

DETERMINAÇÃO VOLUMÉTRICA DO BORO EM FERTILIZANTES. ESTUDOS SOBRE A QUANTIDADE DE MANITOL *

J. C. ALCARDE **

R. A. CATANI **

O. S. SOUZA ***

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo principal estudar a massa de manitol necessária para a titulação do ácido bórico com solução padronizada de NaOH, a fim de aplicar os resultados obtidos na determinação volumétrica do boro, solúvel em ácido, em fertilizantes. Foram confeccionadas curvas de neutralização do H_3BO_3 pelo NaOH, em soluções diluídas, na presença de quantidades variáveis de manitol e a referida titulação foi desenvolvida em função do pH do ponto final e da quantidade de manitol.

Os resultados obtidos permitiram verificar que a quantidade de manitol necessária na presente titulação é grandemente afetada pelo pH do ponto final e que há a possibilidade de se reduzir de 20,0 g para 5,0 g a quantidade de manitol usada na determinação do boro, solúvel em ácido, em fertilizantes, desde que se use o pH 8,0 para o ponto final da titulação e se proceda a eliminação do íon NH_4^+

INTRODUÇÃO

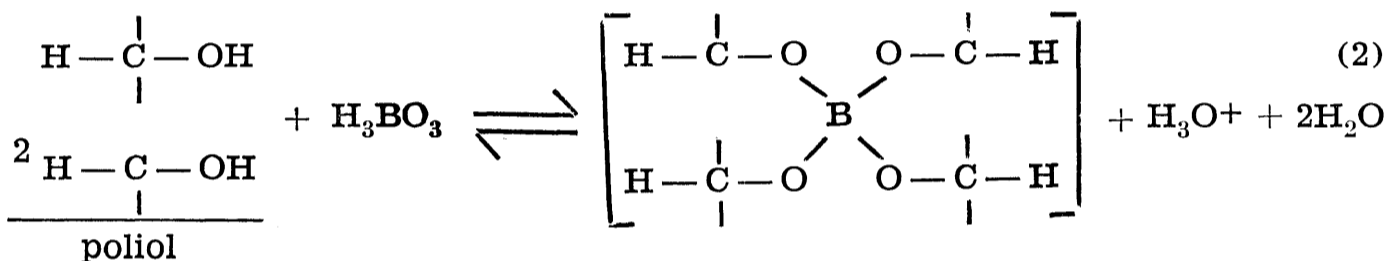
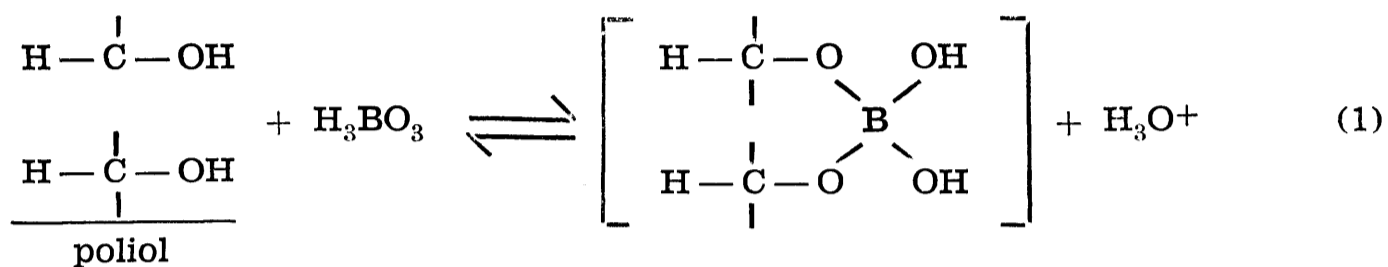
A propriedade que o ácido bórico apresenta de aumentar a acidez de suas soluções aquosas, quando em presença de compostos poli-hidroxilados, foi descoberta em 1842 por Biot e o uso dessa propriedade para a determinação volumétrica do citado ácido foi feito por Thompson em 1893 (MELLON & MORRIS, 1924; DEUSTCH & OSOLING 1949; ROY, LAFERRIERE & EDUARDES, 1957). Foram os numerosos estudos de Boeseken, em 1921 e 1922, que permitiram concluir que o aumento da acidez e da condutividade de soluções aquosas de ácido bórico, em presença de poliálcoois, fenóis, hidro-

* Entregue para publicação em 3-1-1973.

