

“Determinação de cálcio e magnésio em plantas,
pelo método do EDTA¹”

N. A. DA GLÓRIA², R. A. CATANI² e T. MATUO³

Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”

1 — Recebido para publicação em 31-11-1965; 2 — Cadeira de Química Analítica e Físico-Química da E.S.A. Luiz de Queiroz; 3 — Bolsista do Conselho Nacional de Pesquisas. W

RESUMO

O presente trabalho relata o estudo sôbre a determinação de cálcio e magnésio em material vegetal, pelo método quelatométrico, baseado no uso do sal dissódico do ácido etileno-diamino-tetra-acético (EDTA). Foi estudada a influência de diversos íons (Fe^{3+} , PO_4^{3-} , Al^{3+} , Mn^{2+} , SO_4^{2-}) nas determinações em apreço. Verificou-se que dentre os íons estudados, a principal interferência é causada pelo íon fosfato, a qual pode ser eliminada, precipitando-se o citado ânion, na forma de fosfato férrico em presença de íons acetato. A técnica proposta foi empregada na determinação de cálcio e magnésio em material vegetal e os resultados obtidos foram comparados com os fornecidos pelo método permanganométrico (para o cálcio) e o colorimétrico (para o magnésio).

1. INTRODUÇÃO

O ácido etileno-diamino-tetra-acético (EDTA) ou seus sais, têm sido empregados na determinação de inúmeros elementos, conforme salientam diversos autores (WELCHER, 1958; SCHWARZENBACH, 1960). No caso específico do cálcio e do magnésio, o citado reagente tem sido empregado com êxito, na determinação dos mencionados cátions em água (SCHWARZENBACH et al, 1946), em solos (CHENG & BRAY 1951; GLÓRIA et al, 1964); em vegetais (WILSON, 1950; MASON, 1950 e 1952; SMITH & MACCALUM, 1956; JOHNSON & ULRICH, 1959; MIDDLETON, 1961; POIDEVIN & ROBINSON, 1964) e em outros materiais conforme cita WELCHER (1958).

A revisão dos trabalhos realizados sôbre o assunto em apreço, indica que a principal fonte de interferências na determinação do cálcio e magnésio em extratos de plantas, é a presença de quantidades relativamente elevadas de fosfato no citado material. Outrossim, o estudo dos demais interferentes tem sido feito de maneira mais ou menos dispersa e sem a preocupação de considerar os elementos, e as respectivas concentrações, predominantes nos extratos provenientes das diversas partes do material vegetal.

O presente trabalho teve por objetivo estudar as interferências causadas por diversos íons na determinação do cálcio e do cálcio mais magnésio pelo método do EDTA, quan-

do os íons interferentes estão presentes em concentrações, que podem ocorrer nas diferentes partes da planta.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Reativos:

Dentre os reativos empregados merecem menção especial os seguintes:

Solução 0,01M de etileno diamino tetraacetato dissódico

— O sal dissódico dihidratado do ácido etileno-diamino-tetraacético foi sêco a 70-80°C durante duas horas e deixado esfriar em dessecador. Foram transferidos 3,7225g do sal sêco para balão volumétrico de 1000 ml e o volume foi completado com água desmineralizada.

Solução padrão de cálcio — Pesaram-se 2,5000g de CaCO_3 p.a., sêco, que foram dissolvidos com solução de HCl 4N. O material foi transferido para balão volumétrico de 1.000 ml e o volume completado com água destilada. A solução assim preparada continha 1,0 mg de cálcio por mililitro.

Solução padrão de magnésio — Foram pesados 3,47 g de MgCO_3 p.a. e sêco, e dissolvidos em solução de HCl 4N. O material foi transferido para balão volumétrico de 1.000 ml e o volume completado com água destilada. O magnésio foi determinado por titulação com EDTA.

Solução de Eriocromo Negro T a 0,5% — Foram dissolvidos 125 mg do sal em 25 ml de álcool metílico.

Solução de Eriocromo Azul Negro R (CALCON) a 1% — foram pesados 100 mg do sal e dissolvidos em 10 ml de álcool metílico.

Solução "tampão" pH 10 — Foram adicionados 70 g de NH_4Cl a 580 ml de NH_4OH densidade 0,91 e completado o volume a 1.000 ml com água destilada.

Solução de cloreto férrico contendo aproximadamente 1 mg Fe^{3+} por ml — Foram pesados, 4,8 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, transferidos para balão volumétrico de 1.000 ml, acrescentou-se 2 ml de ácido clorídrico concentrado e o volume foi completado com água destilada.

Soluções padrões de diversos íons estudados como interferentes — Foram preparadas a partir das seguintes substâncias: $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$; KH_2PO_4 ; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e Al metálico p.a., respectivamente para o preparo das soluções padrões de Fe^{3+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Mn^{2+} e Al^{3+} . As soluções de Fe^{3+} e Mn^{2+} , foram padronizados mediante determinação dos cátions respectivamente, por dicromatometria e gravimetria (pirofosfato de manganês).

