

VANESSA PEZZA FRANZINI

**Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação da
concentração de fosfito em fertilizantes**

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutora em
Química.

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

Araraquara

2009

FICHA CATALOGRÁFICA

Franzini, Vanessa Pezza

F837d Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação da
concentração de fosfito em fertilizantes / Vanessa Pezza Franzini. –
Araraquara : [s.n], 2009
111 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: José Anchieta Gomes Neto

1. Química analítica. 2. Fertilizantes. 3. Análise por injeção de fluxo.
4. Amperometria. I. Título.

VANESSA PEZZA FRANZINI

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química.

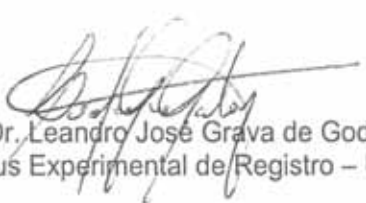
Araraquara, 20 de fevereiro de 2009.

BANCA EXAMINADORA



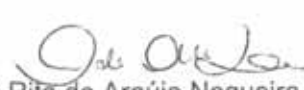
Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara

Mercedes de Moraes
Profª Drª Mercedes de Moraes
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Leandro José Grava de Godoy
Campus Experimental de Registro – UNESP, Registro

M. Z. U.
Prof. Dr. Marcelo Firmino de Oliveira
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP, Ribeirão Preto



Drª Ana Rita de Araújo Nogueira
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, São Carlos

1. DADOS PESSOAIS

- 1.1. Data de nascimento: 02/12/1978
- 1.2. Nacionalidade: Brasileira
- 1.3. Naturalidade: Araraquara
- 1.4. Estado civil: Solteira
- 1.5. Filiação: Pai: Djalma Ângelo Franzini
Mãe: Maria Lígia Arruda Pezza
- 1.6. Profissão: Química
- 1.7. Endereço residencial: Rua Itália, 1852, Araraquara – SP, CEP:14801-350
- 1.8. E-mail: vanessapezza@yahoo.com.br

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2.1. Bacharel em Química – Curso de química concluído em 16/12/2003 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP
- 2.2. Doutora em Química – curso de pós-graduação em química. Área de concentração: Analítica, concluído em 20/02/2009 no Instituto de Química de Araraquara – UNESP

3. TRABALHOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS

Franzini, V. P., Fugivara, C. S., Benedetti, A. V., Ribeiro, C. A., Cavalheiro E. T. G., Gomes Neto, J. A. Direct Determination of Phosphite in Fertilizers by Flow-Injection Amperometry. **Electroanalysis**, v. 19, p. 1794-1798, 2007.

Franzini, V. P.; Gomes Neto, J. A. Método titrimétrico para determinar fosfito em amostras agroindustriais. **Química Nova**, v. 30, p. 308-311, 2007.

Dametto, P. R.; Franzini, V. P.; Gomes Neto, J. A. Phosphite determination in fertilizers after online sequential sample preparation in a flow injection system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 5980-5983, 2007.

Ferreira, R. B., Franzini, V. P., Gomes Neto, J. A. Determinação de biureto em uréia agroindustrial por espectrofotometria. **Eclética Química**, v. 32, p. 43-48, 2007.

Amorim Filho, V. R.; Franzini, V. P.; Gomes Neto, J. A. Exploring potentialities of the HR-CS FAAS technique in the determination of Ni and Pb in mineral waters. **Eclética Química**, v. 33, p. 49-56, 2008.

Franzini, V. P.; Moraes, M. de; Gomes Neto, J. A. Direct determination of phosphite in fertilizers by amperometric titration. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 372-374, 2009.

*Dedico o meu trabalho a Deus – a quem,
penso, todo homem deveria dedicar o seu.*

*Dedico também aos filhos d'Ele, pois ao
bem destes é que se destina todo o saber.*

*À minha mãe, por todo amor, compreensão,
dedicação, confiança, ensinamentos e constante
presença em todos os momentos de minha vida.*

*Ao Rolant, por todo apoio, paciência, carinho,
incentivo e confiança.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, presente em todos os momentos da minha vida.

À minha mãe, que sempre deu o melhor de si por mim durante todos os anos de minha vida, me incentivou nos momentos difíceis e comemorou as minhas conquistas.

Ao Rolant, meu namorado, por toda a compreensão, companheirismo, apoio e dedicação.

Ao professor Dr. José Anchieta Gomes Neto, pela paciência, ensinamentos, orientação e amizade ao longo deste trabalho.

Aos professores Dr. Assis Vicente Benedetti e Cecilio Sadao Fugivara, pela atenção e uso do laboratório de eletroquímica.

Aos meus colegas e amigos do Grupo de Espectroanalítica e Automação: Beatriz, Silvana, Roberta, Simone, Naíse, Patrícia, Volnei, Marielsa, Jorge, Gian, Carol, Adriana, Elisângela e Fabiana, pelo companheirismo, união e amizade.

Às minhas amigas Camila Molena e Beatriz Ambrozini, pela grande amizade, companheirismo, confidências e momentos de alegria.

A todos os funcionários do Instituto de Química, principalmente as bibliotecárias e secretárias da seção de pós-graduação, pelo atendimento atencioso e eficiente.

À Indústria e Comércio Samaritá Ltda (Artur Nogueira – SP) pelo fornecimento das amostras utilizadas.

À CAPES, pelo apoio financeiro.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o cumprimento de mais uma etapa em minha vida.

*“O conhecimento torna a alma jovem e
diminui a amargura da velhice. Colhe, pois,
a sabedoria. Armazena suavidade para o
amanhã”*

Leonardo da Vinci

RESUMO

Métodos titrimétricos (convencional e biamperométrico) e amperométricos (manual e em fluxo) são propostos para determinar a concentração de fosfito em fertilizantes.

Os métodos titrimétricos foram baseados na reação entre iodo e fosfito em meio de $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (pH = 6,8) a 70 °C. Alternativamente, pode ser feita a titulação convencional por retorno à temperatura ambiente, onde o excesso de iodo é titulado com tiosulfato. O consumo médio de reagentes corresponde a 200 mg KI, 127 mg I_2 , 174 mg Na_2HPO_4 e 176 mg NaH_2PO_4 por determinação.

Os métodos amperométricos empregaram três eletrodos contendo: disco de 0,2 cm de raio de grafite quimicamente modificado com Pt e Pd (eletrodo de trabalho), um disco de platina de 0,2 cm² (eletrodo auxiliar) e um eletrodo de Ag/AgCl, KCl_{sat.} (eletrodo de referência).

No método manual, correlações lineares entre corrente de pico e concentração de fosfito foram obtidas no intervalo 0,01 - 0,04 mol L⁻¹ H_3PO_3 , apresentando sensibilidade de 30,54 mA L mol⁻¹ H_3PO_3 com coeficiente de correlação linear R= 0,995. Na amperometria em fluxo, as correlações lineares entre corrente de pico e concentração de fosfito foram obtidas no intervalo 0,009 - 0,045 mol L⁻¹ H_3PO_3 , apresentando sensibilidade amperométrica de 2,42 mA L mol⁻¹ H_3PO_3 com coeficiente de correlação linear R= 0,9997.

Os resultados da análise de amostras comerciais, feitas em triplicata, para os quatro métodos foram concordantes com os resultados obtidos por espectrofotometria e com os valores nominais dos rótulos no nível de 95% de confiança.

Palavras-chave: fosfito, fertilizante, titrimetria, amperometria, análise por injeção em fluxo.

ABSTRACT

Classical and biamperometric titrimetry, and manual and flow amperometric methods were proposed for phosphite determination in liquid fertilizer.

The titrimetric methods were based on reaction of H_3PO_3 with standard iodine solution in Na_2HPO_4 / NaH_2PO_4 ($\text{pH} = 6.8$) media at 70°C . Alternatively, back titration is also feasible, where an excess of titrant at room temperature, is titrated with thiosulfate. The titration methods consumed about 200 mg KI, 127 mg I_2 , 174 mg Na_2HPO_4 and 176 mg by NaH_2PO_4 per determination.

The manual and flow amperometric methods employed three electrodes containing: a disk of 0.2 cm in radius of graphite chemically modified with Pt and Pd (working electrode), a platinum disk of 0.2 cm^2 (counter electrode) and an Ag / AgCl, $\text{KCl}_{\text{sat.}}$ electrode (reference electrode). In the amperometric method, linearity between anodic current peak and phosphite concentration were obtained in the range $0.01\text{--}0.04\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_3\text{PO}_3$, the amperometric sensibility was $30.54\text{ mA L mol}^{-1}\text{ H}_3\text{PO}_3$ with good linear correlation coefficient ($R=0.995$). In flow-injection amperometry, linear correlation between anodic current peak and phosphite concentration were obtained in the range $0.009\text{--}0.045\text{ mol L}^{-1}\text{ H}_3\text{PO}_3$, the amperometric sensibility was $2.42\text{ mA L mol}^{-1}\text{ H}_3\text{PO}_3$ with good linear correlation coefficient ($R=0.9997$).

The results of commercial samples analysed by four methods were in agreement with those obtained by spectrophotometry and the nominal values of the labels at 95% confidence level.

Keywords: phosphite, fertilizer, titrimetry, amperometry, flow-injection analysis.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação da cela eletrolítica de resina de poliuretana [76] contendo os eletrodos de referência (ER), de trabalho (ET) e o auxiliar (EA). Na face frontal da cela está indicado o orifício de entrada (a) da solução do transportador..... 39
- Figura 2.** Esquema do sistema de titulação biamperométrica para a determinação de fosfito. Pt:eletrodo de platina..... 46
- Figura 3.** Diagrama esquemático do sistema de fluxos para a determinação de fosfito. IC: injetor-comutador; L: alça de amostragem (67 μ L); S: amostra ou soluções analíticas (1,2 mL min⁻¹); C: solução 1,0 mol L⁻¹ H₂SO₄ (4,6 mL min⁻¹); W: descarte; B: bobina de reação (250 mm x 0,7 mm d.i.); CE: célula de detecção eletroquímica; EA: eletrodo auxiliar; ER: eletrodo de referência; ET: eletrodo de trabalho. Potencial aplicado: 0,15 V (vs. Ag/AgCl). A seta para baixo indica o movimento da parte central do IC..... 50
- Figura 4.** Gráfico de distribuição das espécies do ácido fosforoso..... 53
- Figura 5.** Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores investigados (A = pH; B = temperatura; AB = interação entre pH e temperatura) para 95% de nível de confiança..... 61
- Figura 6.** Superfície de resposta correspondente à influência das variáveis (pH e temperatura) no tempo de reação..... 62
- Figura 7.** Gráfico típico de titulação biamperométrica (intensidade de corrente vs. volume de titulante adicionado) para a determinação de fosfito. A seta indica o ponto final da titulação. I: Intensidade de corrente..... 69

Figura 8. Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do fosfito utilizando eletrodo de grafite quimicamente modificado com filmes de Pt e Pd. Os sinais referem-se a solução $0,04 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_3$. As curvas a, b, c, d, e correspondem às seguintes velocidades de varredura: 5, 10, 20, 50 e 100 mV s^{-1} . I: intensidade de corrente. E: potencial..... 78

Figura 9. Voltamogramas e curva analítica para fosfito. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} . As curvas a, b, c, d, e correspondem ao branco, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; $0,02 \text{ mol L}^{-1}$; $0,04 \text{ mol L}^{-1}$; e $0,09 \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente. I: intensidade de corrente. E: potencial..... 79

Figura 10. Estudo da oxidação de fosfito em meio de $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Varredura de potencial com velocidade de 50 mV s^{-1} . a) eletrodo de grafite em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; b) eletrodo de grafite em $0,027 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; c) eletrodo quimicamente modificado (Pd-Pt-Pd) em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$; d) eletrodo quimicamente modificado (Pd-Pt-Pd) em $\text{H}_3\text{PO}_3 \text{ } 0,027 \text{ mol L}^{-1} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. I: intensidade de corrente. E: potencial..... 83

Figura 11. Voltamograma hidrodinâmico da oxidação de fosfito. Curva obtida pela aspiração contínua de uma solução $0,027 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_3 + 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ como carregador C ($4,6 \text{ mL min}^{-1}$) e utilizando eletrodo quimicamente modificado com Pd-Pt-Pd como detector eletroquímico. I: intensidade de corrente. E: potencial..... 84

Figura 12. Influência da vazão do transportador ($\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$) na corrente. As curvas a – c correspondem à injeção de $67 \text{ } \mu\text{L}$ das soluções analíticas ($0,009$ a $0,045 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_3$) no transportador, com vazões de $4,6 \text{ mL min}^{-1}$ (a), $6,0 \text{ mL min}^{-1}$ (b) e $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ (c). I: intensidade de corrente..... 87

Figura 13. Influência do volume injetado de fosfito sobre a resposta analítica do sistema de injeção em fluxo. Curvas a - c correspondem aos volumes de amostra: 38,5; 67 e 115,5 μL , respectivamente. C: 1,0 mol L^{-1} H_2SO_4 (4,6 mL min^{-1}). I: intensidade de corrente..... 88

Figura 14. Registro de sinais transientes para a determinação de fosfito. Da esquerda para direita, os sinais correspondem a cinco soluções analíticas (0,009; 0,018; 0,027; 0,036; e 0,045 mol L^{-1} H_3PO_3) injetadas em triplicata e processadas pelo sistema FIA da Figura 3. I: intensidade de corrente..... 91

Figura 15. Registro de sinais transientes referentes a uma solução analítica 0,009 mol L^{-1} H_3PO_3 injetada 12 vezes sucessivamente no sistema FIA da Figura 3. I: intensidade de corrente..... 92

Figura 16. Sinal transiente típico de uma solução 0,036 mol L^{-1} H_3PO_3 registrado em alta velocidade. A seta indica o momento de injeção. I: intensidade de corrente.... 95

Figura 17. Sinais transientes obtidos com o sistema FIA da Figura 3 a partir da solução analítica 0,027 mol L^{-1} H_3PO_3 utilizando as seguintes alças de amostragem: (a) 38,5 μL , (b) 67 μL , (c) 115,5 μL , (d) 154 μL , (e) 192,5 μL , (f) 269,5 μL , (g) 346,5 μL e (h) volume infinito. I: intensidade de corrente..... 97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Quantidade dos reagentes dos sistemas tampão.....	41
Tabela 2.	Resultados das titulações de fosfito em tampão NaOAc/HOAc utilizando solução 0,05 mol L ⁻¹ I ₂	56
Tabela 3.	Resultados das titulações de fosfito em tampão Na ₂ HPO ₄ /NaH ₂ PO ₄ utilizando solução 0,05 mol L ⁻¹ I ₂	57
Tabela 4.	Resultados das titulações de fosfito em tampão H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ /Na ₂ HPO ₄ utilizando solução 0,05 mol L ⁻¹ I ₂	58
Tabela 5.	Tempo (minutos) de titulação em diferentes valores de pH para soluções tampão de diversas composições.....	58
Tabela 6.	Matriz do planejamento fatorial completo para verificar a influência do pH e da temperatura no tempo de reação da determinação titrimétrica de fosfito.....	60
Tabela 7.	Resultados do teste de cátions potencialmente interferentes na titulação de fosfito em tampão Na ₂ HPO ₄ /NaH ₂ PO ₄ utilizando solução 0,05 mol L ⁻¹ I ₂	64
Tabela 8.	Resultados do teste de ânions potencialmente interferentes na titulação de fosfito em tampão Na ₂ HPO ₄ /NaH ₂ PO ₄ utilizando solução 0,05 mol L ⁻¹ I ₂	65
Tabela 9.	Resultados da influência da matéria orgânica na titulação de fosfito em tampão Na ₂ HPO ₄ /NaH ₂ PO ₄ utilizando solução 0,05 mol L ⁻¹ I ₂	65
Tabela 10.	Resultados da avaliação da precisão e exatidão do método proposto.....	66
Tabela 11.	Características (erro médio, tempo e RSD) das titulações direta e por retorno.....	67
Tabela 12.	Resultados (média ± intervalo de confiança, σ =0,05) da determinação de fosfito [% (m/m) P ₂ O ₅] em fertilizantes líquidos pelo método proposto (titrimétrico) e por espectrofotometria.....	68
Tabela 13.	Resultados das titulações biampérométricas de fosfito em tampão Na ₂ HPO ₄ /NaH ₂ PO ₄ utilizando solução 0,05 mol L ⁻¹ I ₂	70
Tabela 14.	Resultados das titulações biampérométricas de fosfito em tampão H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ /Na ₂ HPO ₄ utilizando solução 0,05 mol L ⁻¹	71
Tabela 15.	Tempo (minutos) de titulação biampérométrica em diferentes pH e soluções tampão.....	72
Tabela 16.	Resultados do teste de cátions potencialmente interferentes na titulação biampérométrica de fosfito em tampão Na ₂ HPO ₄ /NaH ₂ PO ₄ utilizando solução 0,05 mol L ⁻¹ I ₂	74

Tabela 17.	Resultados do teste de ânions potencialmente interferentes na titulação biamperométrica de fosfito em tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ utilizando solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$	74
Tabela 18.	Resultado da avaliação da precisão e exatidão do método proposto...	75
Tabela 19.	Resultados (média $\pm$ intervalo de confiança, $\sigma = 0,05$) da determinação de fosfito $[\%(\text{m/m}) \text{ P}_2\text{O}_5]$ em fertilizantes líquidos pelo método proposto (titrimétrico biamperométrico) e por espectrofotometria.....	76
Tabela 20.	Resultados (média $\pm$ intervalo de confiança, $\sigma = 0,05$) da determinação de fosfito $[\%(\text{m/m}) \text{ P}_2\text{O}_5]$ em fertilizantes líquidos pelo método proposto (amperométrico) e por espectrofotometria.....	81
Tabela 21.	Resultados (média $\pm$ intervalo de confiança, $\sigma = 0,05$) da determinação de fosfito $[\%(\text{m/m}) \text{ P}_2\text{O}_5]$ em fertilizantes líquidos pelo método proposto (amperometria em fluxo) e por titrimetria.....	93
Tabela 22.	Condições operacionais e características analíticas dos métodos.....	99
Tabela 23.	Potencialidades e limitações dos métodos propostos.....	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B	Bobina de reação
C	Solução carregadora
CE	Célula eletroquímica
D	Coeficiente de dispersão
DAP	Acrônimo para <i>Diammonium Phosphate</i> , em português Fosfato de Diamônio
EA	Eletrodo auxiliary
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
f	Frequência analítica
FIA	Acrônimo para <i>Flow Injection Analysis</i> , em português Análise por Injeção em Fluxo
HPLC	Acrônimo para <i>High Performance Liquid Chromatography</i> , em português Cromatografia Líquida de Alta Performance
IC	Injetor-comutador
ICH	Acrônimo para <i>International Conference Harmonization</i> , em português Conferência Nacional de Harmonização
L	Alça de amostragem
LOD	Acrônimo para <i>Limit of Detection</i> , em português Limite de Detecção
LOQ	Acrônimo para <i>Limit of Quantification</i> , em português Limite de Quantificação
MAP	Acrônimo para <i>Monoammonium Phosphate</i> , em português Fosfato de Monoamônio
MVP	Acrônimo para <i>Molibdovanadophosphoric Acid</i> , em português Ácido Molibdovanadofosfórico
PF	Ponto final
PIB	Produto interno bruto
PMB	Acrônimo para <i>Phosphomolybdenun Blue</i> , em português Azul de Fosfomolibdênio
PTFE	Politetrafluoroetileno (Teflon [®])
R	Coeficiente de correlação linear

RSD	Acrônimo para <i>Relative Standard Deviation</i> , em português Desvio Padrão Relativo
S	Amostra ou solução analítica
SD	Acrônimo para <i>Standard Deviation</i> , em português Desvio Padrão
T_r	Tempo de residência
T_w	Tempo de limpeza
UV	Ultra-violeta
W	Frasco de coleta de resíduos

SUMÁRIO

1. Introdução.....	17
1.1. Fertilizantes.....	18
2. Revisão da Literatura.....	27
2.1. Determinação de Fosfito.....	28
3. Proposta de Trabalho.....	35
4. Parte Experimental.....	37
4.1. Materiais.....	38
4.1.1. Instrumentação.....	38
4.1.2. Reagentes, soluções e amostras.....	40
4.1.2.1. Método Titrimétrico Convencional e Biamperométrico.....	40
4.1.2.2. Método Amperométrico.....	42
4.1.2.3. Método Amperométrico em Fluxo.....	43
4.1.3. Métodos.....	43
4.1.3.1. Método titrimétrico convencional.....	43
4.1.3.2. Método titrimétrico biamperométrico.....	45
4.1.3.3. Método amperométrico.....	47
4.1.3.4. Método amperométrico em fluxo.....	48
4.1.4. Análise das amostras.....	50
4.1.5. Diagrama de distribuição de espécies para o ácido fosforoso.....	52
5. Resultados e Discussão.....	54
5.1. <i>Método Titrimétrico Convencional</i>	55
5.1.1. Variação da natureza do tampão.....	55
5.1.1.1. Tampão NaOAc/HOAc.....	55
5.1.1.2. Tampão Na ₂ HPO ₄ /NaH ₂ PO ₄	56
5.1.1.3. Tampão H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ /Na ₂ HPO ₄	57

5.1.2. Influência da temperatura e pH no tempo de reação: um estudo quimiométrico.....	59
5.1.3. Teste de seletividade.....	63
5.1.3.1. Cátions.....	63
5.1.3.2. Ânions.....	64
5.1.3.3. Matéria orgânica.....	65
5.1.4. Repetibilidade do método.....	66
5.1.5. Análise das amostras.....	67
5.2. Método Titrimétrico Biamperométrico.....	69
5.2.1. Variação da natureza do tampão.....	70
5.2.1.1. Tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$	70
5.2.1.2. Tampão $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{Na}_2\text{HPO}_4$	71
5.2.2. Influência da temperatura no tempo de obtenção do ponto final.....	72
5.2.3. Teste de seletividade.....	73
5.2.3.1. Cátions.....	73
5.2.3.2. Ânions.....	74
5.2.4. Repetibilidade do método.....	75
5.2.5. Análise das amostras.....	75
5.3. Método Amperométrico.....	77
5.3.1. Efeito da velocidade de varredura.....	77
5.3.2. Dependência da corrente de pico anódica com a concentração de fosfito.....	79
5.3.3. Avaliação de potenciais interferentes.....	80
5.3.4. Análise das amostras.....	80
5.4. Método Amperométrico em Fluxo.....	82
5.4.1. Avaliação do eletrodo modificado.....	82
5.4.2. Estabelecimento do potencial de oxidação.....	84

5.4.3. Influência da variação da vazão do transportador.....	85
5.4.4. Influência da variação do volume injetado de amostra.....	87
5.4.5. Avaliação de potenciais interferentes.....	88
5.4.5.1. Cátions.....	89
5.4.5.2. Ânions.....	89
5.4.6. Influência do tempo de limpeza do eletrodo de trabalho.....	90
5.4.7. Curva analítica.....	90
5.4.8. Repetitividade do Método.....	91
5.4.9. Análise das amostras.....	92
5.4.10. Velocidade analítica, consumo de reagentes e de amostra.....	93
5.4.11. Dispersão.....	95
6. Considerações Finais.....	98
7. Conclusões.....	101
8. Referências.....	103

Capítulo 1

Introdução

1.1. Fertilizantes

A nutrição mineral de plantas estuda: a absorção dos elementos contidos no solo ou em outro meio; o transporte desses elementos e suas redistribuições; os papéis que eles desempenham nas plantas[1].

