotas de solução de Eriocromo negro T a 0,5% (a solução adquire cor rósea-violeta).
- 3.4. Titular com a solução de EDTA 0,01 mol L<sup>-1</sup>, que está na bureta, até a obtenção da cor azul puro estável. **Anotar o volume da solução de EDTA consumido (V<sub>2</sub>).**

### Cálculos:

Calcular as porcentagens de Ca, Mg, CaO, MgO, CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub> no calcário analisado.

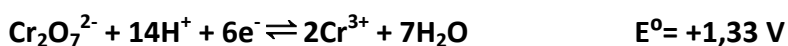
## **PRÁTICA 8 - Determinação do teor de carbono orgânico em amostras de interesse agrícola**

O uso de resíduos orgânicos da indústria na agricultura tem tido grande destaque nos últimos anos. E os motivos deste interesse reside em dois fatores, a destinação de um subproduto da indústria, minimizando a ocupação de aterros e reduzindo a poluição e a presença de nutrientes importantes para a agricultura nestes materiais.

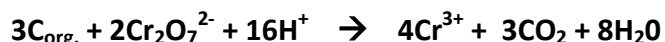
Um exemplo deste uso é a vinhaça, um subproduto da produção de etanol. O volume gerado é estimado em 11 litros de vinhaça para cada litro de etanol produzido, somente no ano de 2013 foram produzidos 200 bilhões de litros deste resíduo. Este não pode ser descartado indiscriminadamente devido seu elevado potencial nocivo ao ambiente, ao mesmo tempo este possui elevados teores de potássio e carbono orgânico, dois nutrientes importantes para as plantas. Neste sentido a prática atual, utilizada pela maioria das usinas de açúcar e álcool é a disposição da vinhaça sobre o solo, fornecendo água, potássio e carbono orgânico.

A determinação do teor de carbono orgânico nos resíduos aplicados ao solo é um parâmetro importante, pois este pode influenciar fatores como: permeabilidade do solo, atividade microbológica, disponibilidade de nutrientes, enraizamento, etc. Neste sentido conhecer técnicas que mensurem seu teor é de grande importância para a formação dos estudantes das ciências agrárias.

A reação química que utilizaremos na prática é baseada em uma reação de oxidação da matéria orgânica pelo íon dicromato em meio ácido. O íon dicromato em meio ácido possui elevado potencial de oxidação, com semi reação descrita abaixo:

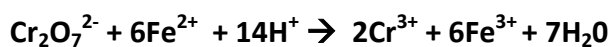


A reação do carbono com o dicromato pode ser observada abaixo:



A relação estequiométrica entre o carbono e o dicromato é de 3:2, ou seja, cada 2 mols de dicromato reagirá com 3 mols de carbono. Sabendo quanto dicromato deve ser utilizado podemos determinar o teor de carbono. Entretanto, não existe indicador adequado a esta reação de oxidação do carbono. Uma alternativa é a determinação indireta do teor de carbono, no qual um excesso de dicromato é

utilizado para reagir como o carbono completamente. Como o dicromato está em excesso, após a reação com o carbono irá sobrar dicromato, que pode ser determinado por volumetria através da reação com  $\text{Fe}^{2+}$ :



Observamos nesta reação que a relação estequiométrica do ferro com o dicromato é de 6:1, ou seja 6 mols  $\text{Fe}^{2+}$  reage com 1 mol de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Portanto se soubermos quantos mols de  $\text{Fe}^{2+}$  foi utilizado, podemos determinar o número de mols de dicromato remanescente; sabendo quantos mols de dicromato foi adicionado no início da reação e quanto sobrou, podemos determinar quanto dicromato reagiu com o Carbono orgânico. Como sei que a relação carbono e dicromato é de 3:2 posso determinar o carbono em minha amostra. Nosso objetivo nesta prática é realizar este procedimento utilizando quatro amostras de efluentes industriais, 3 da industria alimentícia e uma de vinhaça.