Métodos:

Titulação isolada do cálcio — Foram transferidos para Erlenmeyer de 250 ml, 5 ml da solução padrão de cálcio, 100 ml de água destilada 2 ml de solução de NaOH a 20% 2 ml de solução de KCN a 5%, 5 gotas de trietanolamina e 5 gotas de solução de Calcon a 1%. Titulou-se com solução de EDTA 0,01M, até obtenção da cor azul puro estável.

Titulação do cálcio em presença do magnésio — Procedeu-se de maneira similar à descrita anteriormente, somente que após a adição de 1, 3, 5 ou 10 ml da solução padrão de cálcio, foram acrescentados 3 ml de solução padrão de magnésio. Em seguida procedeu-se conforme já descrito.

Titulação isolada do magnésio — Cinco mililitros da solução padrão de magnésio foram transferidos para Erlenmeyer de 250 ml e adicionados 100 mililitros de água destilada. Em seguida, foram acrescentados, pela ordem e sempre seguidos de ligeira agitação, os seguintes reativos: 10 ml de solução tampão pH 10, 2 ml de solução de KCN a 5%, 5 gotas de trietanolamina e 6-7 gotas de solução de Eriocromo Negro a 0,5%.

Titulação conjunta do cálcio e magnésio — As soluções padrões de cálcio e as soluções padrões de magnésio, foram transferidas para Erlenmeyer de 250 ml e procedeu-se conforme já descrito na titulação isolada do magnésio. As quantidades das soluções padrões adicionadas foram variáveis conforme se observá no quadro 1.

Estudo da influência de diversos íons na titulação do cálcio e cálcio mais magnésio

O estudo da influência de diversos íons na titulação do cálcio e cálcio a pH 12-12,5, ou na titulação conjunta do cálcio e magnésio a pH 10 foi feito separadamente.

Assim, as soluções padrões de cálcio ou as soluções padrões de cálcio e de magnésio, foram transferidas para frasco de Erlenmeyer de 250 ml. Em seguida acrescentaram-se as quantidades variáveis da solução padrão do interferente em estudo, após o que foram adicionados, da maneira já descrita, os reativos anteriormente especificados e feita a titulação conforme já salientado.

Quando foi necessário o estudo da eliminação da influência de um determinado íon, este também foi feito separadamente. Dessa forma, para eliminar a interferência do ferro trivalente, foi tentada a redução deste com ácido acórbico e posterior complexação do ferro divalente na forma de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$. Para tal, foram adicionados após as soluções de cálcio, ou de cálcio e magnésio, e de ferro, 10 ml de solução de ácido acórbico a 10% e em seguida os reativos já mencionados.

Para eliminar a interferência do íon manganês, mediante redução dos compostos oxidantes que se formam, procedeu-se de maneira semelhante, isto é após a adição das soluções padrões e antes dos demais reativos, foram acrescentados 10 ml de solução de ácido acórbico a 10%.

Para eliminar a influência do ânion fosfato, foram empregados dois processos, ambos baseados na precipitação do citado ânion na forma de fosfato férrico. Inicialmente, tentou-se a citada precipitação, apenas na presença de solução de cloreto férrico, procedendo-se da seguinte maneira: as soluções padrões dos elementos em análise e do interferente, foram transferidas para copo de 250 ml, foi acrescentada água destilada até um volume de aproximadamente 50 ml e em seguida foram adicionados 1 ml de solução contendo 1 mg de Fe^{3+} por ml, 2 gotas de solução alcoólica de vermelho de metila a 0,1% e solução de NH_4OH (1+3) até a viragem do indicador e mais um pequeno excesso (mais ou menos 1 ml). O material foi aquecido à ebulição e assim permaneceu por 5 minutos. Em seguida, foi feita a filtração e lavagem do precipitado formado. O líquido foi recebido em frasco de Erlenmeyer de 250 ml e após o conteúdo deste esfriar, foram acrescentados os reativos já descritos anteriormente e procedida a titulação da forma já comentada.

Outro processo aplicado com a mesma finalidade, foi similar ao já descrito, somente que, após a adição da solução contendo o íon férrico, acrescentou-se 1 ml de solução de ácido

acético (1+1). As demais operações e os reativos empregados foram idênticos ao descrito no primeiro processo.