Podemos dizer que um elemento é essencial quando perfaz dois critérios: faz parte de uma molécula que por si mesma já é essencial; e o vegetal não consegue completar seu ciclo de vida (que é formar semente viável) na ausência desse elemento. Os elementos essenciais são fundamentais para o desenvolvimento saudável das plantas e são divididos em dois grupos: macro e micronutrientes. Os macronutrientes estão divididos [2] em:

- macronutrientes naturais: carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O);
- macronutrientes primários: nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K);
- macronutrientes secundários: cálcio (Ca), enxofre (S) e magnésio (Mg).

Dentre os micronutrientes encontram-se: boro (B), cloro (Cl), cobalto (Co), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo), zinco (Zn) e níquel (Ni).

Um elemento é classificado como macro ou micronutriente em função das quantidades exigidas pelas plantas. Os macronutrientes estão presentes nas plantas em maiores proporções, na concentração de grama por quilograma de matéria seca, enquanto que os micronutrientes, em miligrama por quilograma [2].

O carbono, oxigênio e hidrogênio são adquiridos a partir do CO₂ atmosférico e da água presente no solo. Depois de absorvidos, eles são incorporados às plantas pelo processo de fotossíntese. Como consequência da fotossíntese, esses três nutrientes fazem parte de praticamente todas as moléculas orgânicas dos vegetais e são responsáveis por 94-97% do peso seco de uma planta. Os demais nutrientes (6-3% restantes) fazem parte dos minerais presentes no solo. Por derivarem dos

minerais, esses elementos são denominados nutrientes minerais e o processo pelo qual as plantas os adquirem é denominado nutrição mineral [3].

Os macronutrientes primários e secundários estão associados à composição das proteínas, clorofila, enzimas, formação e fecundação das plantas, formação de sementes, dentre outros. Já os micronutrientes estão relacionados com a catálise de reações enzimáticas, fotossíntese, funções metabólicas, síntese de clorofila, dentre outras [4].

O fósforo é um macronutriente primário essencial para todas as culturas, devido à sua importante função em muitos processos fisiológicos e biogeoquímicos [5,6]. É exigido em todos os processos metabólicos das plantas e freqüentemente, influencia a utilização de outros nutrientes [2]. Está presente na formação de enzimas e proteínas; é componente estrutural de fosfo-proteínas, fosfolipídios e ácidos nucleicos, desempenha função vital no ciclo de vida das plantas e é importante no desenvolvimento da fase reprodutiva [7]. Esse elemento também desempenha papel regulador na formação e translocação de açúcares e amidos, promovendo maturidade e qualidade precoces, e tem importância fundamental no processo de amadurecimento e formação de sementes [8].

Como muitas funções vitais das plantas são influenciadas pelo fósforo, um suprimento menor que o adequado pode afetar o balanço nutricional, resultando em reduções no crescimento e na produção. Esses fatos podem estar associados a sintomas óbvios de deficiência, ou mais comumente, sem sintomas aparentes. A condição de deficiência sem sintomas aparentes é conhecida como “deficiência oculta”. Plantas afetadas pela “deficiência oculta” absorvem água com menor eficiência, levam mais tempo para chegar à fase reprodutiva e estão mais suscetíveis a baixas temperaturas [8].

O fósforo tem sido, ao longo da evolução das técnicas de adubação, um dos nutrientes de mais difícil fornecimento às plantas. Muitos solos contêm fósforo, mas este não está disponível no nível ótimo exigido por elas. Por essa razão, níveis de fósforo natural presente no solo são, geralmente, insuficientes para suportar as necessidades das culturas modernas, de alta produtividade, sem adubação suplementar [8].

Em países de clima temperado, o fornecimento de fósforo às plantas via solo torna-se limitado, pois este nutriente pode se fixar às partículas minerais (óxidos e silicatos) do solo diminuindo a sua disponibilidade e acarretando em contaminações ambientais, afetando a qualidade das águas através da lixiviação, acelerando a eutrofização de lagos e rios, o que não acontece em solos tropicais, pois grande parte do fósforo aplicado fica adsorvido em hidróxidos de ferro e alumínio [9].

O fósforo se apresenta no solo na forma inorgânica e orgânica. Faz parte de compostos com cálcio, ferro e alumínio; em solução, adsorvido de forma trocável com colóides; e grande parte pode ser adsorvida também de forma não disponível para as plantas [10].

Para que o fósforo possa ser absorvido pelas plantas, ele deve ser dissolvido na solução do solo que esteja em contato com as raízes, promovendo a conexão solo-planta [11]. Os compostos de fósforo apresentam reduzida mobilidade devido à baixa solubilidade na solução do solo, ou devido a reações desses compostos com outras substâncias presentes no solo. Por esse motivo, e outros fatores de fixação, tais como temperatura, pH, umidade, suprimento de oxigênio e reações químicas com outros minerais que formam precipitados insolúveis, o fósforo no solo pode ser deslocado de posições várias vezes ao dia. Sabendo-se que o sistema radicular da

cultura entra em contato somente com aproximadamente 1% do volume do solo, muito fósforo do solo está fora de alcance das plantas [12].

Grandes quantidades de fosfatos, tanto na aplicação foliar quanto no solo, têm sido utilizadas para corrigir as deficiências de fósforo e fornecer os níveis suficientes. Em países de clima temperado, essa prática tem contribuído para aumentar os custos da cultura e para contaminar o ambiente através de outros problemas associados com o uso excessivo de fosfatos.

De acordo com o artigo 2º do anexo do Decreto nº 4.954/2004 da legislação brasileira de insumos agrícolas, fertilizante é qualquer substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes de plantas. Desta maneira, fertilizantes são insumos essenciais para a agricultura moderna, satisfazendo tanto as metas de rendimento agrícola quanto as de qualidade, mas devem ser utilizados com responsabilidade. O desenvolvimento e a adoção de melhores práticas de manejo agrícola com fertilizantes são necessários para que o setor de adubos possa demonstrar seu compromisso com a administração ambiental e auxiliar o agricultor na obtenção de produções sustentáveis, com produtividades rentáveis [13]. Cada propriedade agrícola é única; assim, as melhores práticas de manejo agrícola de fertilizantes devem ser adaptáveis a cada sistema agrícola. Nutriente correto, dose certa, época adequada e local adequado proporcionam uma gama de opções para o agricultor selecionar as melhores práticas de manejo que melhor se adapta às condições de solo, cultura e clima da propriedade e à capacidade do agricultor [14].

Fertilizantes podem ser aplicados via foliar ou no solo. Os fertilizantes foliares são diluídos em água e pulverizados diretamente sobre as plantas. É o tipo de

fertilizante mais recomendado quando se deseja um efeito imediato, em plantas muito subnutridas [15].

Com o desenvolvimento científico e industrial, surgiram os fertilizantes sintéticos, que são substâncias e/ou produtos que fornecem aos vegetais os nutrientes imprescindíveis (macro e micronutrientes) para o crescimento saudável da planta e para obter alta produtividade, imprescindível às necessidades agrícolas.

A alternativa que impulsionou a atividade agrícola mundial a procurar satisfazer o grande crescimento da demanda por alimentos foi o aumento do rendimento de produção, cerca de 90% nos últimos 35 anos, visto que a área cultivada aumentou somente 8%. Isso aconteceu, em grande parte, devido ao uso intensivo de fertilizantes [16].

Os fertilizantes, ao promoverem o aumento da produtividade agrícola, contribuem para proteger e preservar milhares de hectares de florestas e matas nativas, assim como a fauna [17]. No Brasil, entre 1998 e 2007, a produção agrícola dos 16 principais produtos cresceu 3,4 vezes, enquanto a de fertilizantes aumentou 4,4 vezes. Nesse período a área cultivada cresceu apenas 1,5 vezes, passando de 36,4 para 56,2 milhões de hectares [18].

Em 2007, foram comercializadas, no Brasil, 24,6 milhões de toneladas de fertilizantes [19]. Em escala mundial, o Brasil apresenta a segunda maior taxa de crescimento [20]. O mercado nacional de fertilizantes triplicou o seu volume entre 1991 e 2007, com uma taxa de crescimento anual de 8,6%, mas a produção interna satisfaz apenas uma parcela do consumo: fósforo, 52%; nitrogênio, 32%; e potássio, 10%.

No Brasil o consumo de fertilizantes por área agricultável ainda é muito baixo, se comparado ao consumo em países desenvolvidos e também em alguns

países em desenvolvimento. Enquanto que a Malásia, Holanda, Reino Unido, Japão, China, Egito, França, Vietnã, Alemanha, Itália aplicam 634, 604, 386, 376, 367, 349, 262, 248, 244, 202 kg ha⁻¹, respectivamente, o Brasil aplica apenas 120 kg ha⁻¹. Há, portanto, perspectivas de aumento na intensidade de adubação na agricultura brasileira, principalmente num cenário de indução de cultivo de oleaginosas para a produção de biocombustível. Apesar desses dados, o Brasil é um dos maiores importadores mundiais de fertilizantes e o 4^o maior consumidor, atrás da China, Índia e Estados Unidos, e à frente de países como a França, a Alemanha e o Canadá. Isso se deve aos seguintes fatores: a) à extensa área plantada refletindo na dimensão da produção agrícola brasileira (no ano de 2007 o PIB do setor do agronegócio alcançou R\$ 643 bilhões); b) às características dos seus solos muito pobres quanto aos macronutrientes potássio e fósforo e c) à insuficiente produção doméstica de potássio, de fosfatos, de compostos nitrogenados e de enxofre [21].

A produção nacional de fertilizantes em 2007 foi de apenas 9,8 milhões de toneladas de fertilizantes, com crescimento de 11,9% em relação ao ano anterior. As quantidades importadas de fertilizantes em 2007 foram bastante altas, totalizando 17,53 milhões de toneladas, com aumento de 44,9% em relação a 2006 [22].

A utilização de adubos fosfatados teve seu início em meados do século XIX, quando o homem percebeu que a adição de fósforo às plantas era excelente meio para auxiliar a produção agrícola. Nessa época as principais fontes de fósforo utilizadas eram os ossos moídos, constituídos basicamente de fosfato de cálcio [23].

As rochas fosfáticas contendo apatitas (fosfato tricálcio) são as principais fontes naturais de fósforo existente na natureza. Mas, para que o fósforo contido neste material torne-se disponível aos vegetais, é necessário modificar a estrutura apatítica original. Tal liberação pode ser feita por via úmida, liberando fósforo para

aplicações posteriores. No caso da via úmida, a rocha fosfática é inicialmente misturada com ácidos inorgânicos, como o ácido sulfúrico, dando origem ao ácido fosfórico; a partir deste, pode-se produzir os superfosfatos triplos e os fosfatos de amônio (fosfato de monoamônio – MAP e fosfato de diamônio – DAP). A via seca utiliza-se como rota de solubilização das rochas fosfáticas o tratamento térmico [23].

De um modo geral, o ácido fosfórico tem sido a fonte de fósforo nos fertilizantes fosfatados [24]. Os altos investimentos iniciais com a adubação fosfatada têm dificultado a exploração efetiva do potencial do solo, pois a correção da deficiência de fósforo se faz normalmente pela aplicação de fosfatos altamente solúveis, como são os superfosfatos e os fosfatos de amônio. Esses adubos, ao se dissolverem em água, transformam-se em ácido fosfórico (H_3PO_4) e fosfato ácido de cálcio (CaHPO_4). Essa solução ácida que se forma no solo exerce um efeito marcante na disponibilidade de fósforo para as plantas, uma vez que o H_3PO_4 produzido concorre para a dissolução dos óxidos de Fe, Al e Mn, acelerando o processo de fixação de fósforo [25]. Desta forma, a disponibilidade de fósforo na forma de fosfato é menor, porque esta molécula é facilmente imobilizada no solo e na superfície das folhas.

Grandes quantidades de fosfatos têm sido utilizadas para corrigir as deficiências de fósforo e fornecer os níveis suficientes, mas essa prática tem contribuído para aumentar os custos e a contaminação ambiental em países de clima temperado.

Na tentativa de praticar uma agricultura com menor contaminação por agrotóxicos, medidas de controle não convencionais podem ser tomadas, como utilizar produtos alternativos que estão disponíveis no mercado, como os fosfitos. Alguns produtos comerciais contendo fosfito em suas formulações vêm sendo

utilizados em alguns setores da agricultura como alternativa ao fosfato [26-28]. Os fosfitos são compostos originados da neutralização do ácido fosforoso (H_3PO_3), por uma base que podem ser hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, hidróxido de amônio entre outros, sendo o mais utilizado, o hidróxido de potássio, formando o fosfito de potássio [29].

Estes produtos estão sendo comercializados como fertilizantes que possuem ação no controle de várias doenças, principalmente fúngicas. O fosfito inibe o crescimento dos esporos dos fungos, agindo como uma “toxina” direta sobre o patógeno, podendo ser eficiente para controlar várias espécies de *Phytophthora* [30]. Os fosfitos também possuem ação indireta no controle de patógenos, estimulando a produção de fitoalexinas, uma substância natural de auto defesa da planta [31].

Os fosfitos possuem um átomo de oxigênio a menos que os fosfatos e, por esse motivo, apresentam alto grau de solubilidade e mobilidade, reduzindo o fenômeno de fixação do fósforo [32]. Essa única característica confere aos fosfitos a habilidade de serem absorvidos rapidamente e se deslocarem através das membranas, das folhas e raízes das plantas [33].

Os fosfitos apresentam rápida absorção pelas raízes, folhas e córtex do tronco, com menor exigência de energia da planta. Apresenta-se como ótimo complexante, favorecendo a absorção K, Ca, B, Zn, Mo, Mn, entre outros nutrientes. As misturas permitidas com outros produtos e algumas formulações de fosfitos podem reduzir o pH da solução, melhorando a eficiência de alguns herbicidas [34].

No entanto, quando o fosfito foi aplicado diretamente no solo, foi considerada uma fonte muito pobre em fósforo, porque a sua transformação em fosfato (fonte disponível para a planta) ocorreu muito lentamente [35].

Portanto, dentre os principais motivos da utilização de produtos à base de fosfito está a absorção mais rápida de fósforo pela planta do que produtos à base de fosfato, o baixo custo relativo da matéria-prima, o aumento do tempo de conservação de frutos na pós-colheita, reduzindo perdas e custos com refrigeração, e por fim, mas não menos importante, cita-se o aproveitamento do fósforo como elemento de nutrição mineral de plantas após a ação fungicida do fosfito [2,8,36, 37].

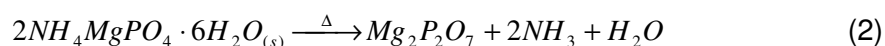
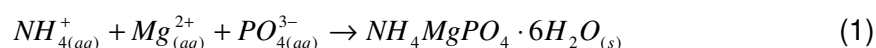
Capítulo 2

Revisão da Literatura

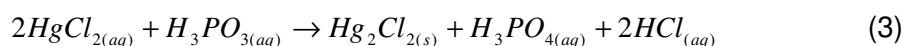
2.1. Determinação de Fosfito

Dentre as técnicas analíticas mais utilizadas para a determinação de fósforo, citam-se: espectrometria de absorção atômica [38-40], espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado [41, 42], gravimetria [43, 44], voltametria [45-47], cromatografia [48-55], espectrofotometria [53,56-59] e titrimetria [60-62]. Os dois primeiros métodos determinam o teor de fósforo total, não identificando a diferença entre fósforo proveniente de fosfito ou de fosfato.

Entre os métodos gravimétricos descritos na literatura para a determinação de fosfito, um se baseia na precipitação de fosfato sob a forma de $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O_{(s)}$ e determinado como pirofosfato de magnésio [63] conforme a reação que segue:



e o outro é baseado na formação de $Hg_2Cl_{2(s)}$ [63] conforme equação química abaixo, representando a reação de oxi-redução e precipitação:



A vantagem deste último método sobre o primeiro reside na possibilidade de se empregar a amostra sem qualquer tratamento prévio. Por outro lado, este método apresenta como inconveniente a produção de grandes quantidades de resíduo de mercúrio. Isto contraria a tendência atual de se evitar o uso de métodos que utilizem reagentes que resultem em rejeitos de difícil descarte no ambiente [64,65]. Com relação ao primeiro método, para que fosfato seja precipitado como sal duplo de magnésio e amônio, o fosfito deve ser previamente convertido a fosfato. O procedimento convencional baseia-se na digestão da amostra em meio de ácido

nítrico ou sulfúrico concentrados a altas temperaturas e por períodos relativamente longos.

Deposição de espécies eletroativas em eletrodos sólidos inertes tem sido usado para a confecção de sensores eletroquímicos para diferentes tipos de amostras e analitos [66]. Eletrodos quimicamente modificados são largamente utilizados como sensores devido à sua simplicidade, alta seletividade e sensibilidade e baixo custo relativo [67].

Trasatti e Alberti [68] realizaram estudo eletroquímico do mecanismo de oxidação dos ácidos hipofosforoso e fosforoso em eletrodos de paládio. Os autores constataram que esse processo depende da remoção de hidrogênio dessas espécies com subsequente formação de hidrogênio ($H^{\bullet}$) adsorvido no paládio, seguido da ionização desse hidrogênio adsorvido, havendo então a possibilidade de oxidação de fosfito em superfície de paládio. De acordo com os autores foi possível determinar fosfito utilizando esse eletrodo modificado via amperometria.

Considerando a possibilidade de oxidação de fosfito em superfície de paládio, Ito *et al.* [69] propuseram eletrodo metálico de platina recoberto com filme de paládio como sensor para a determinação de fosfito em fertilizantes. Porém, o filme de paládio preparado na superfície do eletrodo rotatório de platina por eletrodeposição a corrente constante de 600 μA e rotação a 2000 rpm por 30 minutos, foi pouco aderente e de difícil reprodução.

Quattrocchi *et al.* [50] desenvolveram método cromatográfico para a determinação de fosfito, fosfato, cloreto, ácido metanosulfônico em olpadronato sódico (ácido 3-dimetilamina-1-hidróxi-propileno-bisfosfônico). O método utiliza uma única coluna cromatográfica com detector UV e ácido nítrico diluído como fase móvel. De acordo com os autores, o método foi validado conforme as normas da

ICH (International Conference Harmonization), sendo adequado para testes de pureza e análise do olpadronato sódico, porém, o método cromatográfico apresenta um alto custo relativo e requer muita habilidade do analista.

Mehra e Pelletier [70] desenvolveram método para a determinação de hipofosfito, fosfito, ortofosfato, juntamente com cloreto, nitrato e sulfato utilizando cromatografia de íons. Como eluente foi utilizado o ácido 4-amino-2-hidróxibenzóico 4 mmol L^{-1} , no intervalo de pH de 5,5 a 6,5; a vazão na coluna de 2 mL min^{-1} . O intervalo linear para fosfito analisado foi de $1,25 - 20 \text{ mg L}^{-1}$, e o limite de quantificação foi de $1,25 \text{ mg L}^{-1}$. A separação dos íons ocorreu em coluna analítica polimérica em um intervalo de 10 minutos. O método cromatográfico apresenta alto custo relativo, requer muita habilidade do analista e só pode ser aplicado a amostras com baixa concentração de fosfito.

Saïndrenan *et al.* [71] desenvolveram métodos para a determinação de etil-fosfito, fosfito e fosfato em tecido vegetal. Os extratos de plantas foram separados por cromatografia líquida de alto desempenho com coluna de troca aniônica. Os oxianions de fósforo foram derivatizados (com terc-butildimetilsilanil) e avaliados por cromatografia em fase gasosa e detecção por ionização em chama. Este método permitiu a quantificação de 40 nmol de fosfito e de fosfato, e 100 nmol de etil-fosfito em 1 grama de material vegetal natural. A desvantagem deste método está na impossibilidade de aplicação para amostras com altos teores de fosfito, e análise de alto custo.

Smillie *et al.* [72] desenvolveram métodos rápidos para a determinação de fosfito e fosfato em material vegetal após a separação por troca iônica e detecção condutométrica. O método utiliza pequenas quantidades de amostra (aproximadamente 10 mg de material vegetal natural). As amostras são tratadas

com ácido fórmico/isopropanol/clorofórmio, e parcialmente purificadas em resinas de troca iônica, para a separação dos analitos. Alternativamente, podem ser separados por cromatografia em fase gasosa, após a formação de ésteres terc-butildimetilsilanil de fosfatos e fosfitos e detectados por espectrometria de massa. Recuperações iguais ou superiores a 95% foram obtidas. Os limites de detecção foram de 100 ng utilizando cromatografia iônica, e 100 pg com espectrometria de massa. Porém, o método só pode ser aplicado a amostras com baixas concentrações de fosfito, as análises requerem muita habilidade do analista e são de alto custo.

