

## 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-sulfurico-perclórico de plantas e empregando padrões contendo 2,5 - 3,5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (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
<b>Algodoeiro</b>					
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
<b>Cafeeiro</b>					
Fóllhas	0,52	1,29	1,00	0,96	0,98
Raízes	0,27	0,82	0,78	0,76	0,80
<b>Beringela</b>					
Fóllhas	0,55	0,27	2,48	2,10	2,16
<b>Laranjeira</b>					
Fóllhas	0,13	0,26	3,36	3,15	3,16
<b>Milho</b>					
Fóllhas	0,27	0,73	0,78	1,05	0,90
<b>Quiabeiro</b>					
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 HNO<sub>3</sub> conc. (7ml), até que o residuo sólido adquira coloração branca amarelada. Adicionar 1ml de HClO<sub>4</sub> 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 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Medir a emissão ajustando o instrumento com uma solução padrão contendo 300 ppm de Ca (preparado com CaCl<sub>2</sub>) em água destilada e 2,5% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Comprimento de onda de 624 m $\mu$ .

## SUMMARY

The interference by  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  in the flame photometric determination of Ca in plant material can be removed by using an excess of sulfate ions (as  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 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  $\mu$ . Results obtained by this procedure are in good agreement with those obtained by the volumetric method involving precipitation of  $\text{Ca}^{++}$  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.