

# DETERMINAÇÃO DO ZINCO EM VEGETAIS PELO MÉTODO DO ZINCON\* \*\*

D. PELLEGRINO

E. S. A. "LUIZ DE QUEIROZ"

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos métodos mais empregados para a determinação do zinco tem sido o da extração com Dítizona em solução de clorofórmio ou tetracloreto de carbono. Muitos cátions, além do Zn, dão complexos coloridos com a dítizona, mas é possível eliminar a sua interferência mediante o controle do pH e o uso de complexantes. Este método é muito sensível - 0,0016 microgramas por  $\text{cm}^2$  (SANDELL, 1950). O Zincon também dá compostos coloridos com diversos cátions e é menos sensível que o anterior - 0,003 microgramas por  $\text{cm}^2$  (RUSH & YOE, 1954). Contudo, não é tóxico, como o anterior, e os cátions interferentes podem ser eliminados por meio de resinas trocadoras de íons. "A absorção do Zn e do Cd são tão especiais que permitem a sua separação de todos os outros elementos da tabela periódica num só ciclo adsorção-eluição" (KRAUS & NELSON, 1956). Em solução de 1 a 3 normal em ácido clorídrico, o zinco separa-se completamente dos outros cátions, quando passado pela coluna de resina de troca aniônica; êle é adsorvido nas formas de  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  e  $\text{ZnCl}_3^{-}$  conforme a concentração do ácido (KRAUS & NELSON, 1956). Lavando-se a coluna com ácido clorídrico 1 normal (RUSH & YOE, 1954) ou solução de cloreto de potássio 1 normal (JOHNSON & ULRICH, 1959), todos os outros cátions são eliminados. O zinco é depois eluído com ácido clorídrico 0,005 normal (RUSH & YOE, 1954) ou solução 0,1 normal de nitrato de sódio (JOHNSON & ULRICH, 1959). O zinco assim separado, reage com o Zincon, em solução tamponada de pH 8,5 a 9,5 dando uma solução de cor azul. A cor do complexo segue a lei de Lambert-Beer de 0,1 a 2,5 ppm (YOE & RUSH, 1952).

\* Recebido para publicação em 8/8/1962.

\*\* Trabalho executado com auxílio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

MARGERUM & SANTACANA (1960), comparando oito métodos de determinação do zinco, chegaram à conclusão de que a recuperação desse elemento pelo método da resina e zinco deixa muito a desejar, apesar de o teste com radiozinco mostrar que o método devesse funcionar melhor. Ainda mais, estudando outros interferentes tais como mercúrio, chumbo, estanho e cromo, além dos estudados por RUSH & YOE (1954), usando o método do zinco, obtiveram resultados erráticos, mesmo com um fluxo da coluna metade do usado por aqueles autores. Concluem que se não houver tempo suficiente para que se estabeleça o equilíbrio na coluna, este método não tem aplicação geral. Afirmam que o método é bom para a separação de microgramas de zinco de miligramas de cobalto, cobre, níquel e manganês. Concluem que, combinando-se a separação pela resina com o método unicolor da dítizina, dá melhores resultados.

Os micronutrientes mais importantes dos vegetais, encontram-se nas proporções adiante mencionadas (JOHNSON & ULRICH, 1959); B, 10-100 ppm ; Cu , 1-20 ppm ; Co, 1-20 ppm ; Mn , 10-500 ppm ; Mo , 0,02-50 ppm ; Fe , 10-várias centenas de ppm ; Zn , 5-100 ppm.

Neste trabalho procura-se estudar o método recomendado por esses autores na determinação do zinco , em presença daqueles e outros interferentes nas proporções citadas, em algumas plantas.

## 2. MATERIAL E MÉTODO

### 2.1. UTENSÍLIOS :

Colunas para a resina, em vidro Pyrex, segundo o modelo de JOHNSON & ULRICH (1959).

Funis de vidro Pyrex, de 50 mm de diâmetro na boca e haste longa.

Suporte para as colunas e funis, recobertos de plástico.

Copos de 50 ml, Pyrex.

Balões volumétricos de 50 ml, Pyrex.

## 2.2. REAGENTES :

Resina trocadora de ânions III, Merck, capacidade de troca de 3 miliequivalentes/g, esferas de 0,35-0,6 mm de diâmetro.

Solução de zincon - 50 mg de zincon em 100 ml de solução tampão.

Solução tampão - Dissolvem-se 31 g de ácido bórico e 37 g de cloreto de potássio em 800 ml de água bidestilada e ajusta-se o pH a 9,2 com NaOH (cêrca de 50 ml de solução 6N) e completa-se a 1 litro.

Soluções de ácido clorídrico 12-6 e 2 normais. Considera-se o ácido concentrado 12 normal. O ácido 6 normal pode ser obtido pela destilação de ácido concentrado e água em partes iguais (ácido clorídrico de ponto de ebulição constante). O 2 normal, por diluição do anterior.

