

DETERMINAÇÃO DO CÁLCIO EM PLANTAS POR FOTOMETRIA DE CHAMA (*)

F. A. F. DE MELLO e E. MALAVOLTA

Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"
Universidade de S. Paulo — Piracicaba

INTRODUÇÃO

Para os laboratórios que analisam com frequência um grande número de amostras de plantas é altamente vantajoso o uso de métodos que, além de exatos, sejam de execução rápida. No caso da determinação do cálcio, o emprêgo da fotometria de chama seria recomendável, não fosse a interferência dos íons fosfato e sulfato. Recentemente, porém, BROGAN (1960) mostrou que na presença de elevadas concentrações de qualquer desses aniônios pequenas variações de um deles não interferem com a emissão do cálcio. Baseado nisso, adotou um método que consiste em se dosar o cálcio em presença de excesso de sulfato usando o fotômetro Lange, modelo 3, com chama proveniente da mistura ar/propano-butano. Resultados muito bons — relativamente a outros métodos usados para comparação — foram obtidos por BROGAN (1960), fazendo a determinação do Ca em extratos nítrico-sulfúrico-perclórico de plantas e empregando padrões contendo 2,5 - 3,5% de H₂SO₄ (vol./vol.). Tal procedimento tem a desvantagem de não permitir a dosagem do enxofre no mesmo extrato. Por isso decidiu-se: (1) comprovar (ou não) a exatidão dos resultados de BROGAN (1960) no que tange a eliminação das interferências; (2) verificar as possibilidades da técnica no fotômetro de chama.

(*) Trabalho feito com ajuda da Fundação Rockefeller, New York, U.S.A., Conselho Nacional de Pesquisas e Instituto Brasileiro do Café.

ma ligado ao espectrofotômetro Beckman B usando mistura 02/acetileno que dá chama mais quente; (3) verificar a possibilidade de se determinar o Ca em extratos nitricoperclóricos de plantas a uma alíquota dos quais se adiciona previamente H_2SO_4 para dar-lhes 2,5% desse ácido.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas 10 amostras distintas de plantas como aparece no quadro I.

Os métodos empregados foram os seguintes:

a — Método do oxalato. De uma alíquota do extrato clorídrico obtido da cinza do material vegetal foram eliminados ferro e alumínio e o cálcio precipitado como oxalato; a seguir, titulou-se com uma solução de $KMnO_4$ 0,1N o ácido oxálico proveniente do tratamento do oxalato de cálcio com ácido sulfúrico.

b — Método de BROGAN (1960). Digestão do material com uma mistura de HNO_3 e H_2SO_4 concentrados e ácido perclórico a 60% na relação volumétrica de 10:6:3. Do mesmo modo preparamos uma solução padrão contendo 300 ppm de Ca, a partir do $CaCl_2$ (BROGAN, 1960).

c — Método de BROGAN (1960) modificado. Digestão do material com ácido nítrico concentrado e ácido perclórico a 60% (TOTH & al., 1948) e fotometrisar usando padrão com 300 ppm de Ca (como $CaCl_2$) em água destilada, contendo 2,5% de H_2SO_4 concentrado; alíquotas do extrato receberam previamente 0,25 ml de $H_2SO_4/9,75$ ml.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No quadro I aparecem os resultados obtidos com a aplicação dos diversos procedimentos e métodos.

Observa-se que os resultados apresentados são razoavelmente concordantes o que permite o emprêgo da fotometria de chama nos trabalhos desta natureza, usando-se a modificação proposta à técnica de BROGAN (1960).

Quadro I — Teores de fósforo, enxofre e cálcio em diversas amostras de plantas

Material	P %	S %	Oxalato (volum.)	Ca %	
				BROGAN (1960)	BROGAN (1960) modificado
Algodoeiro					
Caule e ramos	0,09	0,80	0,78	0,92	0,84
Capulhos	0,24	0,16	0,45	0,60	0,51
Fóllhas inteiras	0,27	0,54	2,35	2,31	2,31
Limbos	0,20	0,50	4,37	4,38	4,26
Cafeeiro					
Fóllhas	0,52	1,29	1,00	0,96	0,98
Raízes	0,27	0,82	0,78	0,76	0,80
Beringela					
Fóllhas	0,55	0,27	2,48	2,10	2,16
Laranjeira					
Fóllhas	0,13	0,26	3,36	3,15	3,16
Milho					
Fóllhas	0,27	0,73	0,78	1,05	0,90
Quiabeiro					
Ramos e fóllhas	0,30	0,23	2,46	2,64	2,49

RESUMO E CONCLUSÕES

Foi feita uma comparação entre o método do oxalato de amônio para determinação de cálcio em material de plantas com o método de BROGAN (1960) e uma modificação deste introduzida pelos autores do presente trabalho. Os resultados obtidos foram concordantes e justificam o emprêgo da fotometria de chama na dosagem do referido catiônio em plantas.

Os autores propõem a seguinte marcha analítica: digerir 1g do material com HNO₃ conc. (7ml), até que o residuo sólido adquira coloração branca amarelada. Adicionar 1ml de HClO₄ a 60% e prosseguir a digestão até aparecimento de fumos brancos deste ácido. Esfriar e completar o volume a 100ml com água destilada; pipetar uma alíquota de 9,75ml e juntar 0,25ml H₂SO₄ concentrado. Medir a emissão ajustando o instrumento com uma solução padrão contendo 300 ppm de Ca (preparado com CaCl₂) em água destilada e 2,5% de H₂SO₄ concentrado. Comprimento de onda de 624 m μ .

SUMMARY

The interference by SO_4^{2-} and PO_4^{3-} in the flame photometric determination of Ca in plant material can be removed by using an excess of sulfate ions (as H_2SO_4), both in the standard and in the nitric-perchloric extracts. The following procedure was worked out: 1 gm of the dry, ground material is digested with nitric and perchloric acids, the extract being made up to a volume of 100 ml. To a 9.75ml aliquot is added 0.25ml concentrated sulfuric acid in order to make the extract 2.5 per cent with respect to the sulfuric acid. The flame attachment to the Beckman B spectrophotometer (02/acetylene) is adjusted by using a 300 ppm. Ca standard containing 2.5 per cent sulfuric acid. Samples and standard readings are taken at 624 m μ . Results obtained by this procedure are in good agreement with those obtained by the volumetric method involving precipitation of Ca^{++} by ammonium oxalate and titration with permanganate.

LITERATURA CITADA

BROGAN, J. C., 1960 — Flame-photometric determination of calcium in plants. **J. Sci. Food Agric.** 11: 446-449.

TOTH, S. J., A. L. PRINCE, A. WALLACE & D. K. MIKKELSEN, 1948 — Rapid quantitative determination of eight mineral elements in plant tissue by a systematic procedure involving use of a flame photometer. **Soil Sci.** 66: 459-466.