

DETERMINAÇÃO DO BORO, SOLÚVEL EM ÁCIDO, EM FERTILIZANTES *

J. C. ALCARDE **

R. A. CATANI **

O. S. SOUZA ***

RESUMO

O presente trabalho relata os estudos desenvolvidos sobre alguns aspectos do método volumétrico de determinação do boro, solúvel em ácido, em fertilizantes. Foram objeto de estudos a influência dos íons amônio e fosfato e suas conseqüentes eliminações, a possibilidade da redução da massa de manitol necessária para a titulação, face a mudança do pH do ponto final e a precisão e a exatidão do método.

Os resultados permitiram estabelecer que 6,0 g de manitol são suficientes para a referida determinação pelo método proposto. A influência do íon amônio é evitada pela fervura da solução alcalina por 30 minutos e o ânion sulfato influe na precipitação do fosfato com Pb^{2+} , sendo por isso, necessário 1 ml da solução de $Pb(NO_3)_2$ a 10% para cada 1% de P_2O_5 da amostra para a completa precipitação do fósforo. O método proposto é dotado de adequada precisão e exatidão.

INTRODUÇÃO

Dentre os micronutrientes adicionados às misturas de fertilizantes figura o boro, que, juntamente com o zinco, ocupa posição de destaque.

Nos fertilizantes o boro é mais comumente adicionado sob a forma de borax (ortoborato de sódio — $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) ou ácido bórico (H_3BO_3), materiais prontamente solúveis em água. No entanto, diversos outros materiais boratados, mas pouco solúveis em água, também são empregados (BERGER & PRATT, 1963). Além disso há a possibilidade de formação de boratos de cálcio e borofosfatos pouco solúveis em água durante o armazenamento (TAYLOR, 1949).

* Entregue para publicação em 3-1-1973.

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

*** Bolsista da MANAH.

Nos fertilizantes o boro é normalmente determinado sob duas formas: solúvel em água e solúvel em ácido (OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1970). Para a determinação do boro em fertilizantes, recentemente, tem sido sugeridos métodos físico-químicos, os quais, no entanto, carecem ainda de estudos mais aprimorados (SCHALL, 1969; RUND, 1970 e 1971). O método mais empregado para a referida determinação é o volumétrico, baseado na titulação do ácido bórico ou borato com solução padronizada de NaOH, em presença de manitol (BORLAND, BROWNLIE & GODDEN, 1967; OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1970; ALCARDE, CATANI & KROLL, 1971).

Quanto a determinação do boro, solúvel em água, em fertilizantes, ALCARDE, CATANI & KROLL (1971) apresentaram algumas modificações nas técnicas recomendadas e conseguiram reduzir a massa de manitol a ser empregada de 20,0 g para 6,0 g.

Esses resultados levaram ALCARDE, CATANI & SOUZA (1972) a estudar a quantidade de manitol necessária para a titulação do ácido bórico com solução padronizada de NaOH, visando a determinação do boro, solúvel em ácido, em fertilizantes. Os resultados obtidos com soluções puras mostraram que existe possibilidade de se reduzir de 20,0 g para 5,0 g a massa de manitol na citada determinação, desde que se use o pH 8,0 para o ponto final da titulação e se proceda a eliminação do íon amônio.

Assim, constituiu-se no objetivo do presente trabalho a adaptação desses resultados à determinação do boro, solúvel em ácido, em fertilizantes. Para tanto foram estudadas a influência dos ânions fosfato e amônio e suas conseqüentes eliminações, modificadas algumas das técnicas recomendadas e finalmente avaliada a precisão e exatidão do método proposto.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O material constou de duas misturas de fertilizantes, caracterizadas como M_1 e M_2 , preparadas em laboratório a partir de fertilizantes simples comerciais. O preparo das misturas foi feito colocando-se todos os componentes num gral de porcelana, onde se procedeu a trituração e homogeneização. O quadro 1 apresenta a composição porcentual de cada mistura. A fórmula aproximada da mistura M_1 é 5,5 — 17,0 — 12,0 e da mistura M_2 é 3,5 — 20,0 — 12,0.