Solução padrão de zinco - Dissolvem-se 440 mg de  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  com ácido clorídrico 2 normal em balão de 100 ml. Desta, pipetam-se 10 ml para balão de 100 ml e completa-se com ácido 2 normal. Desta, pipetam-se 10 ml para balão de 100 ml e completa-se com ácido 2 normal. Cada ml desta última solução contém 10 microgramas de zinco.

## 2.3. LAVAGEM DOS UTENSÍLIOS :

Passa-se solução a 1 % de EDTA, água destilada, ácido clorídrico 6 normal e enxagua-se com água bidestilada até eliminação do ácido. Deve-se evitar o contacto dos utensílios com metais, borracha, etc.

## 2.4. PREPARO DA COLUNA :

Depois de a coluna bem lavada, coloca-se uma mecha de lã de vidro Pyrex no encontro com o sifão capilar, enche-se de água e logo em seguida derrama-se a suspensão de resina (700 mg) e faz-se com que acame uniformemente (cêrca de 5 cm de coluna). A coluna usada tinha uma vasão de 10 ml em 12 a 14 minutos. Cobre-se a resina no tubo com outra mecha de lã de vidro e lava-se sucessivamente com 20 ml de ácido clorídrico 12 normal, 20 ml de ácido 6 normal, 20 ml ácido 2 normal, 40-50 ml de água bidestilada e 5-10 ml de ácido 2 normal; a coluna está pronta

para uso.

## 2.5. COMPARAÇÃO DAS CURVAS DE ABSORÇÃO DO REAGENTE E DO COMPLEXO ZINCO-ZINCON OBTIDAS NO ESPECTROFOTÔMETRO BECKMAN, MODELO B

Em balão volumétrico de 50 ml, colocaram-se 5 ml da solução de zincon e completou-se o volume com nitrato de sódio 0,1 normal. Noutro balão colocaram-se 50 microgramas de zinco e 5 ml do reagente e completou-se o volume com solução 0,1 normal de nitrato de sódio.

Fizeram-se as leituras de 20 em 20 milimicrons entre 400 e 700 milimicrons (de 10 em 10 entre 590 e 630).

As curvas da figura 1 mostram que a absorção máxima do zinco está na região ao redor de 620 milimicrons e que a absorção do reagente é quase nula nessa região.

## 2.6. ESTABILIDADE DO COMPLEXO ZINCO-ZINCON E DO REAGENTE.

Fizeram-se leituras com o reagente e com o complexo (50 microgramas de Zn/50 ml), mantendo-se as cubetas no claro e no escuro, tapadas.

### QUADRO 1

#### ESTABILIDADE DO COMPLEXO ZINCO-ZINCON NO CLARO E NO ESCURO E EM FUNÇÃO DO TEMPO.

Tempo de leitura	Reagente		Complexo	
	% de transmissão	% de transmissão	% de transmissão	% de transmissão
	<u>No claro</u>	<u>No escuro</u>	<u>No claro</u>	<u>No escuro</u>
10 minutos	96	96	43	43
30 minutos	96	96	43	43
60 minutos	95	96	45	44
90 minutos	96	96	47	45
290 minutos	96	96	58	57
330 minutos	95	95	63	62

A cor do reagente não se alterou nem mesmo após 330 minutos quer no claro, quer no escuro. JOHNSON & ULRICH admitem que não se altera por 4 ou 5 dias. O complexo começa a alterar-se após 30 minutos, igualmente, tanto no claro como no escuro, à temperatura ambiente (Quadro 1).

## 2.7. FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DO COMPLEXO EM DIVERSOS pH :

Colocaram-se 5 ml do reagente, em solução tamponada a pH 9,3 em copos de 50 ml contendo 10 ml de solução de nitrato de sódio 0,1 normal. Acertaram-se os pH com HCl e NaOH. Transferiram-se os conteúdos dos copos para balões de 50 ml, lavando-se os copos com 3 x 5 ml de solução de nitrato de sódio. Adicionaram-se 20 microgramas de zinco de uma solução aquosa de sulfato de zinco. Completou-se o volume com nitrato de sódio e leram-se as transmissões depois de 5 e depois de 30 minutos. Os resultados aparecem no Quadro 2.

QUADRO 2

### FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DO COMPLEXO ZINCO-ZINCON EM DIVERSOS pH .

pH	% de transmissão 5 minutos	% de transmissão 30 minutos
8,4	67	67
8,6	67	67
8,8	67	67
9,0	67	67
9,2	67	67
9,4	68	68
9,6	68	68
9,8	68	69

A maior absorção da luz dá-se entre pH 8,4 e 9,2 para leituras até 30 minutos, pelo menos.