Determinação de cálcio e magnésio em material vegetal pelo EDTA —

Um grama do material vegetal finamente moído, foi transferido para cápsula de porcelana e incinerado a 450-500°C, até obtenção de cinzas brancas. A seguir, foram acrescentados 10 ml de solução de HCl (1+1) e o material foi deixado secar em “banho de vapor”. Depois de seco foi novamente tratado com solução de HCl (1+9) e aquecido levemente. O resíduo foi filtrado, lavou-se a cápsula e o papel de filtro com água destilada e o filtrado foi recebido em balão volumétrico de 100 ml, que depois de frio, teve o seu volume completado com água destilada.

Cinquenta mililitros (ou uma alíquota menor, dependendo do teor de cálcio e magnésio do material) do extrato, foram transferidos para copo de 250 ml, acrescentados 3 ml de solução contendo 1 mg de Fe^{3+} por ml, 1 ml de solução de ácido acético (1+1), 2 gotas de solução alcoólica de vermelho de metila a 0,1% e solução de NH_4OH (1+3) até viragem do indicador e mais um pequeno excesso (1 ml). A solução foi aquecida até ebulição permanecendo assim durante 5 minutos. O material foi filtrado ainda quente, e o copo e o papel de filtro foram lavados com água destilada quente. O filtrado foi recebido em balão volumétrico de 100 ml e após esfriar, completou-se o volume com água destilada. Cinquenta mililitros dessa solução foram transferidos para frasco de Erlenmeyer de 250 ml, acrescentou-se água destilada até um volume de aproximadamente 100 ml e em seguida foram acrescentados, pela ordem e seguidos de agitação, os seguintes reativos: 4 ml de solução de NaOH a 20%, 2 ml de solução de KCN a 5%, 5 gotas de trietanolamina e 5 gotas de solução de calcon a 1%. Titulou-se com solução de EDTA 0,01 M até obtenção da cor azul puro estável. O volume de solução de EDTA consumido nessa titulação multiplicado pelo fator 0,4, fornece a quantidade de cálcio (em mg) na alíquota titulada. Outros cinquenta mililitros da solução, foram transferidos para Erlenmeyer de 250 ml, acrescentados mais ou menos 50 ml de água destilada e em seguida foi feita a adição dos seguintes reativos (pela ordem e seguidos de agitação): 5 ml de solução tampão pH 10, 2 ml de solução de KCN a 5%, 5 gotas de trietanolamina e 6-7 gotas de

solução de Eriocromo Negro T a 0,5%. Titulou-se com solução de EDTA 0,01 M até obtenção da côr azul puro estável. O volume gasto nessa titulação, menos o volume gasto na titulação anterior (determinação do cálcio), quando multiplicado pelo fator 0,24 forneceu a quantidade de magnésio (em mg) na alíquota titulada.

As determinações de cálcio por permanganometria, seguiram marcha analítica já descrita anteriormente (CATANI et al, 1959). A determinação foi feita em alíquota correspondente a 0,500g do material vegetal.

Na determinação do magnésio, foi empregado o método colorimétrico do tiazol amarelo, seguindo-se em linhas gerais o método descrito por LOTT et al (1956)

3 — RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Determinação isolado do cálcio, do magnésio, do cálcio em presença de magnésio e do cálcio mais magnésio.

Os resultados obtidos na determinação isolada do cálcio e de magnésio, na determinação do cálcio em presença de magnésio e na titulação conjunta do cálcio e magnésio, podem ser apreciados no quadro 1.

QUADRO 1

Determinação isolada do cálcio, do magnésio, do cálcio em presença do magnésio e do cálcio mais magnésio. (Média de 5 repetições).

Ca ²⁺ adicio- nado mg	Mg ²⁺ adicio- nado mg	Ca ²⁺ determinado mg	Mg ²⁺ determinado mg	Ca ²⁺ determinado e. mg	Mg ²⁺ determinado e. mg
5,00	—	4,992 ± 0,015	—	—	—
5,00	2,65	5,032 ± 0,023	—	—	—
3,00	2,65	3,072 ± 0,015	—	—	—
1,00	2,65	1,060 ± 0,006	—	—	—
10,00	2,65	10,144 ± 0,010	—	—	—
—	4,42	—	4,424 ± 0,010	—	—
e. mg	e. mg	—	—	0,470 ± 0,000	—
0,25	0,22	—	—	0,370 ± 0,000	—
0,15	0,22	—	—	0,270 ± 0,000	—
0,05	0,22	—	—	0,720 ± 0,000	—
0,50	0,22	—	—	0,230 ± 0,000	—
0,15	0,08	—	—	—	—

Os dados do quadro 1 demonstram que a titulação isolada do cálcio e do magnésio apresentam exatidão e precisão satisfatórias. A presença do magnésio na determinação do cálcio, não impede a titulação precisa do citado cátion. Na titulação conjunta dos citados íons, os resultados evidenciam que exatidão e precisão da técnica aplicada, é superior à de determinação isolada do cálcio. A razão disso, é a melhor percepção do ponto final de titulação, que se obtém quando se emprega o Eriocromo Negro T.