QUADRO 1. — Composição porcentual das misturas preparadas em laboratório.

Componentes	Misturas	
	M ₂	M ₁
Superfosfato simples	20	30
Superfosfato triplo	30	30
Cloreto de potássio	20	20
Salitre do Chile	10	10
Sulfato de amônio	20	10

Reativos

Dos reativos empregados merecem menção os seguintes:

Solução de H₃BO₃ 0,100 N. Dissolver 3,0918 g de H₃BO₃ p. a., seco em estufa a 40°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 CO₂. Ferver 3 litros de água destilada por 20 minutos, com a finalidade de remover o CO₂, esfriar rapidamente e transferir para um frasco de plástico fechado com um dispositivo contendo "ascarite" para evitar a entrada do CO₂ do ar. Juntar 7,5 ml do sobrenadante de uma solução 10 N de NaOH (livre de Na₂CO₃) e agitar.

Ligar esse frasco de plástico a uma bureta na qual também deve ser adaptado um dispositivo contendo "ascarite" para evitar a entrada do CO₂ do ar. Padronizá-la.

Solução de NaOH aproximadamente 0,5 N, livre de CO₂. Proceder de maneira idêntica ao preparo da solução de NaOH 0,025 N, livre de CO₂, já descrito, apenas que se deve ferver apenas 0,5 litro de água destilada e usar 25 ml do sobrenadante da solução de NaOH 10 N (livre de Na₂CO₃).

Métodos

Padronização da solução de NaOH 0,025 N, livre de CO₂

1. Transferir três vezes 10 ml da solução de H₃BO₃ 0,100 N para copos de 250 ml, acrescentar 3 g de NaCl e 5 gotas de solução

de vermelho de metila a 0,1%. Acidificar com solução de HCl (1+5) até obter a cor vermelha do indicador e ferver por 5 minutos para expelir o CO₂. Esfriar a temperatura ambiente.

. Neutralizar a solução grosseiramente até obter a cor rósea do indicador, com solução de NaOH 0,5 N, livre de CO₂. Levar os copos para o conjunto de titulação, que é constituído de um potenciômetro, de um agitador magnético e da bureta contendo a solução de NaOH 0,025 N, livre de CO₂.

3. Mergulhar os eletrodos na solução, ligar o agitador e ajustar o pH a exatamente 6,30 pela adição de solução de NaOH 0,025 N, livre de CO₂ ou solução de HCl 0,02 N, conforme o caso.

4. Adicionar 6 g de manitol e titular com a solução \pm 0,025 N de NaOH até o pH da solução ser exatamente 8,0. Anotar o volume gasto. Desenvolver uma prova em branco.

Determinação do boro, solúvel em ácido, em fertilizantes.

1. Pesar 1,000 g da amostra finamente moída e transferir para copo de 250 ml. Juntar 50 ml de água destilada e 6 ml de solução de HCl 6 N destilado. Aquecer a ebulição e conservar quente por 5 — 10 minutos.

2. Conservando a solução quente, mas sem ferver, proceder ao seguinte tratamento:

a) adicionar 1 ml de solução de Pb (NO₃)₂ a 10% para cada 1,0% de P₂O₅ da amostra.

b) juntar, vagarosamente, solução de Na₂CO₃ a 12% até a solução aproximar-se da neutralidade (esse ponto é identificado pela formação de um precipitado branco junto do material sólido insolúvel).

c) Juntar 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 1% e continuar a adição de solução de Na₂CO₃ a 12% até a solução tornar-se rosada. Manter a solução quente, mas sem ferver por 15 minutos, agitando esporadicamente.

3. Filtrar por papel S&S 589, faixa branca, recebendo o filtrado num copo de 400 ml, lavando o copo e o filtro com 5 porções de 10 ml de solução de Na₂CO₃ a 0,25% quente.

