

DETERMINAÇÃO POLAROGRAFICA DO ZINCO EM PLANTAS, APÓS A SUA SEPARAÇÃO EM RESINA TROCADORA DE ÍONS *

R. A. CATANI
N. A. DA GLORIA
H. BERGAMIN FILHO

E. S. A. "LUIZ DE QUEIROZ"

1. INTRODUÇÃO

Um exame dos trabalhos publicados sobre os métodos de determinação do zinco em quantidades relativamente baixas, evidencia que uma das maiores dificuldades encontradas reside na separação do citado elemento de seus interferentes (MARGERUM & SANTACANA, 1960).

Tanto os métodos colorimétricos e espectrofotométricos, como os baseados no emprêgo do polarógrafo, exigem uma separação prévia do zinco para em seguida ser conduzida a determinação.

O método mais empregado para a separação do zinco de outros íons é o que usa a ditizona (difentiliocarbazona), havendo inúmeras variações ou modificações do mesmo (SANDELL, 1959). Entretanto, o isolamento do zinco por meio de ditizona associada a outras substâncias, constitui um processo muito moroso.

No caso particular da determinação do zinco por polarografia, a situação torna-se mais complexa e morosa, porquanto após a separação do elemento com ditizona e outras substâncias (tetracloreto de carbono, clorofórmio, etc.) os solventes devem ser eliminados (MENZEL & JACKSON, 1951), antes de ser executada a determinação polarográfica.

A separação do zinco de diversos elementos, como ferro, cobalto, manganês, níquel e cobre, por meio de resinas de troca iônica, foi executada pela primeira vez por KRAUS & MOORE (1953) e logo mais por RUSH & YOE (1954). Entretanto, os primeiros autores que usaram a resina trocadora de íons, com a finalidade de determinação do zinco em plantas, foram JACKSON &

* Recebido para publicação em 18/6/62.

BROWN (1956). Depois de separarem o zinco pela técnica mencionada, executaram a determinação colorimétrica mediante o emprego do reativo "Zincon".

O presente trabalho tem por objetivo o estudo da determinação do zinco em plantas pelo método polarográfico, após a separação do citado íon, através de resina de troca iônica.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O material de vidro Pyrex antes de ser usado foi lavado com o derivado tetrassódico do EDTA, ácido clorídrico destilado e água desmineralizada, tendo sido tomadas todas as precauções, a fim de evitar contaminação de zinco (JOHNSON & ULRICH, 1959).

Como colunas para suporte da resina, foram empregados funis raiados de Pyrex, com diâmetro de 50 mm, possuindo haste longa e de 4 mm de diâmetro.

Além do material de vidro Pyrex, foram usados copos de plástico (polistireno), cadinhos de platina para os ataques com ácido fluorídrico e cápsulas de quartzo (vitrosil).

O aparelho empregado foi um polarógrafo registrador da E. H. Sargent Co., modelo XXI, provido de um eletrodo de mercúrio gotejante, construído de acordo com as normas já estabelecidas (MULLER, 1951; KOLTHOFF & LINGANE, 1952; MEITES, 1955) e de outro eletrodo, constituído de um "pool" de mercúrio (KOLTHOFF & LINGANE, 1952; MEITES, 1955).

O hidrogênio necessário para a remoção do oxigênio das soluções foi preparado a partir da reação entre o zinco, p. a. granulado, e a solução de HCl (1 + 3), em aparelho de Kipp.

O hidrogênio borbulhou em solução de NaOH a 10% e em água destilada, antes de passar pela solução que ia ser submetida a análise.

REATIVOS

RESINA TROCADORA DE ÂNIONS. Amberlite IRA 401, 50 - 100 mesh, capacidade de

troca de 3,0 equivalentes-miligramas de ânions, por grama de resina seca.

SOLUÇÃO PADRÃO "ESTOQUE" DE ZINCO (A) : Foram pesados 250 mg de zinco puro p. a. passados para copo de 100 ml e dissolvidos com 50 ml de HCl destilado 6 N. Aqueceu-se até o zinco ser dissolvido, passando-se a seguir para balão volumétrico de 250 ml e completando-se o volume com água desmineralizada. Esta solução contém 1000 microgramas de zinco por mililitro.