## **Procedimento:**

### **1) Digestão do material (Etapas já realizadas):**

- 1.1.** Transferir a amostra do resíduo para Erlenmeyer de 300mL com tampa esmerilhada. (Para o resíduo A e B = 10 mL; C = 2,5 mL ou D = 25 mL)
- 1.2.** Acrescentar ao Erlenmeyer 50 mL de solução de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \pm 0,2 \text{ mol L}^{-1}$  e 50mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado.
- 1.3.** Levar o Erlenmeyer para conjunto de aquecimento e deixar em ebulição por 30 minutos.
- 1.4.** Esperar esfriar e transferir o conteúdo do Erlenmeyer para balão volumétrico de 250mL.
- 1.5.** Completar o volume do balão e homogeneizar a solução. Aguardar esfriar a solução e completar novamente o volume do balão.
- 1.6.** Fazer uma prova em branco adicionando a um Erlenmeyer com boca esmerilhada 50mL de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \pm 0,2 \text{ mol L}^{-1}$ , 50mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, aquecendo-se à ebulição por 30 minutos e transferir a solução obtida para um balão volumétrico de 250mL. Após esfriar, completar o volume do balão e retirar uma alíquota de 10,0 mL para a titulação com a solução padronizada de

sulfato ferroso amoniacal. Anotar o volume consumido na titulação da prova “em branco” = 24,8\* mL. \*este valor é variável, verifique no dia.

## 2) Determinação (Etapas a serem realizadas):

- 2.1. Transferir uma alíquota de 10,0 mL do extrato para Erlenmeyer de 250-300 mL, adicionar 60 mL de água destilada, 5mL de solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1+1) e 5 gotas de solução de difenilamina sulfonato de bário (**indicador**).
- 2.2. Titular o excesso de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  contido no Erlenmeyer com solução padronizada de sulfato ferroso amoniacal ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de concentração 0,1000 mol  $\text{L}^{-1}$ . **Anotar o volume gasto na titulação da amostra.**

**Cálculos:** Calcular o teor de  $C_{\text{org}}$  presente no resíduo em  $\text{g L}^{-1}$  e em %

## PRÁTICA 9 - Determinação do teor de fósforo em solos (método azul).

O fósforo não se encontra livre na natureza mas, em combinações como os fosfatos. Na solução do solo (fase líquida) encontram-se principalmente nas espécies químicas  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Em solos tropicais a principal limitação da adubação com fósforo é a rápida adsorção das espécies química com ferro e alumínio, formando compostos pouco solúveis de fosfatos (i.e.  $\text{FePO}_4$  e  $\text{AlPO}_4$ ).

Para avaliar o teor de fósforo disponível, ou seja a fração solúvel, é usual realizar a extração com uma solução ácido ou com auxílio de resinas de troca iônica e determinar sua concentração utilizando uma técnica instrumental.

Na aula de hoje utilizaremos a primeira técnica instrumental do semestre, chamada “espectrofotometria de absorção molecular”. Esta técnica baseia-se na quantificação da luz absorvida por moléculas presente em solução. A radiação que chega ao detector possui direta correlação com o número de moléculas em solução, com auxílio de soluções de calibração<sup>3</sup> é possível determinar a quantidade de moléculas em solução de amostras desconhecidas.

---

<sup>3</sup> Solução de calibração – são soluções em que se conhece a concentração do analito e são utilizadas como referência para a determinação de amostras.



Para se obter seletividade na técnica espectrofotométrica é necessário realizar uma reação química específica com o analito de interesse, produzindo uma molécula que possui absorvidade adequada e principalmente seletividade de espécie. Na aula de hoje determinaremos fósforo solúvel em extrato de solo, e utilizaremos uma reação química entre molibdato de amônio e fósforo, reduzido posteriormente por ácido ascórbico. Esta reação produz um complexo azul intenso chamado de “azul de molibdênio”.