** Departamnto de Química da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

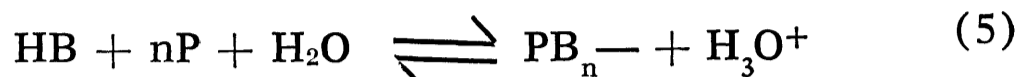
*** Bolsista da MANAH.

xiácidos, ácidos cetônicos, açúcares, etc., é devido a formação de ácidos complexos mais fortes que os componentes originais (MELLON & MORRIS, 1924). Em 1925 Herman demonstrou que compostos 1,2 e 1,3 diois, de configuração cis, geralmente podem formar dois tipos de complexos ácidos com o ácido bórico e presumiu que as estruturas dos mesmos seriam as representadas nas equações (1) e (2) (DEUSTCH & OSOLING, 1949; ROY, LAFERRIERE & EDUARDES, 1957).



A eficiência dos diferentes poliois na complexação do ácido bórico é variável. MELLON & MORRIS (1924) estudaram a ação de diversos polialcoois e açúcares na complexação do ácido bórico e concluíram que o manitol é o mais eficiente dos polialcoois e o açúcar invertido o mais eficiente dos açúcares. Realmente, o manitol é o poliol mais comumente usado na determinação volumétrica do ácido bórico.

Contudo, alguns detalhes importantes do equilíbrio que envolve a formação do complexo entre o ácido bórico e os poliois, inclusive o manitol, ainda não estão estabelecidos e continuam sendo objeto de estudos (DEUSTCH & OSOLING, 1949; ROSS & CATOTTI, 1949; ROY, LAFERRIERE & EDUARDES, 1957; NICKERSON, 1968 e 1970; KNOECK & TAYLOR, 1969; CAMPBELL, 1969). Embora a composição do complexo não esteja perfeitamente estabelecida no que diz respeito ao número de moléculas do poliol por molécula de H_3BO_3 , é amplamente reconhecida as duas possibilidades sugeridas por Herman (1925) descritas nas equações (1) e (2) e que são representadas esquematicamente pelas equações (3), (4) e (5) (DEUSTCH & OSOLING, 1949; ROSS & CATTOTI 1949, NIES & CAMPBELL, 1964; NOLLER, 1966; NICKERSON 1968 e 1970; CAMPBELL, 1969).



em que HB representa o ácido bórico, P o poliol e n é um valor discutível, podendo ser 1 ou 2.

A titulação do ácido bórico com solução padronizada de NaOH, na presença de manitol, constitui a base da determinação do boro em numerosos materiais (KOLTHOFF & STENGER, 1947; HILLEBRAND & OUTROS, 1953; FURMAN, 1962). E ainda prosseguem os estudos visando encontrar as condições mais apropriadas para a presente titulação (LE DUIGOU & LAUER 1965; NAZARENKO & ERMAK, 1968; BELCHER, 1970).

Um aspecto bastante controvertido na literatura diz respeito a quantidade de manitol empregada na titulação do ácido bórico. MELLON & MORRIS (1924) estabeleceram a curva de neutralização de uma solução 0,1 N de H_3BO_3 por uma solução 0,2 N de NaOH empregando 4 moles do polialcool por mol de H_3BO_3 . SCOTT (1939) recomenda 4 g e 8 g de manitol para determinação de boratos solúveis em água, empregando soluções 0,5 N e 1,0 N de NaOH respectivamente. KOLTHOFF & STENGER (1947) relatam que são necessários 0,5 g a 0,7 g de manitol para titular 10 ml de solução 0,1 N de H_3BO_3 . E, em fertilizantes, materiais que contêm relativamente pouco boro, às quantidades de manitol recomendadas para a determinação do citado elemento são 20 g (OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C. 1970) e 10 g (BORLAND, BROWNLIE & GODDEN, 1967).

No entanto, ALCARDE, CATANI & KROLL (1971) encontraram que 6,0 g de manitol são suficientes para titular 2,5 equivalentes miligramas ou milimoles de H_3BO_3 , e o resultado desse estudo foi aplicado com sucesso na determinação do boro, solúvel em água, em fertilizantes.