SOLUÇÃO PADRÃO "ESTOQUE" DE ZINCO (B) : 10 ml da solução estoque (A) de zinco foram pipetados e transportados para balão volumétrico de 100 ml e completou-se o volume com água desmineralizada. Esta solução contém 100 microgramas de zinco por mililitro.

SOLUÇÃO PADRÃO DE USO, CONTENDO 10 MICROGRAMAS DE ZINCO POR MILILITRO: 10 ml da solução padrão estoque (B) foram pipetados e transportados para balão volumétrico de 100 ml, completando-se o volume com HCl destilado 2N.

SOLUÇÃO DE HCl DESTILADO 6N: Preparado por destilação de HCl (1+1) em aparelhamento de vidro Pyrex.

SOLUÇÃO DE HCl DESTILADO 2N: Preparada por diluição de uma parte de HCl destilado 6 N e duas partes de água desmineralizada.

ÁGUA DESMINERALIZADA: A água destilada foi passada por coluna de desmineralização visando a retirada de cátions que ainda estivessem contaminando a água destilada.

SOLUÇÃO DE NaNO_3 0,125 N : Foram dissolvidos 10,625 g

de NaNO_3 p. a. em água desmineralizada, passando-se para balão de 1000 ml e completando-se o volume com água desmineralizada.

SOLUÇÃO DE GELATINA A 0,25 %: Pesou-se 0,250 g de gelatina USP, transferiu-se para copo de 100 ml, acrescentando-se 20 ml de água desmineralizada. A solução foi aquecida e após a dissolução da gelatina, deixou-se ferver 2 minutos. Esperou-se esfriar, passou-se para balão de 100 ml e completou-se o volume.

SOLUÇÃO 3,5 N DE NH_4OH DESTILADO: Destilou-se NH_4OH concentrado em vidro Pyrex, recebendo-se o destilado em água desmineralizada. A partir do amoníaco destilado, foi preparada uma solução de NH_4OH 3,5 N por diluição com água desmineralizada.

SOLUÇÃO 0,35 N EM NH_4OH COM 0,0125% DE GELATINA: Transferiram-se 10 ml de NH_4OH 3,5 N destilado, para balão de 100 ml, adicionaram-se 5 ml da solução contendo 0,25 % de gelatina e completou-se o volume com água desmineralizada.

PREPARO DAS COLUNAS DE RESINAS

A técnica adotada no preparo das colunas de resina seguiu em linhas gerais o que foi indicado por JOHNSON & ULRICH (1959), salvo algumas pequenas modificações, que serão descritas.

Conforme já foi descrito, foram usados como suportes de colunas de resinas, funis raiados de Pyrex, com a extremidade de inferior vedada com lâ de vidro Pyrex.

Certa quantidade de resina foi colocada num copo de 100 ml e adicionou-se água destilada. A seguir, transferiu-se, aos poucos, a mistura de água e resina para cada funil, de maneira que 9 cm de altura de haste fossem uniformemente preenchidos com a resina umedecida. Mais uma pequena quantidade de lâ de vidro Pyrex, foi colocada em parte superior da coluna. As colunas

assim preparadas apresentaram uma vazão de 1 ml por minuto, a proximadamente, e as que não satisfaziam tal condição, foram reajustadas a fim de se obter o fluxo desejado.

Prosseguindo, passaram-se, através de cada coluna, 20 ml de HCl 12N, seguidos de mais 20 ml de HCl destilado 6N, e depois mais 20 ml de HCl destilado 2N. Para eliminar qualquer contaminação com zinco, proveniente desses tratamentos, passaram-se 20 ml da solução de NaNO_3 0,125 N e por fim, 20 ml de água desmineralizada. Antes de passar qualquer solução da qual se pretendesse separar o zinco, a resina foi tratada com mais 10 ml de HCl destilado 2N. A recuperação da resina, após a separação do zinco e sua eluição, foi feita pela passagem de 30 ml de água desmineralizada, seguidos de 20 ml de HCl destilado 2 N, ficando assim pronta para receber solução de nova amostra.