### **Procedimento:**

#### **1) Estabelecimento da curva padrão**

- 1.1. Transferir 0, 1, 2, 3, 4, 5 mL da solução padrão de P de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  para balões volumétricos de 50mL por meio de bureta semi-micro de 10 mL. Em cada balão de 50mL a quantidade de P presente será respectivamente, 0; 10; 20; 30; 40; 50  $\mu\text{g}$  de P.
- 1.2. Adicionar a todos os balões 20mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ .
- 1.3. Adicionar 5mL do reativo sulfo-bismuto-molíbico e 1mL de solução de ácido ascórbico à  $30 \text{ g L}^{-1}$ , agitando após adição de cada reativo.
- 1.4. Completar o volume dos balões volumétricos com água destilada e homogeneizar. Aguardar 15 minutos.
- 1.5. Transferir as soluções para cubetas do espectrofotômetro e fazer a leitura contra a prova em branco usando o comprimento de onda de 640 nanômetros.

#### **2) Procedimento para preparo do extrato (Etapas já realizadas em aula anterior):**

- 2.1. Transferir  $5 \text{ cm}^3$  da amostra de solo para Erlenmeyer de 250 mL.
- 2.2. Adicionar 100ml de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ , agitar durante 15 minutos em agitador mecânico e filtrar através de papel de filtro Whatman nº1 para frasco limpo e seco.

#### **3) Preparo da solução para determinação de P (Etapas a serem realizadas):**

- 3.1. Transferir uma alíquota da amostra (A = 10 mL); (B = 20 mL); (C = 10 mL) e (D = 20 mL), do extrato obtido para balão volumétrico de 50mL.
- 3.2. Deste ponto em diante, proceder como foi descrito para obtenção da curva padrão a partir do item 1.3.

#### **4) Cálculos:**

**4.1.** Calcular a quantidade de P presente no solo em  $\text{mg Kg}^{-1}$  e  $\text{mg dm}^{-3}$  usando o processo gráfico e também o processo matemático.

## **PRÁTICA 10 - Determinação de fósforo em fertilizantes (método amarelo)**

O método azul de molibdênio utilizado na determinação de fósforo em extratos de solo, possui como principal vantagem a sua elevada sensibilidade na ordem de  $\text{mg L}^{-1}$  podendo quantificar pequenas quantidades de fósforo nos extratos. Entretanto, quando a amostra possui elevadas concentrações do elemento de interesse como os fertilizantes, o método azul de molibdênio não se torna adequado, pois para uma correta quantificação, seria necessário grandes diluições da amostra para adequar a faixa de sensibilidade.

Uma alternativa é utilizar uma reação com menor sensibilidade que permita a determinação em faixas na ordem de  $\text{g L}^{-1}$  ou porcentagem. O método que utilizaremos hoje contempla todas estas características e é chamada de “Método Amarelo”. O composto formado entre fósforo e vanado-molibdico possui intensa coloração amarela que pode ser quantificado no comprimento de onda de 410 nm.

### **Procedimento**

#### **1) Estabelecimento da curva padrão.**

- 1.1.** Transferir 0, 1, 2, 3, 4, 5 mL da solução padrão na concentração  $0,20 \text{ mg mL}^{-1}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , para 6 balões volumétricos de 50 mL numerados de 0 a 5.
- 1.2.** Adicionar a todos os balões 10 mL de solução vanadomolibdica, completar o volume com água destilada e homogeneizar a solução.
- 1.3.** Esperar 10 minutos e determinar a absorvância das soluções, empregando para zerar o aparelho a solução que não contém fósforo.
- 1.4.** Transferir as soluções para cubetas do espectrofotômetro e fazer a leitura contra a prova em branco usando o comprimento de onda de 410 nanômetros.
- 1.5.** Relacionar graficamente os valores das absorvâncias com os das respectivas concentrações, expressas em mg de  $\text{P}_2\text{O}_5$  por 50 mL, colocando as absorvâncias no eixo das ordenadas; calcular a equação de regressão correspondente.

**2) Procedimento para o preparo do extrato (Etapas já realizadas em aula anterior):**

- 2.1.** Pesar 0,5000 g da amostra de fertilizante e transferir para Erlenmeyer de 250 mL. Adicionar 125 mL de água destilada, tampar e agitar por 15 minutos em agitador mecânico.
- 2.2.** Filtrar através de papel de filtro Whatman nº 1 recebendo o filtrado em frasco plástico limpo e seco.
- 2.3.** Transferir alíquota de 10 mL do extrato obtido para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada (extrato diluído).

