

MÉTODO MODIFICADO DE DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO POR FERRON¹

LAURO T. KUBOTA², MARIO MIYAZAWA³, DILSON N. ISHIKAWA⁴ e MARCOS A. PAVAN⁵

RESUMO - O objetivo deste estudo foi modificar o método de determinação de alumínio por ferron, para contornar a interferência do ferro em análise de extratos de solo e planta. As diferenças entre as absorções dos complexos Al-Fe-ferron e Al-ferron determinadas a 370 nm e 600 nm, de acordo com o método original, são variáveis e dependem da concentração de Fe na solução. A absorbância de Fe-ferron a 370 nm não seguiu a lei de Beer e não foi proporcional à determinada a 600 nm, limitando a aplicação do método original para determinação de Al na presença de Fe. A utilização de uma solução redutora, cloreto de hidroxilamina, e de uma complexante, 1,10-fenantrolina 0,2%, e a realização das leituras a 370 nm (Al-Fe-ferron-fenantrolina) e 530 nm (Fe-ferron-fenantrolina) possibilitaram a determinação de Al em solução contendo Fe. As diferenças entre as absorções de Al-Fe-ferron-fenantrolina e Al-ferron-fenantrolina determinadas a 370 nm e 530 nm foram constantes para várias concentrações de Al e Fe na solução. Os teores de Al em extratos de solos (KCl 1 M, CaCl₂ 0,01 M e NH₄OA_C 1 N pH 4,8), e plantas (digestão nítrico-perclórica), determinados pelo método de ferron-modificado foram semelhantes aos por eriocromo cianina.

Termos para indexação: colorimetria, interferência de ferro, análise de solo e planta.

A MODIFIED FERRON METHOD FOR ALUMINUM DETERMINATION

ABSTRACT - The objective of this study was to modify the ferron method for aluminum determination in soil and plant extracts in order to avoid iron interferences. The differences between spectrophotometric measurements of the Al-Fe-ferron and Al-ferron complexes at 370 nm and 600 nm by the original method, were found to be variable and highly dependent on Fe levels in solution. The Fe-ferron complex did not follow Beer's law at 370 nm and the absorbance was not proportional to that at 600 nm. A modification of the ferron method for the determination of Al in the presence of Fe is described in which the interfering effect of Fe ions is suppressed by masking with a complexone solution of 1,10-phenantroline after reduction of Fe³⁺ to Fe²⁺ with NH₃OHCl. The differences between absorbances of Al-Fe-fer-phen and Al-fer-phen, measured at 370 nm and 530 nm, were constants for a wide range of Al and Fe concentrations in solutions. The modified method is precise and accurate for determining extractable Al from soil (1 M KCl, 0,01 M CaCl₂ and 1 N NH₄OA_C pH 4.8) and total Al from plant (Nitric-perchloric digestion) extracts. The results of the modified method were similar to those determined by the eriochrome cyanine method.

Index terms: colorimetry, Fe interference, soil and plant analysis.

INTRODUÇÃO

A determinação de alumínio (Al) em extratos de solos e plantas pode ser feita, por colorimetria (McLean 1965), titulometria (Vettori 1969) e espectrofotometria de absorção atômica (EAA) (Yuan & Breland 1969). Os métodos colorimétricos

são os mais utilizados para análise de Al em extratos de solo e planta em virtude, principalmente, da maior sensibilidade (McLean 1965). Entretanto, os mesmos apresentam alguns inconvenientes, como a instabilidade na intensidade da coloração e as interferências em consequência de alguns íons presentes nos extratos (Dougan & Wilson 1974).

O método colorimétrico por ferron (ácido 8 hidróxi-7 iodo-5 quinolinossulfônico), originalmente descrito por Davenport (1949), é um dos que mais facilmente se adapta para análise de rotina em função da maior estabilidade na intensidade da coloração do complexo Al-ferron, possibilitando assim, a determinação de maior número de amostras. Entretanto, a aplicação deste método em extratos contendo Al e Fe é restrita em função das caracte-

¹ Aceito para publicação em 24 de junho de 1986. Trabalho apresentado na XVII Reunião Brasileira de Fertilidade do Solo, Londrina, 27 de julho a 1 de agosto de 1986.