É de se salientar que, conforme já foi descrito, mesmo nessas titulações, onde não era de se esperar a presença de substâncias interferentes, foram acrescentados agentes complexantes auxiliares, KCN e trietanolamina. Dessa forma eliminou-se a possibilidade de pequenos êrros, devido a substâncias interferentes que estivessem contaminando as soluções.

Influência do cátion férrico

A influência do íon férrico na determinação isolada do cálcio foi estudada mediante a determinação de 3,000 mg do citado cátion em presença de 100; 200; 500; 1000; 2000 e 5000 microgramas de ferro trivalente. Até 1000 microgramas de íon férrico, não foi notada nenhuma influência, porém em valores superiores à citada quantidade, o ponto final já se tornava obscurecido pela grande quantidade de precipitado que se forma. Na titulação conjunta de cálcio e magnésio, a influência do cátion férrico foi estudada nas mesmas quantidades do experimento anterior e em presença de 0,15 e. mg de Ca^{2+} e 0,22 e. mg de Mg^{2+} (0,37 e. mg de Ca^{2+} e Mg^{2+}). Observou-se que até 500 microgramas de ferro, é possível a determinação, se bem que a côr azul pura seja destruída (obtem-se uma côr violeta) mais ou menos 5 minutos após a obtenção do ponto final de titulação. Isto parece demonstrar, que nas condições desta titulação (pH 10), ainda existe ferro em solução e sendo assim êle age de maneira análoga ao manganês, destruindo o indicador, conforme sugerem alguns autores citados por WELCHER (1958).

No quadro 2 são apresentados os resultados obtidos no estudo da influência do ferro trivalente.

Quando foi feita a tentativa de se eliminar a influência do cátion férrico, mediante redução deste íon com ácido ascórbico e posterior complexação do ferro divalente com cianeto, conforme sugerem diversos autores (WELCHER, 1958; REIL-

QUADRO 2

Determinação de cálcio e de cálcio mais magnésio em presença de íons férrico.

Ca ²⁺ colocado mg	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ colocados e. mg	Fe ³⁺ colocados microgramas	Ca ²⁺ encontrado mg	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ encontrado e. mg
3,00	—	100	3,02	—
3,00	—	200	2,98	—
3,00	—	500	3,00	—
3,00	—	1000	3,02	—
3,00	—	2000	—	—
3,00	—	5000	—	—
—	0,37	100	—	0,37
—	0,37	200	—	0,37
—	0,37	500	—	0,37
—	0,37	1000	—	—
—	0,37	2000	—	—
—	0,37	5000	—	—

LEY et al 1959), os resultados foram idênticos aos já obtidos, isto é, não foi possível a eliminação da citada influência mediante o uso da mencionada técnica. É conveniente lembrar que foram empregados nos estudos descritos, KCN e trietanolamina, sendo este último reativo capaz de complexar pequenas quantidades de ferro (WELCHER, 1958; REILLEY et al, 1959; SCHWARZENBACH, 1960).

Observa-se porém, que pequenas quantidades de ferro trivalente (conforme ocorre em material vegetal), não interferem nas mencionadas titulações. Quando se considera ainda, que o extrato de material vegetal sendo previamente tratado por hidróxido de amônio, apenas uma fração muito pequena do ferro poderia passar à solução à ser titulada, pode-se considerar como eliminada a possibilidade da interferência do íon férrico.

Influência do íon manganês

Nesse estudo, quando se procedeu à titulação isolada do cálcio, foram empregados 3,00 mg (0,15 e. mg) do citado cátion e quantidades variáveis de manganês (0,002; 0,004; 0,007; 0,018 e 0,036 e. mg de Mn²⁺).

Foi verificado que até 100 microgramas de manganês (0,004 e. mg) não se observou nenhuma influência. Porém, a

QUADRO 3

Influência do manganês na determinação do cálcio e do cálcio mais magnésio.

Ca ²⁺ colocado e. mg	Mn ²⁺ colocado e. mg	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ colocado e. mg	Sol. ac. ascorbico 10% ml	Ca ²⁺ determ. e. mg	Ca ²⁺ determ. e. mg	Mn ²⁺ determ. e. mg	diferença e. mg
0,150	0,002	—	—	0,15	—	—	0,000
0,150	0,004	—	—	0,15	—	—	0,000
—	0,002	0,37	—	—	0,37	—	0,000
—	0,004	0,37	—	—	0,38	—	0,010
0,150	0,002	—	10	0,154	—	—	+ 0,004
0,150	0,004	—	10	0,155	—	—	+ 0,005
0,150	0,007	—	10	0,157	—	—	+ 0,007
0,150	0,018	—	10	0,166	—	—	+ 0,016
0,150	0,036	—	10	0,186	—	—	+ 0,036
—	0,002	0,370	10	—	0,374	—	+ 0,004
—	0,004	0,370	10	—	0,374	—	+ 0,004
—	0,007	0,370	10	—	0,374	—	+ 0,004
—	0,018	0,370	10	—	0,376	—	+ 0,006
—	0,036	0,370	10	—	0,406	—	+ 0,036

partir do 200 microgramas (0,007 e.mg) o indicador foi destruído, pela ação oxidante dos compostos de manganês tetravalente, que se formam em meio alcalino (SCHWARZENBACH, 1960). Na determinação conjunta do cálcio e magnésio, também a partir de 200 microgramas de Mn^{2+} , observou-se idêntica destruição do indicador.