**3) Determinação da absorvância no extrato (etapas a serem realizadas):**

- 3.1.** Transferir para balão volumétrico de 50 mL uma alíquota de 20 mL do extrato diluído (amostra A) ou 10 mL do extrato diluído (amostras B e C), ou 5 mL do extrato diluído (amostra D).
- 3.2.** Adicionar a todos os balões 10 mL de solução vanadomolibdica, agitar; completar o volume com água destilada e homogeneizar a solução.
- 3.3.** Esperar 10 minutos e determinar a absorvância das soluções, empregando como prova em branco a solução que não contém fósforo. Acertar o zero do aparelho com essa solução.

**4. Cálculos**

- 4.1.** Calcular o número de miligramas de  $P_2O_5$  presente no extrato de fertilizante através da curva padrão ou da equação de regressão; calcular a porcentagem de  $P_2O_5$  solúvel em água na amostra analisada.

## **PRÁTICA 11 - Determinação do teor de potássio por fotometria de chama em fertilizantes**

Potássio é fundamental para as plantas, atuando na elaboração dos açúcares e o amido; aumenta a rigidez dos tecidos e a resistência das plantas às pragas e moléstias. No solo atua melhorando o sistema radicular e possui estreita correlação com o nitrogênio, tornando fundamental sua determinação.

Por ser um elemento químico de grande solubilidade, nos solos tropicais que possui alta taxa pluviométrica, geralmente os solos não possuem teores elevados desse nutriente, sendo necessário o fornecimento via adubação.

O fertilizante mais utilizado é o cloreto de potássio (KCl), geralmente adicionado na forma de fertilizante combinado NPK (nitrogênio, fósforo e potássio). Para assegurar que as doses destes elementos estejam adequadas, normalmente é realizado uma análise química, que no caso do potássio a técnica mais utilizada é a espectrometria de emissão atômica, também conhecida como fotometria de chama.

A fotometria de chama baseia-se na introdução de uma solução contendo potássio em um chama. Na chama o elemento químico passa por etapas como solvatação, fusão, volatilização, atomização, excitação e emissão. Nesta última a energia absorvida da chama é liberada na forma de radiação eletromagnética (luz) emitindo em comprimento de onda específico ao potássio.

A quantidade de luz emitida pela chama é proporcional ao número de átomos presentes, que podem ser quantificados por um fotosensor. Utilizando padrões de calibração é possível determinar a concentração das amostras.

### **Procedimento:**

**1) Calibração do fotômetro de chama.** Observação: Nessa aula não será feita a curva padrão.

**1.1.** Transferir por meio de uma bureta semi-micro, 8 mL da solução padrão de  $K_2O$  que contém  $250 \text{ mg L}^{-1}$ , para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume homogeneizando a solução em seguida.

**1.2.** Fazer a leitura da solução acertando o zero do aparelho com água destilada e a leitura 100 com a solução padrão contendo  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de  $K_2O$ .

## **2) Preparo do extrato (Etapas já realizadas em aula anterior):**

- 2.1.** Pesar 0,5000g da amostra de fertilizante, transferir para Erlenmeyer de 250-300mL.  
Adicionar 125 mL de água destilada e agitar por 15 minutos em agitador mecânico.
- 2.2.** Filtrar através de papel de filtro Whatman nº1 recebendo o filtrado em copo seco.
- 2.3.** Transferir alíquota de 20 mL do extrato para balão volumétrico de 100 mL e completar o volume com água destilada e homogeneizar a solução, (**1ª diluição**).

## **3) Determinação (Etapas a serem realizadas):**

- 3.1.** Transferir 10 mL do extrato diluído para balão volumétrico de 250 mL, no caso dos fertilizantes A ou C. Para os extratos diluídos B ou D a alíquota a ser transferida é de 20 mL.
- 3.2.** Completar o volume dos balões e homogeneizar a solução. (**2ª diluição**)
- 3.3.** Fazer a leitura da solução acertando o zero do aparelho com água destilada e a leitura 100 com a solução padrão contendo 20 mg L<sup>-1</sup> de K<sub>2</sub>O.
- 3.4.** Fazer a leitura da amostra contida no balão de 250 mL (**2ª diluição**).