## 2.8. ADSORÇÃO DO ZINCO PELA RESINA EM DIVERSAS CONCENTRAÇÕES DE ÁCIDO CLORÍDRICO .

Segundo KRAUSS & NELSON (1956), o zinco é completamente adsorvido pela resina em solução 1-3 normal em ácido clorídrico. NELSON, em trabalho citado por KRAUSS & NELSON (1956) estuda a curva de adsorção do zinco em função da concentração de ácido clorídrico e mostra que a eluição mínima, e portanto a adsorção máxima, do zinco, dá-se em solução 2 normal. Outros elementos tais como níquel, manganês, cobre, cobalto, e ferro, têm uma constante de eluição de 100 a 1000 vezes maior. Este fato permite a separação perfeita do zinco daqueles e outros elementos, que têm coeficientes de eluição muito diferentes do do zinco. Aliás, como ficou dito atrás, o zinco e o cádmio ocupam uma posição privilegiada a esse respeito.

Preparam-se soluções 1,0 - 1,5 - 2,0 - 2,5 - 3,0 normal em ácido clorídrico. Com elas lavaram-se as colunas. Dois ml de solução padrão de zinco (contendo 20 microgramas de Zn) foram evaporadas a seco e retomadas e transferidas para as colunas, com os ácidos das diferentes concentrações. Daqui em diante seguiu-se o método do zinco e obtiveram-se as leituras da transmissão da luz do Quadro 3.

QUADRO 3

### ADSORÇÃO DO Zn PELA RESINA EM FUNÇÃO DA ACIDEZ.

Normalidade do ácido	Porcentagem da transmissão
1,0	69
1,5	67
2,0	67
2,5	67
3,0	67

A adsorção é a mesma nas concentrações de 1,5 a 3,0 normal em ácido. As colunas foram lavadas com soluções de KCl da mesma concentração dos ácidos, antes da eluição com a solução de nitrato de sódio.

2.9. EFEITO DO VOLUME DE KCl e NaNO<sub>3</sub> NA ADSORÇÃO E ELUIÇÃO DO ZINCO .

QUADRO 4

VOLUMES DE KCl e NaNO<sub>3</sub> PARA ELUIR OS INTERFERENTES E O ZINCO

Microgramas de zinco passados pela resina	ml de KCl	ml de NaNO <sub>3</sub>	% Transmissão
	1,0 N	0,1 N	
50	10	40	47
50	20	40	45
50	30	40	44
50	40	40	45
50	20	10	44
50	20	20	45
50	20	30	44
50	20	40	44

São necessários mais de 10 ml de solução 1,0 normal de KCl (Quadro 4). 20 ml de solução 0,1 normal de NaNO<sub>3</sub> são suficientes para eluir 50 microgramas de zinco (da coluna com 5cm de altura, 700 mg de resina, III da Merck).

2.10. INTERFERENTES

Como afirmam KRAUS & NELSON (1956), o zinco e o cádmio são um caso especial quanto ao coeficiente de eluição em ácido clorídrico e, podem ser separados de todos os outros elementos da tabela periódica num só ciclo adsorção-eluição.

Fêz-se um estudo de alguns íons, principalmente aqueles que mais interessam na análise de produtos vegetais. A proporção dos interferentes adicionados é mais ou menos aquela que existe comumente nos vegetais (JOHNSON & ULRICH, 1959), citados anteriormente. Mais adiante fêz-se também a recuperação do zinco em presença das próprias cinzas de alguns vegetais. Foram também

estudados outros elementos que se achavam à mão.

A 20 microgramas de zinco foram adicionados de 10 a 500 microgramas dos elementos (conforme Quadro 5) e determinou-se o zinco segundo o método de JOHNSON & ULRICH (1959).

#### QUADRO 5

### INFLUÊNCIA DE INTERFERENTES NA DETERMINAÇÃO DO Zn PELO ZINCON

Interferentes microgramas	% de transmissão da luz
( Zn : 20 )	67-68 (leitur <sup>as</sup> de 10 determinaç <sup>ões</sup> )
Fe <sup>+3</sup> : 10 - 500	68,0
Cu <sup>+2</sup> : 10 - 20	68,0
Mn <sup>+2</sup> : 10 - 100	67,5
Mo <sup>+6</sup> : 50 - 100	67,5
Cd <sup>+2</sup> : 10 - 20	67,5
Cr <sup>+3</sup> : 10 - 100	67,5
Ca <sup>+2</sup> : 10 - 100	68,0
Te <sup>+4</sup> : 10 - 100	67,5
W <sup>o</sup> <sup>+4</sup> : 10 - 100	67,5
Ni <sup>+2</sup> : 10 - 100	67,5
Pd <sup>+2</sup> : 10 - 100	67,5
Au <sup>+3</sup> : 10 - 50	67,5
Hg <sup>+2</sup> : 10 - 100	67,5

Dos elementos estudados, nas proporções em que aparecem no Quadro 5, isoladamente, nenhum interferiu na determinação do zinco. Misturas de alguns dêles também não influíram, como se pode ver no quadro 6. (vide página seguinte).



