

DETERMINAÇÃO COLORIMÉTRICA DO SILÍCIO
EM VEGETAIS *

COLORIMETRIC DETERMINATION OF SILICON IN
PLANT MATERIALS

N. A. DA GLÓRIA **

A. A. RODELLA ***

O presente trabalho relata os estudos do método colorimétrico de determinação do silício, baseado na reação do citado elemento com o ânion molibdato e posterior redução do sílico-molibdato formado com solução de ácido ascórbico contendo ferro divalente.

Os estudos efetuados permitiram estabelecer uma técnica rápida para determinação do silício em material vegetal, mediante ataque das cinzas provenientes do material vegetal, com ácidos clorídrico, fluorídrico e excesso de ácido bórico, e posterior aplicação do método colorimétrico. Foram realizadas determinações de silício em materiais vegetais de diferentes origens, obtendo-se satisfatória precisão e os resultados concordaram razoavelmente com aqueles fornecidos pelo método gravimétrico tradicional.

INTRODUÇÃO

A determinação do silício em material vegetal apesar de não ser rotineira, muitas vezes torna-se necessária, principalmente quando se pretende efetuar estudos à respeito da utilização industrial de produtos vegetais.

SHELL (1962) relatou os vários tipos de métodos já preconizados para a determinação do silício. Dentre estes, o método colorimétrico é o que se apresenta mais promissor, porquanto além de usar aparelhos acessíveis à maioria dos laboratórios, é um método simples e rápido. Entretanto a utilização da citada técnica na determinação do silício em material vegetal, tem sido relativamente restrita, possivelmente devido à dificuldade em se obter completa dissolução dos silicatos, sem o auxílio de material de níquel ou platina.

(*) Recebido para publicação em 4-3-1971.

(**) Departamento de Química da ESALQ.

(***) Bolsista do CNPq junto ao Departamento de Química da ESALQ.

CASE (1944) preconizou uma técnica para a dissolução de silicatos, baseada no tratamento das amostras, à quente, com um ácido mineral e ácido fluorídrico, e posterior adição de excesso de ácido bórico. O citado autor assinalou que tal tratamento leva à formação de ácido silícico e fluorsilícico, que além de permanecerem em solução, reagem perfeitamente com o íon molibdato. Posteriormente a citada técnica foi empregada por outros autores, com resultados satisfatórios em análises colorimétricas (CARLSON & BANKS, 1952; PAKALNS & FLYN, 1967) ou por absorção atômica (LANGMYHR & PAUS, 1969).

Entretanto a técnica em apreço ainda não foi aplicada à análise colorimétrica do silício em vegetais e outros materiais. Daí o trabalho realizado, em que foram estudadas as condições para o estabelecimento de uma técnica de análise do silício em material vegetal, baseada na citada solubilização de silicatos e posterior aplicação do método colorimétrico. Nos estudos efetuados foram examinadas as possíveis interferências ao método colorimétrico, a ação do ácido oxálico sobre a formação do silico-molibdato e do "molibdenio-azul", o redutor a ser empregado, estabilidade da cor, e outros fatores necessários ao estabelecimento da marcha analítica para a citada determinação.

MATERIAL E MÉTODOS

Material: Foram empregados materiais vegetais de diferentes origens, conforme consta do quadro 9. Tais materiais foram secos a 70-80°C, até peso constante, e moídos em moinho Wiley, utilizando-se peneiras de 20 mesh.

Reativos: Dentre os reativos empregados merecem menção especial os seguintes:

Solução padrão de silício contendo 10 microgramas de Si por mililitro — Foi preparada a partir de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ uma solução contendo aproximadamente 2,5 g do citado sal em 500 ml de solução. A seguir, determinou-se gravimetricamente o teor de silício da citada solução (BOLTZ, 1958) e por diluição, a partir desta, obteve-se uma outra solução contendo 10 microgramas de silício por mililitro. Todas essas soluções foram conservadas em frascos de plástico, durante o desenvolver de nossos trabalhos.

Solução de molibdato de amônio a 5% — Foram pesados 25,000 g do sal e dissolvidos em água quente; após esfriar, o volume foi completado a 500 ml com água destilada.

Solução saturada de ácido bórico — Sete (7) gramas de ácido bórico, H_3BO_3 , foram colocados em suspensão em 100 ml de água destilada.

Solução redutora de ácido ascórbico contendo ferro divalente —

Foi preparada pela adição de 0,125 g de sulfato ferroso amoniacal heptahidratado a 3,75 g de ácido ascórbico cristalizado; a seguir o volume foi completado a 50 ml com água destilada.

Métodos

Estudo do espectro de absorção de “molibdênio-azul” — Foram acrescentados a balões volumétricos de 100 ml, os seguintes reativos: 1,0 ml de solução de H_2SO_4 2,5 N, mais ou menos 50 ml de água destilada, 5,0 ml de solução padrão de silício (contendo 10 microgramas de Si por mililitro), sendo que a solução “em branco” não recebeu solução de silício, 1,0 ml de solução de molibdato de amônio a 5%, esperou-se 15 minutos e a seguir acrescentou-se 3,0 ml de solução de ácido ascórbico a 5% e o volume foi completado com água destilada. As leituras foram feitas de 850 a 640 milimicrons no espectrofotômetro Beckman, modelo B, com cubetas de 1,0 cm, sendo 100% de transmitância obtidos com água destilada.