Quando as determinações de fósforo são realizadas por espectrofotometria, os métodos descritos na literatura utilizam os reagentes azul de fosfomolibdênio – PMB (Método do Azul de Molibdênio) e ácido molibdovanadofosfórico - MVP (Método do Amarelo de Molibdênio) [56]. Contudo, para aplicar esses métodos para fosfito, é necessária a oxidação do fosfito a fosfato, pois somente ortofosfatos formam o heteropoliácido molibdofosfórico [56] (complexo de coloração amarela) e depois sofrem redução formando o azul de fosfomolibdênio [73]. Diversos agentes redutores, tais como o ácido ascórbico, cloreto estanhoso e hidrazina têm sido empregados, os quais apresentam condições reacionais bem distintas, principalmente em suas cinéticas reacionais, sensibilidade analítica e seletividade [74].

Um método espectrofotométrico de análise por injeção em fluxo – FIA, foi proposto em 2000 para a determinação de fosfito em produtos agroindustriais utilizando-se o Método do Azul de Molibdênio [57]. Os autores desenvolveram um sistema automatizado de análise com preparo da amostra ‘em linha’, ou seja, a oxidação de fosfito a fosfato com posterior reação de formação do complexo azul. Após a injeção da amostra, o fosfito é oxidado por uma solução ácida de

permanganato em um reator aquecido a 50°C. O fosfato gerado é então determinado pelo Método do Azul de Molibdênio. A frequência analítica do sistema foi de 80 amostras por hora e o intervalo linear de 0,05 a 0,40% (m/v) H_3PO_3 . O consumo de reagentes equivale a 1 mg KMnO_4 , 25 mg $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ e 10 mg de ácido ascórbico por amostra. Porém, o método espectrofotométrico não pode ser aplicado a amostras com baixos teores de fosfito.

Barco *et al.* [58] desenvolveram em 2006 dois métodos espectrofotométricos para a determinação de fosfito em amostras de água, baseados na oxidação do fosfito por uma solução contendo tri-iodeto. No primeiro, a oxidação do fosfito consome tri-iodeto, o excesso reage com a amilose para formar um complexo azul determinado a 580 nm. No segundo, tem-se a determinação através da análise por injeção em fluxo, empregando a mesma reação entre fosfito e solução de tri-iodeto, produzindo fosfato, que é determinado pelo método do azul de molibdênio, determinado a 710 nm. De acordo com os autores, os métodos foram eficientes, apresentando limites de detecção de 0,70 e 0,36 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Uma limitação deste método é o fato de não poder ser aplicado a amostras com altas concentrações de fosfito.

Em 2007, Dametto *et al.* [59] desenvolveram um sistema de injeção em fluxo com preparo da amostra em linha para a determinação seqüencial de fosfito e fosfato em fertilizantes líquidos por espectrofotometria. Após a injeção da amostra, o fosfito é oxidado a fosfato por solução ácida de permanganato de potássio, e o fosfato é determinado pelo método Azul de Molibdênio, em 700 nm. Quando a amostra percorre o mesmo percurso, mas sem a adição de oxidante ao sistema, o sinal registrado corresponde somente à concentração de fosfato. Pela diferença entre os sinais, é possível calcular a concentração de fosfito na amostra de

fertilizante. A frequência analítica do sistema foi de 15 determinações por hora, o intervalo linear de 0,05 a 0,40 % (m/v) H_3PO_3 , e os limites de detecção e de quantificação foram $9,64 \cdot 10^{-4}$ e $32,1 \cdot 10^{-4}$ % (m/v) H_3PO_3 , consumindo 100 μL de amostra. Este método espectrofotométrico em fluxo, por ser complexo, requer muita habilidade do analista.

Em 1991, Rao *et al.* [75] desenvolveram método titrimétrico para determinação de fosfito e análise de misturas binárias de fosfito e oxalato. Neste método, o tálio (III) oxida o fosfito, e o tálio (I) produzido é determinado titulado com brometo de potássio.

Ackermann e Mende [60] desenvolveram em 1967, métodos volumétricos para determinar fosfito e hipofosfito. O ácido hipofosforoso foi oxidado com perclorato de prata, e o excesso de íons prata em solução titulado com cloreto. A soma dos ácidos fosforoso e hipofosforoso é determinada bromatometricamente em meio de ácido clorídrico 0,11 mol L^{-1} . O ácido fosforoso pode ser determinado por procedimento iodométrico.

Radhakrishnamurty e Rao [61] desenvolveram em 1983, um método rápido que utiliza dicromato de potássio para a determinação de fosfito. Um excesso de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ é adicionado a uma solução de fosfito (no intervalo de 0,12 a 0,34 mmol L^{-1}) em meio de H_3PO_4 12,0 mol L^{-1} , e a solução resultante é titulada com solução padrão de ferro (II), utilizando ferroína como indicador. A determinação também pode ser feita em meio de H_2SO_4 8,0 mol L^{-1} . Porém, este método não pode ser aplicado a amostras com altos teores de fosfito.

Em 2007, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), estabeleceu a espectrofotometria (Método do Amarelo) como método de referência.

Porém, este método não é automatizado, portátil e requer habilidade do analista.

O método oficial do ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento consiste na oxidação do ácido fosforoso a ácido fosfórico. O íon fosfato é determinado por espectrofotometria através da formação de um composto amarelo pela reação com íons vanadato e molibdato, quantificado a 400 nm. Para a identificação entre íons fosfito e fosfato, devem ser feitas determinações de fósforo com e sem a oxidação da amostra. A conversão completa de fosfito a fosfato é feita pela reação com ácido sulfúrico, a quente. Desta maneira, o método oficial é de alto custo, demorado e oferece risco ao analista por utilizar alta de concentração de ácido a quente.

Capítulo 3

Proposta de Trabalho

O principal objetivo deste trabalho foi desenvolver métodos alternativos de análise química simples, rápidos, de baixos custos relativos voltados à determinação de fosfito em fertilizantes líquido.

Objetivos específicos:

- a) Construir e avaliar um eletrodo de grafite modificado quimicamente por platina e paládio;
- b) Projetar e desenvolver um sistema amperométrico de injeção em fluxo – FIA, para determinar a concentração de fosfito em fertilizantes;
- c) Desenvolver métodos titrimétricos para a determinação da concentração de fosfito empregando iodo como oxidante;
- d) Aplicar os métodos desenvolvidos a amostras comerciais de fertilizantes líquidos para avaliação de exatidão e precisão.

Capítulo 4

Parte Experimental

4.1. Materiais

4.1.1. Instrumentação

Vidraria de grau A foi utilizada no preparo das soluções e as pesagens foram feitas em balança analítica Sartorius BL 210 S.

Para o sistema de titulação convencional foi empregada bureta grau A, agitador magnético e banho com controle de temperatura Tecnal TE – 184.

No sistema titrimétrico biamperométrico foram utilizados bureta grau A, agitador magnético com controle de temperatura, multímetro com sensibilidade de 200 μ A, da Mesco (modelo DM 890), e um par de eletrodos de platina constituídos de dois fios de 30 x 0,3 mm.

O sistema amperométrico manual empregou um potenciostato-galvanostato MQPG-01, controlado pela interface MQI12/8PCC da Microquímica (Florianópolis, SC) instalada em um microcomputador IBM/PC-486. Os dados foram gravados no formato ASCII; uma célula eletroquímica convencional composta por um sistema de 3 eletrodos, contendo um disco de 0,2 cm de raio de grafite modificado com Pt e Pd embutidos em PTFE[®] (eletrodo de trabalho), um disco de platina de 0,2 cm² (eletrodo auxiliar) e um eletrodo de Ag/AgCl, KCl_{sat.} (eletrodo de referência).

O sistema amperométrico em fluxo empregou um potenciostato-galvanostato MQPG-01, controlado pela interface MQI12/8PCC da Microquímica (Florianópolis, SC) instalada em um microcomputador IBM/PC-486. Os dados foram gravados no formato ASCII; uma célula eletroquímica confeccionada à base de resina de poliuretana de óleo vegetal [76], mostrada na Figura 1, contendo 3 eletrodos (eletrodo de trabalho – grafite modificado com Pt e Pd; eletrodo de referência de Ag/AgCl; eletrodo auxiliar – eletrodo de Pt). Foi utilizado também uma bomba peristáltica Ismatec, Modelo IPC 8, tubos de bombeamento de Tygon[®], tubos de

PTFE® de 0,7 mm de diâmetro interno para a construção da alça de amostragem, das bobinas de homogeneização, das linhas de transmissão e conectores, e um injetor-comutador proporcional.

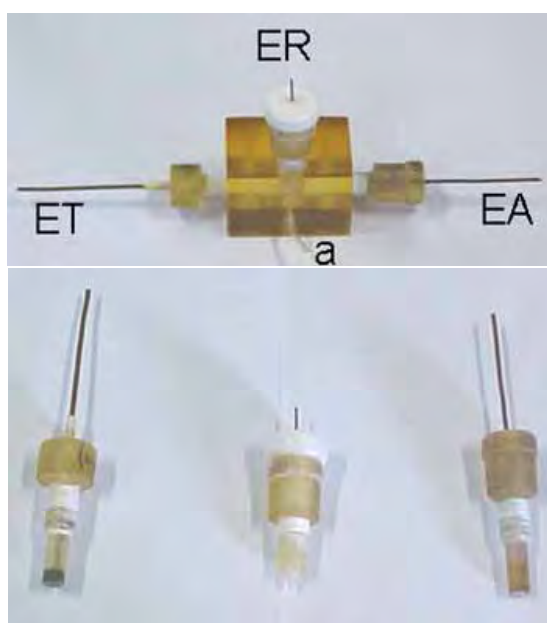


Figura 1. Representação da cela eletrolítica de resina de poliuretana [76] contendo os eletrodos de referência (ER), de trabalho (ET) e o auxiliar (EA). Na face frontal da cela está indicado o orifício de entrada (a) da solução do transportador.

4.1.2. Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções foram preparadas com água purificada pelos sistemas de osmose reversa Millipore Rios 5 e desionizador Milli-Q academic.

4.1.2.1. Método titrimétrico convencional e biamperométrico

Solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$: dissolveu-se 10 g de KI (Mallinckrodt) em 20 mL de água em balão de 500 mL. Pesou-se 6,34 g de I_2 sublimado (Spectrum), transferiu-se para a solução concentrada de KI e agitou-se o balão até que todo o iodo fosse dissolvido, em seguida completou-se o volume com água. Esta solução foi padronizada com $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$: dissolveu-se 6,20 g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Spectrum) em água, transferiu-se a solução para balão volumétrico de 500 mL e completou-se o volume com água. Esta solução foi padronizada com $0,0067 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Solução $0,0067 \text{ mol L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$: dissolveu-se em água 0,49 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Mallinckrodt) seco a 140°C por 2 horas, transferiu-se a solução para balão volumétrico de 250 mL e completou-se o volume com água.

Suspensão indicadora de amido: triturou-se 10 g de amido e 1,5 g de ácido bórico com um pouco de água e adicionou-se a suspensão a 1,0 L de água quente, sob agitação. A mistura foi aquecida até obtenção de solução clara.

Solução padrão $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_3$: pesou-se 5,4 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de Haën) e dissolveu-se em água, transferiu-se a solução para balão volumétrico de 500 mL e completou-se o volume com água.

Solução tampão: em balões volumétricos de 100 mL adicionaram-se as quantidades de soluções descritas na Tabela 1, de forma a se obterem soluções pH

de 3 a 7,8, e em seguida completou-se com água até o menisco. Para o método titrimétrico amperométrico a solução tampão NaOAc/HOAc em pH 4,0 e 5,0 não foram estudadas.

Tabela 1: Quantidade dos reagentes dos sistemas tampão.

pH	Na ₂ HPO ₄ 0,2 mol L ⁻¹	NaH ₂ PO ₄ 0,2 mol L ⁻¹	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 0,1 mol L ⁻¹	NaOAc 2 mol L ⁻¹	HOAc 2 mol L ⁻¹
3,0	18,90 mL	_____	81,10 mL	_____	_____
4,0	38,10 mL	_____	61,90 mL	1,85 mL	8,15 mL
5,0	51,00 mL	_____	49,00 mL	6,95 mL	3,05 mL
5,8	4,00 mL	46,00 mL	_____	_____	_____
6,0	62,50 mL	_____	37,50 mL	_____	_____
6,8	24,50 mL	25,50 mL	_____	_____	_____
7,0	82,20 mL	_____	17,80 mL	_____	_____
7,8	45,75 mL	4,25 mL	_____	_____	_____

As amostras de fertilizantes foram fornecidas pela Indústria e Comércio Samaritá Ltda (Artur Nogueira – SP). Massas apropriadas (9,0 a 18,0 g) da amostra foram pesadas e transferidas para balões volumétricos de 1000 mL e os volumes foram completados com água desionizada.

4.1.2.2. Método amperométrico

Solução 1,0 mol L⁻¹ H₂SO₄: esta solução foi utilizada como eletrólito-suporte. Diluiu-se 56 mL de H₂SO₄ concentrado (Mallinckrodt) em água; após o resfriamento desta solução, transferiu-se a mesma para balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume com água.

Soluções padrão de fosfito (0,01; 0,02; 0,04 e 0,09 mol L⁻¹ Na₂HPO₃): pesou-se 0,25; 0,50; 1,00 e 2,00 g de Na₂HPO₃.5H₂O (Riedel-de Haën) e dissolveu-se em 100 mL de eletrólito-suporte.

Solução 2% (m/v) H₂PtCl₆: foi preparada para o depósito do filme de platina, pela dissolução de 5,0 g de fio de Pt em aproximadamente 50 mL de água-régia, deixou-se evaporar até a secura. Em seguida, adicionou-se HCl e aqueceu-se até quase a secura. O resíduo foi dissolvido em água, a solução resultante foi transferida para balão de 100 mL e o volume completado com água.

Solução 0,5% (m/v) PdCl₂: foi preparada para a confecção do filme de paládio, dissolvendo-se 0,5 g PdCl₂ em aproximadamente 60 mL de solução 28% m/v NH₄OH, a solução foi transferida para balão de 100 mL e o volume completado com a mesma solução de NH₄OH.

Massas de 5,0 g de amostra de fertilizante líquido foram transferidas para balões volumétricos de 500 mL e os volumes completados com ácido sulfúrico 1,0 mol L⁻¹.

4.1.2.3. Método amperométrico em fluxo

Solução 1,0 mol L⁻¹ H₂SO₄: esta solução foi utilizada como eletrólito-suporte. Diluiu-se 56 mL de H₂SO₄ concentrado (Mallinckrodt) em água; após o resfriamento desta solução, transferiu-se a mesma para balão volumétrico de 1000 mL e completou-se o volume com água.

Solução estoque de fosfito (0,45 mol L⁻¹ H₃PO₃): dissolveu-se 10,0 g Na₂HPO₃·5H₂O (Riedel-de Haën) em aproximadamente 60 mL de 1,0 mol L⁻¹ H₂SO₄ e o volume foi elevado a 100 mL com a mesma solução ácida. Soluções padrão de fosfito (0,009 – 0,045 mol L⁻¹ H₃PO₃) foram preparadas por diluição apropriada da solução estoque.

Massas de aproximadamente 6,0 g de amostra de fertilizante líquido foram transferidas para balões volumétricos de 1000 mL e os volumes completados até o menisco com ácido sulfúrico 1,0 mol L⁻¹.

4.1.3. Métodos

4.1.3.1. Método titrimétrico convencional

Inicialmente foram feitos experimentos para a verificação da influência da natureza do tampão, onde foram avaliados 3 tampões de natureza distinta (NaOAc/HOAc; Na₂HPO₄/ NaH₂PO₄ e H₃C₆H₅O₇/ Na₂HPO₄). Foram estudadas também a influência da temperatura e do pH (3,0; 4,0; 5,0; 5,8; 6,0; 6,8; 7,0 e 7,8) no tempo de reação e a influência dos cátions (Mg²⁺ - 150 mg L⁻¹, Ca²⁺ - 1000 mg L⁻¹, Zn²⁺ - 200 mg L⁻¹, Mn²⁺ - 150 mg L⁻¹ e Cu²⁺ - 30 mg L⁻¹), ânions (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻ e CO₃²⁻, todos na concentração de 10000 mg L⁻¹) e matéria orgânica (a partir de

solução de matéria húmica, cuja concentração de carbono orgânico foi variada no intervalo de 5 a 20 mg L⁻¹). Foi verificada a repetibilidade do método após 9 titulações sucessivas do padrão 0,05 mol L⁻¹ Na₂HPO₃ e, em seguida, o método foi aplicado à análise de 7 amostras comerciais de fertilizantes líquidos.

O método titrimétrico consistiu na titulação de 10 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ Na₂HPO₃ diluídos em 25 mL de solução tampão Na₂HPO₄/ NaH₂PO₄ (pH 6,8); utilizando solução 0,05 mol L⁻¹ I₂ como titulante. A titulação foi conduzida a 70°C em um frasco, sob agitação magnética constante. O titulante foi adicionado até que a cor amarelo pálido tivesse sido observada, indicando assim o ponto final da titulação. Em seguida, foram adicionados 2,00 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ I₂ em excesso, para a realização da titulação por retorno. O frasco de titulação foi mantido ao abrigo da luz até que a solução atingisse a temperatura ambiente. Em seguida, o excesso de iodo adicionado foi titulado com solução 0,05 mol L⁻¹ Na₂S₂O₃, utilizando solução de amido como indicador.

Os resultados foram analisados após a aplicação de testes estatísticos bem estabelecidos, com ênfase na precisão e exatidão, estabelecendo-se os intervalos de confiança da média. A precisão das medidas foi estimada por meio do cálculo do desvio padrão das mesmas. A avaliação da existência de uma diferença significativa na exatidão e precisão entre o conjunto de dados obtido pelo método proposto e o conjunto obtido pelo método comparativo foi feita pelo teste *t* e *F*, respectivamente [77].

4.1.3.2.. Método titrimétrico biamperométrico

Inicialmente foram feitos experimentos para a verificação da influência da natureza do tampão ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ e $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{Na}_2\text{HPO}_4$). Foram estudadas também a influência da temperatura e do pH (3,0; 4,0; 5,0; 5,8; 6,0; 6,8; 7,0 e 7,8) no tempo de reação e a influência dos cátions Mg^{2+} - 150 mg L⁻¹, Ca^{2+} - 1000 mg L⁻¹, Zn^{2+} - 200 mg L⁻¹, Mn^{2+} - 150 mg L⁻¹ e Cu^{2+} - 30 mg L⁻¹, e dos ânions Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- e CO_3^{2-} , na concentração de 10000 mg L⁻¹. Foi verificada a repetibilidade do método após dez titulações sucessivas da solução padrão 0,05 mol L⁻¹ Na_2HPO_3 .

O método de titulação biamperométrica consistiu na titulação de 10 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ Na_2HPO_3 diluídos em 25 mL de solução tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (pH 6,8); utilizando solução 0,05 mol L⁻¹ I_2 como titulante. A titulação foi conduzida a 70°C em um erlenmeyer, sob agitação magnética constante. Para a construção do sistema de titulação biamperométrica (Figura 2), utilizou-se um multímetro primeiramente ligado em paralelo a um potenciostato para ajuste do potencial a ser aplicado, e posteriormente foi ligado em série para que a corrente resultante pudesse ser medida. Ajustou-se o potencial em 100 mV e iniciou-se a titulação.

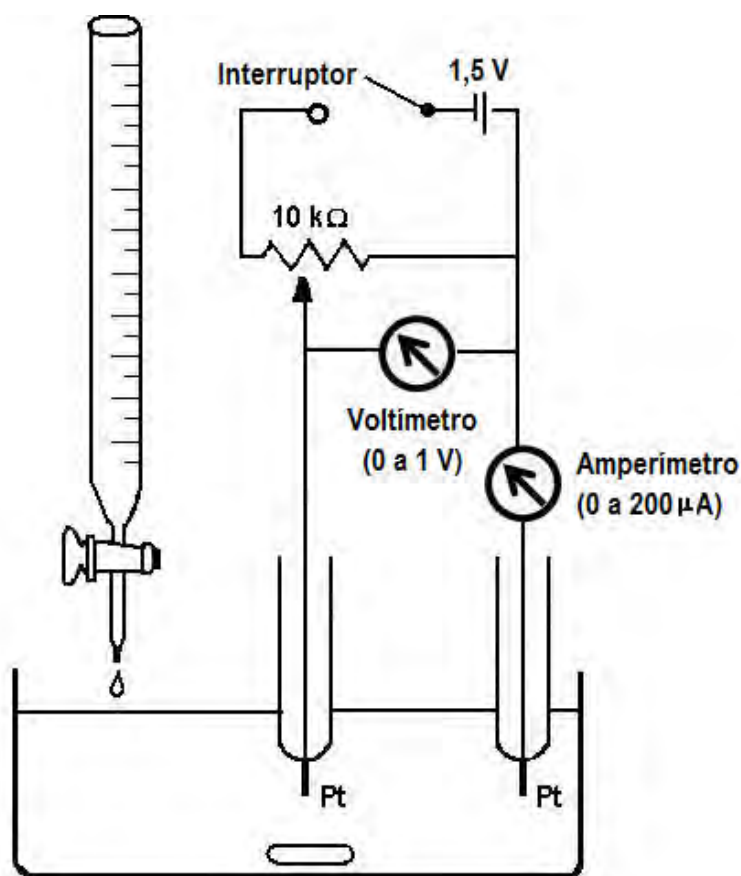


Figura 2. Esquema do sistema de titulação biamperométrica para a determinação de fosfito. Pt: eletrodo de platina.

O titulante foi adicionado até que um aumento brusco na corrente tivesse sido observado, indicando assim o ponto final da titulação. O método foi aplicado à análise de cinco amostras comerciais de fertilizantes líquidos, em quatro repetições.

Os resultados foram avaliados após a aplicação de testes estatísticos bem estabelecidos, com ênfase na precisão e exatidão, estabelecendo-se os intervalos de confiança da média. A precisão das medidas foi estimada por meio do cálculo do desvio padrão das mesmas. A avaliação da existência de uma diferença significativa na exatidão e precisão entre o conjunto de dados obtidos pelo método proposto e o conjunto obtido pelo método comparativo foi feita pelo teste *t* e *F*, respectivamente [77].