QUADRO 6

INFLUÊNCIA DE GRUPOS DE INTERFERENTES NA DETERMINAÇÃO DO Zn PELO ZINCON.

Zn colocado microgramas	Interferente	Microg.	% Transmissão
20	Mn, Co, Cd, Mo, Cu, Ni, Pd:	20	67,5
20	Fe, Pd, Cd, Ni, Cr, Mn, Mo:	20	67,0
20	Co, Ni, Cu, Hg, Fe, Te, Cr:	20	67,0

2.11. EXATIDÃO E PRECISÃO DO MÉTODO DO ZINCON.

MARGERUM & SANTA CANA (1960), usando Zn<sup>65</sup> mostraram que o zinco não é totalmente recuperado da coluna de resina e que os desvios observados podem ser devido à impurezas retidas na coluna. Aham que a coluna de resina é boa para separar microgramas de zinco de miligramas de cobalto, níquel, cobre e manganês, mas que é preferível a ditizona em lugar do zincon, no final da determinação, porque com aquela é possível evitar melhor a influência dos interferentes.

JACKSON & BROWN (1956), encontraram uma ótima recuperação do zinco adicionado a vegetais e passado pela coluna de resina; obtiveram também boa concordância nos valores das determinações do zinco pelo zincon e pela ditizona. Aham, contudo, que o uso de ditizona após a separação do zinco pela resina deve dar melhores resultados devido à sua maior sensibilidade.

Neste trabalho, por não haver radiozinco, procurou-se estudar a exatidão e a precisão do método por três vias:

- 1 - Comparação de padrões.
- 2 - Recuperação do zinco adicionado a vegetais.
- 3 - Determinação do zinco com várias repetições em alguns vegetais.

### 2.11.1 COMPARAÇÃO DE PADRÕES

2.11.1.1 Evaporaram-se dois ml da solução padrão (contendo 20 microgramas de Zn), retomou-se com solução 0,1 normal de  $\text{NaNO}_3$ , transferiu-se para balões de 50 ml e determinou-se o zinco.

2.11.1.2 Depois de evaporados os 2 ml do padrão, retomou-se com ácido clorídrico 2 normal passou-se pela coluna, etc.

2.11.1.3 Depois de evaporados os 2 ml de padrão, foram aquecidos a 450-500°C, durante 2 horas, retomados com ácido 2 normal, passados pela coluna, etc.

As concentrações de zinco encontradas foram calculadas a partir da reta dos padrões determinada segundo o método de JOHNSON & ULRICH (1959). (Ver figura 2) e Quadro 7.

#### QUADRO 7

MICROGRAMAS DE Zn DETERMINADO A PARTIR DE UM PADRÃO POR 3 TRATAMENTOS DIFERENTES

#### MICROGRAMAS DE ZINCO ENCONTRADO

Segundo 2.11.1.1	Segundo 2.11.1.2	Segundo 2.11.1.3
20,2	20,2	18,8
20,2	20,2	20,2
18,8	20,2	20,2
20,2	20,2	18,8
20,2	20,2	17,6

Calculados pela mesma reta padrão, não houve diferença nas três determinações com 5 repetições cada uma.

## 2.11.2 RECUPERAÇÃO DO ZINCO

2.11.2.1 Adicionaram-se 20 microgramas de zinco na forma de sulfato de Zn antes da incineração das amostras do vegetal. Obtiveram-se os resultados do quadro 8.

QUADRO 8

### RECUPERAÇÃO DO Zn ADICIONADO AO VEGETAL ANTES DA INCINERAÇÃO

Determinação	Zn encontrado microgramas	Zn recuperado
1. 20 microgramas de Zn	15,4	
2. 20 microgramas de Zn	15,4	
3. 20 microgramas de Zn	15,4	
4. 1 g de cana 20 microg. Zn	29,8	29,8 - 14,2 = 15,6
5. 1 g de cana 20 microg. Zn	29,8	ou
6. 1 g de cana 20 microg. Zn	28,9	29,5 - 14,2 = 15,3
7. 1 g de cana	14,2	
8. 1 g de cana	14,2	
9. 1 g de cana	14,2	

Neste caso houve precisão, mas perdeu-se muito zinco por volatilização. Obteve-se a mesma quantidade de zinco tanto só, como adicionado ao vegetal.

2.11.2.2 Adicionaram-se os 20 microgramas de zinco após a incineração.

Os resultados aparecem no Quadro 9. (Ver página seguinte).

## QUADRO 9

### RECUPERAÇÃO DO Zn ADICIONADO APÓS A INCINERAÇÃO DA AMOSTRA .

Microgramas de Zn colocado	Microgramas de Zn encontrado	Microgramas de Zn/1g de fôlha de café	Microgramas de Zn/1g de fôlha de café mais 20 microgramas de padrão
20	19,2	26,4	36,5
20	19,2	20,6	35,6
20	19,2	16,4	35,6
20	19,2	16,4	35,6
20	19,2	16,4	35,6

Tomando-se os últimos 3 valores, a recuperação é  $35,6 - 16,4 = 19,2$ . Perdeu-se 0,8 microgramas de zinco ou 4% do colocado. Pode ser diferença entre o padrão com que foi determinada a reta padrão e o novo padrão adicionado. Se assim for, a recuperação é ótima. A exatidão do método fica comprovada.