Estudo da influencia do ácido oxálico — Foram adicionados a copos de plástico de 150 ml, 10,0 ml de solução padrão de silício, 1,0 ml de solução de H_2SO_4 2,5 N e 1,0 ml de solução de molibdato de amônio a 5%. Esperou-se transcorrer os intervalos de tempo descritos no quadro 1 e acrescentou-se 5,0 ml de solução de ácido oxálico a 5%. A seguir, os materiais foram transferidos para balões volumétricos de 100 ml, acrescentou-se 3,0 ml de solução de ácido ascórbico a 5% e os volumes foram completados com água destilada. As leituras foram feitas no espectrofotômetro Beckman, modelo B, obtendo-se 100% de T com água destilada.

Estudo do tempo de reação em função da acidez — Em copos de plásticos de 150 ml, foram acrescentados 10,0 ml da solução padrão de silício (as soluções “em branco” permaneceram isentas de tal reativo), as quantidades de H_2SO_4 descritas nos quadros 2 e 3 (adicionadas na forma de solução de H_2SO_4 2,5 N), 5,0 ml de solução de molibdato de amônio a 5%, esperou-se 10 minutos e a seguir acrescentou-se 5,0 ml de solução de ácido oxálico a 5% e os materiais foram transferidos para balões volumétricos de 100,0 ml. A seguir, foi juntado, a cada balão, 3,0 ml de solução de ácido ascórbico a 5% e o volume foi completado com água destilada. As leituras foram realizadas da forma já descrita no estudo precedente. Estudo similar foi efetuado, esperando-se 20 minutos, após a adição do molibdato, para se adicionar a solução de ácido oxálico. As determinações dos pH foram feitas após as leituras, utilizando-se um medidor de pH Methron, modelo E-396B.

Estudo do efeito da presença de fluoreto e ácido bórico sobre a reação — Em copo de plástico contendo 10,0 ml de solução de HCl (1 + 9) foram acrescentados 1,0 ml de solução de ácido fluorídrico ($d = 1,13$, 38% de HF) e 20,0 ml de solução saturada de ácido bórico. A seguir, acrescentou-se mais 50 ml de água destilada e o material foi transferido para balão volumétrico de 250 ml. O volume foi completado com água destilada e imediatamente transferiu-se a solução para frasco de plástico. A solução assim preparada passamos a designar como "solução em branco", porquanto reproduzia as condições do "branco" da análise, quando se empregou o ataque com ácido fluorídrico e bórico. A seguir procedeu-se de forma similar ao descrito no estudo precedente, com exceção de que antes da adição da solução padrão de silício, a cada copo foram acrescentados 5,0 ml da "solução em branco", cujo preparo acaba de ser descrito. De forma similar ao descrito no estudo anterior, foram realizados experimentos aguardando-se 10 a 20 minutos para a adição da solução de ácido oxálico. No experimento aguardando-se 20 minutos, apenas foram utilizadas tres concentrações de ácido, porquanto nessas condições de acidez o método se apresentou mais promissor.

Estudo da velocidade da reação em presença de ácido fluorídrico e bórico — Foram transferidos para copos de plástico de 150 ml 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 mililitros da solução padrão de silício. A seguir acrescentou-se 5,0 ml da solução "em branco", 1,0 ml da solução de H_2SO_4 2,5 N, 5,0 ml da solução de molibdato de amônio a 5% e esperou-se transcorrer 20 minutos. Findo o mencionado período, acrescentou-se 5,0 ml da solução de ácido oxálico a 5% e os materiais foram transferidos para balões volumétricos de 100 ml. A seguir foram acrescentados 3,0 ml da solução de ácido ascórbico a 5% e os volumes foram completados com água destilada. As leituras foram feitas da forma já descrita, obtendo-se 100% de transmitância com a solução isenta de silício.

Estudo da redução mediante o emprego de catalizadores — Em copos de plástico de 150 ml, foram acrescentados 10,0 ml da solução padrão de silício, conservando-se um dos copos isento de tal reativo, 5,0 ml da solução "em branco", 1,0 ml de solução de ácido sulfúrico 2,5 N, contendo 0,1% de subcarbonato de bismuto, 5,0 ml de solução de molibdato de amônio a 5% e após 15 minutos acrescentou-se 5,0 ml de solução de ácido oxálico a 5%. A seguir os materiais foram transferidos para balões volumétricos de 100 ml, adicionados 3,0 ml de solução de ácido ascórbico a 5%, os volumes foram completados e as leituras realizadas nos intervalos de tempo descritos no quadro 7, sendo 100% de transmitancia obtido com

água destilada. Experimento similar foi realizado utilizando-se como redutor 3,0 ml de solução de ácido ascórbico contendo ferro divalente, nesse caso o ácido sulfúrico utilizado não continha bismuto.

Estudo da influência do ácido oxálico em presença dos reativos preconizados — Em copos de plástico de 150 ml, foram adicionados a cada um, 10,0 ml de solução padrão de silício, 5,0 ml da solução “em branco”, 1,0 ml da solução de H_2SO_4 2,5 N, 5,0 ml de solução de molibdato de amônio a 5%, esperou-se 20 minutos e fez-se a adição de ácido oxálico da seguinte forma: em uma série de três copos adicionou-se 5,0 ml de solução de ácido oxálico a 5% a cada um deles (tratamento sem diluição); em outra série adicionou-se 50 ml de água destilada e em seguida 5,0 ml de solução de ácido oxálico a 5% (tratamento com diluição); e na terceira série adicionou-se 50 ml de água destilada, 5,0 ml de solução de ácido oxálico a 5% e 3,0 ml da solução redutora contendo ácido ascórbico e ferro divalente (tratamento com diluição e redução). Para cada um dos copos de cada série aguardou-se o intervalo de tempo descrito no quadro 8 e só então procedeu-se à transferência dos materiais para balões volumétricos de 100 ml e adicionou-se 30 ml da solução redutora de ácido ascórbico e ferro divalente, nos materiais que ainda não haviam recebido tal tratamento. A seguir os volumes foram completados com água destilada e fez-se as leituras, sendo 100% de transmitância obtido com água destilada.