4.1.3.3. Método amperométrico

O preparo de eletrodo de trabalho consistiu na eletrodeposição de platina a potencial constante de -50 mV por 10 minutos em solução 2% (m/v) H_2PtCl_6 seguida da eletrodeposição de paládio a corrente catódica constante de $-1300 \mu\text{A}$ por 15 minutos em solução 0,5% (m/v) PdCl_2 . As eletrodeposições foram feitas numa célula eletroquímica convencional contendo 25 mL das soluções de Pt e posteriormente de Pd.

Inicialmente foram feitos estudos para a otimização do método desenvolvido. Verificou-se a influência da velocidade de varredura, onde foram feitos experimentos em diferentes velocidades de varredura de potenciais (5, 10, 20, 50 e 100 mV s^{-1}), fez-se o estudo da dependência da corrente de pico anódica com a concentração de fosfito, variando-se a concentração no intervalo de 0,01 a $0,09 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_3$, avaliou-se diferentes cátions como possíveis interferentes (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}) variando a concentração dos mesmos de 0,01 a 0,1 % (m/v) e, em seguida o método foi aplicado a cinco amostras comerciais de fertilizantes líquidos.

As medidas voltamétricas foram obtidas utilizando-se a modalidade de varredura linear em 25 mL do eletrólito-suporte (branco) e no mesmo volume de soluções padrão de fosfito (curva analítica).

Os resultados foram analisados após a aplicação de testes estatísticos bem estabelecidos, com ênfase na precisão e exatidão, estabelecendo-se os intervalos de confiança da média. A validação foi conduzida de acordo com a descrita no item 4.1.3.2.

4.1.3.4. Método amperométrico em fluxo

O eletrodo de trabalho modificado foi preparado pela deposição catódica seqüencial de Pd, Pt e Pd sobre um disco de grafite de 6,15 mm de diâmetro (Alfa Aesar® Part Number 40766, 99,999% pureza) utilizando-se soluções 0,5% (m/v) PdCl_2 + 28% (m/v) NH_4OH ou 2,0% (m/v) H_2PtCl_6 + 10% v/v H_2SO_4 sendo aplicada uma corrente -2 mA por 15 minutos para a deposição do paládio, 5 minutos para a deposição da platina e 10 minutos para a deposição do paládio novamente. Neste procedimento dois aspectos foram considerados: a escolha do eletrodo e as condições de preparo do eletrodo. Um eletrodo de Pd-Pt-Pd foi preparado modificando o eletrodo proposto por Iwakura *et al.* [78]. Neste método, paládio foi primeiramente depositado sobre um disco de grafite aplicando-se -2 mA cm^{-2} por 15 minutos (eletrodeposição lenta) para se obter uma camada fina e aderente, recobrindo o grafite na maior área possível. Posteriormente, platina foi depositada utilizando-se solução de ácido cloroplatínico por 5 minutos (eletrodeposição rápida) para se obter um filme poroso. Sobre este filme, uma outra camada de paládio foi depositada aplicando-se a mesma corrente por 10 minutos. Neste caso, provavelmente o eletrodo resultante expõe sítios de platina e paládio na solução, permitindo a adsorção e absorção de hidrogênio, catalisando desta maneira a oxidação do fosfito. O tempo de depósito foi otimizado considerando a melhor resposta para a oxidação de fosfito e formação de hidrogênio atômico, o qual é absorvido no paládio. As medidas de corrente correspondem à oxidação do hidrogênio, que é proporcional à concentração de fosfito. Para o condicionamento do eletrodo, o mesmo foi submetido à varredura de potencial de $-0,1$ a $1,1 \text{ V}/(\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat.}})$ em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ em 50 mV s^{-1} por 25 minutos. As

eletrodeposições foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional contendo 5 mL das soluções citadas anteriormente.

No método desenvolvido, uma alíquota de 67 μL de amostra é selecionada via uma alça de amostragem. Mediante comutação, o volume de amostra é injetado no fluido transportador, uma solução 1,0 mol L^{-1} H_2SO_4 usada como eletrólito suporte. A zona do analito é transportada em direção à célula eletroquímica e quando a atinge um sinal transiente é registrado na forma de um pico cuja altura é proporcional ao teor de fosfito na amostra.

Com o sistema mostrado na Figura 3, a influência dos principais parâmetros associados ao desempenho do sistema FIA, tais como vazão, volume injetado de amostra e efeito da presença de possíveis interferentes, foram investigados. Diferentes vazões foram obtidas variando-se a velocidade de rotação da bomba peristáltica a fim de obter diferentes vazões (3,1 - 4,6 - 6,0 - 7,4 mL min^{-1}) para o transportador C. A influência do volume injetado de amostra no sinal analítico e linearidade da curva de calibração foi investigada variando-se o comprimento (10; 17,5 e 30 cm) do tubo de polietileno de 0,7 mm de diâmetro interno utilizado como alça de amostragem L. Após a seleção desses parâmetros, a repetibilidade e a exatidão foram avaliadas. A primeira envolveu a injeção sucessiva ($n= 12$) de uma solução analítica 0,009 mol L^{-1} H_3PO_3 com posterior cálculo do desvio padrão relativo das medidas das mesmas. A exatidão foi avaliada aplicando-se o procedimento proposto e outro comparativo na determinação direta de fosfito em sete amostras comerciais de fertilizantes. Todas as amostras foram também analisadas por titrimetria [79]. Outras características analíticas como limite de detecção, consumo de amostra e de reagentes, dispersão, frequência analítica,

parâmetros da curva de calibração (correlação linear, coeficiente linear e angular) também foram avaliados.

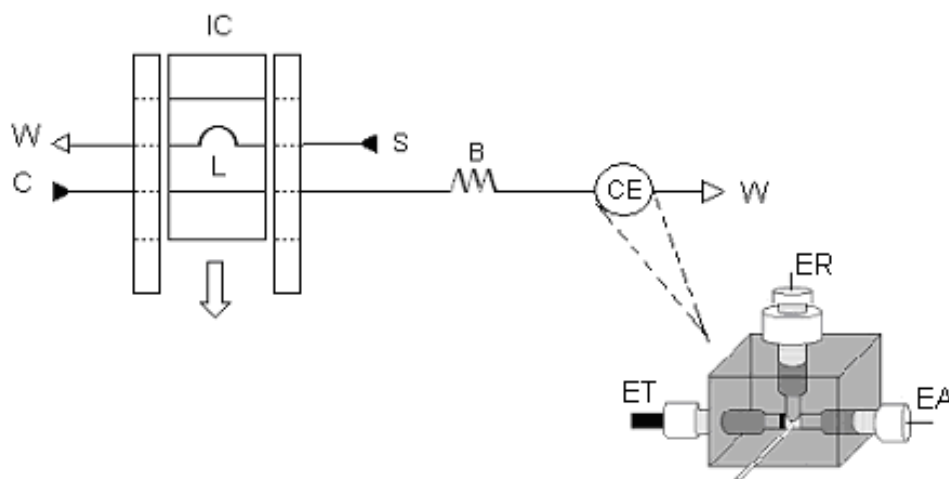


Figura 3. Diagrama esquemático do sistema de fluxos para a determinação de fosfito. IC: injetor-comutador; L: alça de amostragem (67 μ L); S: amostra ou soluções analíticas (1,2 mL min⁻¹); C: solução 1,0 mol L⁻¹ H₂SO₄ (4,6 mL min⁻¹); W: descarte; B: bobina de reação (250 mm x 0,7 mm d.i.); CE: célula de detecção eletroquímica; EA: eletrodo auxiliar; ER: eletrodo de referência; ET: eletrodo de trabalho. Potencial aplicado: 0,15 V (vs. Ag/AgCl). A seta para baixo indica o movimento da parte central do IC.

4.1.4. Análise das amostras

Devido à inexistência de material de referência para fosfito a fim de comprovar a exatidão analítica, esta foi avaliada aplicando o método proposto e otimizado à análise em triplicata de sete amostras comerciais. As amostras também foram analisadas por espectrofotometria em fluxo [59]. Os resultados foram avaliados por testes estatísticos bem estabelecidos, com ênfase na precisão e exatidão das medidas, estabelecendo-se os intervalos de confiança da média. A avaliação da existência de uma diferença significativa na precisão entre o conjunto

de dados obtido pelo método proposto e o conjunto obtido pelo método comparativo foi feita pelo teste F [77]:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (4)$$

Onde: s^2 são as variâncias que sempre são dispostas de modo que o valor de F seja ≥ 1 .

Utilizou-se o teste t de Student, para a comparação entre as médias experimentais dos métodos citados, para indicar se existe ou não diferença significativa entre as médias e suas incertezas para os diferentes métodos. A fórmula utilizada para a aplicação do teste t foi:

$$t_{calculado} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S^{agrupado}} \times \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (5)$$

$$S^{agrupado} = \sqrt{\frac{s_1^2(n-1) + s_2^2(n_2-1)}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (6)$$

Onde $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ é a diferença entre os valores das médias de cada método, s é o desvio-padrão das médias, n é o número de repetições, $S^{agrupado}$ é o desvio-padrão agrupado fazendo uso de ambos os grupos de dados. O $t_{calculado}$ é comparado com o $t_{tabelado}$ para $n_1 + n_2 - 2$ graus de liberdade. Se o $t_{calculado}$ for maior do que o $t_{tabelado}$ no nível de 95% de confiança, os dois resultados são considerados diferentes.

4.1.5. Diagrama de distribuição de espécies para o ácido fosforoso

A curva de distribuição de espécies é um gráfico muito útil para visualização do comportamento das diversas espécies de um composto em função do pH. Devido à dependência do grau de dissociação com o pH, é possível construir curvas de distribuição de espécies, independente de outras espécies presentes no meio.

O ponto de interseção das linhas corresponde a uma igualdade de concentração de pares conjugados; esses pontos, portanto, correspondem a sistemas tampão de eficiência máxima.

Com as espécies H_3PO_3 e H_2PO_3^- obtém-se um sistema tampão que tenderá a manter o pH constante ao redor de 1,5, enquanto que com o par $\text{H}_2\text{PO}_3^-/\text{HPO}_3^{2-}$ um sistema tampão controlará o pH em torno de 6,8.

Analisando a Figura 4 observa-se que a pH 1, 80% das espécies presentes estão na forma H_3PO_3 , 20% na forma de H_2PO_3^- e a ausência da espécie HPO_3^{2-} . Em pH 1,5 têm-se quantidades equivalentes das espécies H_3PO_3 e H_2PO_3^- , e em pH 6,8 as espécies H_2PO_3^- e HPO_3^{2-} estão presentes em quantidades iguais. Acima de pH 9 somente HPO_3^{2-} está presente.

A espécie de interesse em nossa titulação (HPO_3^{2-}), que é a forma mais desprotonada, tem a sua concentração aumentada no intervalo de pH 5 a 9. Deveria-se então utilizar tampão em pH 9, em que tem-se maior quantidade das espécies de interesse, mas como em pH maior do 8 o iodo pode reagir com íons hidróxido para formar iodeto e hipoiodito, que é extremamente instável e se transforma rapidamente em iodato e iodeto por auto-oxidação e redução, optou-se então, por precaução, realizar a titulação em pH 6,8.

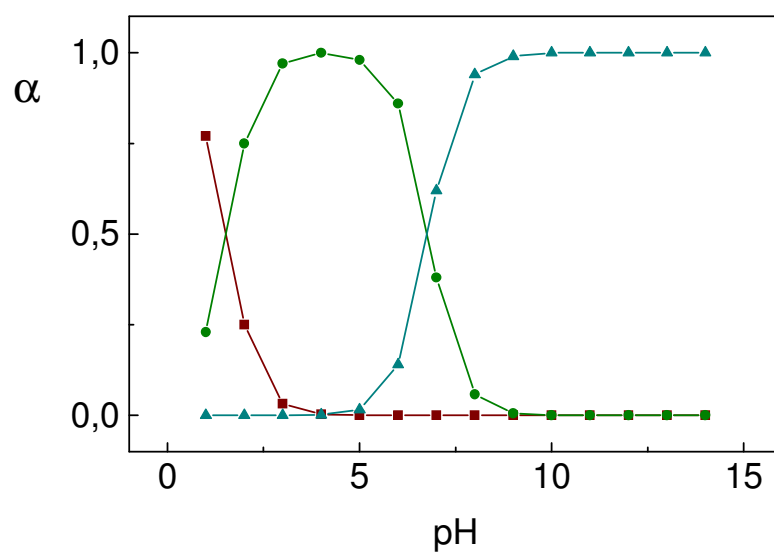


Figura 4. Gráfico de distribuição das espécies do ácido fosforoso.

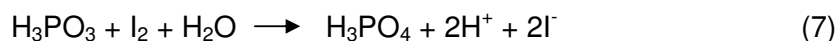
(■) H_3PO_3 , (●) H_2PO_3^- , (▲) HPO_3^{2-}

Capítulo 5

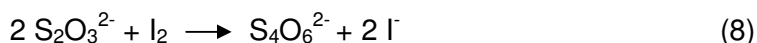
Resultados e Discussão

5.1. Método Titrimétrico Convencional

O método titrimétrico consiste na oxidação do fosfito a fosfato com iodo.



A solução de iodo é adicionada até que a cor amarelo pálido seja observada, indicando o ponto final da titulação, em que todo o fosfito foi oxidado a fosfato, sendo pequeno o excesso de I_2 . Em seguida, são adicionados 2,00 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ I_2 em excesso, para a realização da titulação por retorno. O excesso de iodo adicionado foi titulado com solução 0,05 mol L⁻¹ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, utilizando solução de amido como indicador.



Essa estratégia pode ser utilizada quando houver dificuldade em visualizar o ponto final da titulação direta.

5.1.1. Variação da natureza do tampão

A influência da natureza dos tampões HOAc/NaOAc a pH 4,0 e 5,0; $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ a pH 5,8; 6,8 e 7,8 e $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ a pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0 foram avaliadas. Para os estudos de verificação da influência da natureza do tampão e do pH sobre o método desenvolvido utilizou-se uma alíquota de 10 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ Na_2HPO_3 diluída em 25 mL de solução tampão.

5.1.1.1. Tampão NaOAc / HOAc (pH 4 e 5)

Nas duas situações (pH 4 e 5) o desaparecimento da cor amarela foi muito lento, sendo que em pH 4 a titulação nem chegou ao final, pois após a adição de 5,00 mL (P.F. = 10,00 mL) do titulante esperou-se 15 minutos e o desaparecimento

da cor amarela não ocorria. Para pH 5, o tempo total da titulação (direta + retorno) foi de 47 minutos. Os resultados das titulações feitas utilizando tampão NaOAc/HOAc estão na Tabela 2.

Para o branco, foi observado que apenas 0,05 mL da solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$ já tornava a solução amarela.

Tabela 2. Resultados das titulações de fosfito em tampão NaOAc/HOAc utilizando solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$.

pH	V _{iodo} /mL (ESPERADO)	V _{iodo} /mL (OBTIDO)	V _{tiossulfato} /mL (ESPERADO)	V _{tiossulfato} /mL (OBTIDO)
5	10,00	10,15	4,00	4,10
	10,00	10,10	4,00	4,15
	10,00	10,15	4,00	4,10

5.1.1.2. Tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ (pH 5,8; 6,8 e 7,8)

Como o desaparecimento da cor amarela do titulante adicionado foi instantâneo, nas três condições, as medidas foram feitas em duplicata. No branco, foi observado que com apenas 0,05 mL da solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$ o ponto final já era atingido. Os resultados das titulações feitas utilizando tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ estão na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados das titulações de fosfito em tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ utilizando solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$.

pH	Solução	$V_{\text{IODO}}/\text{mL}$ (ESPERADO)	$V_{\text{IODO}}/\text{mL}$ (OBTIDO)	$V_{\text{TIOSSULFATO}}/\text{mL}$ (ESPERADO)	$V_{\text{TIOSSULFATO}}/\text{mL}$ (OBTIDO)
	Branco	0,00	0,00	0,00	0,00
5,8	1	10,00	9,90	4,00	4,05
	2	10,00	10,00	4,00	4,00
	Branco	0,00	0,00	0,00	0,00
6,8	1	10,00	10,35	4,00	3,95
	2	10,00	10,30	4,00	4,00
	Branco	0,00	0,00	0,00	0,00
7,8	1	10,00	10,30	4,00	4,00
	2	10,00	10,30	4,00	4,00

5.1.1.3. Tampão $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 / \text{Na}_2\text{HPO}_4$ (pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0)

Para o branco, apenas 0,05 mL da solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$ já atingia o ponto final em todas as condições estudadas.

As titulações realizadas em pH 3,0 e 4,0 não foram conduzidas até o final, pois o tempo de espera para o desaparecimento da cor amarela, provocado pela adição de apenas 1,00 mL da solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$, foi extremamente longo (superior a 10 minutos).

Para pH 5,0; 6,0 e 7,0 as titulações foram realizadas em duplicata, sendo que o desaparecimento da cor amarela da solução de iodo adicionada foi rápido, nas três condições. Os resultados das titulações feitas utilizando tampão $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ estão na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados das titulações de fosfito em tampão $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ utilizando solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$.

pH	Solução	$V_{\text{IODO}}/\text{mL}$ (ESPERADO)	$V_{\text{IODO}}/\text{mL}$ (OBTIDO)	$V_{\text{TIOSSULFATO}}/\text{mL}$ (ESPERADO)	$V_{\text{TIOSSULFATO}}/\text{mL}$ (OBTIDO)
5,0	1	10,00	10,30	4,00	4,05
	2	10,00	10,35	4,00	4,00
6,0	1	10,00	10,35	4,00	4,00
	2	10,00	10,30	4,00	3,95
7,0	1	10,00	10,40	4,00	4,05
	2	10,00	10,40	4,00	4,05

O tempo de titulação para avaliação da influência da natureza do tampão e do pH são ilustrados na Tabela 5. O tempo expresso é o tempo total gasto na titulação, ou seja, a soma do tempo gasto com a titulação direta, resfriamento e titulação de retorno.

Tabela 5. Tempo (minutos) de titulação em diferentes valores de pH para soluções tampão de diversas composições.

pH	NaOAc/HOAc	$\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{Na}_2\text{HPO}_4$
3,0	-----	-----	N.D.
4,0	N.D.	-----	N.D.
5,0	47	-----	37
5,8	-----	32	-----
6,0	-----	-----	27
6,8	-----	19	-----
7,0	-----	-----	22
7,8	-----	17	-----

N.D.: não determinado. As linhas tracejadas significam que não foram feitos estudos que relacionam os referidos pHs e tampões

Comparando-se o tempo gasto para a titulação de fosfito em diferentes pH e tampões, pode-se dizer que o tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ pH 7,8 é o mais indicado para ser utilizado nesse método. Como é sabido que em pH maior que 8,0 o iodo reage com os íons hidróxido para formar iodeto e o íon hipiodito, que é extremamente instável e se transforma rapidamente em iodato e iodeto por auto-oxidação e redução, por precaução optou-se por utilizar o tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ em pH 6,8, que também apresentou bons resultados.

5.1.2. Influência da temperatura e do pH no tempo de reação: um estudo quimiométrico

O planejamento experimental permite estimar, simultaneamente, os efeitos das principais variáveis que influenciam na resposta. Para tanto, a influência dos efeitos individuais do pH e da temperatura no tempo de reação para a determinação titrimétrica de fosfito foi estudada a partir de um planejamento fatorial completo para duas variáveis em dois níveis [baixo (-1) e alto (+1)]. As variáveis experimentais estudadas e a matriz de planejamento experimental são apresentadas na Tabela 6. Esta matriz foi gerada e seus resultados analisados pelo uso do software MINITAB versão 13.

Tabela 6. Matriz do planejamento fatorial completo para verificar a influência do pH e da temperatura no tempo de reação da determinação titrimétrica de fosfito.

Ensaio	Variáveis não codificadas		Variáveis codificadas	
	pH	T (°C)	Fator A	Fator B
1	3,0	25	-1	-1
2	7,0	25	+1	-1
3	3,0	70	-1	+1
4	7,0	70	+1	+1

Para esse estudo, uma alíquota de 10 mL de uma solução 0,05 mol L⁻¹ Na₂HPO₃ foi transferida para uma cela termostatzada, diluindo a mesma com 25 mL da solução tampão (H₃C₆H₅O₇/Na₂HPO₄) e adicionado, com uma bureta, solução 0,05 mol L⁻¹ I₂ até que o ponto final fosse atingido.

Como demonstrado nas Figuras 5 e 6, observa-se que os dois fatores investigados, bem como a interação entre eles influencia significativamente na resposta (tempo de reação), sendo que o pH influenciou mais significativamente na resposta, seguido da temperatura e da interação entre eles. O pH, a temperatura e a interação entre esses fatores têm influência “negativa” sobre a resposta, pois quanto maior o pH e a temperatura, menor é o tempo de reação.

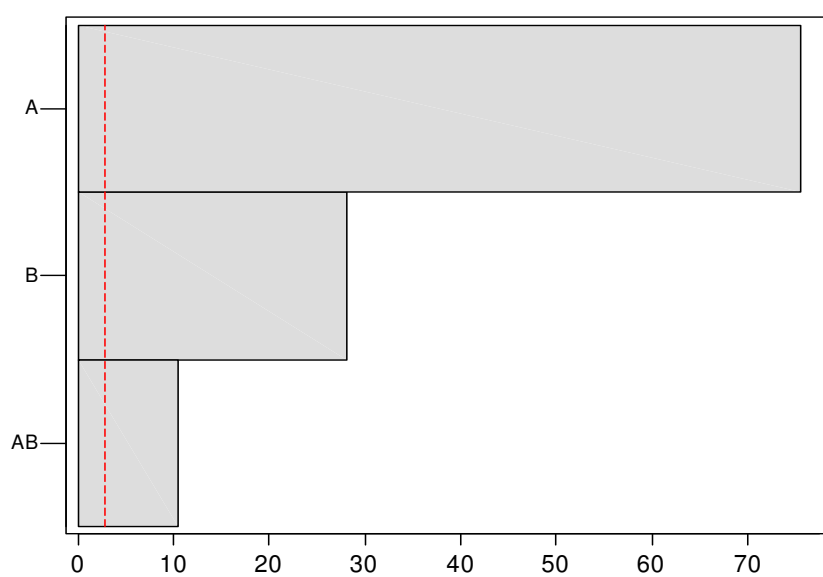


Figura 5. Gráfico de Pareto dos efeitos dos fatores investigados (A = pH; B = temperatura; AB = interação entre pH e temperatura) para 95% de nível de confiança.