4. Acrescentar água destilada suficiente para fazer um volume de aproximadamente 200 ml. Acrescentar 3 pedras "boileezers" e ferver lentamente a solução por 30 minutos com o copo aberto para eliminar NH₃.

5. Adicionar solução de HCl 0,5 N, gota a gota, até desapa-

recer a cor rosada da fenolftaleína. Juntar 5 gotas de solução de vermelho de metila a 0,1% e continuar a adição do ácido até a obtenção da cor rósea do indicador. Acrescentar 0,5 ml de excesso. Diluir a aproximadamente 150 ml com água destilada.

6. Ferver vagorosamente por 5 minutos para eliminar CO_2 e esfriar a temperatura ambiente.

7. Neutralizar a solução grosseiramente com solução de NaOH 0,5 N, livre de CO_2 , até obter a cor alaranjada do vermelho de metila e levar o copo para o conjunto de titulação, mergulhando o agitador e os eletrodos.

8. Ligar o agitador e ajustar o pH a exatamente 6,30, pela adição de solução de NaOH 0,025 N, livre de CO_2 , ou de HCl 0,02 N, conforme o caso. Quando adequadamente ajustado o pH deve ser invariável.

9. Adicionar 6,0 g de manitol, esperar dissolver e titular com a solução padronizada de NaOH ($\pm 0,025$ N), livre de CO_2 , até o pH da solução ser exatamente 8,0. Anotar o volume gasto. Desenvolver uma prova em branco.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Eliminação do ion NH_4^+ .

De acordo com ALCARDE, CATANI & SOUZA (1972), a massa de manitol necessária para a titulação do ácido bórico pode ser reduzida, desde que o pH do ponto final seja 8,0. Nestas condições o íon amônio passa a influir na determinação em aprêço, o que não ocorreria se o ponto final da titulação fosse no $\text{pH} = 6,30$, como demonstram os dados do quadro 2, os quais foram obtidos titulando-se o H_3BO_3 em presença de quantidades variáveis de NH_4^+ (NH_4Cl), procedendo-se conforme descrito na padronização da solução de NaOH $\pm 0,025$ N.

Para eliminação do ion NH_4^+ foi adotada a técnica da fervura da solução alcalina, técnica essa adotada na determinação volumétrica do boro solúvel em água (OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1965 e 1970; ALCARDE, CATANI & KROLL, 1971), onde a solução é fervida por 1 hora. Usando soluções puras determinou-se o boro em presença de 200 mg do íon NH_4^+ , conforme descrito na determinação do boro, solúvel em ácido, em fertilizantes, (no caso foram eliminadas as operações desnecessárias),

QUADRO 2. — Titulação de 10 ml de solução de H_3BO_3 0,100 N com solução de NaOH, em presença do ion NH_4^+

mg NH_4^+ adicionado	ml sol. NaOH \pm 0,025 N gastos na tit.	
	ponto final pH = 6,3	ponto final pH = 8,0
0	38,7	43,9
10	38,8	48,0
20	38,6	59,8

somente que no item 4 a solução foi fervida por 15, 30 e 60 minutos. Os resultados acham-se descritos no quadro 3.

QUADRO 3. — Determinação do boro, em soluções puras, na presença do íon NH_4^+ , após fervura da solução alcalina por diversos períodos de tempo.

ml solução H_3BO_3 0,100 N	mg NH_4^+ adicion.	ml de sol. NaOH \pm 0,025 N gastos na titul.		
		fervura: 15 min.	fervura: 30 min.	fervura: 60 min.
0	0	0,6	1,3	2,0
10	0	35,2	35,4	36,1
10	200	35,9	35,3	36,0

Portanto, os resultados mostram que 30 minutos de fervura são suficientes para eliminar 200 mg de NH_4^+ .