² Químico, estagiário da Área de Solos da Fundação Instituto Agronômico do Paraná (IAPAR), Caixa Postal 1331, CEP 86100 Londrina, PR.

³ Químico, IAPAR.

⁴ Químico, M.Sc. Prof. da Univ. Estadual de Londrina (UEL) Dep. de Química, CEP 86100 Londrina, PR.

⁵ Eng. - Agr., Ph.D., IAPAR.

rísticas colorimétricas do Fe-ferron, podendo causar interferência nas determinações do Al-ferron. Este fato limita a utilização do método para análise de solo e planta, pois os íons Al e Fe estão quase sempre presentes simultaneamente nos extratos.

Neste estudo são propostas modificações do método original por ferron para superar as interferências do Fe através do mascaramento com uma substância complexante de íons divalentes (fenantrolina) em um meio redutor e determinações em dois comprimentos de onda, onde as absorções dos complexos de Fe são proporcionais entre si, e as dos de Al são respectivamente, máximas e nulas.

MATERIAL E MÉTODOS

Espectro de absorção Al-Fe-ferron

Determinou-se o espectro de absorção Al-Fe-ferron de acordo com o procedimento original descrito por Davenport (1949). O procedimento consistiu da transferência de 5 ml de cada uma das soluções padrões de Al (0,0, 1,0, 2,5, 5,0, 10,0 µg/ml) e 5 ml das de Fe (0, 5,0, 10,0 e 20,0 µg/ml) para frascos de 25 ml, adicionando-se a seguir 2 ml de HCl 1:9, 5 ml de NH₄OA_c (acetado de amônio) 10%, 2 ml da solução de ferron 0,2% e completando-se o volume para 25 ml com água destilada. As leituras foram realizadas na faixa do espectro entre 300 nm a 650 nm em intervalos de 10 nm, em um espectrofotômetro marca Perkin-Elmer, modelo Coleman 55 com célula de 10 mm tipo fluxo contínuo.

Espectro de absorção Al-Fe-ferron-fenantrolina

O procedimento consistiu da transferência de 5 ml de cada uma das soluções padrões de Al e Fe, adicionando-se a seguir 2 ml de HCl 1:9, 1 ml de NH₃OHCl (cloridrato de hidroxilamina) 10% (solução redutora de Fe³⁺ → Fe²⁺), 5 ml de NH₄OA_c 10% (solução tampão), 1 ml da solução de fenantrolina 0,2% (solução complexante para íons divalentes), 2 ml da solução de ferron 0,2% e diluiu-se para 25 ml com água destilada. A solução complexante foi preparada dissolvendo-se 1,0 g de 1,10-fenantrolina monohidratada em aproximadamente 400 ml de água destilada, adicionando-se a seguir algumas gotas de HNO₃ concentrado e diluindo-se para 500 ml com água destilada. As leituras foram realizadas conforme procedimento anterior.

Determinação de dois comprimentos de onda para análise de Al na presença de Fe

Procurou-se determinar dois comprimentos de onda na faixa do espectro entre 300 nm e 650 nm onde as absorções do Fe-ferron-fenantrolina fossem proporcionais entre si e as do complexo Al-ferron-fenantrolina fossem máxima e nula, respectivamente.

Determinação de Al em extratos de solo e planta

O procedimento consistiu da transferência de uma alíquota de 5 ml do extrato de solos com soluções de KCl 1 M (McLean 1965), CaCl₂ 0,01 M (Hoyt & Webber 1974) e NH₄OA_c 1 N pH 4,8 (Pionke & Corey 1967) e tecidos de plantas digeridos com a mistura de ácidos nítrico e perclórico (Zasoski & Bureau 1977), para tubos de ensaio, e a seguir determinou-se Al pelos seguintes métodos: 1) Al-ferron a 370 nm e 600 nm (Davenport 1949); 2) Al-ferron-fenantrolina a 370 nm e 530 nm (ferron-modificado) e 3) eriocromo cianina (Jones & Thurman 1957). Foi também estudado a recuperação do Al pelo método modificado de ferron com adição da solução padrão de Al (0,0, 1,0, 2,5, 5,0 e 10,0 µg/ml) nos extratos de solo e planta. Foram utilizadas para análise vinte e cinco amostras de folhas de cada uma das plantas e dos solos utilizados neste estudo. Cada determinação analítica foi realizada com três repetições.