Quanto a determinação do boro em fertilizantes é importante frisar que, na determinação do boro solúvel em água, a técnica de titulação empregada é a comum, sendo o ponto final indicado pela fenolftaleína (pH aproximadamente 8,2). Já na determinação do boro solúvel em ácido a técnica de titulação empregada é a potenciométrica sendo usado para o ponto final o pH 6,30.

Em face dos equilíbrios envolvidos na formação do complexo boro-manitol, constituiu objetivo do presente trabalho investigar a quantidade de manitol efetivamente necessária para titular uma certa quantidade de ácido bórico, levando em conta o pH do ponto final da titulação, a fim de aplicar os resultados na determinação do boro, solúvel em ácido, em fertilizantes.

MÉTODOS

Reativos

Dentre os reativos empregados merecem menção os seguintes:

Solução de H_3BO_3 0,100 N. Dissolver 3,0918 g de H_3BO_3 p.a. seco em estufa a $40^\circ C$ por 4 horas, em água destilada, transferir para balão volumétrico de 500 ml e completar o volume.

Solução de NaOH aproximadamente 0,025 N, livre de CO_2 . Ferver 1 litro de água destilada por 20 minutos, com a finalidade de remover CO_2 , esfriar rapidamente e transferir para um frasco de plástico fechado com um dispositivo contendo "ascarite" para evitar a entrada do CO_2 do ar. Juntar 2,5 ml do sobrenadante de uma solução 10 N de NaOH (livre de Na_2CO_3) e agitar. Ligar esse frasco de plástico a uma bureta na qual também deve ser adaptado um dispositivo contendo "ascarite" para evitar a entrada de ar contendo CO_2 . Padronizá-la.

Solução de NaOH aproximadamente 0,05 N, livre de CO_2 . Preparar conforme descrito para o preparo da solução 0,025 N, somente que se deve diluir 5 ml do sobrenadante da solução 10 N de NaOH (livre de Na_2CO_3). Padronizá-la.

Solução de NaOH aproximadamente 0,5 N, livre de CO_2 . Preparar conforme descrito para o preparo da solução 0,025 N, somente que se deve ferver 0,5 litro de água destilada e usar 25 ml do sobrenadante da solução 10 N de NaOH (livre de Na_2CO_3).

Padronização das soluções aproximadamente 0,025 N e 0,05 N de NaOH, livre de CO_2 .

Proceder conforme descrito no OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C. (1970).

Métodos

Determinação do H_3BO_3 pela técnica da titulação comum.

Este método constitui o fundamento da determinação volumé-

trica do boro, solúvel em água, em fertilizantes (OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1970).

1. Transferir 25 ml de solução 0,100 N de H_3BO_3 para frasco de erlenmeyer de 300 ml e juntar aproximadamente 150 ml de água destilada.

2. Acrescentar 5 — 6 gotas de solução de vermelho de metila a 0,5% e tornar a solução rósea pela adição de solução de HCl (1+5).

3. Adicionar 3-4 “boillezers”, cobrir com funil e ferver por 5 minutos para remover CO_2 . Esfriar em água enquanto coberto e lavar o funil e as paredes do frasco com pequena porção de água destilada.

4. Adicionar solução de NaOH 0,05 N, livre de CO_2 , até obter-se a cor amarela do indicador.

5. Juntar manitol. No presente estudo foram usados 2, 4, 6, 10 e 20 g de manitol. Agitar até sua completa dissolução e acrescentar 1 ml de solução de fenolftaleína a 1%.

6. Titular com a solução padronizada ($\pm 0,05$ N) de NaOH, livre de CO_2 , até a obtenção da cor rosada da fenolftaleína. Desenvolver uma prova em branco.

Determinação do H_3BO_3 pela técnica da titulação potenciométrica.

Este método constitui o fundamento da determinação volumétrica do boro, solúvel em ácido, em fertilizantes (OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1970).

1. Transferir 12,5 ml de solução 0,100 N de H_3BO_3 para copo de 400 ml, adicionar 100 ml de água destilada, 3 g de NaCl e 3 gotas de solução de vermelho de metila a 0,5%.

2. Neutralizar a solução com solução de NaOH 0,5 N e reacidificar com solução de HCl 0,5 N, adicionando 0,3 a 0,5 ml de excesso.