#### 2.11.3 DETERMINAÇÕES DE ZINCO, COM CINCO REPETIÇÕES, EM DIVERSOS VEGETAIS .

Incinerou-se 1,000 g de cada amostra, a 500°C durante 2 horas retomou-se com ácido clorídrico 2 normal, fazendo-se o volume com água após o aquecimento. Obtiveram-se os resultados do Quadro 10 (Ver página seguinte).

## QUADRO 10

MICROGRAMAS DE Zn POR GRAMA DE AMOSTRA DE PONTA DE CANA, FÔLHA DE ALGODOEIRO E FENO DE ALFAFA ( 5 DETERMINAÇÕES ).

### MICROGRAMAS DE ZINCO /g DE AMOSTRA

Amostras	Ponta de cana	Fôlha de algodoeiro	Feno de alfafa
1	17,8	20,8	23,0
2	16,4	20,8	21,6
3	16,4	20,8	23,0
4	16,4	22,0	21,6
5	16,4	20,8	21,6

Também aqui, mesmo sem aplicar o cálculo estatístico, vê-se que a precisão é boa.

### 2.12. PREPARO DO EXTRATO DE ZINCO DOS VEGETAIS

A incineração é condenada por muitos autores por causa da retenção do zinco pela sílica. JOHNSON & ULRICH (1959), estimam em 10-15% essa retenção. A mistura nítrico-perclórico só é aplicável se o ácido perclórico for eliminado por evaporação energética com ácido sulfúrico, segundo os mesmos autores. Recomendam, porém, como mais exato, o método da fluorização da sílica, em cadinho de platina.

Como a incineração é mais cômoda, fez-se um estudo comparativo dos três métodos, com ponta de cana, muito rica em sílica, para ver se havia muita diferença entre os três tratamentos.

#### 2.12.1 INCINERANDO

Incinerou-se 1,000 g do material em copo de vidro Pyrex, a 500°C durante 2 horas. Esfriou-se, adicionaram-se 10 ml de

ácido clorídrico 2 normal, aqueceu-se durante 10 minutos, sem ferver, repôs-se a água evaporada e, depois de fria, filtrou-se por papel S&S589, faixa azul, ou Whatman Nº 1, previamente lavado com 4 x 5 ml de ácido clorídrico 2 normal e quente, para as colunas preparadas, lavando-se o copo e o filtro com 8 x 5 ml de ácido clorídrico 2 normal.

Lavaram-se as colunas com 2 x 10 ml de solução 1 normal de KCl e eluiu-se com 2 x 20 ml de solução 0,1 normal de  $\text{NaNO}_3$ , para balões volumétricos de 50 ml. Adicionaram-se 5 ml do reagente em solução tamponada a pH 9,2, completou-se o volume, encheram-se as cubetas e leu-se a transmissão ou a absorção em comprimento de onda de 620 milimicrons. Calculou-se o Zn a partir da reta padrão (Figura 2).

#### 2.12.2 ATAQUE COM MISTURA ÁCIDO NÍTRICO + ÁCIDO PERCLÓRICO + ÁCIDO SULFÚRICO.

Transferiu-se 1,000 g do material para Kjeldahl de 60 ou 100 ml, adicionaram-se 10 ml de ácido nítrico e aqueceu-se em banho-maria até cessar a reação violenta. Aqueceu-se em banho de areia ou microdigestor Kjeldahl até desaparecer a matéria sólida. Adicionaram-se 2 ml de ácido perclórico e 3 a 5 gotas de ácido sulfúrico e evaporou-se a seco no digestor ou banho de areia. Passou-se a seguir o Kjeldahl sobre a chama de um Mecker para eliminar completamente o ácido perclórico. Retomou-se com ácido clorídrico 2 normal e seguiu-se como em 2.12.1.

#### 2.12.3 FLUORIZAÇÃO

Incinerou-se 1,000 g do material em cápsula de platina a 500°C, durante 2 horas, esfriou-se, adicionaram-se 2-3 ml de ácido fluorídrico e 3 a 5 gotas de ácido sulfúrico e evaporou-se até desprendimento de fumos brancos de  $\text{SO}_3$  e completa eliminação do  $\text{SiF}_4$ . Retomou-se com ácido clorídrico e seguiu-se como em 2.12.1.

Obtiveram-se os resultados do Quadro 11.