Tem sido preconizado, para eliminar a influência do íon manganês, o uso de substâncias redutoras, que eliminam os já citados compostos oxidantes que se formam (WEILLEY et al 1959; SCHWARZENBACH, 1960). Dessa forma, procurou-se estudar o efeito da adição de solução de ácido ascórbico, tanto na titulação isolada do cálcio como na determinação conjunta de cálcio e magnésio, e em presença de manganês. Os estudos foram efetuados da maneira já descrita e os resultados obtidos podem ser apreciados no quadro 3.

Pelos dados do quadro 3, verifica-se que os resultados obtidos em presença de até 100 microgramas de manganês são satisfatórias. Quando se empregou o ácido ascórbico para reduzir o compostos oxidantes formados, o manganês divalente consumiu EDTA e acarretou um erro positivo na determinação do cálcio ou do cálcio mais magnésio, igual a quantidade da manganês adicionada.

Influência dos íons sulfato e alumínio

O estudo da influência dos íons SO_4^{2-} e Al^{3+} , tanto sobre a titulação do cálcio, como sobre a titulação conjunta de cálcio e magnésio, demonstraram que esses íons não apresentaram interferência, pelo menos até as quantidades estudadas 20,0 mg de SO_4^{2-} e 5600 microgramas de Al^{3+}).

Deve ser salientado que nas titulações sempre foram empregadas cinco gotas de trietanolamina, o que contribui para eliminar parte do alumínio, uma vez que essa substância é capaz de complexar o mencionado elemento em meio alcalino (REILLEY et al, 1959).

Nos quadros 4 e 5 são apresentados os resultados obtidos, respectivamente nos estudos da influência do sulfato e do alumínio.

Os dados dos quadros 4 e 5 demonstram que a exatidão e a precisão obtidas nas determinações de cálcio e de cálcio e magnésio, em presença de quantidades variáveis de sulfato e de alumínio, são satisfatórias.

QUADRO 4

Determinação de cálcio e de cálcio mais magnésio em presença de sulfato.

Ca ²⁺ + Mg ²⁺ colocado mg	Ca ²⁺ colocados e. mg	SO ₄ ²⁻ colocado mg	Ca ²⁺ determin. mg	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ determin. e. mg
2,94	—	2,5	2,94	—
2,94	—	5,0	2,96	—
2,94	—	10,0	2,92	—
2,94	—	20,0	2,96	—
—	0,46	2,5	—	0,47
—	0,46	5,0	—	0,47
—	0,46	10,0	—	0,47
—	0,46	20,0	—	0,47

QUADRO 5

Determinação de cálcio e de cálcio mais magnésio em presença de alumínio.

Ca ²⁺ colocado mg	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ colocados e. mg	Al ³⁺ colocados microgramas	Ca ²⁺ determin. mg	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ determin. e. mg
2,94	—	110	2,94	—
2,94	—	220	2,92	—
2,94	—	560	2,94	—
2,94	—	1120	2,98	—
2,94	—	2240	2,96	—
2,94	—	5600	2,96	—
—	0,26	110	—	0,26
—	0,26	220	—	0,27
—	0,26	560	—	0,26
—	0,26	1120	—	0,27
—	0,26	2240	—	0,27
—	0,26	5600	—	0,27

Influência do ânion fosfato

O estudo da influência do ânion fosfato foi conduzida de maneira similar aos demais já descritos. Na titulação isolada de cálcio, verificou-se que a partir de 1,0 mg de PO₄³⁻, já era possível constatar a interferência do citado íon. Essa influência se manifestou da maneira já descrita por diversos autores (WILSON, 1950; MASON, 1952; SMITH & MACCALLUM, 1956; MIDDLETON, 1961), ou seja, um ponto final

reversível, ocasionado pela precipitação do ortofosfato de cálcio em meio alcalino.

Na titulação conjunta de cálcio e magnésio, verificou-se que a influência do ânion em apreço, é menor. Assim, o fenômeno de reversibilidade do ponto final da titulação, só foi observado quando a titulação foi efetuada em presença de 16 mg de PO_4^{3-} .

No quadro 6, são apresentados os resultados obtidos nos estudos descritos.