Cálculos para determinar Al pelo método ferron-modificado

$$C = [(A_{370} - A_{530}) - A_0] f \cdot a^{-1}$$

sendo: C = concentração de Al na amostra em µg/g.

A₃₇₀ = absorbância da solução a 370 nm.

A₅₃₀ = absorbância da solução a 530 nm.

A₀ = absorbância da prova em branco.

f = fator de diluição em ml/g.

a = absorvidade específica = A_c · ce⁻¹.

A_c = absorbância da solução padrão.

c = concentração da solução padrão em µg/ml.

e = espessura da célula em cm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Espectro de absorção do complexo Al-Fe-Ferron

A máxima diferença de absorção entre Al-ferron (Al₁-Fe₀-ferron) e a prova em branco (Al₀-Fe₀-ferron) foi à 370 nm, diminuindo sistematicamente com o aumento do comprimento de onda (Fig. 1). A absorção do complexo Al-ferron foi mais estável na região do espectro próxima à 370 nm e diminuiu com o aumento do comprimento de onda, sendo praticamente nula a partir de 530 nm. Estes resultados são semelhantes ao descrito por Davenport (1949), indicando que a melhor região do espectro para determinação de Al-ferron situa-se próxima à 370 nm.

As diferenças de absorção entre Fe-ferron (Al₀-Fe₂-ferron) e a prova em branco foram evidentes nas regiões próximas à 370 nm e a partir de 530 nm, indicando a possibilidade da determinação de Fe em ambas as regiões do espectro.

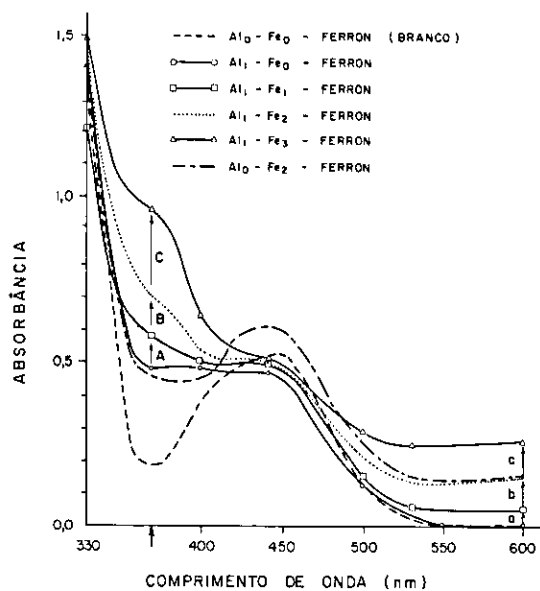


FIG. 1. Espectro de absorção Al-Fe-ferron.

Em função das características colorimétricas do Al-Fe-ferron, os resultados da Fig. 1 indicam a possibilidade da determinação de ambos os elementos em dois comprimentos de onda localizados em regiões distintas do espectro. Entretanto, observou-se na Fig. 1 que o aumento da concentração de Fe (0, 1, 2 e 4 $\mu\text{g/ml}$) na solução de Al-ferron (1 $\mu\text{g/ml}$ de Al) ($\text{Al}_1\text{-Fe}_0\text{-ferron}$; $\text{Al}_1\text{-Fe}_1\text{-ferron}$, $\text{Al}_1\text{-Fe}_2\text{-ferron}$ e $\text{Al}_1\text{-Fe}_3\text{-ferron}$), causou alterações sistemáticas na absorção à 370 nm (A, B e C), cujos incrementos não foram proporcionais aos determinados à 600 nm (a, b e c). Este resultado discorda da recomendação de Davenport (1949), de que o método por ferron é adequado para determinação de Al na presença de Fe.