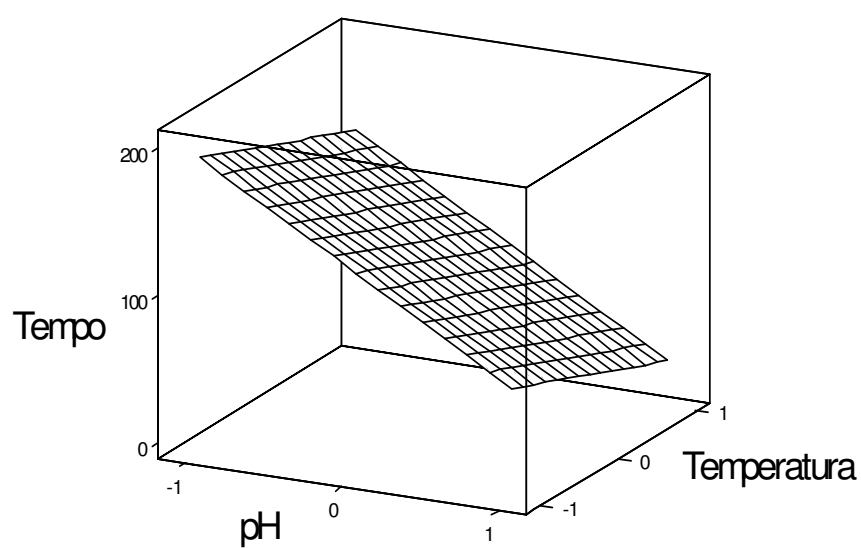


Figura 6. Superfície de resposta correspondente à influência das variáveis (pH e temperatura) no tempo de reação.

5.1.3. Teste de seletividade

Com o objetivo de aplicar o método titrimétrico a amostras reais, foi feito um estudo sobre a influência de alguns cátions, ânions e matéria orgânica no estabelecimento do ponto final. Deve ser ressaltado que esses possíveis interferentes foram escolhidos por fazerem parte da maioria das formulações de fertilizantes líquidos contendo fosfito.

Nesse estudo, alíquotas de 10 mL de uma solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_3$, na ausência e presença de cada um dos potenciais interferentes, foram transferidas para uma cela termostatzada, diluídas com 25 mL da solução tampão $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ (pH 6,8), aquecidas a 70°C . Iniciou-se então a titulação com solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$ até que o ponto final fosse atingido.

5.1.3.1. Cátions

A concentração de cada uma das espécies químicas selecionadas (Mg^{2+} - 150 mg L^{-1} , Ca^{2+} - 1000 mg L^{-1} , Zn^{2+} - 200 mg L^{-1} , Mn^{2+} - 150 mg L^{-1} e Cu^{2+} - 30 mg L^{-1}) foi estipulada em função dos teores de macronutrientes (Ca e Mg) e micronutrientes (Mn, Cu, Zn) usualmente presentes nas formulações comerciais contendo fosfito. Foi estudada a influência individual dos cátions e também a mistura de todos. Deve ser salientado que foi mensurada interferência na adição de $150 \text{ mg L}^{-1} \text{ Mn}^{2+}$ devido a formação de óxido de manganês, o que aumentou o ponto final em cerca de 8,8%. Para os outros cátions nenhuma interferência foi observada. Os resultados são ilustrados na Tabela 7.

Tabela 7. Resultados do teste de cátions potencialmente interferentes na titulação de fosfito em tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ utilizando solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$.

Cátions	V_{Iodo} (mL)
Branco	10,20
Mg^{2+}	10,20
Zn^{2+}	10,20
Mn^{2+}	11,10
Cu^{2+}	10,25
Ca^{2+}	10,20
$\text{Mg}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Mn}^{2+} + \text{Cu}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$	11,30
$\text{Mg}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$	10,20

5.1.3.2. Ânions

A concentração testada de cada ânion (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-}) foi de 10.000 mg L^{-1} . Foi estudada a interação dos ânions em mistura e individualmente. Deve ser salientado que foi mensurada interferência na adição de CO_3^{2-} . Essa interferência foi atribuída ao aumento do pH do meio reacional ($\text{pH} \sim 11$) fazendo com que o iodo reaja com íons hidróxido para formar iodeto e o íon hipoiodito, que é extremamente instável e se transforma rapidamente em iodato e iodeto por auto-oxidação e redução. Os resultados obtidos nesse estudo estão na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados do teste de ânions potencialmente interferentes na titulação de fosfito em tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ utilizando solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$.

Ânions	$V_{\text{IODO}} \text{ (mL)}$
Branco	10,15
Cl^-	10,10
SO_4^{2-}	10,20
NO_3^-	10,20
CO_3^{2-}	> 15,50
$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$	10,20

5.1.3.3. Matéria Orgânica

A concentração de carbono orgânico foi variada no intervalo de 5 a 20 mg L^{-1} ; concentrações maiores não foram testadas, pois a solução contendo material húmico ($45,47 \text{ mg L}^{-1}$) apresentou-se naturalmente amarela escura, semelhante à cor da solução de iodo, impossibilitando a visualização do ponto final. Foi verificado que nas concentrações utilizadas a matéria orgânica não interferiu na determinação. Os resultados obtidos nesse estudo estão na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados da influência da matéria orgânica na titulação de fosfito em tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ utilizando solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$.

Concentração de Carbono Orgânico (mg L^{-1})	$V_{\text{IODO}} \text{ (mL)}$
0 (Branco)	10,20
5	10,15
10	10,20
20	10,20

5.1.4. Repetibilidade do método

A repetibilidade do método proposto foi avaliada por meio de nove titulações sucessivas de 10 mL de solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_3$ em 25 mL de tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (pH 6,8) conduzidas a 70°C . Os resultados estão na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados da avaliação da precisão e exatidão do método proposto.

Padrão	$V_{\text{IODO}}/\text{mL}$ (ESPERADO)	$V_{\text{IODO}}/\text{mL}$ (OBTIDO)	$V_{\text{TIOSSULFATO}}/\text{mL}$ (ESPERADO)	$V_{\text{TIOSSULFATO}}/\text{mL}$ (OBTIDO)
1	10,00	10,20	4,00	4,05
2	10,00	10,15	4,00	4,05
3	10,00	10,25	4,00	4,10
4	10,00	10,25	4,00	3,95
5	10,00	10,25	4,00	4,00
6	10,00	10,25	4,00	4,00
7	10,00	10,25	4,00	3,95
8	10,00	10,30	4,00	4,05
9	10,00	10,25	4,00	3,95

A titulação por retorno tem como desvantagem um tempo mais longo para a execução da titulação, mas apresenta como vantagem um menor erro médio. O erro, o tempo médio de titulação e o desvio padrão relativo das medidas estão na Tabela 11.

Tabela 11. Características (erro médio, tempo e RSD) das titulações direta e por retorno.

	Direta	Retorno
Erro médio	0,24 mL / 10,00 mL	0,01mL / 4,00 mL
Tempo médio de titulação	10 min.	17 min.*
RSD	0,4%	1,3%

* Incluídos os 10 minutos da titulação direta + 5 minutos de resfriamento + 2 minutos da titulação por retorno

5.1.5. Análise das amostras

O desempenho do método titrimétrico desenvolvido foi avaliado por meio da análise de sete amostras comerciais de fertilizantes líquidos pelo método proposto e por espectrofotometria em fluxo [59] empregando oxidação em linha e formação do complexo Azul de Molibdênio. Os resultados obtidos por titulação estão ilustrados na Tabela 12. Aplicando-se o teste *F* pode-se concluir que não há diferença significativa entre as precisões para o nível de confiança de 95%; e aplicando-se o teste *t* conclui-se que não há diferença significativa na exatidão entre as médias dos resultados dos dois métodos no nível de confiança de 95%.

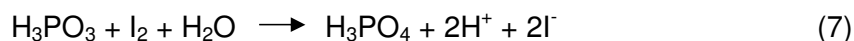
Tabela 12. Resultados (média $\pm$ intervalo de confiança, $\sigma = 0,05$) da determinação de fosfito [% (m/m) P_2O_5] em fertilizantes líquidos pelo método proposto (titrimétrico) e por espectrofotometria.

Amostra (N - P - K)*	Titrimetria	Espectrofotometria
00 - 20 - 20	19,5 $\pm$ 0,1	19,4 $\pm$ 1,3
00 - 28 - 26	28,3 $\pm$ 0,2	28,2 $\pm$ 2,4
00 - 30 - 20	29,7 $\pm$ 0,2	29,5 $\pm$ 2,1
00 - 35 - 10	35,8 $\pm$ 0,2	35,4 $\pm$ 2,7
00 - 40 - 20	39,1 $\pm$ 0,2	40,4 $\pm$ 3,2
00 - 30 - 20	30,8 $\pm$ 0,3	30,6 $\pm$ 0,6
00 - 30 - 20	30,4 $\pm$ 0,2	30,5 $\pm$ 1,3

* Valores rotulados pelo fabricante e expressos em % (m/m) N - P_2O_5 - K_2O

5.2. Método Titrimétrico Biamperométrico

O método titrimétrico biamperométrico consiste no aparecimento brusco de corrente que flui entre dois eletrodos de platina devido a titulação de um par irreversível ($\text{PO}_3^{3-} - \text{PO}_4^{3-}$) por um par reversível ($\text{I}_2 - \text{I}^-$):



A solução de iodo é adicionada até que um aumento brusco na intensidade de corrente seja observado, indicando o ponto final da titulação, em que o fosfito é quantitativamente oxidado a fosfato.

O ponto final da titulação é determinado pela interseção da extrapolação das partes lineares de um gráfico de intensidade de corrente vs volume de titulante adicionado, típico de uma titulação biamperométrica (Figura 7).

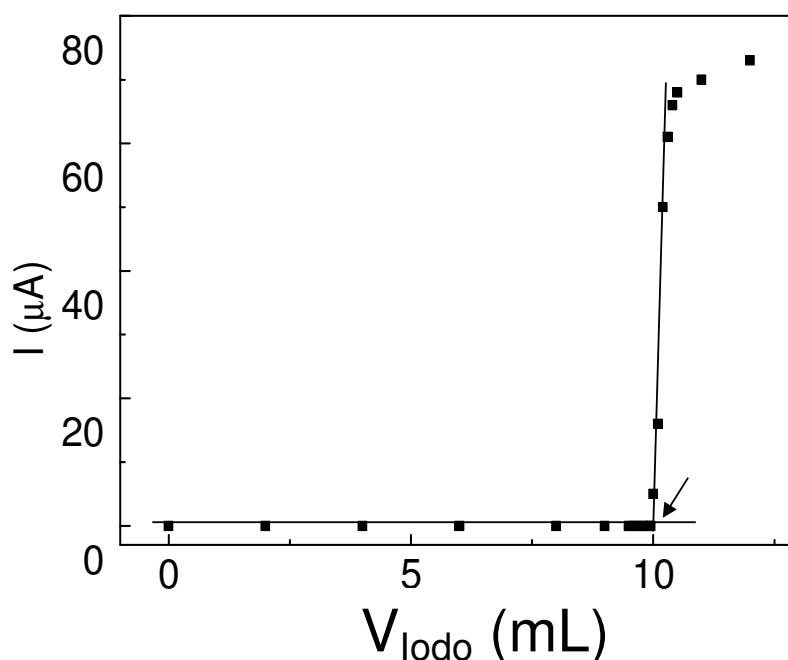


Figura 7. Gráfico típico de titulação biamperométrica (intensidade de corrente vs. volume de titulante adicionado) para a determinação de fosfito. A seta indica o ponto final da titulação. I : intensidade de corrente.

5.2.1. Variação da natureza do tampão

A influência da natureza dos tampões $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ a pH 5,8; 6,8 e 7,8 e ácido cítrico/hidrogenofosfato de sódio ($\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{Na}_2\text{HPO}_4$) a pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0 foram avaliadas. Para os estudos de verificação da influência da natureza do tampão e do pH sobre o método desenvolvido utilizou-se uma alíquota de 10 mL de solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_3$ diluída em 25 mL de solução tampão.

5.2.1.1. Tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4 / \text{NaH}_2\text{PO}_4$ (pH 5,8; 6,8 e 7,8)

As medidas foram feitas em duplicata. Para o branco analítico, foi observado que apenas 0,05 mL da solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$ adicionada já gerava aumento na intensidade de corrente. Os resultados das titulações feitas utilizando tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ estão ilustrados na Tabela 13.

Tabela 13. Resultados das titulações biampérométricas de fosfito em tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ utilizando solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$.

pH	Solução	$V_{\text{IODO}}/\text{mL}$ (ESPERADO)	$V_{\text{IODO}}/\text{mL}$ (OBTIDO)
5,8	Branco	0,00	0,00
	1	10,00	9,90
	2	10,00	9,80
6,8	Branco	0,00	0,00
	1	10,00	10,70
	2	10,00	10,65
7,8	Branco	0,00	0,00
	1	10,00	10,30
	2	10,00	10,25

5.2.1.2. Tampão $H_3C_6H_5O_7$ / Na_2HPO_4 (pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0)

Para o branco, apenas 0,05 mL da solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} I_2$ adicionada já atingia o ponto final, em todas as condições estudadas. As titulações a pH 3,0 e 4,0 não foram conduzidas até o final, pois o tempo de espera para a estabilização da intensidade de corrente, provocado pela adição de apenas 2,00 mL da solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} I_2$, foi superior a 15 minutos.

Para pH 5, 6 e 7 as titulações foram feitas em duplicata, sendo que o aumento na intensidade de corrente, seguido da estabilidade da mesma, era rápido, nas três condições. Os resultados dessas titulações utilizando o tampão $H_3C_6H_5O_7$ / Na_2HPO_4 estão resumidos na Tabela 14.

Tabela 14. Resultados das titulações biamperométricas de fosfito em tampão $H_3C_6H_5O_7/Na_2HPO_4$ utilizando solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} I_2$.

pH	Solução	$V_{\text{IODO}}/\text{mL}$ (ESPERADO)	$V_{\text{IODO}}/\text{mL}$ (OBTIDO)
5,0	1	10,00	10,70
	2	10,00	10,75
6,0	1	10,00	10, 50
	2	10,00	10,40
7,0	1	10,00	10,70
	2	10,00	10,60

O tempo de titulação para avaliação da influência da natureza do tampão e do pH estão resumidos na Tabela 15. Comparando-se o tempo gasto para titular fosfito a diferentes pH e em diferentes tampões pode-se dizer que a mistura

$\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ a pH 7,8 é a mais indicada. Como em $\text{pH} > 8$ o iodo pode reagir com íons hidróxido para formar iodeto e hipoiodito, que é extremamente instável e se transforma rapidamente em iodato e iodeto por auto-oxidação e redução, optou-se então, por precaução, utilizar o sistema tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ em pH 6,8, que também apresentou bons resultados.

Tabela 15. Tempo (minutos) de titulação biampérométrica em diferentes pH e soluções tampão.

pH	$\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7/\text{Na}_2\text{HPO}_4$
3,0	-----	N.D.
4,0	-----	N.D.
5,0	-----	97
5,8	61	-----
6,0	-----	25
6,8	10	-----
7,0	-----	12
7,8	9	-----

N.D.: não determinado. As linhas tracejadas significam que não foram feitos estudos que relacionam os referidos pHs e tampões

5.2.2. Influência da temperatura no tempo de obtenção do ponto final

A influência da temperatura no tempo de obtenção do ponto final na determinação de fosfito foi avaliada pontualmente em 25°C, 45°C e 70°C.

Para os estudos de verificação da influência da temperatura sobre o método desenvolvido utilizou-se uma alíquota de 10 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ Na_2HPO_3 diluída em 25 mL de solução tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (pH 6,8) e adicionou-se, com uma bureta, solução 0,05 mol L⁻¹ I_2 até que o ponto final fosse detectado. O

menor tempo de espera foi obtido a 70°C, sendo esta a temperatura selecionada nos estudos subseqüentes.

5.2.3. Teste de seletividade

Com o objetivo de aplicar o método titrimétrico biamperométrico a amostras reais, foi feito um estudo sobre a influência de alguns cátions e ânions no estabelecimento do ponto final. Deve ser ressaltado que esses íons foram escolhidos por fazerem parte da maioria das formulações de fertilizantes líquidos contendo fosfito.

Nesse estudo, alíquotas de 10 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ Na₂HPO₃ na ausência e presença de cada um dos íons potencialmente interferentes foram transferidas para o frasco de titulação, diluídas com 25 mL da solução tampão NaH₂PO₄/Na₂HPO₄ (pH 6,8), aquecidas a 70°C. Iniciou-se então, a titulação com solução 0,05 mol L⁻¹ I₂ até que o ponto final fosse atingido.

5.2.3.1. Cátions

A concentração das espécies químicas selecionadas (Mg²⁺ - 150 mg L⁻¹, Ca²⁺ - 1000 mg L⁻¹, Zn²⁺ - 200 mg L⁻¹, Mn²⁺ - 150 mg L⁻¹ e Cu²⁺ - 30 mg L⁻¹) foi estipulada em função dos teores de macronutrientes (Ca e Mg) e micronutrientes (Mn, Cu, Zn) usualmente presentes nas formulações comerciais contendo fosfito. Foi estudada a influência individual dos cátions e também a mistura de todos. Deve ser salientado que não foi mensurada interferência após a adição dos cátions. Os resultados são ilustrados na Tabela 16.

Tabela 16. Resultados do teste de cátions potencialmente interferentes na titulação biamprométrica de fosfito em tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ utilizando solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$.

Cátions	$V_{\text{IODO}} \text{ (mL)}$
Branco	10,20
Mn^{2+}	10,20
Mg^{2+}	10,35
Zn^{2+}	10,35
Ca^{2+}	10,35
Cu^{2+}	10,35
$\text{Mn}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$	10,20

5.2.3.2. Ânions

A concentração testada de cada ânion (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-}) foi de 10.000 mg L^{-1} . Foi estudada a interação dos ânions em mistura e individualmente. Deve ser salientado que não foi mensurada interferência após a adição dos ânions. Os resultados obtidos nesse estudo estão na Tabela 17.

Tabela 17. Resultados do teste de ânions potencialmente interferentes na titulação biamprométrica de fosfito em tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ utilizando solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ I}_2$.

Ânions	$V_{\text{IODO}} \text{ (mL)}$
Branco	10,10
Cl^-	10,10
SO_4^{2-}	10,10
NO_3^-	10,15
CO_3^{2-}	10,00
$\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$	10,00

5.2.4. Repetibilidade do método

A repetibilidade do método proposto foi avaliada por meio de dez titulações sucessivas de 10 mL de solução $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_3$ em 25 mL de tampão $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$ (pH 6,8) conduzidas a 70°C . Os resultados estão na Tabela 18 e a análise da tabela revela que desvio padrão relativo típico de 1% foi obtido. O erro médio das medidas foi de 0,10 mL/10,00 mL.

Tabela 18. Resultados da avaliação da precisão e exatidão do método proposto.

Padrão	$V_{\text{IODO}}/\text{mL}$ (ESPERADO)	$V_{\text{IODO}}/\text{mL}$ (OBTIDO)
1	10,00	9,80
2	10,00	10,00
3	10,00	10,00
4	10,00	10,00
5	10,00	10,20
6	10,00	10,10
7	10,00	10,00
8	10,00	10,10
9	10,00	10,00
10	10,00	10,00

5.2.5. Análise das amostras

O desempenho do método titrimétrico biamperométrico desenvolvido foi avaliado por meio da análise ($n = 4$) de cinco amostras comerciais de fertilizantes líquidos pelo método proposto e por espectrofotometria em fluxo [59], que emprega

oxidação em linha e formação do complexo Azul de Molibdênio. Os resultados obtidos por titulação biamperométrica estão compilados na Tabela 19.

Tabela 19. Resultados (média $\pm$ intervalo de confiança, $\sigma = 0,05$) da determinação de fosfito [% (m/m) P_2O_5] em fertilizantes líquidos pelo método proposto (titrimétrico biamperométrico) e por espectrofotometria.

Amostra (N - P - K)*	Titrimetria Biamperométrica	Espectrofotometria
00 - 20 - 20	$19,4 \pm 0,7$	$19,4 \pm 1,3$
00 - 28 - 26	$27,0 \pm 0,3$	$28,2 \pm 2,4$
00 - 30 - 20	$29,1 \pm 0,3$	$29,5 \pm 2,1$
00 - 35 - 10	$36,7 \pm 0,9$	$35,4 \pm 2,7$
00 - 40 - 20	$40,0 \pm 0,2$	$40,4 \pm 3,2$

* Valores rotulados pelo fabricante e expressos em % (m/m) N - P_2O_5 - K_2O

Aplicando-se o teste F pode-se concluir que não há diferença significativa entre as precisões para o nível de confiança de 95%; e aplicando-se o teste t conclui-se que não há diferença significativa na exatidão entre as médias dos resultados dos dois métodos, no nível de confiança de 95%.