QUADRO 6

Determinação de cálcio e de cálcio mais magnésio em presença de fosfato.

Ca^{2+} colocado mg	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ colocados e. mg	PO_4^{3-} colocado mg	Ca^{+2} encontrado mg	encontrado e. mg
2,94	—	0,25	2,96	—
2,94	—	0,50	2,92	—
2,94	—	1,00	rev.*	—
2,94	—	2,00	rev.	—
2,94	—	4,00	rev.	—
—	0,46	0,25	—	0,47
—	0,46	0,50	—	0,47
—	0,46	1,00	—	0,47
—	0,46	2,00	—	0,47
—	0,46	4,00	—	0,46
—	0,46	8,00	—	0,47
—	0,46	16,00	—	rev.

* Significa que o ponto final da titulação foi reversível.

Dessa forma, podemos verificar que a influência do ânion fosfato deve ser eliminada, pois apesar de não influir na titulação conjunta do cálcio e magnésio, impede a percepção do ponto final na titulação do cálcio.

A eliminação da citada técnica tem sido tentada mediante o emprêgo de inúmeras técnicas. Uma delas consiste da adição de um excesso de EDTA e posterior determinação desse excesso, mediante titulação com solução padronizada de MgCl_2 (MASON, 1950; JOHNSON & ULRICH, 1959; POI-DEVIN & ROBINSON, 1964). Entretanto êsse método tem se revelado pouco prático. Outra técnica utilizada, baseia-se na separação do interferente por resina de troca aniônica (MASON, 1952; JENNESS, 1953; KOWALSK & SOLLORZ,

1964. Essa técnica, empregada em estudos preliminares, não se mostrou satisfatória para trabalhos de rotina. Também tem sido empregada a precipitação do fosfato com molibdato de amônio (MIDDLETON, 1961), além de outras técnicas conforme cita WELCHER (1958).

SMITH & MCCALLUM (1956) propuseram uma técnica de eliminação de fosfato, baseada na precipitação desse ânion, na forma de fosfato férrico. Esses autores acrescentavam solução contendo ferro trivalente ao extrato de plantas e precipitavam o fosfato alcalinizando a solução. A mencionada técnica foi a inicialmente empregada da maneira como já foi descrita. Conforme pode ser observado pelos resultados apresentados no quadro 7, a citada técnica não foi satisfatória.

QUADRO 7

Determinação de cálcio em presença de fosfato, mediante a precipitação em presença de íons férricos.

Ca ²⁺ colocado mg	P _{0,3} ⁻ colocado mg	Fe ⁺³ colocado mg	Ca ²⁺ encontrado mg
2,94	1,0	1,0	2,74*
2,94	2,0	1,0	2,50*
2,94	5,0	1,0	1,06*
2,94	1,0	3,0	2,82*
2,94	2,0	3,0	2,60*
2,94	5,0	3,0	1,88*

*Valores calculados a partir da primeira "viragem" do indicador.

TREADWELL & HALL (1948) descrevem a reação entre o íon férrico e o ânion HPO₄²⁻, como sendo reversível e incompleta, caso não exista no meio uma substância aceitadora de prótons (H⁺). Esses mesmos autores citam que em presença de íon acetato, a reação pode ser facilmente completada no sentido da formação de fosfato férrico. Aliás, dessa forma a citada reação tem sido utilizada, inclusive para determinação quantitativas de fosfato (LITEANU et al, 1963).

Baseados nesses fatos, passou-se a aplicar a mencionada técnica isto é, a precipitação do fosfato em presença de íons férrico e acetato.

No quadro 8 são apresentados os resultados obtidos.

QUADRO 8

Determinação de cálcio e de cálcio mais magnésio, em presença de fosfato, usando-se ácido acético e íons férrico para precipitação do citado ânion.

Ca ²⁺ colocado mg	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ colocado e. mg	PO ₄ ³⁻ coloc. mg	Fe ³⁺ coloc. mg	Ca ²⁺ determinado mg	Ca ²⁺ + Mg ²⁺ determinado e. mg
2,94	—	0	3	2,92	—
2,94	—	1,00	3	2,92	—
2,94	—	2,00	3	2,92	—
2,94	—	4,00	3	2,92	—
—	0,26	0	3	—	0,26
—	0,26	1,00	3	—	0,26
—	0,26	2,00	3	—	0,26
—	0,26	4,00	3	—	0,26

Os dados do quadro 8, demonstram que utilizando-se a técnica descrita é possível eliminar a interferência do ânion fosfato na determinação do cálcio e que o tratamento efetuado não interfere na determinação conjunta do cálcio e magnésio.