Eliminação do ânion fosfato

Um sério interferente na determinação volumétrica do boro em fertilizantes é o ânion fosfato. Enquanto que na determinação do boro solúvel em água a eliminação desse ânion é feita precipitando-o com Ba^{2+} , na determinação do boro solúvel em ácido, sua precipitação é feita com Pb^{2+} (OFFICIAL METHODS OF THE A.O.A.C., 1970).

Para a eliminação do fosfato com Pb^{2+} é recomendado o uso de 1 ml de solução de $Pb(NO_3)_2$ para cada 1,2% de P_2O_5 da amostra (OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1970), relação essa comprovada por estudos desenvolvidos em soluções puras e cujos resultados estão descritos no quadro 4. Precedeu-se conforme descrito na determinação do boro, solúvel em ácido, em fertilizantes, usando porém solução padrão 0,100 N de H_3BO_3 , solução padrão de PO_4^{3-} (KH_2PO_4 , contendo 20 mg de PO_4^{3-} por mililitro) e 10 ml de solução de $Pb(NO_3)_2$ a 10%.

QUADRO 4. — Quantidade do ânion PO_4^{3-} eliminada por 10 ml de solução de $Pb(NO_3)_2$ a 10%, em soluções puras

ml sol. H_3BO_3 0,100 N adicion.	mg H_3BO_3 adicion.	mg PO_4^{3-} adicion.	ml sol NaOH 0,0285 N gastos na titulação	mg H_3BO_3 determinados
0	0,0	0	0,6	—
0	0,0	160	0,7	—
0	0,0	200	7,4	—
5	30,9	160	18,4	31,4
5	30,9	200	25,2	43,4
10	61,8	160	36,0	62,4
10	61,8	200	42,8	74,4

Os resultados mostram que 10 ml da solução de $Pb(NO_3)_2$ a 10% conseguem eliminar 160 mg PO_4^{3-} , o que corresponde, na determinação em apreço, a relação de 1 ml da citada solução para cada 1,2% de P_2O_5 na amostra.

O ânion sulfato não interfere na titulação do H_3BO_3 , como mostram os dados do quadro 5. Neste estudo procedeu-se como descrito na padronização da solução de NaOH \pm 0,025 N, acrescentando volumes variáveis da solução padrão de Na_2SO_4 , contendo 10 mg de SO_4^{2-} por mililitro.

QUADRO 5. — Titulação de H_3BO_3 com solução padronizada de NaOH, em presença de quantidades variáveis de SO_4^{2-}

ml de sol H_3BO_3 0,100 N adicion.	mg H_3BO_3 adicion.	mg de SO_4^{2-} presente	ml sol Na OH 0,0285 N gastos na tit.	mg H_3BO_3 det.
0	0,0	0	0,2	—
10	61,8	0	35,3	61,8
10	61,8	50	35,4	62,0
10	61,8	100	35,4	62,0

Porém, foi verificado que o ânion sulfato influe na precipitação do ânion PO_4^{3-} com Pb^{2+} . Esse fato foi constatado determinando-se o H_3BO_3 , em solução puras, na presença de PO_4^{3-} e SO_4^{2-} , procedendo conforme descrito na determinação do boro solúvel em ácido, em fertilizantes. Neste estudo foram empregados 10 ml de solução de $Pb(NO_3)_2$ a 10% e os resultados acham-se descritos no quadro 6.

QUADRO 6. — Determinação do H_3BO_3 , em solução puras, na presença dos ânions PO_4^{3-} e SO_4^{2-} , empregando 10 ml de solução de $Pb(NO_3)_2$ a 10%.

ml de sol. H_3BO_3 0,100 N adicionado	mg H_3BO_3 adicionado	mg PO_4^{3-} adicionado	mg SO_4^{2-} adicionado	ml sol. NaOH 0,0285 N gas- tos da titulação	mg H_3BO_3 determi- nados
0	0,0	0	0	0,6	—
0	0,0	0	100	0,6	—
0	0,0	160	0	0,7	—
0	0,0	160	100	1,6	—
5	30,9	160	0	18,4	31,4
5	30,9	160	100	18,8	32,1
10	61,8	160	0	36,0	62,4
10	61,8	160	100	37,1	64,3

Assim, enquanto que 10 ml de solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 10% foram suficientes para eliminar 160 mg de PO_4^{3-} (resultados do quadro 2), essa quantidade de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ não foi suficiente para eliminar a mesma quantidade de PO_4^{3-} quando na presença de 100 mg de SO_4^{2-} .