QUADRO 11

DETERMINAÇÃO DO Zn COM INCINERAÇÃO, ATAQUE COM MISTURA NÍTRICO-PERCLÓRICO-SULFÚRICO E COM FLUORIZAÇÃO

Microgramas de zinco obtidos		
Segundo 2.12.1	Segundo 2.12.2	Segundo 2.12.3
24,6	27,4	30,0
26,0	32,6	24,6
26,0	27,4	27,2
30,0	31,4	28,6
26,0	30,0	26,0

Aplicando-se o teste de Tuckey, tem-se :

$$x_1 = 132,6 \quad x_2 = 148,8 \quad x_3 = 136,4 \quad x_t = 417,8$$

$$x_2 = 11.722,36$$

$$C = 11.637,12$$

$$S. Q. \text{ Tratamento} = 1/5(58.392,16) - C = 11.665,83 - C = 28,71$$

	C-L	S. Q.	Q. M.	F
Tratamentos	2	28,71	14,35	3,05
Resíduo	12	56,53	4,71	
Total	14	85,24		

$$\hat{m} = 27,8 \quad s = 2,170$$

$$C. V. = 217,0/27,8 = 7,8 \%$$

$$x(\hat{m}) = 2,170/2,236 = 0,97 \text{ ou } 1,0$$

$$= 3,77 \times 0,97 = 3,66 \text{ ou } 3,7$$

médias :

$$1 - 26,5 \pm 1,0$$

$$2 - 29,8 \pm 1,0$$

$$3 - 27,3 \pm 1,0$$

Pelo teste vê-se que a variação dos três tratamentos não é significativa ao nível de 5 % .

### 3. RESUMO

Êste trabalho teve por objetivo o estudo do método de se paração do zinco dos outros elementos por meio de resina trocadora de ânions (III, Merck), e a sua determinação colorimétrica por meio do Zincon, em vegetais. Estudou-se particularmente :

- 1 - estabilidade do complexo;
- 2 - formação do complexo em diversos pH ;
- 3 - a influência da concentração de ácido clorídrico na adsorção do zinco pela resina ;
- 4 - efeito do volume de KCl e NaNO<sub>3</sub> na eluição do zinco ;
- 5 - influência de outros íons ;
- 6 - exatidão e precisão do método ;
- 7 - estudo comparativo de três métodos de preparo do extrato de vegetais.

### 4. CONCLUSÕES

1 - O reagente zincon tamponado a pH 9,2, é estável tanto no claro como no escuro pelo menos por 6 horas.

2 - O complexo azul zinco-zincon, forma-se igualmente bem entre pH 8,4 e 9,4.

3 - O complexo forma-se imediatamente e é estável pelo menos por 30 minutos.

4 - A adsorção do zinco pela resina aniônica é praticamente a mesma em solução clorídrica entre 1,5 e 3,0 normal.

5 - Até 50 microgramas de zinco, neste trabalho, os volumes e concentrações das soluções de KCl 1N e NaNO<sub>3</sub> 0,1N, para um fluxo de 1 ml por minuto, recomendadas por JOHNSON & ULRICH, são mais que suficientes.

6 - Os íons estudados, (Quadro 5) nas proporções aproximadas em que se encontram nas plantas, não têm interferência na determinação do zinco pelo método estudado.

7 - A exatidão e a precisão do método, para análise de vegetais, são satisfatórias (Quadro 8, 9, 10 e 11) .



8 - O preparo da solução para análise por incineração , mistura nítrico-perclórico ou fluorização se equivalem dentro do rigor exigido.

## 5. SUMMARY

This paper deals with the separation of zinc from other elements by means of anion exchange resin (Merck, III) and its colorimetric determination using zincon reagent, in plants. Some factors influencing the method were studied such as :

- 1 - zinc-zincon complex stability ;
- 2 - pH influence on the complex formation ;
- 3 - interval of hydrochloric concentration for best absorption of zinc by the resin ;
- 4 - effect of KCl and NaNO<sub>3</sub> solution volumes on the absorption and elution of zinc in the column ;
- 5 - interference by other ions, specially those associated with zinc in vegetables ;
- 6 - accuracy and precision of the zincon method ;
- 7 - comparison of zinc extraction from the plant tissue by dry and wet ashing and fluorization, etc.

The reagent is very stable but the color complex should be red within 30 minutes wheter developed in the light or in the dark. The volumes and concentration of reagents recommended by JOHNSON & ULRICH are good. Zinc is best absorbed by the resin in hydrochloric solution circa 2 normal. Other ions, usually found in plant analyses, in amounts from 10 to 100 or 500 micrograms did not interfere with 20 microgram of zinc. By comparison, repetition and recuperation it was observed that the present method is fairly accurate and well precise. Dry ashing gave results as good as the other 2 procedures; there was no statistical difference among them at the level of 5 % .

The method may have no great accuracy for general application but is good enough for plant analysis.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

COWLING, H. & MILLER, H.J. - Determination of Small Amounts of Zinc in Plant Materials. Ind. and Eng. Chem. Anal. Ed. 13: 145, 1941.