### **Cálculos:**

Calcular a porcentagem presente de K<sub>2</sub>O no fertilizante.

## **PRÁTICA 12 - Determinação do teor de Zinco por absorção atômica em fertilizantes.**

Além dos macronutrientes (N, P, K, Ca e Mg) as plantas dependem também de elementos essenciais em menores quantidades, também chamados de micronutrientes. Os micronutrientes Boro, cloro, cobalto, ferro, cobre, manganês, molibdênio e zinco são fundamentais atuando principalmente na produção de

proteínas, como enzimas, coenzimas e moléculas específicas dos ciclos bioquímicos das plantas.

Com exceção do cloro que é determinado por volumetria ou espectrofotometria de absorção molecular, todos os outros micronutrientes podem ser determinados por espectrofotometria de absorção atômica. Esta técnica baseia-se na introdução do analito em uma chama que fornece energia suficiente para produzir um átomo. Um feixe de radiação em comprimento de onda específico, passando através da chama, de modo similar a espectrofotometria de absorção molecular, quantifica os átomos produzidos através da absorção da radiação pelos átomos na chama.

Na prática de hoje, faremos a determinação do teor de zinco em amostras de fertilizantes, entretanto o procedimento adotado poderia ser facilmente adaptado para os demais elementos.

### **Procedimento:**

#### **1) Obtenção da curva padrão:**

- 1.1.** Fazer a leitura das soluções padrão de concentração 0; 0,50; 1,00; e 2,00; 2,50 mg L<sup>-1</sup> de Zn.
- 1.2.** Observar o traçado da curva no aparelho.
- 1.3.** O resultado apresentado no aparelho será em mg L<sup>-1</sup> de Zn.

Obs: a) Os padrões já estão preparados, o aluno só irá observar a leitura da absorbância correspondente no aparelho.

#### **2. Para as amostras A, B, C e D correspondentes a 4 misturas de fertilizantes.**

##### **2.1. Preparo do extrato (Etapas já realizadas em aula anterior)**

- 2.1.1.** Pesar 0,5000g de amostra de fertilizante, adicionar 125 ml de água destilada. Agitar por 15 minutos, filtrar através de papel de filtro Whatman nº 1 para copo seco.
- 2.1.2.** Retirar uma alíquota de 20 mL do extrato A e transferir para balão volumétrico de 100 mL. Retirar uma alíquota de 10 mL do extrato B e transferir para balão volumétrico de 100 mL. Retirar uma alíquota de 25 mL

do extrato C e transferir para balão volumétrico de 100 mL. Retirar uma alíquota de 5 mL do extrato D e transferir para balão volumétrico de 100 mL. Completar o volume com água destilada e homogeneizar a solução, (1ª diluição).

### **3. Determinação analítica por absorção atômica (Etapas a serem realizadas):**

**3.1.** Para a amostra A, transferir 5,0 mL do extrato para balão volumétrico de 100 mL.

Para a amostra B transferir 10 mL do extrato para balão volumétrico de 100 mL.

Para a amostra C transferir 20 mL do extrato para balão volumétrico de 100 mL.

Para a amostra D transferir 25 mL do extrato para balão volumétrico de 100 mL.

Completar o volume do balão e homogeneizar a solução. (2ª diluição).

**3.2.** Fazer a leitura da concentração presente no extrato em  $\text{mg L}^{-1}$  após a calibração do aparelho com a curva padrão.

**Cálculos:** Calcular a porcentagem de Zn presente no fertilizante.

## **7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

BACCAN, N.; J.C. ANDRADE; O.E.S. GODINHO e J.S. BARONE. *Química Analítica Quantitativa Elementar*. Ed. Edgard Blücher Ltda., 1979. 245 p.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R.M.V. *Manual de soluções, reagentes e solventes*. Ed. Edgard Blücher Ltda., 1972.

OHLWEILER, O.A. *Química Analítica Quantitativa*. 2a ed. Livros Técnicos e Científicos, 1980. 1039 p.

SKOOG, D.A. *Principles of instrumental analysis*. Philadelphia: Saunders College Publishing. 1985.