4. Neutralizar grosseiramente a solução com solução 0,5 N de NaOH, livre de CO_2 , e levar o copo para o conjunto de titulação que é constituído de um potenciômetro e um agitador magnético sob a bureta que contém a solução de NaOH $\pm 0,025$ N, livre de CO_2 . Mergulhar o agitador e os eletrodos.

5. Ligar o agitador e o potenciômetro e ajustar o pH a exatamente 6,30 com solução de NaOH 0,025, livre de CO_2 , ou HCl 0,02 N, conforme o caso.

6. Adicionar manitol. No presente estudo foram usadas quantidades variáveis de manitol, conforme será adiante mostrado.

7. Titular com solução padronizada ($\pm 0,025$ N) de NaOH, livre de CO_2 . Foram usados como ponto final os valores de pH 6,3 — 8,0 e 8,5. Desenvolver uma prova em branco.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Curvas de neutralização de uma solução diluída de H_3BO_3 por uma solução 0,025 N de NaOH, em função da quantidade de manitol.

Inicialmente procurou-se observar o comportamento da neutralização ácido bórico pelo NaOH, em soluções diluídas, visto que MELLON & MORRIS (1924) obtiveram as curvas dessa neutralização empregando soluções relativamente concentradas, isto é, solução 0,1 N de H_3BO_3 e 0,2 N de NaOH.

Para tanto foram obtidas as curvas de neutralização de uma solução de ácido bórico contendo 1 milimol (ou miliequivalente) de H_3BO_3 , por uma solução 0,025 N de NaOH, em presença de quantidades variáveis de manitol (20 g, 10 g e 5 g). As respectivas curvas estão graficamente representadas na figura 1.

Pode-se observar que a amplitude do intervalo de maior variação do pH, nas proximidades do ponto de equivalência, diminui com o decréscimo da quantidade de manitol. Com 20 g de manitol esse intervalo está compreendido entre os valores de pH 7,0 e 8,5, com 10 g de manitol entre os valores de pH 7,5 e 8,5 e com 5 g de manitol entre os valores 7,75 e 8,5. É importante notar também que o valor de pH 6,30, recomendado para o ponto final da titulação na determinação do boro, solúvel em ácido, em fertilizantes (BORLAND, BROWNLIE & GODDEN, 1967; OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C. 1970) está fora do intervalo de máxima variação de pH. Consequentemente esses resultados permitem duvidar se no pH 6,30 o equilíbrio está completamente deslocado, isto é, se o H_3BO_3 foi quantitativamente titulado.

Titulação do ácido bórico em função da quantidade de manitol, pelas duas técnicas de titulação.

A titulação de uma solução padrão de ácido bórico com uma solução padronizada de NaOH, em função da quantidade de manitol, pela técnica da titulação comum, foi feita por ALCARDE,