JACKSON, R.K. & BROWN, J.G. - The Determination of Zinc in Plant Material Without the Use of Organic Extractant. Proc. Amer. Soc. Hert. Sci. 68: 1, 1956.

JOHNSON, C.M. & ULRICH, A - Bull. Calif. Agric. Exper. Stat. 766: 71, 1959.

KRAUS, K.A. & MOORE, G.E. - Anion Exchange Studies, VI. Ac. J. Amer. Chem. Sec. 75: 5.1460, 1963.

KRAUS, K.A. & NELSON, F. - Em Symposium on Ion Exchange and Chromatography in Analytical Chemistry. A.S.T.M. Spec. Tech. Publ. 195: 26, 1956.

KUNIN, R. - Ion Exchange Resin. 2nd edition. New York, John Wiley & Sons. Inc. Publ., 1958.

MARGERUM, D.W. & SANTACANA, F. - Evaluation of Methods for Trace Zinc Determination. Anal. Chem. 32(9):1157, 1960.

RUSH, R.M. & YOE, J.H. - Colorimetric Determination of Zinc and C Copper with 2-caboxy-2-hydroxy- 5 - sulfofor mazyl-benzene. Anal. Chem. 26(8): 1345, 1954.

SANDELL, E.B. - Colorimetric Determination of Traces of Metals. 2nd. ed. New York, Interscience Publishers, 1950.

SANUELSON, O. - Ions Exchangers in Analytical Chemistry. 3d printing. New York, John Wiley & Sons. Inc., 1956.

YOE, J.H. & RUSH, R.M. - A New Colorimetric Reagent for Zinc. Anal. Chem. Acta. 6 (6):526, 1952.

## 7. AGRADECIMENTOS

Testemunhamos nossos agradecimentos ao Professor Doutor Renato A. Catani pelo auxílio prestado e ao Doutor Pompilio de Abreu pelo cálculo estatístico.