RELACÃO ENTRE A ALTURA DE ONDA E A CONCENTRAÇÃO DE ZINCO DA SOLUÇÃO PADRÃO

Uma curva padrão, relacionando altura de onda com concentração em zinco, foi preparada conforme vai ser descrito:

Foram pipetados 0, 2, 4, 6 e 8 ml da solução padrão de uso, contendo 10 microgramas de Zn por ml, que depois de diluídos a 20 ml com solução de HCl destilado 2N, foram passados pelas colunas de resinas. Conforme foi esclarecido, uma das colunas recebeu apenas 20 ml de ácido, isto é, foi preparada uma prova em branco.

Após a passagem completa do líquido pelas colunas, cada uma delas recebeu 20 ml de solução de NaNO_3 0,125 N e a solução eluída foi recebida em cápsulas de quartzo, que foram completamente secas em banho de vapor. Depois das cápsulas estarem secas e frias, adicionaram-se 10 ml de solução 0,35 N em NH_4OH , contendo 0,0125 % de gelatina, agitando-se com cuidado.

As soluções, assim obtidas, apresentavam-se 0,25 N em NaNO_3 e 0,35 N em NH_4OH , e tais substâncias funcionaram como eletrólitos de sustentação, contendo 0,0125 % de gelatina, que agiu como supressor de máximo.

As soluções foram submetidas a eletrólise no polarógrafo registrador, com sensibilidade regulada para 0,01 microampères por milímetro, com uma voltagem inicial aplicada de 0,5 volt e com o elétrodo gotejante de mercúrio, fornecendo uma gota cada 5 segundos. A eliminação do oxigênio da solução foi feita por borbulhamento de hidrogênio durante 10 minutos e conservando - se uma atmosfera deste último gás, no decorrer de toda a polarografia. Obtidos os polarogramas, calculou-se a altura de onda pelo método gráfico (MULLER, 1951).

Para comprovar a eficiência das colunas, simultaneamente foi feita outra curva para estabelecer a relação entre a altura de onda e a concentração em zinco, mas sem passar pela resina. Procedeu-se de modo inteiramente similar ao que foi descrito, com exceção da passagem das soluções pela resina, que não foi feita.

DETERMINAÇÃO DO ZINCO EM PLANTAS

Pesou-se 1,000 g de material moído e sêco, transferiu-se para copo de Pyrex de 50 ml e incinerou-se a a 450-500° C, durante 90 minutos. Esperou-se esfriar, juntaram-se algumas gotas de água desmineralizada e 10 ml de HCl destilado 2 N. Os copos foram aquecidos em chapa durante algum tempo e a solução foi filtrada para copos de plástico de 75 ml, através de papel de filtro SS 589, faixa azul, prêviamente lavados com 15 ml de HCl destilado 2N e quente. Copo e filtro foram lavados com HCl destilado 2N e quente, de modo que o volume total recebido no copo de plástico não passasse de 40 ml. Esperou-se esfriar e a solução foi passada pela resina, seguindo-se daqui por diante a marcha já descrita no item anterior, referente ao preparo da curva padrão.

Com o objetivo de estudar também a influência da sílica na retenção ou insolubilização do zinco, procedeu-se a determinação desse elemento após a eliminação do silício pelo ácido fluorídrico.

As amostras de plantas foram incineradas de maneira idêntica a descrita antes. A cinza foi tratada com algumas gotas

de água desmineralizada, 3 gotas de HNO_3 , 3 gotas de H_2SO_4 a 5 ml de solução de ácido fluorídrico com 35,4 % de HF. Deixou - se secar e em seguida foram adicionados 10 ml de solução de HCl destilado 2N. Daqui por diante seguiu-se a marcha já descrita.

3. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos relativos aos valores da altura da onda em função da concentração em zinco de soluções padrões, sem passar e passando pela coluna de resina, acham-se no quadro 1.(ver página nº 127).