Espectro de absorção do complexo Al-Fe-ferron-fenantrolina

Objetivando-se mascarar os efeitos do Fe nas determinações de Al-ferron (Fig. 1) foi adicionado o reagente 1,10-fenantrolina antes da adição da solução de ferron (ácido 8-hidróxi-7-iodo-5 quinolinossulfônico) e após a redução do $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ com NH_3OHCl , para formar o complexo $\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3^+$ (Fadrus & Malý 1975) e impedir a reação Fe-ferron. O espectro de absorção do Al-ferron-fenantrolina (Fig. 2) foi seme-

lhante ao Al-ferron (Fig. 1), evidenciando que a fenantrolina não interfere nas características colorimétricas do Al-ferron. Entretanto, o espectro de absorção Fe-ferron-fenantrolina (Fig. 2) diferiu do Fe-ferron (Fig. 1), demonstrando que houve a formação do complexo Fe-fenantrolina antes da adição da solução de ferron. Este resultado está de acordo com Fadrus & Malý (1975), de que a formação do complexo $\text{Fe}(\text{fenantrolina})_3^+$ é uma reação rápida e estável em pH ácido.

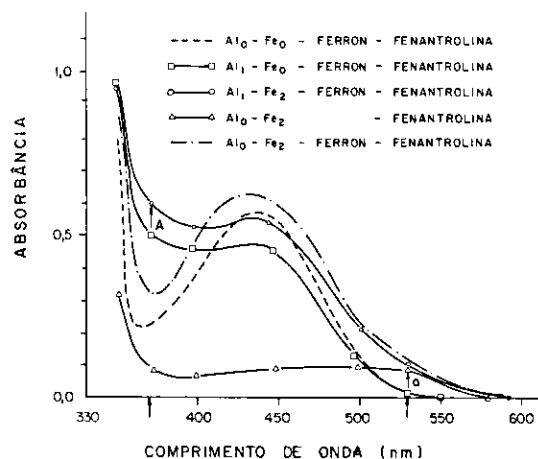


FIG. 2. Espectro de absorção Al-Fe-ferron-fenantrolina

Os resultados da Fig. 2 demonstram que a absorção do complexo Fe-ferron-fenantrolina à 370 nm foi proporcional à determinada em 530 nm. Assim sendo, a adição de fenantrolina na solução de Al contendo Fe^{2+} causou a complexação do metal pesado reduzindo as interferências nas determinações colorimétricas do Al-ferron. A absorção à 370 nm de uma solução de Al contendo Fe pelo método do ferron modificado, foi devido ao Al-Fe-fenantrolina e à 530 nm ao Fe-ferron-fenantrolina, sendo a diferença ao Al-ferron-fenantrolina.

Para testar os resultados obtidos na Fig. 2 foram preparadas soluções contendo combinações de cinco doses de Al (0, 1,0, 2,5, 5,0, 10,0 $\mu\text{g/ml}$) com quatro doses de Fe (0,0, 2,5, 5,0 e 10,0 $\mu\text{g/ml}$) (Fig. 3). Adições das doses crescentes de Fe não causaram interferências nas determinações de Al-Fe-ferron-fenantrolina (370 nm) e Al-ferron-fenantrolina ($\Delta = A_{370} - A_{530}$) (método modificado). Como seria esperado, a presença de Al tam-

bém não causou interferências na determinação do Fe-ferron-fenantrolina (530 nm):

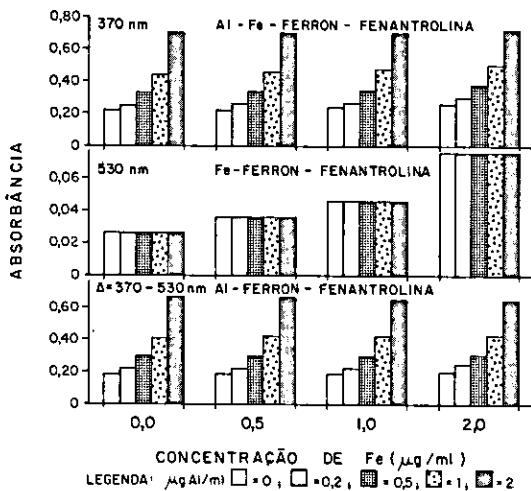


FIG. 3. Influência do Fe nas determinações colorimétricas de Al pelo método de ferron-modificado.