Determinação de cálcio e magnésio em vegetais

Aplicando-se a técnica já descrita, foi efetuada a determinação de cálcio e magnésio em material vegetal de diferentes origens. Os resultados obtidos através da análise quelatométrica, podem ser comparados com aqueles obtidos por permanganometria (para o cálcio) e por colorimetria (para o magnésio), mediante a observação dos dados do quadro 9. Os resultados aí apresentado referem-se à média de cinco determinações, isto é, 5 pesagens diferentes para a determinação de cálcio e magnésio por quelatometria e outras 5 pesagens para determinação permanganométrica do cálcio e colorimétrica do magnésio.

QUADRO 9

Determinação de cálcio e magnésio em material vegetal por quelatometria (EDTA), permanganometria e colorimetria.

Material	Método quelatométrico		Permanganometria	Colorimetria
	Ca %	Mg %	Ca %	Mg %
Repôlho (fôlhas)	2,632±0,072	0,554±0,042	2,640±0,031	0,610±0,006
Bananeira (fôlhas)	1,180±0,010	0,346±0,015	1,108±0,015	0,324±0,005
Laranjeira (fôlhas)	3,064±0,080	0,314±0,003	3,004±0,014	0,334±0,003
Couve (p. aérea)	2,202±0,008	0,322±0,010	2,144±0,018	0,360±0,005
Milho (fruto)	0,040±0,000	0,098±0,002	0,036±0,003	0,102±0,002
Feijão (fruto)	0,218±0,005	0,146±0,002	0,216±0,003	0,156±0,005
Cana de açúcar (fôlhas)	0,478±0,005	0,096±0,003	0,476±0,007	0,106±0,005
Amendoim (fôlhas)	1,268±0,022	0,904±0,010	1,256±0,011	0,894±0,004
Café (frutos)	0,174±0,002	0,122±0,004	0,158±0,002	0,090±0,000

Conforme os dados do quadro 9 permitem concluir, os resultados obtidos na determinação quelatométrica de cálcio e magnésio em vegetais, são comparáveis aquêles obtidos através dos métodos mais comuns, atualmente empregados, na determinação desses elementos no citado material.

Pode-se verificar também que a precisão oferecida pelo método do EDTA é satisfatória e deve-se ressaltar que a marcha analítica proposta, facilita a análise dos dois elementos, tornando-a mais rápida.

4 — CONCLUSÕES

Os resultados obtidos, através dos experimentos realizados, permitem as seguintes conclusões:

a) A presença de hidróxido de magnésio, quando se efetua a determinação isolada do cálcio a pH 12 a 12,5, não

traz inconvenientes à titulação do cálcio e os resultados obtidos dessa forma apresentam uma precisão satisfatória.

b) O íon férrico, influencia a determinação do cálcio e a titulação conjunta de cálcio e magnésio. Na determinação do cálcio, em virtude do elevado pH da solução, a interferência é notada a partir de 1 mg de ferro trivalente, e causada pelo apreciável volume do precipitado formado. Na determinação de cálcio mais magnésio, a partir de 500 microgramas de íon férrico nota-se a interferência, porém essa evidencia-se pela destruição do indicador. A tentativa de eliminar a influência do citado cátion, mediante redução com ácido ascórbico e posterior complexação do íon ferroso, com KCN, não foi satisfatória.

c) O manganês influencia a determinação isolado do cálcio e a titulação conjunta de cálcio e magnésio, a partir de 200 microgramas do citado elemento. Sua interferência caracteriza-se pela destruição rápida do indicador. Quando se empregou ácido ascórbico com a finalidade de eliminar essa interferência, o manganês divalente consumiu EDTA e acarretou um erro positivo.

d) Os íons sulfato e alumínio, nas quantidades estudadas não prejudicaram as determinações.

e) O íon fosfato impede a perfeita percepção do ponto final da titulação isolada do cálcio, a partir de 0,5 mg de PO_4^{3-} . Na titulação conjunta de cálcio e magnésio o citado ânion só apresenta influência a partir de 16 mg de PO_4^{3-} . A razão desse comportamento talvez seja devido ao pH empregado nas duas titulações, respectivamente pH 12 a 12,5 e pH 10. O ânion fosfato pode ser precipitado na forma de fosfato férrico, desde que no meio de reação exista uma substância aceitadora de prótons. O emprêgo do íon acetato, com essa finalidade foi satisfatório.

f) A determinação quelatométrica do cálcio e magnésio em materiais vegetais, apresenta uma precisão satisfatória e os resultados obtidos mediante o emprêgo da técnica descrita, são comparáveis aquêles obtidos por permanganometria (para o cálcio) e por colorimetria (para o magnésio).

5 — SUMMARY

The present work reports a study of the chelatometric method (by EDTA titration) for determining calcium and magnesium in plant materials.