Examinando-se o quadro 1, verifica-se que não houve perda de zinco, pela passagem da solução através das colunas de resina, sendo completa a eluição quando feita da maneira já descrita. Observa-se também que, conforme já era esperado, a relação entre corrente de difusão e a concentração em zinco, foi linear, podendo ser calculada a concentração de zinco a partir da altura de onda.

A determinação do zinco em diversos materiais pela técnica proposta forneceu os dados contidos no quadro 2. (ver página nº 128).

Como mostra o quadro 2, a precisão dos resultados das três repetições é mais do que satisfatória, quando se considera que os dados representam microgramas de zinco por grama de material.

A fim de obter dados que completassem os apresentados no quadro 2, procedeu-se a verificação da capacidade de recuperação do zinco pelo método. Assim foram adicionados 2 ml de solução padrão de uso, isto é, 20 microgramas de zinco a três amostras, cuja concentração original já era conhecida. Os dados obtidos são apresentados no quadro 3. (ver página nº 129).

Os dados do quadro 3 mostram que houve uma ótima recuperação do zinco quando se leva em conta que se está trabalhando com microgramas do elemento. Deve ser acrescentado, que os dados do quadro 3 esclarecem ainda que os íons interferentes, existentes nas amostras analisadas não

tiveram influência marcante nos resultados. Esse fato indica que a coluna de resina separou bem o zinco dos íons interferentes.

Conforme já foi mencionado, procurou-se averiguar também, se uma parte do zinco fica retida ou insolubilizada pela sílica, quando se executa a incineração da amostra de planta, (JOHNSON & ULRICH, 1959). Para isso, determinou-se o zinco em amostras de folha e de colmo de cana de açúcar, ricas em silício (CATANI, ARRUDA, PELLEGRINO & BERGAMIN FILHO, 1959), após a incineração, sem eliminar e eliminando a sílica com ácido fluorídrico. Os dados obtidos encontram-se no quadro 4. (ver página nº 130).

Os dados do quadro 4 esclarecem que em amostras de cana, com alto teor de silício, não houve retenção ou insolubilização do zinco.

4. CONCLUSÕES

4.1. A determinação polarográfica do zinco em plantas pode ser executada com rapidez e precisão, quando o citado elemento é separado de vários outros interferentes, pelo uso de uma coluna de resina trocadora de ânions Amberlite IRA-401.

4.2. O método proposto de se aliar a separação do zinco pela passagem de soluções através da coluna de resina, à técnica polarográfica, diminui consideravelmente o número de operações e como consequência, o risco de contaminação. Ainda mais, o tempo exigido para 10 (dez) determinações fica reduzido para 6 horas aproximadamente, quando se trabalha com um conjunto de 10 (dez) colunas de resina e se emprega um Polarógrafo registrador, como o usado no presente trabalho (Sargent, modelo XXI).

4.3. As amostras de plantas podem ser incineradas a 450-500°C, em copos de Pyrex, durante 90 minutos e a cinza obtida depois de tratada com solução de HCl 2N, permite a solubilização de praticamente todo o zinco. Não houve retenção ou insolubilização do zinco pela sílica da cinza, mesmo em amostras de planta (cana de açúcar) contendo desde 0,50 até 1,25 % de silício.

QUADRO 1

VALORES DAS ALTURAS DE ONDA OBTIDOS EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ZINCO COM SOLUÇÕES PADRÕES, SEM PASSAR E PASSANDO PELA RESINA (3 repetições).

MICROGRAMAS Zn POR ml	ALTURA DE ONDA							
	NÃO PASSANDO PELA RESINA			PASSANDO PELA RESINA				
	1a.	2a.	3a.	MÉDIA	1a.	2a.	3a.	MÉDIA
0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	18	19	18	18	18	18	18	18
4	36	36	33	35	36	36	35	36
6	52	54	53	53	54	53	50	52
8	70	70	70	70	-	70	70	70

QUADRO 2

CONCENTRAÇÃO DE ZINCO, EM PARTES POR MILHÃO,
EM DIVERSOS MATERIAIS VEGETAIS (3 repetições).