Técnica preconizada

Ataque do material: Pesar 0,250 g do material vegetal (para amostras contendo menos de 0,2% de Si, usar 1,000 g), transferir para cápsula de porcelana, incinerar a 500-550°C até cinzas brancas. Transferir o material para copos de plástico de 150 ml usando de 10 a 15 ml de solução de HCl (1 + 9). Deixar o material evaporar em banho de vapor até seu volume ficar reduzido pela metade. Acrescentar 1,0 ml de solução de HF (d = 1,13) e após mais 5 minutos de aquecimento no banho de vapor, juntar 20,0 ml de solução saturada de ácido bórico. Aquecer no banho por mais 20 minutos, em seguida acrescentar água destilada (o máximo possível e não menos que 50 ml) e transferir para balão volumétrico de 250 ml. Completar o volume com água destilada e imediatamente transferir para frasco de plástico.

Preparo da curva padrão: Transferir para copos de plástico de 150 ml, 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 ml da solução padrão de silício (10 microgramas de Si por ml), 5,0 ml da solução “em branco” (cujo preparo já foi descrito no estudo do efeito da presença dos ácidos fluorídricos e bórico sobre a reação), 1,0 ml de solução

de H_2SO_4 2,5 N, 5,0 ml de solução de molibdato de amônio a 5%, esperar 20 minutos, e em seguida acrescentar água destilada, 5,0 ml de solução de ácido oxálico a 5% e imediatamente após, 3,0 ml de solução redutora de ácido ascórbico contendo ferro divalente. Transferir para balões volumétricos de 100 ml e fazer as leituras a 800 ou 675 milimicrons, obtendo-se 100% de transmitância com a solução isenta de silício.

Determinação colorimétrica em material vegetal: Tomar 5,0 ml da solução proveniente do ataque do material e prosseguir conforme descrito no preparo da curva padrão, omitindo-se apenas a adição do padrão do silício e dos 5,0 ml da solução "em branco". Fazer as leituras conforme já descrito e calcular o teor de silício da amostra analisada utilizando a equação de regressão linear da curva padrão.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Estudo do especto de absorção do "molibdênio azul" — A maior parte dos autores que já empregaram o método em apreço, tem realizado leituras na região de 800 milimicrons ou próximo a ela. (SNELL & SNELL, 1949; BOLTZ, 1958; PAKALNS & FLYN, 1967). Entretanto tendo em vista a semelhança entre este método e o utilizado para determinações de fósforo, onde costumeiramente as leituras são feitas a 640 milimicrons, foi feito o citado estudo, visando saber se seria possível trabalhar também nessa região com o método em apreço. Os resultados obtidos no experimento efetuado permitiram que se estabelecesse a relação apresentada na figura 1, onde é possível observar que o "molibdênio-azul" apresenta um máximo de absorção na região de 800 milimicrons, sendo possível, entretanto, efetuar leituras em comprimento de ondas menores, ou seja a 675 milimicrons ou em região próxima a este ponto.

Estudo da influência do ácido oxálico — A utilização de ácido oxálico no método em apreço, já foi preconizado por vários autores (MISUMI & TARUTANI, 1961; UMEZAKI, 1961 e SHELL, 1962) visando principalmente a eliminação da interferência de fosfatos. Entretanto nos experimentos prévios efetuados, verificou-se também, que havia uma instabilidade da cor, talvez devido a uma progressiva liberação do silício dos materiais de vidro. CARLSON & BANKS (1952) haviam salientado que a presença de ácido tartárico no meio de reação impedia a formação do silício-molibdato, mas não afetava o citado composto uma vez formado. Devido a ação dos ácidos tartárico, cítrico e oxálico, sobre o sílico-molibdato e sua formação serem muito semelhantes (MISUMI & TARUTANI, 1961), procurou-se verificar se a presença de ácido oxálico estabilizava a cor e quais

as influências que poderia causar ao método. No experimento efetuado, conforme já descrito, obteve-se os resultados que são apresentados no quadro 1.

QUADRO 1 — Efeito da adição de ácido oxálico sobre a reação de determinação do silício.

Tempo trans. antes adição ac. oxálico min	Comprimento de onda das leituras					
	675 milimicrons			800 milimicrons		
	Intervalo de tempo *			Intervalo de tempo *		
	15 min	30 min	120 min	15 min	30 min	120 min
	A	A	A	A	A	A
2	0,06	0,06	0,07	0,15	0,15	0,15
10	0,29	0,30	0,31	0,70	0,70	0,71

* Intervalo de tempo entre as leituras, contado a partir da adição do redutor.

Os dados do quadro 1, evidenciam que a adição de ácido oxálico paralisou a reação entre o silício e o molibdato, porém não afetou o “molibdênio-azul” formado. Deve ser salientado que foram realizados estudos em que ficou evidenciado que a velocidade da reação era maior quando se empregou 5,0 ml de solução de molibdato de amônio. Devido a isto foi realizado estudo similar ao descrito para verificar se 5,0 ml de solução de ácido oxálico apresentava o mesmo efeito do que o notado neste estudo.