A preliminary study about the influence of several ions (Fe^{3+} , PO_4^{3-} , Al^{3+} , SO_4^{2-} and Mn^{2+}) was performed. The presence of sulfate and aluminum did not cause interference in the method. Manganese (200 micrograms) interferes by causing the color of the indicator to fade. Iron interferes only up 1 mg in the determination of calcium and up to 500 micrograms in the determination of calcium plus magnesium. Phosphate interferes, giving lower results, because the end point comes to soon.

The elimination of phosphate interference was necessary. This ion can be removed by precipitation as ferric phosphate adding ferric iron, acetate and ammonium hydroxide.

In order to compare the chelatometric (based in the proposed technique) and permanganometric (for calcium) and colorimetric (for magnesium) methods, five replications of different plants materials were analysed by the methods.

The data obtained allowed to conclude that technique proposed is good and the accuracy is satisfactory.

6 — BIBLIOGRAFIA CITADA

- CATANI, R. A., H. C. ARRUDA, D. PELLEGRINO & H. BERGAMIN FILHO, 1959 — A absorção de nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre e silício pela cana de açúcar, C 419, e o seu crescimento em função da idade. Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz": 16: 167-190.
- CHENG, K. L. & R. H. BRAY, 1951 — Determination of Calcium and Magnesium in Soil and Plant Material. Soil Sci. 74: 449-558
- GLÓRIA, N.A.DA, R.A. CATANI & T. MATUO, 1964 — Método do EDTA na determinação do cálcio e magnésio "trocável" do solo Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz" 21: 219-228.
- JENNES, R. 1953 — Titration of Calcium and Magnesium in Milk and Milk Fraction with Ethylenediamine Tetraacetate. Anal. Chem. 25: 966-968.
- JOHNSON, C. M. & A. ULRICH, 1959 — Analytical methods for use in plant analysis. California Agricultural Experiment Station (Bulletin 766) 77pp.
- KOWALSKA, E. & J. SOLLORZ, 1964 — Complexometric determination of calcium in orthophosphoric acid solution after removal of phosphate by anion exchange. Chem. Anal. (Warsaw) 9: 349-352 (1964) (original não consultado, citado em Anal. Abstracts 12: 3758 (1965)).
- LITEANU, C., I. CRISON & L. TRUTA, 1963 — Complexometric determination of anions. I — Determination of ferric phosphate by titration of unconsumed iron. Stud. Univ. Babeş-Bolyai, Cluj. Chim. (Romania) 8: 31-37 (1963) (original não consultado, citado em Anal. Abstracts 12: 3821 (1965)).

- LOTT, W. L., J. P. NERY & GALLO, 1956 — A técnica de análise foliar aplicada ao cafeeiro. Instituto Agronômico de Campinas, Estado de São Paulo. (Boletim n. 79) 29 pp.
- MASON, A. C., 1950 — Rapid method for determining small quantities of calcium in plant material (Preliminary Note) Ann. Rept. East. Malling Research Sta. Kent 1950, 122-123 (original não consultado, citado em C.A. 47: 9208 (1963)).
- MASON, A. C., 1952 — The Determination of Small Amounts of Calcium in Plant Material. Analyst 77: 529-533.
- MIDDLETON, K. R., 1961 — Elimination of phosphate interference in EDTA determination of calcium and magnesium in plant ash. Analyst 86: 111-116.
- POIDEVIN, N. LE & L. A. ROBINSON, 1964 — Métodos de diagnóstico foliar utilizados nas plantações de grupo Booker na Guiana Inglesa. I — Amostragem e técnica de análise. Fertilité, 21: 3-11.
- REILLEY, C. N., R. W. SCHMID & F. S. SADEK, 1959 — Chelon Approach to Analysis. II — Ilustrative Experiments⁴ J. Chem. Ed. 36: 619-626.
- SCHWARZENBACH, G., W. BIEDERMAN & F. BANGERTER, 1946 — Komplexe VI. Neue einfache Tritmermethoden zur Bestimmung der Wasserhart. Helv. Chim. Acta. 29: 811-818.
- SCHWARZENBACH, G., 1960 — Complexometric Titrations, 2nd ed. New York. Interscience Publishers Inc. 132 pp.
- SMITH, A. M. & E. S. R. McCALLUM, 1956 — The determination of calcium and magnesium in plant material with disodium ethylenediamine-tetra-acetate, Analyst 81: 160-163.
- TREADWELL, F. P. & W. T. HALL, 1948 — Analytical Chemistry. 7nd ed. New York. John Wiley & Sons Ltda.. 630 pp.
- WELCHER, F. J., 1958 — The analytical uses of Ethylenediamine Tetraacetic Acid. 2nd ed. Princeton, New Jersey. D. Van Nostrand Company Inc. 366 pp.
- WILSON, A. E., 1950 — Volumetric Determination of Calcium and Magnesium in Leaf Tissue. Anal. Chem. 22: 1571-1572.