MATERIAL VEGETAL	MICROGRAMAS DE Zn POR GRAMAS DE MATERIAL (ppm)			
	1a.	2a.	3a.	MÉDIA
Café (fólya)	9,2	9,2	9,2	9,2
Trevo branco doce (parte aérea)	22,4	22,4	21,2	22,0
Capim colonião Tanganica (parte aérea)	42,4	43,6	43,6	43,2
Cana (fólya)	12,0	12,0	10,8	11,6

QUADRO 3

RECUPERAÇÃO DO ZINCO ADICIONADO EM
MATERIAL VEGETAL (3 repetições)

AMOSTRA	ZINCO ADICIONADO (microgramas)	ZINCO ENCONTRADO (microgramas)	MÉDIA	% RECUPERAÇÃO
Café (fôlha)	0,0	9,2		
Café (fôlha)	0,0	9,2	9,2	
Café (fôlha)	0,0	9,2		
Café (fôlha)	20,0	29,2		
Café (fôlha)	20,0	30,4	29,6	101,4
Café (folha)	20,0	29,2		
Trevo branco doce (parte aérea)	0,0	22,4		
Trevo branco doce (parte aérea)	0,0	22,4	22,0	
Trevo branco doce (parte aérea)	0,0	21,2		
Trevo branco doce (parte aérea)	20,0	42,4		
Trevo branco doce (parte aérea)	20,0	43,6	42,8	101,9
Trevo branco doce (parte aérea)	20,0	42,4		
Cana (fôlha)	0,0	12,0		
Cana (fôlha)	0,0	12,0	11,6	
Cana (fôlha)	0,0	10,8		
Cana (fôlha)	20,0	31,8		
Cana (fôlha)	20,0	31,8	31,8	100,6
Cana (folha)	20,0	31,8		

QUADRO 4

CONCENTRAÇÃO DE ZINCO EM MICROGRAMAS POR GRAMA DE MATERIAL,
 OU EM ppm, EM CANA DE AÇÚCAR, DETERMINADA SEM
 ELIMINAR E ELIMINANDO A SÍLICA COM ÁCIDO FLUORÍDRICO.

AMOSTRA	% Si NA PLANTA	MICROGRAMAS DE ZINCO	
		SEM ELIMINAR O SiO_2	ELIMINANDO O SiO_2
1 Cana (Côlmo)	0,50	37,4	37,8
2 Cana (Côlmo)	0,64	44,8	44,8
3 Cana (Côlmo)	0,79	60,0	58,8
4 Cana (Fôlha)	1,12	17,6	17,6
5 Cana (Fôlha)	1,22	12,0	13,2
6 Cana (Fôlha)	1,25	20,0	20,0

5. RESUMO

O presente trabalho relata os dados obtidos na determinação do zinco em plantas segundo uma nova técnica. Esta nova técnica consistiu em se aliar a separação do zinco de outros interferentes, através do emprêgo de uma coluna de resina trocadora de ânions, ao método polarográfico da dosagem do citado elemento.

A amostra de planta (1,000g) foi incinerada em copo de Pyrex a 450-500°C durante 90 minutos e o zinco foi extraído da cinza com solução de HCl 2N. A separação do zinco de outros elementos interferentes foi feita pela passagem da solução através da resina trocadora de ânions, Amberlite, IRA-401. Após a eluição do zinco da coluna, a solução obtida foi levada ao polarógrafo registrador. (Sargent, modelo XXI) para a determinação. Trabalhando-se com um conjunto de 10 (dez) a 12 (doze) colunas de resina, pode-se executar 10 (dez) a 12 (doze) determinações num período de 6 (seis) horas.

6. SUMMARY

This paper deals with the polarographic determination of zinc in plants after its separation with an anion exchange resin column.