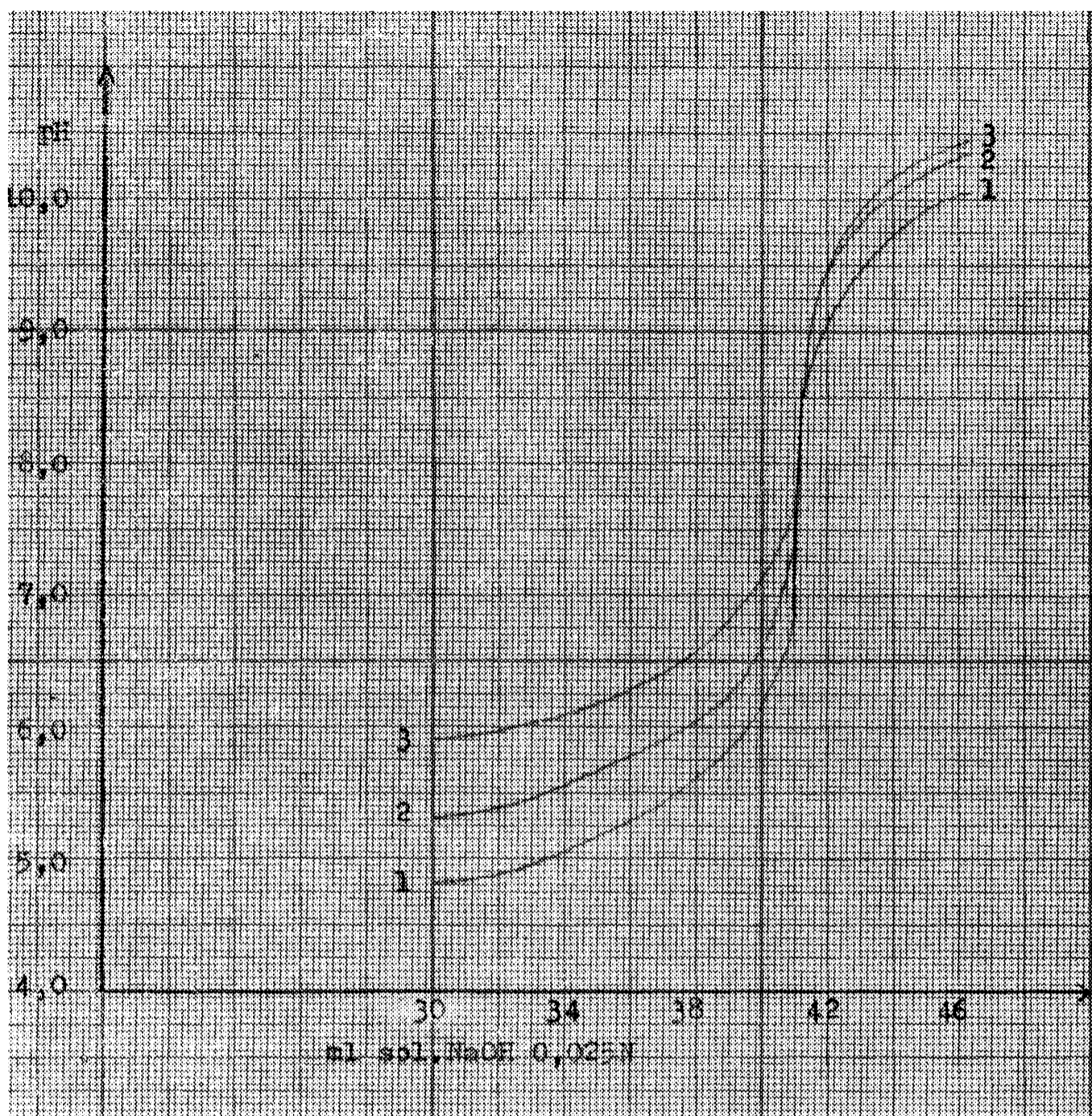


Figura 1. — Curvas de neutralização de uma solução de H_3BO_3 , contendo 1 milimol (ou miliequivalente) de H_3BO_3 , por uma solução 0,025 N de NaOH, em função da quantidade de manitol. 1 — com 20 g de manitol; 2 — com 10 g de manitol; 3 — com 5 g de manitol.

CATANI & KROLL (1971) e cujos resultados estão reproduzidos no quadro 1.

Os resultados da titulação de uma solução padrão de ácido bórico com uma solução padronizada de NaOH, em função da quantidade de manitol, pela técnica da titulação potenciométrica e usando o pH 6,30 para o ponto final da titulação, conforme é recomendado na determinação do boro solúvel em ácido em fertilizantes (OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C. 1970), estão descritos no quadro 2.

Conforme é dado a observar nos quadro 1 e 2, na técnica da QUADRO 1. — Resultados da titulação de 25 ml de solução 0,100 N de H_3BO_3 com uma solução 0,0512 N de NaOH, em função da quantidade de manitol, usando a técnica da titulação comum. Média de 3 repetições.

Massa de manitol usada (g)	mg H_3BO_3 presente	ml sol. NaOH 0,0512 N gastos na titul.	mg H_3BO_3 determ.
2	154,6	45,90	145,3
4	154,6	48,45	153,4
6	154,6	48,83	154,6
10	154,6	48,82	154,6
20	154,6	48,83	154,6

QUADRO 2. — Resultados da titulação de 12,5 ml de solução 0,100 N de H_3BO_3 com solução 0,0250 N de NaOH, em função da quantidade de manitol, usando a técnica da titulação potenciométrica, com ponto final no pH — 6,30. Média de 3 repetições.