Os resultados foram iguais aos obtidos no estudo descrito e devido a isto, passou-se a empregar, nos demais estudos realizados, 5,0 ml de solução de molibdato de amônio a 5% e igual volume de solução de ácido oxálico a 5%.

Estudo do tempo de reação em função da acidez — Nos estudos prévios realizados houve certa evidencia de que 2,5 equivalentes miligrama de H_2SO_4 era a quantidade adequada de ácido, para um bom desenvolvimento da reação. Também ficou evidenciado que a quantidade de ácido influenciava mais a formação do sílico-molibdato do que a sua redução. Entretanto para melhor estudar o assunto, foi realizado o estudo descrito, cujos resultados são apresentados nos quadros 2 e 3.

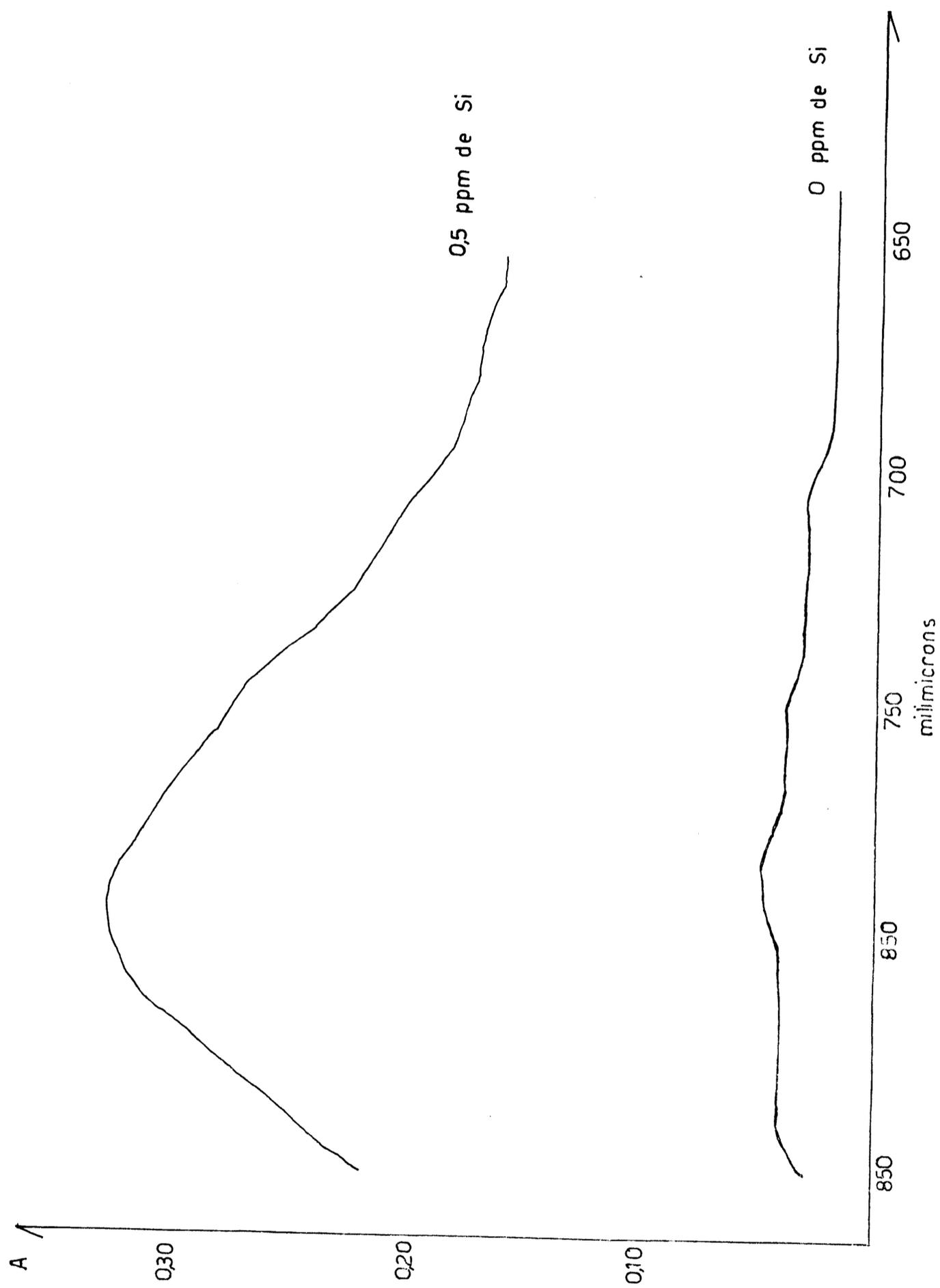


Fig. 1 — Espectro de absorção do “molibdênio azul” obtido no espectrofotômetro Beckman modelo B

QUADRO 2 — Efeito da acidez sobre a formação do sílico-molibdato, com intervalo de 10 minutos para adição da solução de ácido oxálico.