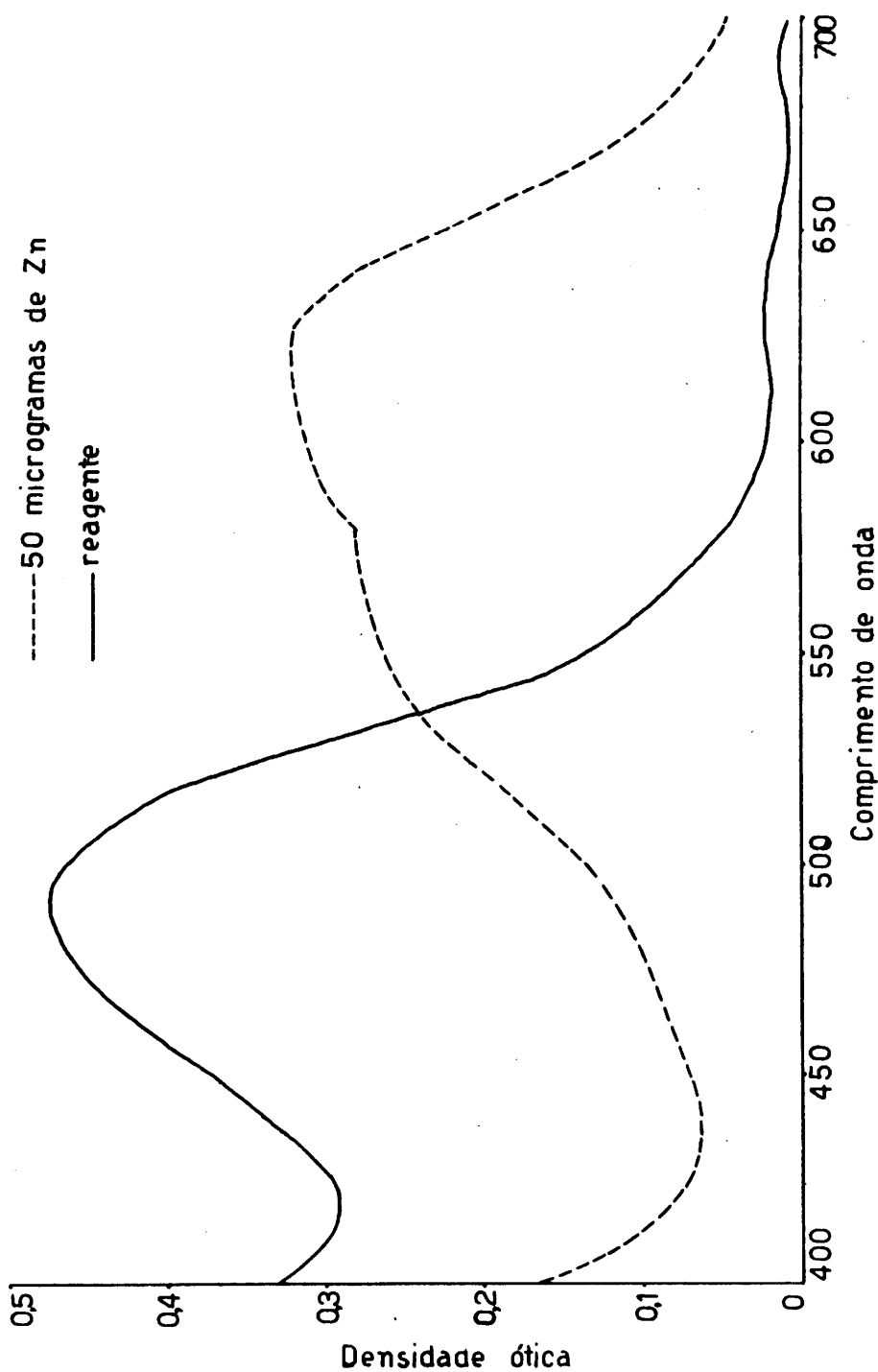


Fig.1—Curvas de absorção do reagente e de 50 microgramas de Zn em diversos comprimentos de onda.



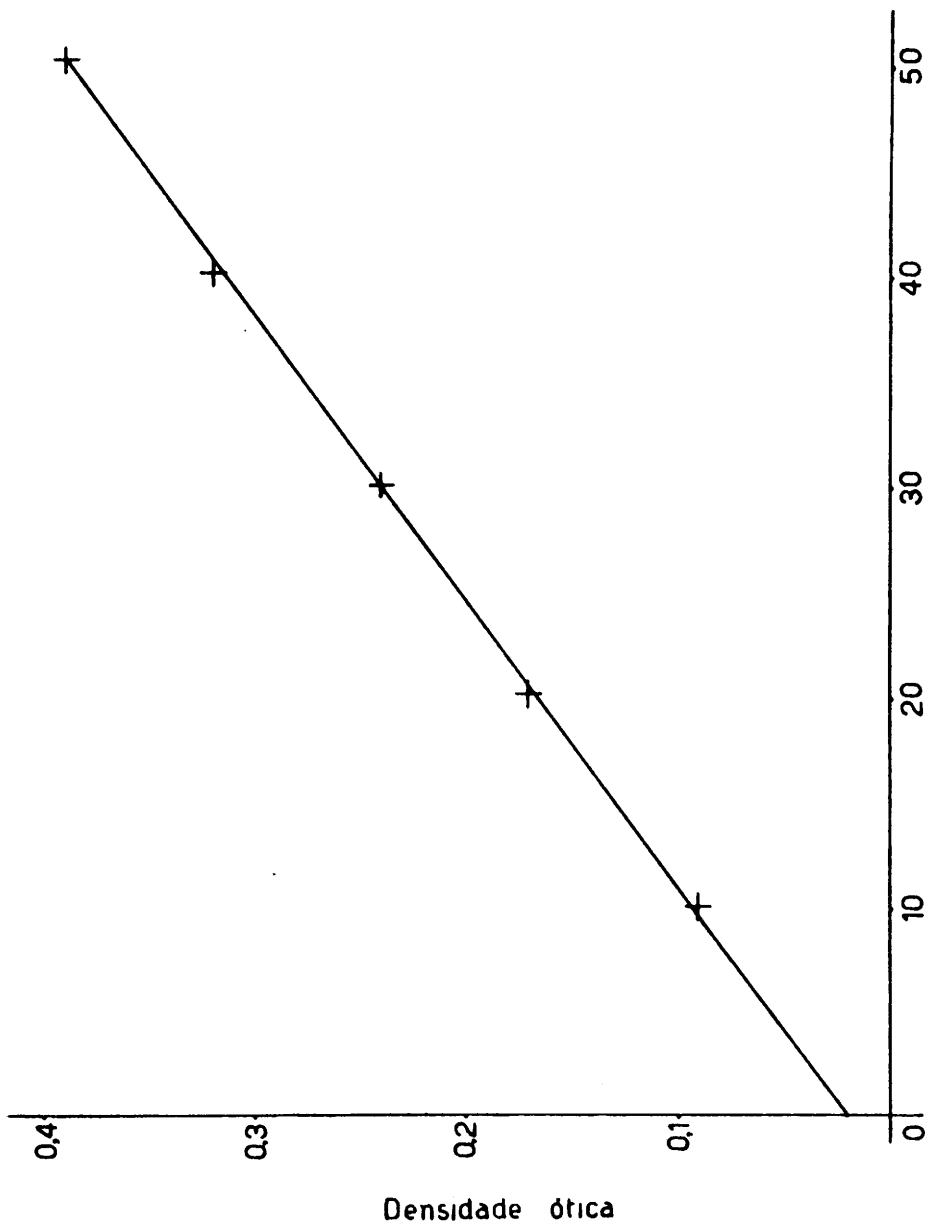


Fig.2- Curva padrão de Zn, determinada pelo método do zincon, segundo Johnson e Ulrich.