Massa de manitol usada (g)	mg H_3BO_3 presente	Presente ml de sol. NaOH 0,0250 N gasto na titulação	mg H_3BO_3 determinados
2,0	77,3	35,60	53,9
4,0	77,3	43,20	65,4
6,0	77,3	47,40	73,3
8,0	77,3	48,80	75,4
10,0	77,3	48,70	75,3
15,0	77,3	48,92	75,6
20,0	77,3	49,94	77,2

titulação comum são suficientes 6,0 g de manitol para titular 2,5 equivalentes miligramas ou milimoles de H_3BO_3 , quantidade essa que mostrou resultados satisfatórios quando usada na determinação do boro, solúvel em água, em fertilizantes (ALCARDE, CATANI & KROLL, 1971). Por outro lado, na técnica da titulação potenciométrica foram necessários 20,0 g de manitol para titular 1,25 equivalentes miligramas de manitol.

Titulação do ácido bórico em função da quantidade manitol e do pH do ponto final, usando a técnica da titulação potenciométrica.

Uma diferença importante, do ponto de vista analítico, existente entre as titulações comum e potenciométrica usadas na determinação volumétrica do ácido bórico é o pH do ponto final da titulação. Enquanto que na titulação comum o ponto final é indicado pela fenolftaleína (pH aproximadamente 8,2), na titulação potenciométrica o ponto final empregado situa-se no pH 6,30. Nesse fato parece residir a diferença encontrada na quantidade de manitol exigida nas duas técnicas de titulação. E isso parece evidente na equação que representa a formação do complexo boro-manitol (equação 5) onde se observa que o citado equilíbrio é influenciado diretamente pela concentração de manitol e pela concentração hidrogeniônica, as quais agem antagonicamente.

Tentando provar tal raciocínio, titulou-se o ácido bórico com solução aproximadamente 0,025 N de NaOH, através da técnica da titulação potenciométrica, em função da quantidade de manitol e do pH do ponto final, conforme mostra o quadro 3, o qual contém também os resultados obtidos.

QUADRO 3. — Resultados da titulação de 12,5 ml de solução 0,100 N de H_3BO_3 com solução $\pm 0,025$ N de NaOH, em função da quantidade de manitol e do pH do ponto final, através da técnica da titulação potenciométrica. Média de 3 repetições.

Massa de manitol usada (g)	ml de sol. de NaOH $\pm 0,025$ N gastos na titulação		
	pH final = 6,30	pH final = 8,00	pH final = 8,50
20	50,0	50,6	50,8
10	48,6	50,7	50,8
7	46,7	50,5	50,7
6	45,8	50,5	50,6
5	44,0	50,5	50,7

Esses resultados evidenciam que, usando o pH 8,0 ou 8,5 para o ponto final da titulação 5,0 g de manitol são suficientes para titular 1,25 equivalentes miligramas de H_3BO_3 e esclarecem também os dados contidos no quadro 1, obtidos pela titulação comum. Portanto existe a possibilidade de se reduzir a quantidade de manitol de 20 g para 5 g na determinação do boro, solúvel em ácido, em

fertilizantes, empregando o pH 8,0 como ponto final da titulação. Contudo, a adoção desses valores na citada determinação acarreta a necessidade da eliminação do ion NH_4^+ que passa a interferir consumindo base.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho possibilitaram as seguintes conclusões:

a) na titulação do ácido bórico com solução aproximadamente 0,025 N de NaOH, o intervalo de máxima variação de pH varia de amplitude em função da quantidade de manitol presente. A amplitude diminui com o decréscimo da quantidade de manitol.

b) o valor de pH 6,30 adotado para o ponto final da titulação, na determinação volumétrica do boro solúvel em ácido em fertilizantes, está fora do intervalo da máxima variação de pH. Isso permite duvidar se nesse pH todo o ácido bórico presente é complexado por 20 g de manitol, e, conseqüentemente, se o ácido é quantitativamente titulado.

c) a quantidade de manitol necessária para a determinação volumétrica do ácido bórico é grandemente influenciada pelo pH do ponto final da titulação.

d) para titular 1,25 milimoles de H_3BO_3 são suficientes 5 g de manitol, usando o pH 8,0 para o ponto final da titulação.

e) conseqüentemente, há a possibilidade de se reduzir a quantidade de manitol usada na determinação do boro, solúvel em ácido, em fertilizantes, de 20,0 para 5,0 g, desde que se use o pH 8,0 para o ponto final da titulação e se proceda eliminação do ion NH_4^+ .