5.3. Método Amperométrico

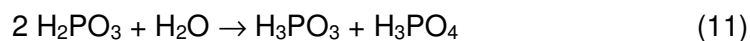
A detecção eletroquímica do fosfito empregando eletrodo de grafite quimicamente modificado com filme de platina e paládio envolve sua oxidação a fosfato. O mecanismo de oxidação envolve três etapas reacionais [68], ocorrendo inicialmente a desidrogenação da molécula de H_3PO_3 com posterior adsorção deste hidrogênio no filme de paládio:



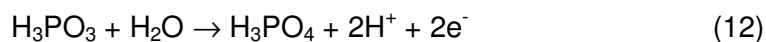
Posteriormente, a etapa determinante da reação global consiste na oxidação do hidrogênio adsorvido no filme de paládio, sendo monitorada a corrente anódica resultante desta transferência de elétrons:



A espécie H_2PO_3 , formada na etapa 1 do processo anódico, ao reagir com a água produz as espécies H_3PO_3 e H_3PO_4 conforme a semi-reação a seguir:



A reação global para o processo de oxidação da espécie fosfito pode ser descrita da seguinte forma:



A platina atua como catalisador do processo de oxidação dos íons que foram adsorvidos pelo paládio.

5.3.1. Efeito da velocidade de varredura

Experimentos voltamétricos foram feitos em diferentes velocidades de varredura de potencial (5; 10; 20; 50 e 100 mV s^{-1}) com solução 0,04 mol L^{-1} Na_2HPO_3 em 1,0 mol L^{-1} H_2SO_4 como eletrólito-suporte. De acordo com os

voltamogramas ilustrados na Figura 8, observa-se aumento na corrente e deslocamento dos picos anódicos para potenciais mais positivos com o aumento da velocidade de varredura, confirmando o mecanismo de reação proposto (reação química seguida de transferência eletrônica). Estudos da relação de corrente de pico anódica com a raiz quadrada da velocidade de varredura mostraram que a reação do fosfito na superfície do eletrodo de trabalho acontece por mecanismos difusionais. Como compromisso entre sensibilidade e tempo de análise, definiu-se a velocidade de varredura como 50 mV s^{-1} , para garantir que todo o fosfito que chegue à superfície do eletrodo de trabalho reaja, e para proporcionar frequência analítica mais alta que a velocidades menores. O potencial de leitura desses voltamogramas foi fixado em $0,61 \text{ V}$.

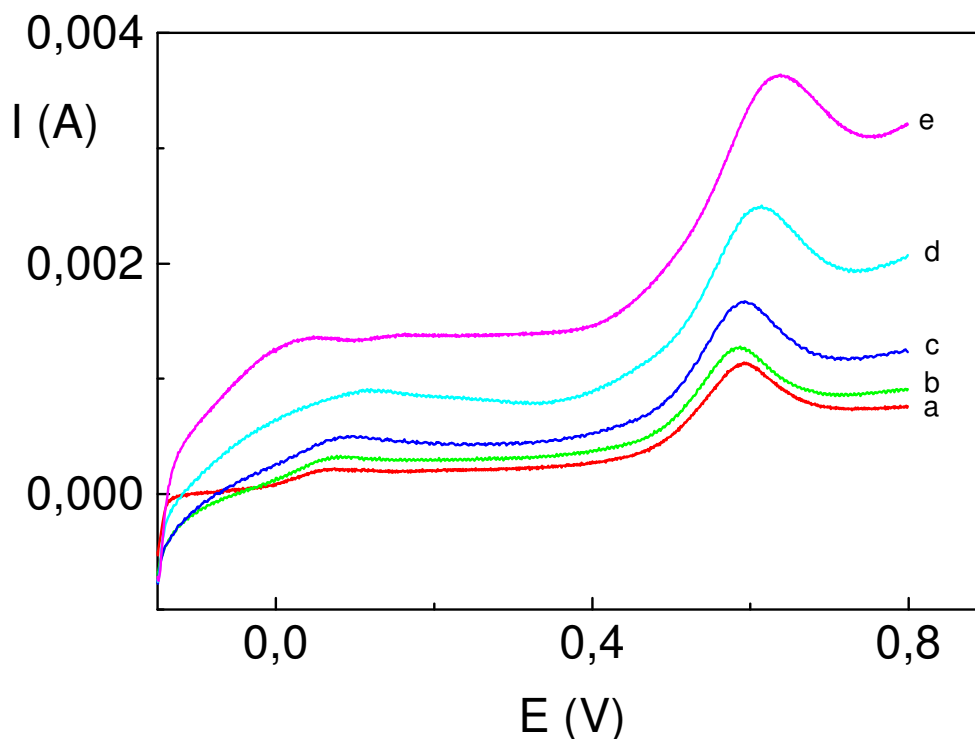


Figura 8. Efeito da velocidade de varredura de potenciais sobre a resposta voltamétrica do fosfito utilizando eletrodo de grafite quimicamente modificado com filmes de Pt e Pd. Os sinais referem-se à solução $0,04 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{HPO}_3$. As curvas a, b, c, d, e correspondem às seguintes velocidades de varredura: 5, 10, 20, 50 e 100 mV s^{-1} . I: intensidade de corrente. E: potencial.

5.3.2. Dependência da corrente de pico anódica com a concentração de fosfito

O estudo da dependência da corrente de pico anódica com a concentração de fosfito apresentou comportamento linear entre 0,01 e 0,04 mol L⁻¹ H₃PO₃ (Figura 9), correspondendo a uma sensibilidade amperométrica de 30,54 mA L mol⁻¹ H₃PO₃. O coeficiente de correlação linear calculado para a curva analítica foi de 0,995 e o limite de detecção, calculado como 3 x SD^{branco} / inclinação da curva analítica, foi igual a 0,005 mol L⁻¹ H₃PO₃.

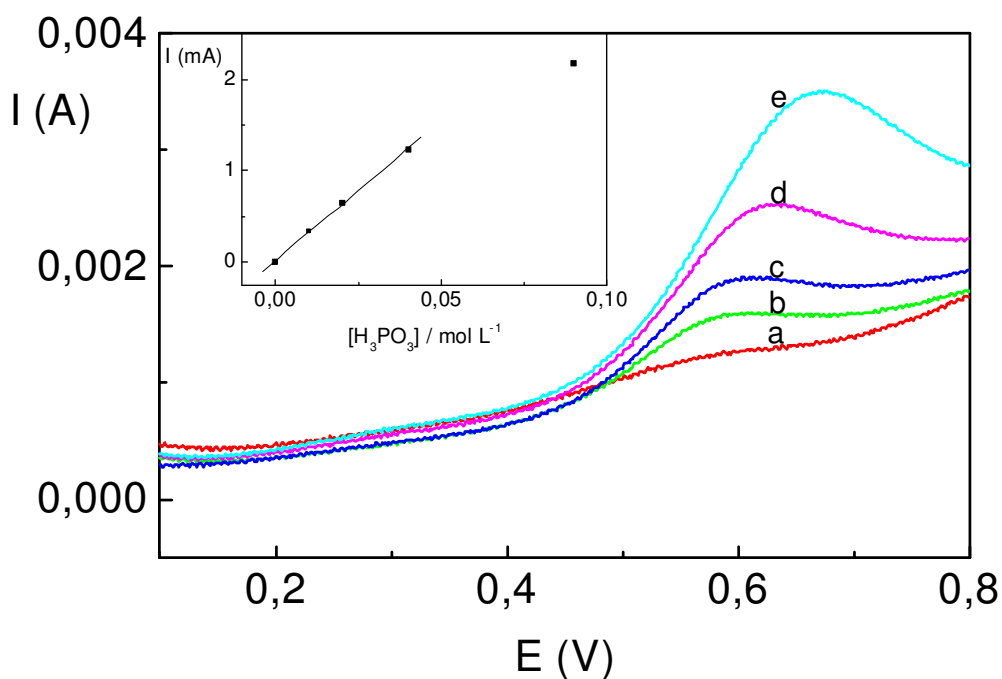


Figura 9. Voltamogramas e curva analítica para fosfito. Velocidade de varredura: 50 mV s⁻¹. As curvas a, b, c, d, e correspondem ao branco, 0,01 mol L⁻¹; 0,02 mol L⁻¹; 0,04 mol L⁻¹; e 0,09 mol L⁻¹, respectivamente. I: intensidade de corrente. E: potencial.

5.3.3. Avaliação de potenciais interferentes

Esse estudo foi feito com o objetivo de verificar se os componentes presentes nas amostras comerciais de fertilizantes à base de fosfito exibiria uma corrente de pico anódica no mesmo potencial utilizado para fosfito (0,61 V).

Para a avaliação do efeito dos possíveis interferentes foi adicionado à solução 0,09 mol L⁻¹ H₃PO₃ uma quantidade de cada uma das espécies químicas selecionadas (Mg²⁺, Ca²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺) no intervalo de concentração de 0,01 a 0,1% (m/v). Deve ser salientado que nenhuma interferência foi mensurada na concentração máxima dos íons estudados. Esse valor máximo foi estipulado em função dos teores de macronutrientes (Ca e Mg) e micronutrientes (Mn, Cu, Zn) usualmente presentes nas formulações comerciais contendo fosfito.

5.3.4. Análise das amostras

A precisão e a exatidão do método proposto foram avaliadas por meio da análise de 5 amostras de fertilizantes líquidos comerciais. As medidas voltamétricas foram feitas em triplicata. Os resultados obtidos com o procedimento proposto não são estatisticamente diferentes dos resultados obtidos por espectrofotometria em fluxo [59] e dos valores rotulados pelo fabricante a 95% de confiança (Tabela 20), indicando que o eletrodo proposto pode ser uma alternativa para a determinação de fosfito no controle de qualidade de amostras comerciais em curto tempo e com baixo consumo de reagentes. O desvio padrão relativo das medidas calculado situou-se entre 0,25 e 4,0%.

Tabela 20. Resultados (média $\pm$ intervalo de confiança, $\sigma = 0,05$) da determinação de fosfito [% (m/m) P_2O_5] em fertilizantes líquidos pelo método proposto (amperométrico) e por espectrofotometria.

Amostra (N-P-K)*	Amperometria	Espectrofotometria
00 – 20 – 20	20,0 $\pm$ 1,7	19,4 $\pm$ 1,3
00 – 28 – 26	27,8 $\pm$ 1,5	28,2 $\pm$ 2,4
00 – 30 – 20	30,5 $\pm$ 1,5	29,5 $\pm$ 2,1
00 – 35 – 10	38,4 $\pm$ 1,1	35,4 $\pm$ 2,7
00 – 40 – 20	38,7 $\pm$ 1,8	40,4 $\pm$ 3,2

* Valores fornecidos pelo fabricante e expressos em % (m/m) N – P_2O_5 – K_2O

Aplicando-se o teste F pode-se concluir que não há diferença significativa entre as precisões ao nível de confiança de 95%; e aplicando-se o teste t conclui-se que não há diferença significativa, no nível de confiança de 95%, entre as médias dos resultados dos dois métodos.

Análise da Figura 4 revela que a dissolução direta das amostras comerciais em 1,0 mol L⁻¹ H₂SO₄ permite que as espécies predominantes sejam H₃PO₃ e H₂PO₃, as quais podem ser detectadas pelo eletrodo de grafite quimicamente modificado com Pt e Pd. A grande vantagem desse método é a elevada seletividade e praticidade na construção do sensor eletroquímico.

5.4. Método Amperométrico em Fluxo

A natureza do ácido é um parâmetro importante na oxidação eletroquímica do fosfito a fosfato empregando o eletrodo modificado com Pd-Pt-Pd. Testes preliminares revelaram que a solução transportadora deve ser ácida para a conversão de fosfito de sódio para ácido fosforoso. O ácido nítrico é um oxidante, e pode alterar o fosfito presente em todos os padrões e amostras, portanto deve ser evitado. O íon cloreto proveniente do ácido clorídrico adsorve no filme de platina e paládio, contaminando e provocando danos no recobrimento metálico, não sendo então recomendado. Como a presença de ácido sulfúrico é favorável para as propriedades de Pt e Pd, principalmente as relacionadas com eletroanálise, ele foi selecionado como eletrólito para experimentos seqüentes. A concentração de ácido sulfúrico selecionada foi $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para garantir a conversão quantitativa de fosfito a ácido fosforoso e uma alta condutividade da solução.

A detecção eletroquímica do fosfito empregando eletrodo de grafite quimicamente modificado com filme de Pd-Pt-Pd envolve sua oxidação a fosfato. O mecanismo de oxidação está descrito no item 5.3.

5.4.1. Avaliação do eletrodo quimicamente modificado

Para a avaliação do eletrodo quimicamente modificado, obteve-se voltamogramas hidrodinâmicos (Figura 10) através da aspiração contínua de solução $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (eletrólito-suporte) e $0,027 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_3 + 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ utilizando-se eletrodo de grafite (curvas a e b, respectivamente) e eletrodo de grafite quimicamente modificado (curvas c e d, respectivamente) como solução transportadora C (Figura 3). Os voltamogramas obtidos para fosfito em meio de

ácido sulfúrico exibiram uma corrente de pico anódica em potencial de 0,13 V vs. Ag/AgCl para o eletrodo quimicamente modificado, não sendo observada corrente de pico anódica quando se utilizou o eletrodo de grafite sem o filme de Pd-Pt-Pd.

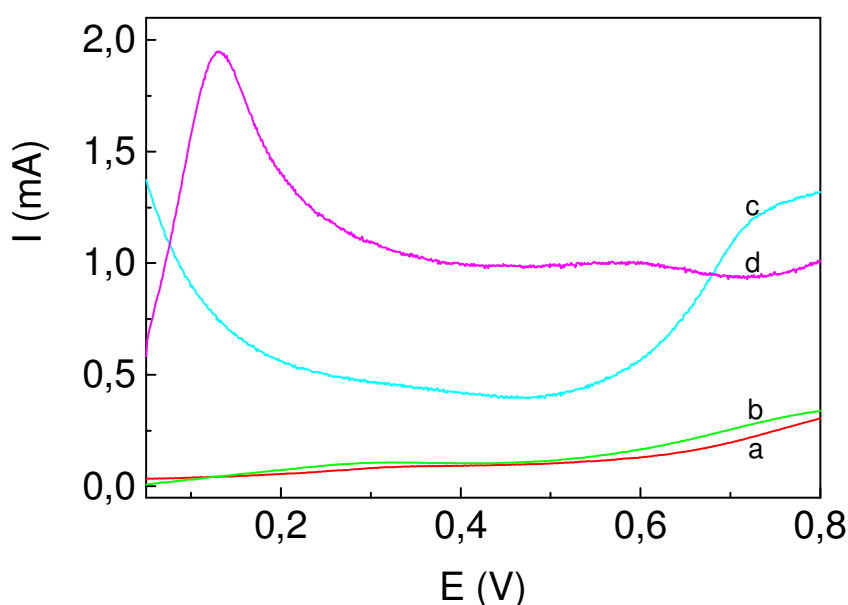


Figura 10. Estudo da oxidação de fosfito em meio de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Varredura de potencial com velocidade de 50 mV s^{-1} . a) eletrodo de grafite em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; b) eletrodo de grafite em H_3PO_3 $0,027 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; c) eletrodo quimicamente modificado (Pd-Pt-Pd) em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$; d) eletrodo quimicamente modificado (Pd-Pt-Pd) em H_3PO_3 $0,027 \text{ mol L}^{-1}$ + H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. I: intensidade de corrente. E: potencial.

Nestas condições foi observado aumento de aproximadamente 50 vezes na corrente de pico anódica (correspondente a oxidação do fosfito) sugerindo assim a viabilidade da utilização do eletrodo quimicamente modificado para a determinação de fosfito. Experimentos subseqüentes mostraram aumento linear na corrente de pico anódica e proporcional à concentração de fosfito adicionada.

5.4.2. Estabelecimento do potencial de oxidação

Para estabelecer o melhor potencial para as medidas amperométricas em fluxo com o eletrodo modificado com Pd-Pt-Pd, obteve-se voltamograma hidrodinâmico através da aspiração contínua de uma solução $0,027 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_3 + 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ como solução transportadora C (Figura 3). Está exibido na Figura 11 um gráfico de corrente vs. potencial aplicado para oxidar fosfito, em que um máximo de resposta amperométrica foi obtido para potencial de $0,13 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl). Para garantir uma maior oxidação das espécies na superfície do eletrodo quimicamente modificado com Pd-Pt-Pd, os experimentos subsequentes foram conduzidos com potencial fixado em $0,15 \text{ V}$.

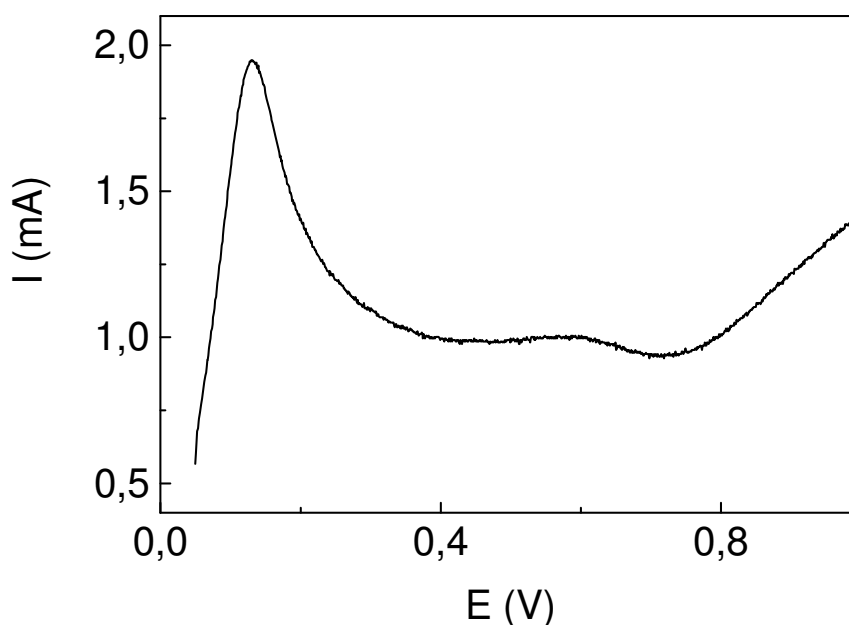


Figura 11. Voltamograma hidrodinâmico da oxidação de fosfito. Curva obtida pela aspiração contínua de uma solução $0,027 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_3 + 1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ como carregador C ($4,6 \text{ mL min}^{-1}$) e utilizando eletrodo quimicamente modificado com Pd-Pt-Pd como detector eletroquímico. I: intensidade de corrente. E: potencial.

Para a escolha do eletrodo de trabalho, experimentos foram feitos com diferentes eletrodos. Eletrodo de grafite não exibiu corrente de pico anódica. Uma camada fina de platina forneceu um sinal fraco para a oxidação do hidrogênio (próximo de 0,15 V), provavelmente devido à pequena superfície do eletrodo utilizada, e platina em grafite fornece um filme não aderente. Paládio puro forma um filme aderente sobre o grafite, mas não é bom catalisador para hidrogênio, principalmente porque absorve o hidrogênio, evitando a sua evolução. A platina foi depositada sobre uma camada grossa de paládio para aumentar a superfície do catalisador, resultando em uma maior sensibilidade para a detecção do hidrogênio. Por razões econômicas, o grafite foi usado como suporte. O hidrogênio não penetra na platina devido às suas propriedades catalíticas para a evolução de hidrogênio. Quando a camada exterior foi platina, o sinal obtido não foi satisfatório, provavelmente devido à evolução rápida de hidrogênio. Então, a estratégia adotada foi a confecção de um eletrodo composto do catalisador (Pt) com grande área e um filme fino para a adsorção de hidrogênio (Pd).

5.4.3. Influência da variação da vazão do transportador

A influência da variação da vazão do transportador no sinal analítico foi investigada no intervalo de vazões de 3,1 a 7,4 mL min⁻¹, sendo que em cada uma dessas vazões foram construídas curvas analíticas por meio da injeção de 67 µL de soluções analíticas de 0,009 a 0,045 mol L⁻¹ H₃PO₃, tendo como solução transportadora uma solução 1,0 mol L⁻¹ H₂SO₄ e fixando-se a velocidade de varredura em 50 mV s⁻¹. As vazões do transportador foram variadas por meio da variação da rotação da bomba peristáltica.

Quanto maior a vazão propiciada pela bomba peristáltica, menor o tempo de contato entre o analito e o eletrodo e menor também a dispersão do sistema. Vazões mais baixas que $4,6 \text{ mL min}^{-1}$ resultaram em picos largos e com intensidades de corrente próximas, produzindo curvas analíticas com baixos coeficientes de correlação lineares, e variações na linha base de aproximadamente $545 \mu\text{A}$ por minuto. Quando as vazões foram variadas de $4,6$ a $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ os picos obtidos foram bem definidos e obteve-se um aumento linear do sinal analítico (aumento da intensidade de corrente) com as vazões $4,6$ e $6,0 \text{ mL min}^{-1}$. Já para a vazão $7,4 \text{ mL min}^{-1}$, não pode-se observar uma relação linear de intensidade de corrente vs concentração de fosfito (Figura 12). A menor dispersão obtida para as maiores vazões deve ter superado os tempos de contato mais curtos, principalmente se a oxidação sobre a superfície do eletrodo for rápida. Nesta situação, a vazão influencia pouco o tempo de oxidação do fosfito e o aumento do sinal com a vazão pode ser explicado pela presença de um “*plug*” mais concentrado de analito presente no interior da célula eletroquímica. Vazões maiores que $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ resultaram em alta impedância hidrodinâmica do sistema, observadas na forma de perdas de solução através do orifício de entrada da célula eletroquímica.

Sendo assim, com o compromisso entre sensibilidade, consumo de solução transportadora e frequência analítica, utilizou-se uma vazão de $4,6 \text{ mL min}^{-1}$ para o transportador em experimentos subseqüentes.