Si ppm	H ₂ SO ₄ e. mg	pH	A (675 milimicrons)	A (800 milimicrons)
0	10,0	1,5	0,00	0,00
1	10,0	1,5	0,13	0,30
0	5,0	1,7	0,05	0,10
1	5,0	1,7	0,32	0,74
0	2,5	1,9	0,02	0,05
1	2,5	1,9	0,29	0,66
0	1,3	2,0	0,02	0,03
1	1,3	2,0	0,26	0,58
0	0,6	2,1	0,00	0,01
1	0,6	2,1	0,23	0,43
0	0,3	2,3	0,01	0,01
1	0,3	2,3	0,12	0,18

QUADRO 3 — Efeito da acidez sobre a formação do sílico-molibdato, com intervalo de 20 minutos para adição da solução de ácido oxálico.

Si ppm	H ₂ SO ₄ e. mg	pH	A (675 milimicrons)	A (800 milimicrons)
0	10,0	1,5	0,01	0,03
1	10,0	1,5	0,19	0,44
0	5,0	1,7	0,05	0,11
1	5,0	1,7	0,35	0,81
0	2,5	1,9	0,02	0,05
1	2,5	1,9	0,33	0,74
0	1,3	2,0	0,01	0,02
1	1,3	2,0	0,32	0,70
0	0,6	2,1	0,00	0,01
1	0,6	2,1	0,26	0,49
0	0,3	2,3	0,01	0,01
1	0,3	2,3	0,11	0,15

Através do exame dos dados 2 e 3, verifica-se que a acidez do meio influencia a formação do sílico-molibdato, e que 10 minutos não são suficientes para a completa formação do composto. Observa-se também que as maiores absorvâncias foram obtidas quando o meio continha de 5,0 a 2,5 e mg de H₂SO₄ (pH 1,7 a 1,9). Dessa maneira ficou comprovada a re'ação existente entre o tempo de reação e a acidez do meio, e verificou-se que, para as concentrações de Si estudadas, a amplitude de pH permissível é pequena, concordando em parte, com o sugerido por SNELL & SNELL (1949).

Estudo do efeito da presença de fluoreto e ácido bórico sobre a reação — Conforme já salientado a solubilização dos silicatos será feita empregando-se a técnica proposta por CASE (1944) e baseada no emprego de HF e H_3BO_3 . Tomando-se por base trabalhos mais recentes (LANGMYHR & PAUS, 1969) foi possível reproduzir as condições que seriam obtidas nos extratos de materiais vegetais, após a citada solubilização. Dessa maneira foi preparada a solução "em branco" já descrita, e efetuados os experimentos visando conhecer os efeitos do fluoreto e do ácido bórico residual sobre as reações de determinação do silício, pelo método em apreço. Devido ao que já havia sido verificado por CARLSON & BANKS (1952) foi realizado inicialmente o estudo sobre a influencia da solução "em branco" sobre o pH do meio e as absorbancias das soluções. Neste estudo aproveitou-se para verificar se a presença de HF e H_3BO_3 influenciava a velocidade das reações. Os resultados obtidos nos experimentos efetuados encontram-se nos quadros 4 e 5.

QUADRO 4 — Efeito da acidez, em presença de HF e H_3BO_3 , sobre a formação do sílico-molibdato (intervalo para adição do ácido oxálico: 10 minutos).

Si ppm	H_2SO_4 e. mg	pH	A (675 milimicrons)	A (800 milimicrons)
0	10,0	1,5	0,01	0,01
1	10,0	1,5	0,02	0,03
0	5,0	1,7	0,05	0,10
1	5,0	1,7	0,33	0,74
0	2,5	1,9	0,02	0,05
1	2,5	1,9	0,31	0,68
0	1,3	2,1	0,02	0,04
1	1,3	2,1	0,29	0,64
0	0,6	2,2	0,00	0,01
1	0,6	2,2	0,26	0,54
0	0,3	2,4	0,01	0,01
1	0,3	2,4	0,18	0,22

QUADRO 5 — Efeito da acidez, em presença de HF e H_3BO_3 , sobre a formação do sílico-molibdato (intervalo para adição de ácido oxálico: 20 minutos).

Si ppm	H_2SO_4 e. mg	pH	A (675 milimicrons)	A (800 milimicrons)
0	5,0	1,7	0,06	0,12
1	5,0	1,7	0,34	0,78
0	2,5	1,9	0,03	0,07
1	2,5	1,9	0,33	0,73
0	1,3	2,1	0,02	0,04
1	1,3	2,1	0,29	0,65

Confrontando-se os dados dos quadros 2 e 4, e 3 e 5, verifica-se que a presença da solução “em branco” contendo HF e H_3BO_3 não fez variar de forma pronunciada os pH finais das soluções. Entretanto na presença de HF e H_3BO_3 as absorvâncias das soluções foram um pouco menores, provavelmente devido ao fluoreto que, mesmo em presença de excesso de ácido bórico, poderia impedir ou retardar a reação completa entre o silício e o molibdato. Devido a este fato é que se procurou efetuar o estudo adiante descrito.

Estudo da velocidade da reação em presença de ácido fluorídrico e bórico — Para verificar se os efeitos notados no estudo precedente eram proporcionais para diferentes concentrações de silício, e se a reação se estabilizava nos intervalos de tempo propostos, foi realizado o experimento descrito, cujos resultados são apresentados no quadro 6.

QUADRO 6 — Relação entre concentração de silício e absorvância das soluções.