Nestas condições e considerando que 12% de SO_4^{2-} é um teor razoável em fertilizantes, procurou-se estabelecer a relação entre a massa de PO_4^{3-} e o volume da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ necessária para a eliminação do ânion fosfato, na presença daquela quantidade de SO_4^{2-} . Procedeu-se conforme escrito na determinação do boro em fertilizantes, usando soluções puras de H_3BO_3 , de PO_4^{3-} e de SO_4^{2-} , cujas quantidades estão mostradas no quadro 7, onde também se encontram os resultados obtidos.

QUADRO 7. — Determinação do H_3BO_3 , em solução puras, na presença de diferentes quantidades de PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e Pb^{2+} .

ml H_3BO_3 adicionado 0,100 N	mg H_3BO_3 Adicio- nado	mg PO_4^{3-} adicionado	mg SO_4^{2-} adicionado	ml. Sol. Pb $\text{NO}_3)_2$ a 10% adicionado	ml NaOH 0,0285 N gastos na tit.	mg H_3BO_3 det.
0	0,0	0	0	10	0,7	—
10	61,8	100	120	10	35,8	61,8
10	61,8	120	120	10	35,8	61,8
10	61,8	140	120	10	35,8	61,8
10	61,8	160	120	10	41,6	72,1
10	61,8	180	120	10	44,9	77,9
0	0,0	0	0	12	0,7	—
10	61,8	140	120	12	35,9	62,0
10	61,8	160	120	12	35,9	62,0
10	61,8	180	120	12	36,4	64,7
10	61,8	200	120	12	40,2	69,6
0	0,0	0	0	15	0,7	—
10	61,8	180	120	15	35,8	61,8
10	61,8	200	120	15	35,9	62,0
10	61,8	220	120	15	36,0	62,2
10	61,8	240	120	15	37,0	64,0

Os resultados mostram que, na presença de 120 mg de SO_4^{2-} , 10 ml de solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 10% eliminam 140 mg de PO_4^{3-} , 12 ml eliminam 160 mg de PO_4^{3-} e 15 ml eliminam 200 mg de PO_4^{3-} . Nos 3 casos a relação existente entre o volume de solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 10% necessária para eliminar fosfato é de aproximadamente 1 ml solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 10% para cada 13,3 mg de PO_4^{3-} . Na determinação em apreço isso equivale a 1 ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a 10% para cada 1% de P_2O_5 na amostra de fertilizante.

3. Avaliação da precisão e exatidão do método.

Finalmente avaliou-se a precisão e a exatidão do método através de um ensaio de recuperação feito com 5 repetições, empregando as misturas M_1 e M_2 , às quais foram adicionados volumes variáveis de solução padrão de H_3B_3 . Os resultados acham-se descritos no quadro 8.

O exame dos desvios padrão das médias e dos coeficientes de variação indica que o método em apreço é dotado de aceitável precisão. E os resultados apresentados pelo ensaio de recuperação demonstram que o método é dotado de boa exatidão.