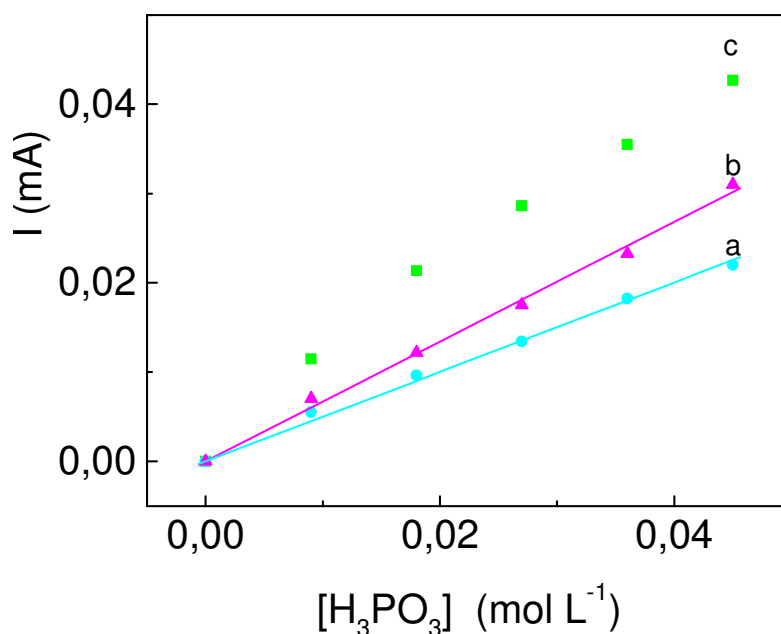


Figura 12. Influência da vazão do transportador (H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) na corrente. As curvas a – c correspondem à injeção de $67 \mu\text{L}$ das soluções analíticas ($0,009$ a $0,045 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_3$) no transportador, com vazões de $4,6 \text{ mL min}^{-1}$ (a), $6,0 \text{ mL min}^{-1}$ (b) e $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ (c). I: intensidade de corrente.

5.4.4. Influência da variação do volume injetado de amostra

A influência da variação do volume injetado de amostra foi avaliada variando-se o comprimento da alça de amostragem de 10 a 30 cm. Nesta situação, os volumes foram variados de $38,5$ a $115,5 \mu\text{L}$. Foram construídas curvas analíticas utilizando-se as alças de amostragem correspondentes aos volumes citados acima, empregando-se soluções analíticas de referência no intervalo de concentração de $0,009$ a $0,045 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_3$, as quais foram injetadas no sistema de fluxos da Figura 3. A velocidade de varredura empregada foi de 50 mV s^{-1} . A altura dos picos aumentou linearmente com o volume injetado até $67 \mu\text{L}$. Utilizando-se a alça de amostragem de $115,5 \mu\text{L}$ a relação entre corrente e concentração de H_3PO_3 não foi

linear e tende a uma assintótica para concentrações maiores que $0,036 \text{ mol L}^{-1}$ H_3PO_3 , como ilustrado na Figura 13. Então, $67 \text{ }\mu\text{L}$ foi o volume de amostra selecionado para estudos subseqüentes e, nesta situação, a equação da curva analítica foi a seguinte: $I(\text{mA}) = 0,00177 + 2,42102 [\text{H}_3\text{PO}_3]$; $R = 0,9997$.

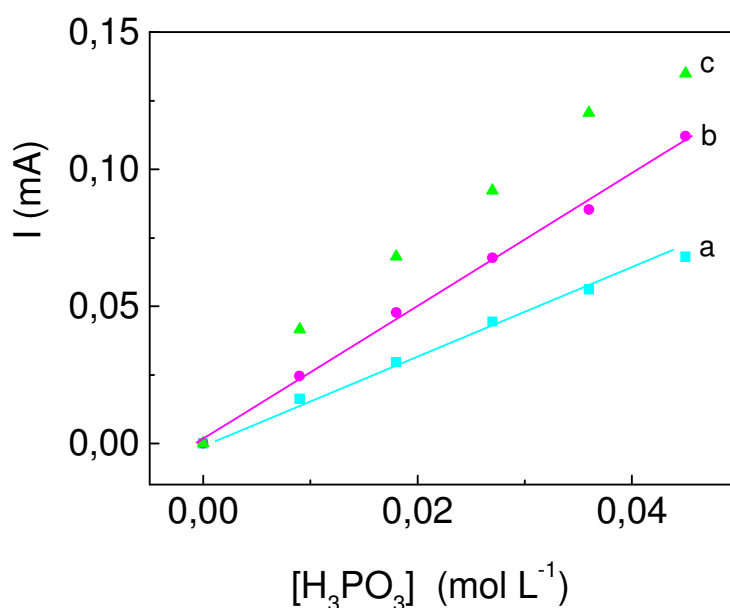


Figura 13. Influência do volume injetado de fosfito sobre a resposta analítica do sistema de injeção em fluxo. Curvas a - c correspondem aos volumes de amostra: 38,5; 67 e 115,5 μL , respectivamente. C: $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ ($4,6 \text{ mL min}^{-1}$). I: intensidade de corrente.

5.4.5. Avaliação de potenciais interferentes

Com o objetivo de aplicar o método amperométrico em fluxo a amostras reais, foi feito estudo sobre a influência de alguns cátions e ânions considerados potenciais interferentes do método que podem estar usualmente presentes em formulações de fertilizantes líquidos à base de fosfito. A interferência destes compostos na resposta eletroquímica do fosfito foi feita medindo-se a intensidade de corrente para solução

de fosfito na concentração de $0,027 \text{ mol L}^{-1}$ e comparando-a com a intensidade de corrente obtida com soluções de fosfito na mesma concentração, mas na presença de 1000 mg L^{-1} de cada um dos cátions e ânions selecionados, tanto separadamente como em mistura.

5.4.5.1. Cátions

A concentração de cada uma das espécies químicas selecionadas (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} e Cu^{2+}) foi estipulada em função dos teores de macro (Ca e Mg) e micronutrientes (Mn, Cu, Zn) usualmente encontrados em formulações comerciais contendo fosfito. Foi estudada a influência individual dos cátions e também a mistura de todos. Deve ser salientado que não foi observada qualquer interferência na resposta eletroquímica com a adição de 1000 mg L^{-1} dos cátions analisados.

5.4.5.2. Ânions

A influência de 1000 mg L^{-1} de SO_4^{2-} , CO_3^{2-} e PO_4^{3-} foi estudada separadamente e em mistura. Não foi observada nenhuma interferência significativa na resposta eletroquímica com a presença de 1000 mg L^{-1} dos ânions testados.

Deve ser comentado que a presença de ácido hipofosforoso como um potencial ânion interferente não foi avaliada, levando em consideração que é um poderoso agente redutor e decompõe espontaneamente em solução aquosa para formar ácido fosforoso e hidrogênio [80], de acordo com a equação representada abaixo:



5.4.6. Influência do tempo de limpeza do eletrodo de trabalho

A influência da inserção de uma etapa de limpeza do eletrodo de trabalho nas medidas eletroquímicas foi investigada por terem sido observados problemas de repetitividade nas medidas após cerca de 20 injeções sucessivas. Planejou-se então, uma limpeza da superfície do eletrodo após 20 medidas. A limpeza foi feita por até 25 minutos. Foram feitos voltamogramas cíclicos no intervalo de $-0,1$ a $1,1$ V em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando-se a velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Foi observado que quando o eletrodo foi submetido aos ciclos de limpeza por tempos ≤ 5 minutos, as medidas obtidas não foram repetitivas, pois esse tempo não foi suficiente para remover as espécies adsorvidas na superfície do eletrodo. Tempos ≥ 10 minutos permitiram obter boa repetitividade. Para maximizar a velocidade analítica, o tempo de limpeza foi fixado em 10 minutos, o que viabilizou o uso do eletrodo para os experimentos subseqüentes.

5.4.7. Curva analítica

Após a otimização dos principais parâmetros, soluções analíticas contendo $0,009$ a $0,045 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_3$ foram injetadas em triplicata no sistema FIA proposto e curvas analíticas $\{I(\text{mA}) = 0,00177 + 2,42102 [\text{H}_3\text{PO}_3]\}$ com boa linearidade ($R = 0,9997$) foram consistentemente obtidas. O limite de detecção e a sensibilidade amperométrica obtidos foram $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2,42 \text{ mA L mol}^{-1}$, respectivamente. Os sinais transientes correspondentes a curva analítica típica estão ilustrados na Figura 14.

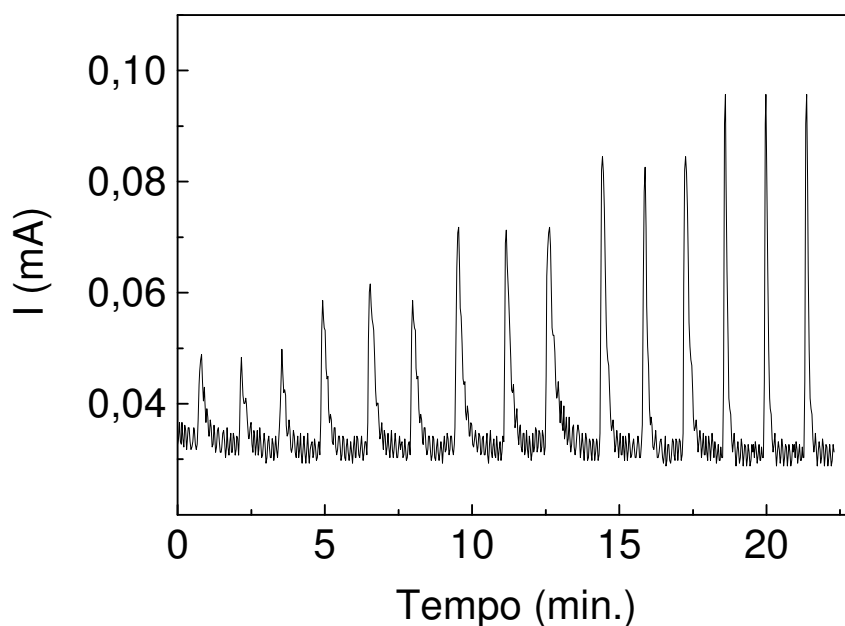


Figura 14. Registro de sinais transientes para a determinação de fosfito. Da esquerda para direita, os sinais correspondem a cinco soluções analíticas (0,009; 0,018; 0,027; 0,036; e 0,045 mol L⁻¹ H₃PO₃) injetadas em triplicata e processadas pelo sistema FIA da Figura 3. I: intensidade de corrente.

5.4.8. Repetitividade do método

Com o objetivo de avaliar a precisão do método desenvolvido, foram feitas 12 injeções sucessivas de uma solução 0,009 mol L⁻¹ H₃PO₃ no sistema FIA da Figura 3. Sinais repetitivos foram registrados (Figura 15), e a partir das respectivas alturas de correntes transientes, o desvio padrão relativo foi calculado como sendo $\leq 2\%$.

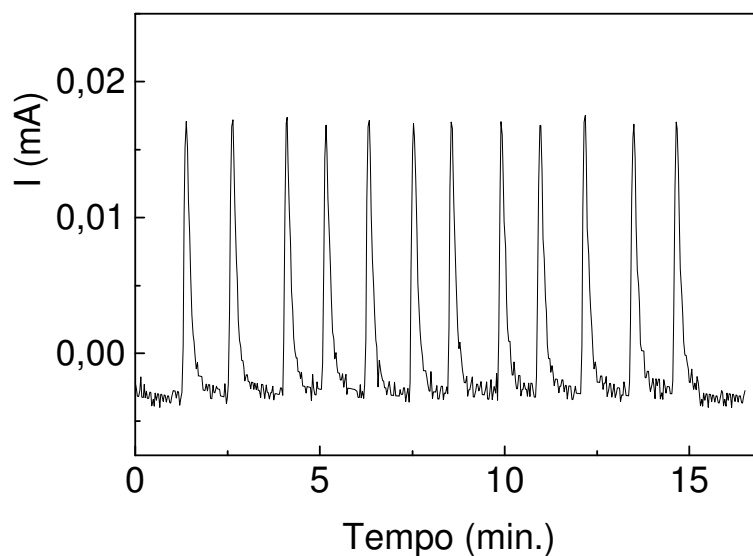


Figura 15. Registro de sinais transientes referentes a uma solução analítica $0,009 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_3$ injetada 12 vezes sucessivas no sistema FIA da Figura 3. I : intensidade de corrente.

5.4.9. Análise das amostras

O desempenho do método amperométrico proposto foi avaliado por meio da análise de sete amostras comerciais de fertilizantes líquidos tanto pelo método proposto como por titrimetria [79]. Este último envolve a titulação da amostra com iodo que promove a oxidação de fosfito a fosfato. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 21. Aplicando-se o teste F pode-se concluir que não há diferença significativa entre as precisões para o nível de confiança de 95%; e aplicando-se o teste t conclui-se que não há diferença significativa na exatidão entre as médias dos resultados dos dois métodos, no nível de confiança de 95%.

Tabela 21. Resultados (média $\pm$ intervalo de confiança, $\sigma = 0,05$) da determinação de fosfite [% (m/m) P_2O_5] em fertilizantes líquidos pelo método proposto (amperometria em fluxo) e por titrimetria.

Amostra (N – P – K)*	Amperometria em Fluxo	Titrimetria
00 – 20 – 20	$19,0 \pm 0,9$	$19,5 \pm 0,1$
00 – 28 – 26	$27,6 \pm 1,4$	$28,3 \pm 0,2$
00 – 30 – 20	$30,8 \pm 1,5$	$29,7 \pm 0,2$
00 – 35 – 10	$34,6 \pm 1,7$	$35,8 \pm 0,2$
00 – 40 – 20	$39,5 \pm 2,0$	$39,1 \pm 0,2$
00 – 30 – 20	$30,5 \pm 0,9$	$30,8 \pm 0,3$
00 – 30 – 20	$30,1 \pm 1,5$	$30,4 \pm 0,2$

* Valores rotulados pelo fabricante e expressos em % (m/m) N – P_2O_5 – K_2O

5.4.10. Frequência analítica, consumo de reagentes e de amostra

Para o cálculo da frequência analítica, foi feito o registro do sinal transiente em alta vazão de uma solução $0,036 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_3$ utilizando a alça de amostragem de $67 \text{ }\mu\text{L}$ de volume. O sinal transiente registrado em alta velocidade possibilita conhecer o tempo médio de residência (T_r), definido como o tempo entre a injeção e a obtenção do máximo do sinal transiente, e o tempo de limpeza (T_w), definido como o tempo necessário para que o sinal transiente retorne do máximo a um determinado valor. Os valores de T_r e T_w podem ser utilizados para estimar a frequência analítica (f), que é definida como:

$$f = \frac{1}{T_r + T_w} \quad (14)$$

Assim, a frequência analítica é inversamente proporcional a T_r e T_w , portanto, uma diminuição em T_r e T_w acarreta um aumento em f . Uma forma de diminuir o

valor de T_w é admitir uma porcentagem de “carryover”, ou seja, realizar a injeção da amostra no momento em que a intensidade de corrente retorne a uma determinada porcentagem do sinal máximo da injeção anterior.

A Figura 16 ilustra o sinal transiente em alta velocidade que possibilitou conhecer o tempo médio de residência ($T_r = 0,27$ minutos) e o tempo de limpeza ($T_w = 0,92$ minutos) que foram utilizados para calcular a frequência analítica (f), admitindo 2% de “carryover” para o tempo de limpeza. Portanto, a frequência analítica calculada para o sistema de fluxo representado na Figura 3 foi de 50 determinações por hora, com um consumo médio de 67 μL de amostra e 5,5 mL de solução 1,0 mol L⁻¹ H₂SO₄ por determinação.

O consumo de solução 1,0 mol L⁻¹ H₂SO₄ foi calculado a partir da vazão do mesmo em relação ao tempo de um ciclo analítico, que é a soma do tempo de residência e do tempo de limpeza do sinal transiente [81].

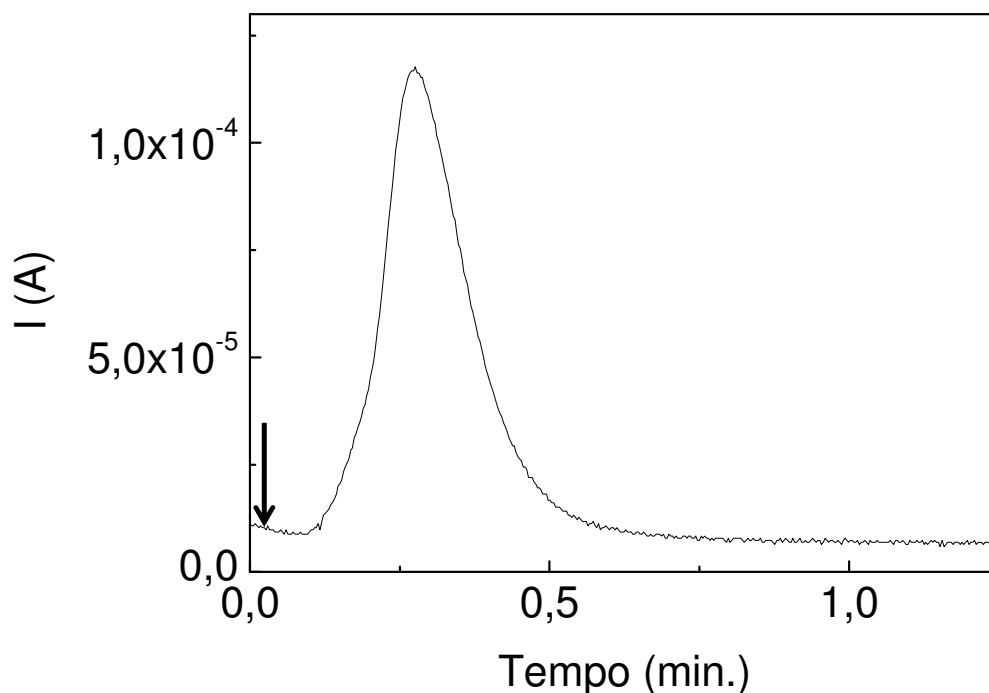


Figura 16. Sinal transiente típico de uma solução $0,036 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_3$ registrado em alta velocidade. A seta indica o momento de injeção. I: intensidade de corrente.

5.4.11. Dispersão

A dispersão é uma característica importante a ser definida, visto que em tubos finos a dispersão da zona da amostra é o resultado da redistribuição do material nos elementos de fluido nas direções axial e radial.

A dispersão do sistema FIA da Figura 3 foi investigada através do registro dos sinais transientes da solução $0,027 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_3$ variando-se o volume da alça de amostragem no intervalo de $38,5 \mu\text{L}$ a volume infinito. Para verificar em qual volume injetado há a ausência de dispersão, calculou-se o coeficiente de dispersão de acordo com a seguinte equação:

$$D = \frac{I_0}{I} \quad (15)$$

Onde, I_0 é a intensidade de corrente sem dispersão e I é a intensidade de corrente registrada para um determinado volume injetado.

A Figura 17 ilustra o registro dos sinais transientes da solução $0,027 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_3$ variando-se o volume da alça de amostragem no intervalo de $38,5 \text{ }\mu\text{L}$ a volume infinito. Observa-se aumento do sinal transiente com o aumento do volume da alça de amostragem, indicando diminuição da dispersão da zona da amostra, para valores acima de $346,5 \text{ }\mu\text{L}$, pois houve a formação de pequeno patamar no sinal transiente, indicando situação próxima da condição de volume infinito, ou seja, situação na qual não há dispersão, que é visto na situação de volume infinito. O grau de dispersão foi avaliado através do coeficiente de dispersão (D).

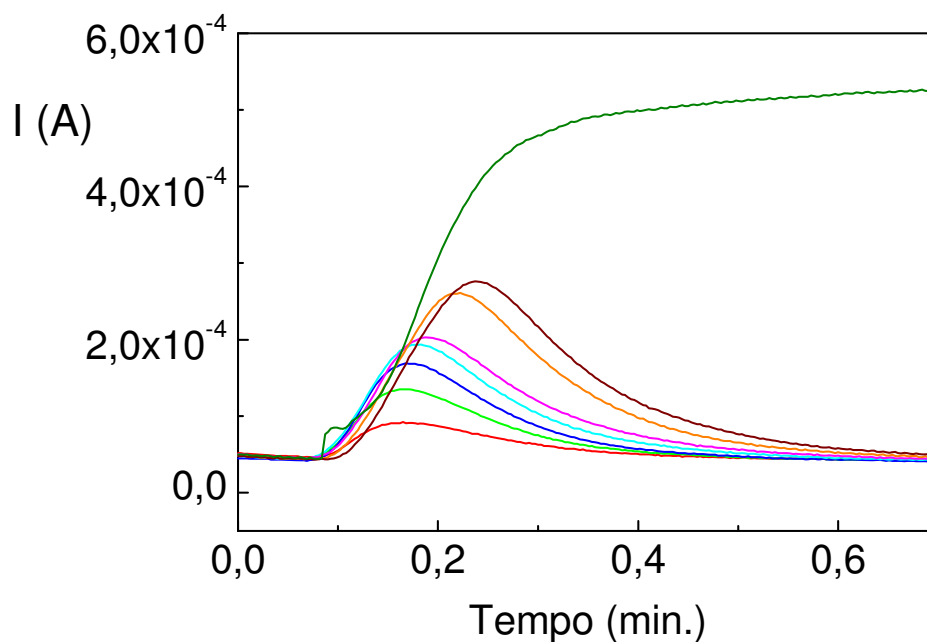


Figura 17. Sinais transientes obtidos com o sistema FIA da Figura 3 a partir da solução analítica $0,027 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_3$ utilizando as seguintes alças de amostragem: (a) $38,5 \text{ }\mu\text{L}$, (b) $67 \text{ }\mu\text{L}$, (c) $115,5 \text{ }\mu\text{L}$, (d) $154 \text{ }\mu\text{L}$, (e) $192,5 \text{ }\mu\text{L}$, (f) $269,5 \text{ }\mu\text{L}$, (g) $346,5 \text{ }\mu\text{L}$ e (h) volume infinito. I: intensidade de corrente.

Para o sistema FIA proposto, a alça de amostragem foi definida como $67 \text{ }\mu\text{L}$, sendo o coeficiente de dispersão (D) calculado como 7, indicando que há uma média dispersão para esse sistema de fluxo, para adaptar os altos teores de fosfito usualmente encontrados nas amostras com o poder de detecção eletroquímico para baixas concentrações.

Capítulo 6

Considerações Finais

As condições operacionais e as características analíticas dos métodos estão representadas na Tabela 22 e algumas potencialidades, características e limitações dos métodos desenvolvidos estão na Tabela 23.

Tabela 22. Condições operacionais e características analíticas dos métodos.