Determinação de Al em extratos de solo e planta

Os estudos da adição soluções padrões de Al em extratos de folhas de café, milho e soja e em amostras de Latossolo Roxo distrófico (LRd) e de Latossolo Vermelho Escuro distrófico (LEd), demonstraram uma alta recuperação do Al pelo método do ferron modificado (Tabela 1). Foram recuperados em média 97,4 e 97,5 do Al adicionado nos extratos de planta e solo, respectivamente. Embora as concentrações de Fe total solúvel no volume dos extratos de folhas de café, milho e soja fossem, respectivamente 1,96, 4,86 e 12,4 $\mu\text{g/ml}$ não foi notado qualquer interferência nas determinações colorimétricas do Al-ferron-fenantrolina (método modificado). Os teores de Fe nos extratos dos solos estudados (KCl 1 M), foram inferiores ao limite de detecção ($< 0,12 \mu\text{g/ml}$) por espectrofotometria de absorção atômica, e portanto não causaram interferências nas determinações de Al.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados da comparação de métodos colorimétricos para determinação de Al em extratos de tecidos de café e solo. As comparações entre médias realizadas pelo teste "t" (1%), indicaram que o Al determinado pelo método ferron original (Davenport 1949), foi significativamente superior aos analisados por eriocromo cianina e ferron modificado nos extratos de

folhas e ramos de café. O valor elevado de Al determinado pelo método ferron original, foi provavelmente em virtude da presença de ferro nos tecidos de café ($> 80 \mu\text{g/g}$) que interferiram nas determinações colorimétricas do Al-ferron. A inclusão do reagente fenantrolina no procedimento do método ferron-modificado, diminuiu as interferências do Fe e proporcionou valores de Al semelhantes aos determinados por eriocromo cianina.

TABELA 1. Recuperação do Al adicionado em extratos de plantas e solos pelo método de ferron modificado.

Al-adicionado ($\mu\text{g/ml}$)	Al-encontrado ($\mu\text{g/ml}$)	Al-recuperado (%)
Café		
0,0	0,064 \pm 0,005	—
0,2	0,285 \pm 0,017	107,9 \pm 6,4
0,5	0,574 \pm 0,035	101,8 \pm 6,2
1,0	1,041 \pm 0,065	97,8 \pm 6,1
1,6	1,649 \pm 0,087	99,1 \pm 5,2
Milho		
0,0	0,144 \pm 0,010	—
0,2	0,336 \pm 0,023	97,7 \pm 6,7
0,5	0,591 \pm 0,028	91,8 \pm 4,3
1,0	1,092 \pm 0,058	95,4 \pm 5,1
1,6	1,662 \pm 0,076	95,3 \pm 4,4
Soja		
0,0	0,663 \pm 0,022	—
0,2	0,854 \pm 0,032	99,0 \pm 3,7
0,5	1,096 \pm 0,048	94,2 \pm 4,2
1,0	1,600 \pm 0,053	96,2 \pm 3,2
1,6	2,095 \pm 0,092	92,6 \pm 4,1
Latossolo Roxo Distrófico		
0,0	0,757 \pm 0,016	—
0,3	1,005 \pm 0,019	95,4 \pm 1,8
0,6	1,308 \pm 0,031	96,4 \pm 2,3
1,0	1,684 \pm 0,025	95,4 \pm 1,4
1,6	2,297 \pm 0,046	97,4 \pm 2,0
2,0	2,708 \pm 0,070	98,2 \pm 2,5
Latossolo Vermelho-Escuro		
0,0	0,469 \pm 0,006	—
0,3	0,745 \pm 0,019	96,9 \pm 2,5
0,6	1,044 \pm 0,032	97,7 \pm 3,0
1,0	1,470 \pm 0,041	100,1 \pm 2,8
1,6	2,037 \pm 0,067	98,4 \pm 3,2
2,0	2,452 \pm 0,024	99,3 \pm 1,0

TABELA 2. Comparação de métodos para determinação de Al em tecidos de café e solos.

Extratos	Concentração de Al ($\mu\text{g/g}$)		
	Eriocromo cianina	Ferron original*	Ferron modificado
Folhas de café	12,55 \pm 1,36	19,97 \pm 3,62	11,74 \pm 1,93
Ramos de café	11,50 \pm 1,32	15,47 \pm 2,49	10,88 \pm 2,27
Solo-CaCl ₂ 0,01 M	9,70 \pm 1,03	11,67 \pm 2,16	9,07 \pm 0,96
Solo-KCl 1 M	22,54 \pm 1,68	23,65 \pm 3,22	22,53 \pm 1,88
Solo-NH ₄ OA _c 1 N pH 4,8	81,56 \pm 3,18	144,51 \pm 9,14	79,15 \pm 3,63

* Davenport (1949).