CONCLUÇÕES

Dos resultados obtidos é possível concluir que:

a) usando para ponto final da titulação o pH 8,0, o íon amônio (NH_4^+) interfere na determinação consumindo solução de NaOH. Porém 200 mg de NH_4^+ são completamente eliminados como NH_3 por fervura da solução alcalina por 30 minutos.

b) o ânion sulfato influe na precipitação do ânion fosfato com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Enquanto que na ausência de sulfato a relação é de 16 mg de PO_4^{3-} para cada ml de solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ para a completa precipitação do fosfato, em presença de 120 mg de SO_4^{2-} são necessários 1 ml de solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ para cada 13,3 mg de PO_4^{3-} . Na presente determinação isso equivale a 1 ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ para cada 1% de P_2O_5 na amostra de fertilizante.

c) adotando o pH 8,0 para o ponto final da titulação, 6 g de manitol são suficientes para determinar o boro, solúvel em ácido, em fertilizantes.

QUADRO 8. — Resultados da determinação do teor de boro nas misturas de fertilizantes, nas quais foram adicionadas quantidades variáveis de H_3BO_3 .
Média de 5 repetições

Misturas	% de H_3BO_3				% de recuperação	% de B			% de recuperação	
	adicion.		determ.			C.V. %	adicion.	determ.		C.V. %
M_1	0,000	0,756 ± 0,038	11,16	—	0,000	0,132 ± 0,007	12,27	—		
M_1	3,092	3,846 ± 0,006	0,35	99,95	0,541	0,674 ± 0,003	0,88	100,15		
M_1	6,183	6,822 ± 0,011	0,36	98,31	1,081	1,196 ± 0,003	0,49	98,60		
M_2	0,000	0,832 ± 0,019	5,18	—	0,000	0,148 ± 0,004	5,40	—		
M_2	3,092	3,922 ± 0,021	1,17	99,95	0,541	0,686 ± 0,004	1,34	99,56		
M_2	6,183	6,986 ± 0,024	0,76	99,59	1,081	1,218 ± 0,004	0,66	99,10		

d) o método proposto é dotado de precisão e exatidão satisfatórias.

SUMMARY

DETERMINATION OF BORON SOLUBLE IN ACID IN FERTILIZERS.

For the determination of boron soluble in acid, in fertilizers, 6,0 g of mannitol are sufficient. The influence of the ion NH_4^+ is eliminated by boiling the alkaly solution for 30 minutes. The sulfate ion affect the phosphate precipitation with Pb^{2+} , beeing necessary 1 ml of 10% $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution for each 1% of P_2O_5 of the sample. The method presents suitable precision and accuracy.

LITERATURA CITADA

- ALCARDE, J. C., R. A. CATANI & KROLL, 1971. Determinação do boro, solúvel em ácido, em fertilizantes. Anais da ESALQ, 28:287-296.
- ALCARDE, J. C., R. A. CATANI & O. J. SOUZA, 1972. Determinação volumétrica do boro em fertilizantes. Estudos sobre a quantidade de manitol. No perlo dos Anais da ESALQ.
- BERGER, K. C. & P. F. PRATT, 1963. Advances in Secondary and Micronutrient Fertilization. Em: Fertilizer, technology and usage, p. 287-340 Ed. by M. H. Mc Vickar, G. L. Bridger e L. B. Nelson. Soil Science Society of America, Wisconsin, USA.
- BORLAND, H., I. A. BROWNLIE & P. T. GODDEN, 1967. The determination of boron in fertilizers. Analyst, 92:47-53.
- OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1965. 10th ed. p. 24-25. Published by Ass. of Off. Anal. Chem., Washington, D.C.
- OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1970. 11th ed., p. 24-25. Published by Ass. of Off. Anal. Chem., Washington, D.C.
- RUND, R. C., 1970. Report on fertilizers. J. Ass. Off. Anal. Chem., 53(2): 303-304.
- RUND, R. C., 1971. Report on fertilizers. J. Ass. Off. Anal. Chem. 54(2): 247-271.
- SCHALL, E. D., 1969. Report on fertilizers. J. Ass. Off. Anal. Chem. 52(2):217-218 e 322-323.
- TAYLOR, D. S., 1949. Determination of borax in mixed fertilizers. J. Ass. Off. Agr. Chem., 32(2):422-430.