Si ppm	Leituras a 675 milimicrons			Leituras a 800 milimicrons		
	Intervalos de tempo *			Intervalos de tempo *		
	15 min	1 h	5 h	15 min	1 h	5 h
	A	A	A	A	A	A
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1	0,03	0,03	0,03	0,07	0,07	0,07
0,2	0,07	0,07	0,08	0,15	0,15	0,15
0,4	0,11	0,11	0,12	0,26	0,27	0,28
0,6	0,18	0,18	0,19	0,40	0,41	0,42
0,8	0,23	0,24	0,24	0,52	0,55	0,55

* Intervalos de tempo contados a partir da adição do redutor.

Conforme se observa pelos dados do quadro 6, a reação apresenta-se com uma velocidade adequada para as determinações a 675 milimicrons, onde a sensibilidade do método é menor. Entretanto a 800 milimicrons pode-se observar melhor o aumento das leituras com o transcorrer do tempo, o que vem evidenciar a velocidade inadequada da reação, para determinações nessa região do espectro. Foi devido a este fato que procurou-se estudar o emprego de catalizadores na reação de redução.

Estudo da reação de redução mediante o emprego de catalizadores — O íon bismuto já é normalmente utilizado como catalizador na redução do fosfo-molibdato, quando se emprega o ácido ascórbico como redutor (MARQUES, 1961; CATANI & BARRICHELLO, 1965). O íon ferroso foi empregado como catalizador da reação de redução

do sílico-molibdato pelo ácido ascórbico por PAKALNS & FLYNN (1967). Devido aos mencionados trabalhos, é que procurou-se estudar qual dos citados catalizadores seria mais adequado para a redução em apreço. Os resultados obtidos nos experimentos realizados são apresentados no quadro 7.

QUADRO 7 — Absorbâncias das soluções após redução com ácido ascórbico usando catalizadores.

Catalizador	Si ppm	Leituras a 675 milimicrons			
		Intervalo de tempo entre as leituras			
		15 min. A	30 min. A	45 min. A	60 min. A
Bismuto	0	0,03	0,03	0,03	0,03
Bismuto	1,0	0,37	0,39	0,41	0,42
Ferro II	0	0,05	0,05	0,05	0,05
Ferro II	1,0	0,36	0,36	0,35	0,36
		Leituras a 800 milimicrons			
Bismuto	0	0,07	0,07	0,07	0,07
Bismuto	1,0	0,07	0,78	0,80	0,81
Ferro II	0	0,11	0,11	0,11	0,11
Ferro II	1,0	0,82	0,82	0,82	0,82

Os resultados apresentados no quadro 7, se confrontados com os resultados dos quadros 4, 5 e 6, revelam que a presença dos catalizadores causou um aumento das absorbâncias das soluções. Entretanto a redução em presença de bismuto, acarretou uma instabilidade nas absorbâncias, razão pela qual optou-se, daqui por diante, pelo uso do íon ferro divalente como catalizador.

Estudo da influência do ácido oxálico em presença dos reativos preconizados — Em alguns experimentos em que as soluções contendo o sílico-molibdato e ácido oxálico só foram tratadas pelo redutor, após intervalos de tempo prolongados, notou-se um decréscimo nas absorbâncias, com a consequente obtenção de resultados erráticos. Tal fato levou-nos à suposição de que tais decréscimos poderiam ser causados pela ação de ácido oxálico sobre o sílico-molibdato. Para verificar tal hipótese, foi efetuado o experimento já descrito e cujos resultados são apresentados no quadro 8.

QUADRO 8 — Influência do ácido oxálico sobre o sílico-molibdato em presença dos reativos preconizados.

Período de tempo * min.	Comprimento de onda milimicrons	Tratamentos após adição ác. oxálico		
		S/diluição A	C/diluição A	C/diluição e red. A
0	800	0,80	0,81	0,82
	675	0,34	0,35	0,35
15	800	0,67	0,70	0,81
	675	0,30	0,32	0,35
30	800	0,54	0,58	0,82
	675	0,25	0,26	0,37

* Contado após a adição de ácido oxálico.

Os dados do quadro 8 revelam que o sílico-molibdato mantido em solução com o ácido oxálico, sofreu transformações que acarretaram diminuição nas absorbâncias, tais efeitos foram tanto mais pronunciados quanto mais foi o tempo de contato das duas substâncias citadas. Os dados do quadro 8 evidenciam que a diluição das soluções, apesar de diminuir os efeitos notados, não foi suficiente para suprimi-los. Entretanto quando foi efetuada a redução do sílico-molibdato, o "molibdênio-azul" formado não foi afetado. Devido a tais resultados foi preconizada a redução do sílico-molibdato, imediatamente após a adição do ácido oxálico.

Determinação do silício em material vegetal

Adotando-se a técnica preconizada, conforme já foi descrito, foram realizadas as determinações de silício em material vegetal de diferentes origens. Também foram realizadas determinações do citado elemento, nos mencionados materiais, empregando-se o método gravimétrico baseado na pesagem de SiO_2 . A fim de verificar se no método gravimétrico havia necessidade da fluorização do resíduo, foram realizadas determinações gravimétricas com fluorização posterior do resíduo, conforme recomenda SHELL (1962).

Para as determinações colorimétricas do silício, inicialmente foram obtidas as curvas padrão, relacionando concentração de silício e absorbâncias das soluções a 800 e 675 milimicrons. Tais relações foram feitas empregando-se a técnica já descrita, e os resultados obtidos permitiram as relações apresentadas na figura 2. Na citada figura a relação A refere-se às leituras a 675 milimicrons e a relação B às leituras a 800 milimicrons. Através da comparação entre

as duas relações lineares, pede-se observar que o método com leituras a 800 milimicrons é quase 100% mais sensível, do que o método com leituras a 675 milimicrons.