Embora os valores de Al determinados por ferron original nos extratos de solo (extração com CaCl₂ 0,01 M e KCl 1 M tenham sido ligeiramente superiores, não houve diferenças estatísticas (P = 0,01) entre os métodos de determinação. Este resultado pode ser explicado pelos baixos teores de ferro (< 2,5 $\mu\text{g/g}$) extraídos pelas soluções de KCl e CaCl₂. Por outro lado, nos extratos de solos com NH₄OA_c 1 N pH 4,8, os teores de Al determinado por ferron original foram estatisticamente superiores (P = 0,01) aos avaliados por eriocromo cianina e ferron modificado. Provavelmente, isto foi em virtude dos altos teores de Fe extraídos pela solução de NH₄OA_c 1 N tamponada em pH 4,8 (> 10,0 $\mu\text{g/g}$) que interferiram nas determinações colorimétricas do Al-ferron. Portanto, dependendo da solução extratora de Al do solo os teores de Fe na solução podem ser suficientemente elevados para causar erros significativos nas determinações colorimétricas de Al pelo método original.

Recomendação do procedimento do método ferron-modificado

- Aliquota (5 ml) do extrato de solo com as soluções de KCl 1 M (McLean 1965), CaCl₂ 0,01 M (Hoyt & Webber 1974) e NH₄OA_c 1 N pH 4,8 (Pionke & Corey 1967) ou de tecidos e plantas diferidos com a mistura de ácidos nítrico e perclórico (Zasoski & Burau 1977).
- 2 ml de HCl 1:9.
- 1 ml de NH₃ OHCl 10%.
- 5 ml de NH₄OA_c 10%.
- 1 ml de fenantrolina 0,2%.
- 2 ml de ferron 0,2%.

- Diluir para 25 ml com água destilada.
- Leituras à 370 nm e 530 nm.

CONCLUSÕES

1. O método ferron-modificado é preciso e exato para a determinação de Al em extratos de solo e planta contendo Fe.
2. O método ferron-modificado apresenta uma grande vantagem sobre o de eriocromo cianina em virtude da maior estabilidade na intensidade da coloração do complexo Al-ferron-fenantrolina, permitindo a determinação de maior número de amostras, pois o espaço de tempo para as leituras pode ser ampliado sem perdas de sensibilidade na absorção.

REFERÊNCIAS

- DAVENPORT, T.W.H. Determination of aluminum in presence of iron; spectrophotometric method using ferron. *Anal. Chem.*, 21:710-1, 1949.
- DOUGAN, W.K. & WILSON, A.L. The absorptiometric determination of aluminum in water; a comparison of some chromogenic reagents and the development of an improved method. *Analyst*, London, 99:413-30, 1974.
- FADRUS, H. & MALÝ, J. Suppression of iron (III) interference in the determination of iron (II) in water by the 1,10 phenantroline method. *Analyst*, London, 100:549-54, 1975.
- HOYT, P.B. & WEBBER, M.D. Rapid measurement of plant-available aluminum and manganese in acid Canadian soils. *Can. J. Soil Sci.*, 54:53-61, 1974.
- JONES, L.H. & THURMAN, D.A. The determination of aluminum in soils, ash, and plant materials using eriochrome cyanine. *Plant Soil*, 9:131-42, 1957.

- MCLEAN, E.O. Aluminum. In: BLACK, C.A. ed. *Methods of soil analysis*. Madison, Am. Soc. Agron., 1965. p.1978-98. (Agronomy, 9)
- PIONKE, H.B. & COREY, R.B. Relations between acidity aluminum and soil pH, clay, and organic matter. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 31:749-52, 1967.
- VETTORI, L. *Métodos de análise de solo*. Rio de Janeiro, MA - Equipe Pedol. Fertil. Solo, 1969. 24p. (Boletim técnico, 7)
- YUAN, T.L. & BRELAND, H.L. Evaluation of atomic absorption method for determination of aluminum, iron, and silicon in clay and soil extracts. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33:868-72, 1969.
- ZASOSKI, R.J. & BURAU, R.G. A rapid nitric-perchloric acid digestion method for multi-element tissue analysis. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 8:425-36, 1977.