One gram of plant was ashed in a 20 ml beaker at 450-500°C for 90-100 minutes. The solution of plant ash in 2N hydrochloric acid was passed through the column formed by a resin bed (Amerlite IRA-401) of 9 cm of length, which adsorbed zinc in the form of an anion and allowed to pass all the interfering ions. Twenty ml of 0,125 N sodium nitrate solution was used to elute the zinc and the effluent was dried in silica dish in vapour bath. Ten ml of 0,35 N ammonium hydroxide with 0,0125 % of gelatin, were added to the dish and the solution was stirred in order to dissolve the zinc. Three to five ml of solution were

transferred to one special cell of the Sargent Visible Recording Polarograph Model XXI and the polarogram were obtained with the dropping mercury electrode and the stationary pool of mercury as the second electrode.

Some of the obtained data are presented :

PLANT	Micrograms of zinc added to the sample	Micrograms of zinc found	% Recuperation (average)
Coffee (leaves)	0, 0	9, 2	
Coffee (leaves)	0, 0	9, 2	
Coffee (leaves)	0, 0	9, 2	
Coffee (leaves)	20, 0	29, 2	
Coffee (leaves)	20, 0	30, 4	101, 4
Coffee (leaves)	20, 0	29, 2	
Sweet Clover (aerial part)	0, 0	22, 4	
Sweet Clover (aerial part)	0, 0	22, 4	
Sweet Clover (aerial part)	0, 0	21, 2	
Sweet Clover (aerial part)	20, 0	42, 4	
Sweet Clover (aerial part)	20, 0	43, 6	101, 9
Sweet Clover (aerial part)	20, 0	42, 4	
Sugar Cane (leaves)	0, 0	12, 0	
Sugar Cane (leaves)	0, 0	12, 0	
Sugar Cane (leaves)	0, 0	10, 8	
Sugar Cane (leaves)	20, 0	31, 8	
Sugar Cane (leaves)	20, 0	31, 8	100, 6
Sugar Cane (leaves)	20, 0	31, 8	

With the proposed method it is possible to analyse ten to twelve plant samples in six hours.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CATANI, R. A.; ARRUDA, H. C.; PELLEGRINO, D. & BERGAMIN H., Filho - A absorção de nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxofre e silício pela cana de açúcar, Co 419, e seu crescimento em função da idade. An. E.S.A. "Luiz de Queiroz" 16:167-190, 1959.
- JACKSON, M. L. - Soil Chemical Analysis. Englewood Cliffs . New Jersey, Prentice-Hall Inc., 1958. 498pp.
- JACKSON, R. K. & BROWN, J. G. - The Determination of Zinc in Plant Material without the Use of Organic Extractants . Proc. Amer. Soc. Hort. Sci. 68:1-5, 1956.
- JOHNSON, C. M. & ULRICH, A. - Analytical Methods for Use in Plant Analysis. Bull. California Agric. Exp. Stat. 766: 25-78, 1959.
- KOLTHOFF, I. M. & LINGANE, J. J. - Polarography. 2nd ed. New York, Interscience Publ. Inc., 1952. vol. 1, 420 pp.
- KRAUS, K. A. & MOORE, C. E. - Anion Exchange Studies. The divalent Transition Elements Manganese to Zinc in Hydrochloric Acid. J. Amer. Chem. Soc. 75:1460-1462, 1953.
- MARGERUM, D. W. & SANTACANA, F. - Evaluation of Methods for trace Zinc Determination. An. Chem. 22:1157-1161, 1960.
- MEITES, L. - Polarographic Techniques. New York, Interscience Publ. Inc., 1955. 317 pp.

MENZEL, R.G. & JACKSON, M.L. - Determination of Copper and Zinc in Soils and Plants. Anal. Chem. 23: 1861 - 1863, 1951.

MULLER, C.H. - The Polarographic Method of Analysis. 2nd. ed. Easton Pa., Chemical Publ. Co. . 209 pp.

RUSH, R.M. & YOE, J.H. - Colorimetric Determination of Zinc and Copper with 2-Carboxi-2-Hidroxy-5-Sulformazyl_ benzene. Anal. Chem. 26:1345-1347, 1954.

SANDELL, E.B. - Colorimetric Determination of Traces of Metals. 3rd. ed. New York, Interscience Publ. Inc. , 1959. 1032 pp.