As determinações colorimétricas do silício em vegetais, foram realizadas de acordo com a técnica já descrita, e as absorbâncias obtidas foram transformadas em concentração de silício nas soluções, empregando-se as equações de regressão linear apresentadas na figura 2.

Os resultados obtidos nas determinações de silício em material vegetal, através de emprego da técnica preconizada e dos métodos de referência, são apresentados no quadro 9.

QUADRO 9 — Determinação de silício em material vegetal. (médias de 5 determinações *)

Material	Métodos colorimétricos		Métodos gravimétricos	
	800 milimicrons %Si	675 milimicrons %Si	S/ fluor. %Si	C/ fluor. %Si
Cana de açúcar (fôlhas)	0,867 ± 0,008	0,869 ± 0,012	0,938 ± 0,000	0,912 ± 0,000
Laranjeira (fôlhas)	0,135 ± 0,009	0,134 ± 0,010	0,140 ± 0,000	0,091 ± 0,005
Arroz (fruto integral)	2,052 ± 0,070	2,050 ± 0,070	2,007 ± 0,004	1,919 ± 0,002
Crotalária (planta tôda)	0,235 ± 0,017	0,244 ± 0,014	0,229 ± 0,000	0,204 ± 0,000
Repôlho (planta tôda)	0,095 ± 0,005	0,085 ± 0,004	— — — —	— — — —

* Exceto para as determinações gravimétricas com fluorização que foram realizadas com três repetições.

Através dos dados do quadro 9, pode-se observar que os resultados obtidos através do emprego da técnica preconizada, quer com leituras a 800 ou 675 milimicrons, apresentaram uma precisão satisfatória e concordaram razoavelmente com os valores obtidos pelo emprego do método gravimétrico com ou sem fluorização. Deve ser ressaltado que as diferenças entre as determinações gravimétricas com e sem fluorização foram relativamente pequenas e para análises de vegetais podem ser consideradas desprezíveis. A determinação

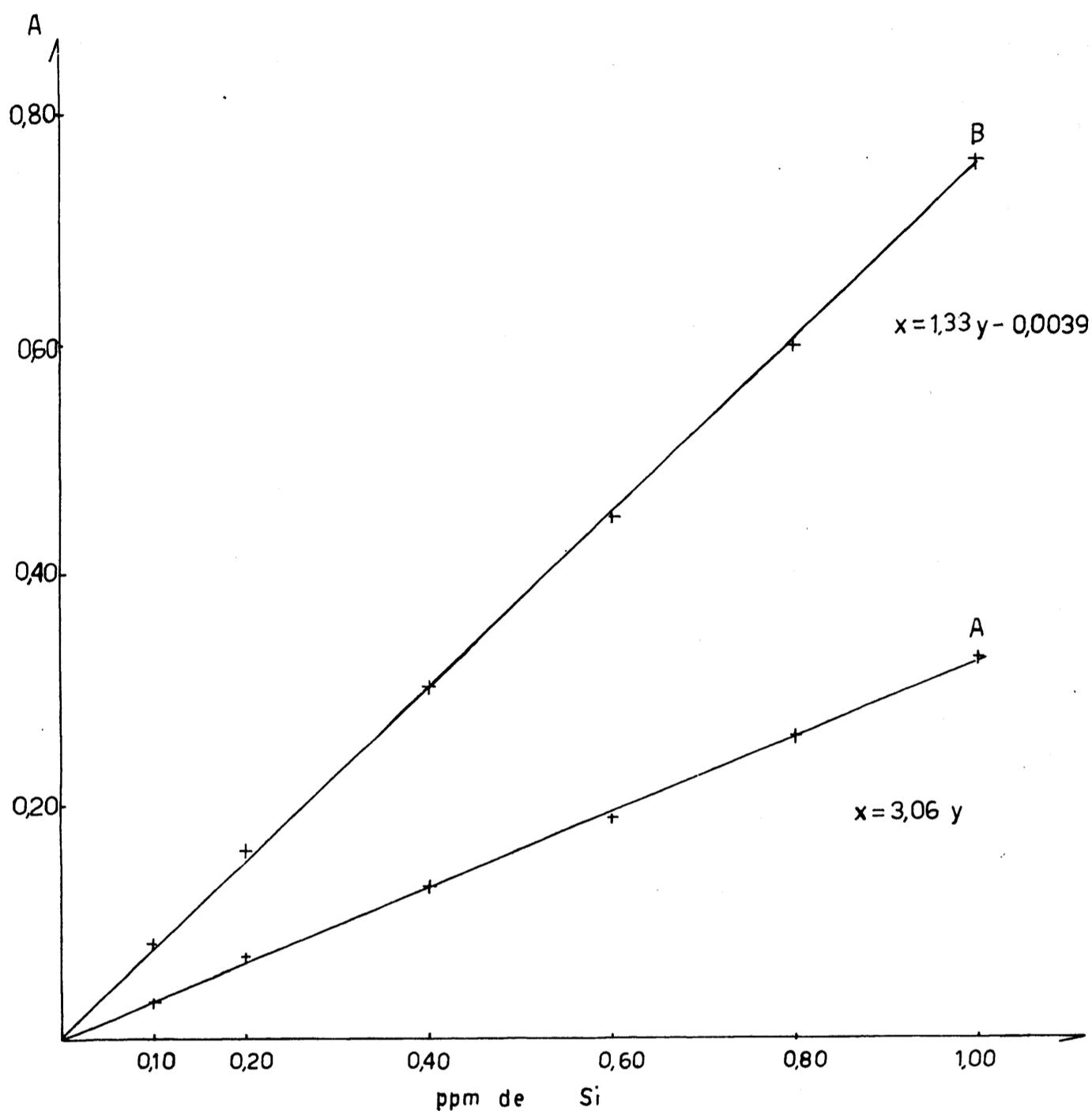


Figura 2 — Relação entre absorvância e concentrações de silício das soluções.