Método Titrimétrico	
R.S.D.	
Titulação Direta	0,4 %
Titulação por Retorno	1,3 %
Consumo dos reagentes/medida	
Iodo	127 mg
Na ₂ HPO ₄	174 mg
NaH ₂ PO ₄	176 mg
KI	200 mg
Volume de Amostra	10 mL
Tempo Médio da Titulação	
Direta	10 minutos
Retorno	17 minutos
Método Titrimétrico Biamperométrico	
R.S.D.	1 %
Consumo dos reagentes/medida	
Iodo	127 mg
Na ₂ HPO ₄	174 mg
NaH ₂ PO ₄	176 mg
KI	200 mg
Volume de Amostra	10 mL
Tempo Médio da Titulação	12 minutos
Método Amperométrico	
Potencial Fixado	0,61 V
Velocidade de Varredura	50 mV s ⁻¹
Soluções Analíticas	0,01 – 0,04 mol L ⁻¹ H ₃ PO ₃
Coeficiente de Correlação Linear (R)	0,995
R.S.D.	≤ 4%
Tempo de 1 Determinação	20 s
Volume de Amostra	25 mL
Método Amperométrico em Fluxo	
Potencial Fixado	0,15 V
Soluções Analíticas	0,009 - 0,045 mol L ⁻¹ H ₃ PO ₃
Volume de Amostra	67 µL
Relação I vs [H ₃ PO ₃]	I(mA) = 0,00177 + 2,42102 [H ₃ PO ₃]
Coeficiente de Correlação Linear (R)	0,9997
Limite de Detecção (L.O.D.)	4,8 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ H ₃ PO ₃
Limite de Quantificação (L.O.Q.)	16,0 10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ H ₃ PO ₃
R.S.D.	≤ 2%
Velocidade Analítica	50
Consumo de H ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	5,5 mL

Tabela 23. Potencialidades e limitações dos métodos propostos.

Métodos Propostos	Características			
	Automatização	Portabilidade	Custo	Requer Habilidade do Analista
Titrimétrico Convencional	Não	Sim	Baixo	Pouca
Titrimétrico Biamperométrico	Sim	Sim	Baixo	Pouca
Amperométrico	Não	Sim	Médio	Médio
Amperométrico em Fluxo	Sim	Sim	Médio	Muita

Capítulo 7

Conclusões

Os métodos propostos apresentam-se práticos, rápidos, de baixo custo relativo e podem ser uma alternativa para a determinação de fosfito em laboratórios de controle de qualidade de fertilizantes.

Os resultados da análise de amostras comerciais, feitas em triplicata, para os quatro métodos foram concordantes com os resultados obtidos por espectrofotometria ou titrimetria, e com os valores nominais dos rótulos no nível de 95% de confiança.

O método titrimétrico é de fácil implantação em unidades de fabricação de fosfitos ou até em pontos de distribuição ou consumo. Ainda em relação a este método, sua simplicidade e eficiência o habilitam a potencial método de referência.

Em relação ao método amperométrico proposto, a dissolução direta das amostras comerciais em $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ permite que as espécies predominantes sejam H_3PO_3 e H_2PO_3 , as quais podem ser detectadas pelo eletrodo de grafite quimicamente modificado com Pt e Pd. Uma vantagem desse método é a praticidade na construção do sensor eletroquímico e a determinação de baixas concentrações.

O sistema FIA proposto foi projetado para obter média dispersão ($D=7$) para adaptar os altos teores de fosfito usualmente encontrados nas amostras com o poder de detecção eletroquímico para baixas concentrações. A vida útil do eletrodo recoberto uma vez foi equivalente a 220 determinações, mas novos depósitos de Pd e Pt permitem o uso do eletrodo por tempos mais longos.

O método titrimétrico biamperométrico é viável na situação em que o analista apresenta alguma dificuldade para visualizar a mudança de cor, indicativa do ponto final no método titrimétrico convencional, e apresenta como vantagem a possibilidade de ser conduzido automaticamente.

Capítulo 8

Referências

- 1 LONERAGAN, J. F. Plant nutrition in the 20th and perspectives for the 21st century. **Plant and Soil**, v. 196, p. 163-174, 1997.
- 2 MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1980. p. 130-140.
- 3 EPSTEIN, E. **Mineral nutrition of plants**: principles and perspectives. New York: John Wiley and Sons, 1972. 412 p.
- 4 HEWITT, E. J.; SMITH, T. A. **Plant mineral nutrition**. London: The English Universities Press, 1975. 690 p.
- 5 ALMEIDA, M. I. G. S.; SEGUNDO, M. A.; LIMA, J. L. F. C.; RANGEL, A. O. S. S. Multi-syringe flow injection system for the determination of available phosphorus in soil samples. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 85, n. 1, p. 51-62, 2005.
- 6 MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. Dordrecht: Kluwer, 2001. p. 849.
- 7 GRANT, C. A.; FLATEN, D. N.; TOMASIEWICZ, D. J.; SHEPPARD, S. C. A importância do fósforo no desenvolvimento inicial da planta. **Informações Agronômicas**, v. 95, p. 1-5, 2001.
- 8 KATZ, M. Spoon-feeding phosphorus. **Citrograph**, v. 81, n. 5, 1996.
- 9 DANIEL, T. C.; SHARPLEY, A. N.; LEMUNYON, J. L. Agricultural phosphorus and eutrophication: a symposium overview. **Journal of Environmental Quality**, v. 27, p. 251-257, 1998.
- 10 TOMÉ JÚNIOR, J. B. **Manual para interpretação de análise de solo**. Guaíba: Agropecuária, 1997. 247 p.
- 11 BOATWRIGHT, G. O.; VIETS, F. G. Jr. Phosphorus absorption during various growth stages of spring wheat and intermediate wheatgrass. **Agronomy Journal**, v. 58, p. 185-188, 1966.
- 12 MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. Piracicaba: Ceres, 2006. 638 p.

- 13 FERREIRA, C. R. R. P. T.; GONÇALVES, J. S. Evolução e sazonalidade do consumo de fertilizantes no Brasil e nas unidades da federação no período 1987-2005. **Informações Econômicas**, v. 37, n. 11, p. 7-14, 2007.
- 14 ROBERTS, T. L. Princípios das melhores práticas de manejo de fertilizantes: produto correto, dose certa, época adequada e local adequado. **Informações Agronômicas**, n. 121, p.11-12, 2008.
- 15 HARTRIDGE, H.; ROUGHTON, F. J. W. Method of measuring the velocity of very rapid chemical reactions. **Proceedings Royal Society**, v. 104A, p. 376-394, 1923.
- 16 CAMPORA, A. Situación del potasio en el mundo y sus perspectivas. In: NIELSON, H. **Fertilizantes y enmiendas de origen mineral**. Buenos Aires: Sarudiansky, 2003. 283 p.
- 17 ISHERWOOD, K. F. **Mineral fertilizer distribution and the environment**. Disponível em :< http://www.fertilizer.org/ifa/form/pub_srch.asp>. Acesso em: 19 maio 2008.
- 18 FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION. **Fertilizer use by crop in Brazil**. Disponível em: <www.fao.org>. Acesso em: 19 maio 2008.
- 19 ANUÁRIO estatístico do setor de fertilizante 1987-2004. São Paulo: ANDA, 2003.
- 20 CARTRIDGE, A. **Yara with strong growth in Brazil**. Disponível em: <http://www.yara.com/en/news_room/news_articles/archive/2004_10/yara_main_q3_2004_en.html>. Acesso em: 20 maio 2008.
- 21 GONÇALVES, J. S. et al. Novos títulos financeiros do agronegócio e o novo padrão do financiamento setorial. **Informações Econômicas**, v. 35, n. 7, p. 63-90, 2005.
- 22 FERTILIZANTES: escalada das cotações e novo recorde nas vendas. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br/out/verTexto.php?codTexto=9332>>. Acesso em: 10 nov. 2008.
- 23 ALBULQUERQUE, G. S. Fertilizantes na Iberoamérica. In: REUNIÃO DA REDE TEMÁTICA SOBRE FERTILIZANTES EM IBEROAMÉRICA, 14., 2001, Santo Domingo. **Palestra...** Disponível em: <http://w3.cetem.gov.br/cytec-iii/det_proyectosyredes.htm#proyectos>. Acesso em: 20 maio 2008.

24 DIAS, L. E.; FERNANDEZ, L. Q. P.; BARROS, N. F. de; NOVAES, R. F. de; MORAES, E. J. de; DANIELS, W. L. Availability of phosphorus in a Brazilian oxisol cultivated with eucalyptus after nine years as influenced by phosphorus fertilizer source, rate and placement. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 31, n. 7, p. 837-847, 2000.

25 BELTRÁN, R. R.; SILVEIRA, R. I.; PASSOS, M. J. Disponibilidade de fósforo para plantas de arroz avaliada por extratores químicos. **Scientia Agrícola**, v. 55, n. 2, p. 233-241, 1998.

26 NEVES, E. M.; DAYOUB, M.; DRAGONE, D. S.; NEVES, M. F. Citricultura brasileira: efeitos econômicos-financeiros, 1996-2000. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 23, n. 2, p. 432-436, 2001.

27 SAINDRENAN, P.; BACHETTO, T.; BOMPEIX, G. Modification of the phosphite induced resistance response in leaves of cowpea infected with phytophthora – cryptogea by alpha – aminooxyacetate. **Plant Science**, v. 58, n. 2, p. 245-252, 1998.

28 SMILLIE, R.; GRANT, B. R.; GUEST, D. The mode of action of phosphite – evidence for both direct and indirect modes of action on phytophthora spp in plants. **Phytopathology**, v. 79, n. 9, p. 921-926, 1989.

29 REUVENI, M. Post-infection applications of K_3PO_3 , phosphorous acid and dimethomorph inhibit development of downy mildew caused by *Plasmopara viticola* on grapevines. **Journal of Small Fruit & Viticulture**, v. 5, n. 2, p.27-38, 1997.

30 GUEST, D. I.; GRANT, B. R. The complex action of phosphonates as antifungal agents. **Biological Reviews**, v. 66, p. 159-187, 1991.

31 DERCKX, W.; CREASY, L. L. Influence of fosetyl – Al on phytoalexin accumulation in the *Plasmopara viticola*-grapevine interaction. **Physiological and Molecular Plant Pathology**, v. 34, n. 3, p. 203-213, 1989.

32 YOGEV, E.; SADOWSKY, A.; SOLEL, Z.; OREN, Y.; ORBACH, Y. The performance of potassium phosphite for controlling Alternaria brown spot of citrus fruit. **Journal of Plant Diseases and Protection**, v. 113, p. 207, 2006.

33 McDONALD, A. E.; GRANT, B. R.; PLAXTON, W. C. Phosphite (phosphorous acid): its relevance in the environment and agriculture and influence on plant phosphate starvation response. **Journal Plant Nutrition**, v. 24, p. 1505-1519, 2001.

- 34 VITTI, G. C.; LUZ, P. H. C.; OTTO, R.; QUEIROS, F. E. C.; PACKER, L. A. Utilização de fosfito em cana-de-açúcar. In: SIMPÓSIO DE TECNOLOGIA DE PRODUÇÃO DE CANA-DE-AÇÚCAR, 3., 2005, Piracicaba. **Resumos...** Campinas: Meio Digital, 2005. p. 17.
- 35 MacINTIRE, W. H.; WINTERBERG, S. H.; HARDIN, L. J.; STERGES A. J.; CLEMENTS, L. B. Fertilizer evaluation of certain phosphorus, phosphorous, and phosphoric materials by means of pot cultures. **Agronomy Journal**, v. 42, n.11, p. 543-549, 1950.
- 36 AFEK, U.; SZTEJNBERG, A. Effects of fosetyl-Al and phosphorus – acid on scoparone, a phytoalexin associated with resistance of citrus to *Phytophthora Citrophthora*. **Phytopathology**, v. 79, n. 7, p. 736-739, 1989.
- 37 RICKARD, D. A. Review of phosphorus acid and its salts as fertilizer materials. **Journal of Plant Nutrition**, v. 23, n. 2, p. 161-180, 2000.
- 38 COSKUN, N.; AKMAN, S. Direct determination of phosphorus in different food samples by means of solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using Pd+Ca chemical modifier. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 60, n. 3, p. 415-419, 2005.
- 39 SKOGERBOE, R. K.; GRAVATT, A. S.; MORRISON, G. H. Flame spectrophotometric determination of phosphorus. **Analytical Chemistry**, v. 39, p. 1602-1605, 1967.
- 40 HARAGUCHI, H.; FUWA, K. Determination of phosphorus by molecular absorption flame spectrometry using the phosphorus monoxide band. **Analytical Chemistry**, v. 48, p. 784–786, 1976.
- 41 YANG, I.; HAN, M. S.; YIM, Y. H.; HWANG, E.; PARK, S. R. A strategy for establishing accurate quantitation standards of oligonucleotides: quantitation of phosphorus of DNA phosphodiester bonds using inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. **Analytical Biochemistry**, v. 335, n. 1, p.150-161, 2004.
- 42 GÁSQUEZ, J. A.; LIMA, E. de; OLSINA, R. A.; MARTINEZ, L. D.; DE LA GUARDIA, M. A fast method for apatite selective leaching from granitic rocks followed through rare earth elements and phosphorus determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 27, p. 824-828, 2005.

- 43 KOLTHOFF, I. M.; SANDELL, E. B.; MEEHAN, E. J.; BRUCKENSTEIN, S. **Quantitative chemical analysis**. 4th ed. New York: MacMillan, 1969. 565 p.
- 44 HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. 669 p.
- 45 MIZUTANI, F.; YABUKI, S.; SATO, Y.; SAWAGUCHI, T.; IJIMA, S. Amperometric determination of pyruvate, phosphate and urea using enzyme electrodes based on pyruvate oxidase-containing poly(vinyl alcohol)/polyion complex-bilayer membrane. **Electrochimica Acta**, v. 45, n. 18, p. 2945-2952, 2000.
- 46 HICKLING, A.; JOHNSON, D. Anodic behaviour of phosphites and hypophosphites. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 13, n. 1-2, p. 100-106, 1967.
- 47 NAGAOSA, Y.; AOYAMA, E. Catalytic oxidation of phosphite and hypophosphite to phosphate on Pd/activated carbon powder. **Carbon**, v. 39, n. 13, p. 2087-2088, 2001.
- 48 BIESAGA, M.; TROJANOWICZ, M. Phosphorus speciation in nickel plating baths by ion chromatography. **Journal of Chromatography, A**, v. 705, n. 2, p. 390-395, 1995.
- 49 ROOS, G. H. P.; LOANE, C.; DELL, B.; HARDY, G. E. S. Facile high performance ion chromatographic analysis of phosphite and phosphate in plant samples. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 30, n. 17/18, p. 2323-2329, 1999.
- 50 QUATTROCCHI, O.; FRISARDI, L.; IGLESIAS, M.; NOYA, M.; CAPUTTO, M.; FERRARIS, D.; SILIPRANDI, D.; PICCINNI, E. Ion exchange chromatographic determination of olpadronate, phosphate, phosphite, chloride and methanesulfonic acid. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 24, n.5/6, p. 1011-1018, 2001.
- 51 MORTON, S. C.; GLINDEMANN, D.; WANG, X.; NIU, X.; EDWARDS, M. Analysis of reduced phosphorus in samples of environmental interest. **Environmental Science Technology**, v. 39, n. 12, p. 4369-4376, 2005.
- 52 DOPICO-GARCIA, M. S.; LÓPEZ-VILARIÑO, J. M.; GONZÁLEZ-RODRÍGUEZ, M. V. Determination of antioxidants by solid-phase extraction method in aqueous food simulants. **Talanta**, v. 66, n. 5, p. 1103-1107, 2005.

- 53 HANRAHAN, G.; SALMASSI, T. M.; KHACHIKIAN, C. S.; FOSTER, K. L. Reduced inorganic phosphorus in the natural environment: significance, speciation and determination. **Talanta**, v. 66, n. 2, p. 435-444, 2005.
- 54 SCHOETTER, S.; ANGELES-WEDLEL, D.; KREUZIG, R.; SCHNUG, E. Effects of phosphate on phosphorus supply and growth of corn (*Zea mays*). **Landbauforschung Volkenrode**, v. 56, n. 3/4, p. 87-99, 2006.
- 55 McDOWELL, M. M.; IVEY, M. M.; LEE, M. E.; FIRPO, V. V. D.; SALMASSI, T. M.; KHACHIKIAN, C. S.; FOSTER, K. L. Detection of hypophosphite, phosphite, and orthophosphate in natural geothermal water by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1039, p. 105-111, 2004.
- 56 MARCZENKO, Z. **Separation and spectrophotometric determination of elements**. Chichester: Ellis Horwood, 1986. p. 447-456.
- 57 ITO, H. A.; GOMES NETO, J. A.; FERNANDES, K. G.; MORAES, M. de; CARDOSO, A. A. Spectrophotometric determination of phosphite in fertilizer in a flow injection system with online sample preparation. **Laboratory Robotics and Automation**, v. 12, n. 6, p. 286-290, 2000.
- 58 BARCO, R. A.; PATIL, D. G.; XU, W.; KE, L.; KHACHIKIAN, C. S.; HANRAHAN, G.; SALMASSI, T. M. The development of iodide-based methods for batch and online determinations of phosphate in aqueous samples. **Talanta**, v. 69, n. 5, p. 1292-1299, 2006.
- 59 DAMETTO, P. R.; FRANZINI, V. P.; GOMES NETO, J. A. Phosphite determination in fertilizers after online sequential sample preparation in a flow injection system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 5980-5983, 2007.
- 60 ACKERMANN, G.; MENDE, A. New method for volumetric determination of phosphite and hypophosphite in the presence of each other. **Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie**, v. 232, n. 2, p. 97-103, 1967.
- 61 RADHAKRISHNAMURTY, C.; RAO, G. Rapid dichromatic determination of phosphate. **Chemia Analityczna**, v. 28, n. 3, p. 317-318, 1983.
- 62 GUILBAULT, G. G.; McCURDY, W. H. Jr. Determination of phosphite, hypophosphite, tellurium and mercury. **Analytica Chimica Acta**, v. 24, p. 214-218, 1961.

- 63 MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 264 – 375.
- 64 LEITNER, W. Reflections on “green chemistry” in 2005. **Green Chemistry**, v. 8, n. 2, p. 125, 2006.
- 65 KAUFMAN, J. A. **Waste disposal in academic institutions**. Chelsea: Lewis, 1997. 192 p.
- 66 BAKKER, E. Electrochemical sensors. **Analytical Chemistry**, v. 76, n. 12, p. 3285-3298, 2004.
- 67 ZARE, H. R.; NASIRIZADEH, N.; GOLABI, S. M.; NAMAZIAN, M.; MAZLOUM-ARDAKANI, M.; NEMATOLLAHI, D. Electrochemical evaluation of coumestan modified carbon paste electrode: study on its application as a NADH biosensor in presence of uric acid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 114, n. 2, p. 610-617, 2006.
- 68 TRASATTI, S.; ALBERTI, A. Anodic oxidation mechanism of hypophosphorous and phosphorous acid on palladium. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 12, n. 3, p. 236-249, 1966.
- 69 ITO, H. A.; OLIVEIRA, M. F. de; GOMES NETO, J. A.; STRADIOTTO, N. R. Eletrodo modificado em filme de paládio para a determinação voltamétrica de fosfito. **Eclética Química**, v. 27, p. 161-168, 2002. Número especial.
- 70 MEHRA, M. C.; PELLETIER, C. Ion chromatographic determination of hypophosphite, phosphite and orthophosphate ions along with chloride, nitrate and sulfate ions using indirect ultraviolet detection. **Analytical Sciences**, v. 6, p. 431-434, 1990.
- 71 SAINDRENAN, P.; DARAKIS, G.; BOMPEIX, G. Determination of ethyl phosphite, phosphite and phosphate in plant tissues by anion-exchange high-performance liquid chromatography and gas chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 347, n. 2, p. 267-273, 1985.
- 72 SMILLIE, R. H.; GRANT, B.; CRIBBES, R. L. Determination of phosphate and phosphite in plant material by gas chromatography-mass spectrometry and ion chromatography. **Journal of Chromatography**, v. 455, p. 253-261, 1988.

- 73 DICKMAN, S. R.; BRAY, R. H. Colorimetric determination of phosphate. **Analytical Chemistry**, v. 12, p. 665-668, 1940.
- 74 MOTOMIZU, S.; LI, Z. H. Trace and ultratrace analysis methods for the determination of phosphorus by flow-injection techniques. **Talanta**, v. 66, n. 2, p. 332-340, 2005.
- 75 RAO, M. S. P.; RAO, A. R. M.; RAMANA, K. V.; SAGI, S. R. Thallimetric oxidations—VI Titrimetric and spectrophotometric methods for the determination of phosphite and analysis of binary mixtures of phosphite and oxalate. **Talanta**, v. 38, n. 8, p. 937-940, 1991.
- 76 SEGNINI, A. **Uso de pirrolidinoditiocarbamatos de manganês(II) e vanadila na preparação e aplicação de eletrodos de pasta de carbono modificados**. 2003. 88 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.
- 77 CAULCUTT, R.; BODDY, R. **Statistics for analytical chemists**. New York: Chapman and Hall, 1983.
- 78 YOSHIDA, Y.; OGATA, S.; NAKAMATSU, S.; SHIMAMUNE, T.; KIKAWA, K.; INOUE, H.; IWAKURA C. Decoloration of azo dye using atomic hydrogen permeating through a Pt-modified palladized Pd sheet electrode. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 409-414, 1999.
- 79 FRANZINI, V. P.; GOMES NETO, J. A. Método titrimétrico para determinar fosfito em amostras agroindustriais. **Química Nova**, v.30, p.308-311, 2007.
- 80 SISLER, H. H. Hypophosphorous acid and its derivatives. In: SNEED M.C.; BRASTED, R. C. **Comprehensive inorganic chemistry**. Princeton: Van Nostrand, 1956. v. 5, p. 118-119.
- 81 RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. **Flow injection analysis: chemical analysis**. 2nd ed. New York: Wiley Intersciences, 1988. 498 p.