SUMMARY

VOLUMETRIC DETERMINATION OF BORON IN FERTILIZER STUDIES ON THE MANNITOL QUANTITY.

This paper deals on the studies of the mannitol quantity necessary for the titration of boric acid with standardized solution of NaOH.

The mannitol quantity is influenced by the pH of the end point of the titration. The results allowed to conclude that there is the possibility to reduce from 20.0 g to 5.0 g the quantity of mannitol necessary for titration of boron soluble in acid in fertilizers, provided

the pH 8 be used as the end point of titration and proceeding the elimination of the ion NH_4^+ .

LITERATURA CITADA

- ALCARDE, J. C., R. A. CATANI & F. M. KROLL, 1971. Determinação do boro, solúvel em água, em fertilizantes. *Anais da ESALQ*, 28:287-296.
- BELCHER, R., 1970. A comparative study of various complexing agents (polyols) used in the titration of boric acid. *Anal. Chim. Acta*, 50(2):261-267.
- BORLAND, H., I. A. BROWNLIE & P. T. GODDEN, 1967. The determination of boron in fertilizers. *Analyst*, 92:47-53.
- CAMPBELL Jr. G. W., 1969. Combining ratio of boric acid and alkali borate with mannitol. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 31(8):2625-2627.
- DEUSTCH, A. & S. OSOLING, 1949. Conductometric and potentiometric studies of the stoichiometry and equilibria of the boric acid — mannitol complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 71(2):1637-1640.
- FURMAN, N. H. (editor), 1962. *Standard Methods of Chemical Analysis*. Vol. I, 6th ed. D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, New Jersey. 1401 pp.
- HILLEBRAND, W. F., G. E. F. LUNDELL, H. A. BRIGHT & J. I. HOFFMAN, 1953. *Applied Inorganic Analysis*. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1034 pp.
- KNOECK, J. & J. K. TAYLOR, 1969. Aqueous boric acid — borate — mannitol equilibria. *Anal. Chem.* 41(3):1730-1734.
- KOLTHOFF, I. M. & V. A. STENGER, 1947. *Volumetric Analysis*. Vol. II, 2nd ed. Interscience Publishers, Inc. New York. 374. pp.
- LE DUIGOU, Y & K. F. LAUVER, 1965. High — precision titrimetric of boric acid some calculations and measurements of inflection points. *Anal. Chim. Acta*, 33(2):222.
- MELLON, M. G. & V. N. MORRIS, 1924. An electrometric study of the titration of boric acid. *Ind. and Eng. Chem.* 16(2):123-126.
- NAZARENKO, V. A. & L. D. ERMAK, 1968. Alkalimetric determination of boric acid as polyhydroxylic complexes. *Chem. Abstr.* 69(8):32797 f.
- NICKERSON, R. F., 1968. The combining ratio of boric acid and alkali borate with mannitol *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30:1447-1455.
- NICKERSON, R. F., 1970. On the composition of mannitol — borate complex. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32:1400-1402.
- NIES, N. P. & G. W. CAMPBELL, 1964. *Inorganic Boron-Oxygen Chemistry*. *Em* Boron, Metallo — Boron Compounds and Boranes, p. 53-231. Ed by R. M. Adams Interscience Publishers, New York.
- NOLLER, C. R. 1966. *Textbook of Organic Chemistry*. 3rd ed., W. B. Saunders Co., Philadelphia 760 pp.
- OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1970. 11th ed., p. 24-25. Published by Ass. of Off. Agr. Chem., Washington, D.C.
- ROSS, S. D. & A. J. CATOTTI, 1949. Equilibria of the boric acid-mannitol complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 71(3):3563-3564.

ROY, G. L., A. L. LAFERRIERE & J. O. EDWARDS, 1957. A comparative study of polyol complexes of arsenite, borate, and tellurate ions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 4:106-114.

SCOTT, W. W., 1939. *Scott's Standard Methods of Chemical Analysis* 5th ed. Vol. I. Ed. by N. H. Furman., D. Van Nostrand Co., Inc., New York. 1234 pp.