do silício em repolho, através do método gravimétrico, não foi realizada devido ao baixo teor do citado elemento naquele material. Outro fato que deve ser destacado é que, conforme estudos prévios já haviam evidenciado, a técnica conforme foi proposta não está sujeita à interferências dos íons que ocorrem normalmente nos extratos de material vegetal.

CONCLUSÕES

Os trabalhos efetuados permitiram concluir que:

- a) O método colorimétrico de determinação do silício, basea-

do na formação do sílico-molibdato e posterior redução deste a "molibdênio-azul", pode ser empregado com leituras a 800 milimicrons ou na região próxima a 675 milimicrons. O método empregado com leituras a 800 milimicrons é, aproximadamente, 100% mais sensível que o método quando utilizado com leituras a 675 milimicrons.

b) A presença de ácido oxálico no meio de reação, impede a reação entre o silício e o molibdato e pode ocasionar a destruição do sílico-molibdato formado, caso permaneça em solução com o citado composto. Entretanto o ácido oxálico não afeta o "molibdênio-azul".

c) A solubilização dos silicatos através do ataque das cinzas com um ácido mineral, HF e excesso de H_3BO_3 , pode ser utilizada juntamente com o método colorimétrico, não existindo perdas de silício por volatilização ou interferências causadas pelos ácidos residuais.

d) A redução do sílico-molibdato com solução de ácido ascórbico contendo íon ferroso, é rápida, menos dependente do pH do meio e fornece soluções de absorbâncias estáveis durante período bastante prolongado.

e) A técnica conforme foi preconizada permite a análise rápida e precisa do silício em material vegetal, sem a necessidade da utilização de material especial de níquel ou platina, podendo ser empregada em laboratórios dotados apenas dos recursos mais comuns.

SUMMARY

The present work reports a study about the determination of silicon in plant materials, using the method based in the formation of heteropoly blue complex (molybdenum blue method).

A preliminary study about the influence of several factors that may affect the method was performed. It was studied the absorption of the molybdenum blue, the influence of oxalic acid, effect of time and pH on the formation of molybdsilicic acid and its reduction, the influence of the use of hydrofluoric acid for solubilization of silicates and the reducing solutions.

Based in this preliminary studies, it was proposed a technique for the determination of silicon in plant materials employing the colorimetric method. In the recommended procedures the plant materials ash is treated with a mineral acid (HCl), hydrofluoric acid and excess of boric acid. The reduction of molybdisilicic acid is

made using an acid ascorbic solution containing divalent iron. In all procedure it is not necessary the use of platinum or nickel ware.

In order to compare the colorimetric (based in the proposed technique) and gravimetric methods, five replications of different plant materials were analysed by both methods. The data obtained allowed to conclude that the technique proposed is good and the accuracy is satisfactory.

LITERATURA CITADA

- BOLTZ, D. F. (ed.), 1958 — Colorimetric Determination of Nonmetals. Interscience Publishers, Inc., New York, 372 pp.
- CARLSON, A. B. & C. V. BANKS, 1952 — Spectrophotometric determination of silicon. *Anal. Chem.* 24:472-477.
- CASE, O. P., 1944 — Direct photometric determination of silicon in copper base alloys. *Inc. Eng. Chem. Anal. Ed.* 16:309-311.
- CATANI, R. A. & L. E. BARRICHELO, 1965 — A determinação do fósforo total em solos pelo método colorimétrico do azul de molibdênio. Trabalho não publicado.
- LANGMYHR, F. J. & P. E. PAUS, 1969 — The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition techniques. Part IV. The analysis of cements, clinkers, raw mixes and siliceous limestones. *Anal. Chim. Acta* 44:445-446.
- MARQUES, R. B. H., 1961 — Determinação colorimétrica do fósforo total em solos pelo método de redução com o ácido ascórbico a frio. *Boletim n.º 61 do Instituto de Química Agrícola.* Rio de Janeiro. 31 pp.
- MISUMI, S. & T. TARUTANI, 1961 — Colorimetric determination of silica in the presence of large amounts of phosphate by using reagents for decomposition of molybdophosphoric acid. *Bunseki Kagaku* 10:113-117.
- PAKALNS, P. & W. W. FLYN, 1967 — Spectrophotometric determination of traces of silicon by an extraction method. *Anal. Chim. Acta* 38:403-414.
- SHELL, H. R., 1962 — Silicon. Em Kolthoff, I. M. & P. J. Elving, 1962 — *Treatise on Analytical Chemistry.* Part II, vo. 2. Interscience Publishers, New York. 471 pp.
- SNELL, F. D. & C. T. SNELL, 1949 — *Colorimetric Methods of Analysis.* 3rd ed., vol. 2, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 950 pp.
- UMEZAKI, Y., 1961 — Colorimetric determination of silica in the presence of large quantities of phosphates. *Nippon Kagaku Zasshi* 82:847-851.

