

A DETERMINAÇÃO DA URÉIA EM FERTILIZANTES,  
PELO MÉTODO VOLUMÉTRICO DA UREASE<sup>1</sup>

R.A.Catani<sup>2</sup>  
J.C.Alcarde<sup>2</sup>  
P.R.Furlani<sup>3</sup>

RESUMO

A presença de uréia nas misturas de fertilizantes é, atualmente, muito comum em virtude do citado material apresentar elevado teor de nitrogênio (46% de N, aproximadamente), ao lado de outras características físico-químicas desejáveis.

O presente trabalho relata a determinação da uréia em mistura de fertilizantes pelo método da urease. A uréia do extrato aquoso do fertilizante é convertida em amônia através da urease. A amônia é neutralizada por uma quantidade conhecida e em excesso de ácido sulfúrico. O excesso de ácido sulfúrico é determinado e a quantidade de uréia é calculada através do conhecimento do número de equivalentes de ácido sulfúrico neutralizado pela amônia.

A aplicação do método da urease em 4 misturas de fertilizantes contendo nitrogênio amoniacal, nitrogênio nítrico, superfosfato e quantidades variáveis de uréia, evidenciou que o método em apreço apresenta precisão e exatidão razoáveis, além de ser muito mais rápido do que os demais métodos.

INTRODUÇÃO

A presença de uréia nas misturas de fertilizantes constitui, atualmente, um fato comum, em virtude de possuir elevado teor de nitrogênio (46% de N, aproximadamente) e de apresentar outras características que a tornam interessante.

---

<sup>1</sup> Entregue para publicação em 16/4/68

<sup>2</sup> Cadeira de Química Analítica e Físico-Química da ESALQ

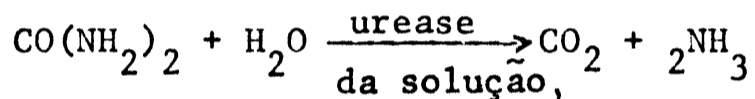
<sup>3</sup> Bolsista da FAPESP

Entretanto, devido as dificuldades apresentadas na determinação direta do nitrogênio, na forma da uréia (amídico) em fertilizantes complexos, a sua avaliação era feita por diferença, através de cálculos e de outras determinações (CATANI, NASCIMENTO & COSTA, 1954; ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS, 1955). Assim, as duas maneiras mais comuns de se avaliar a porcentagem de nitrogênio amídico era através das expressões (1) e (2).

$$\% \text{ N (orgânico total)} - \% \text{ N (orgânico insolúvel)} = \% \text{ N (orgânico solúvel em água ou uréia)} \quad (1)$$

$$\% \text{ N (solúvel em água)} - \% \text{ N (mineral)} = \% \text{ N (orgânico solúvel em água ou uréia)} \quad (2)$$

MORGAN & HARFORD (1958), fundamentados em trabalhos anteriores, apresentaram um método volumétrico de determinação direta do nitrogênio amídico em fertilizantes. Esse método baseia-se no emprego da enzima urease, a qual hidrolisa a uréia, segundo a reação representada pela equação:



O  $\text{NH}_3$  produzido na reação é titulado com uma solução padronizada de ácido. Esse processo apresenta a vantagem de ser altamente específico, sendo pequena a interferência de outros constituintes.

DAVIS (1959), também relata esse método, porém, usando outro indicador na titulação. Em 1965, o método da urease de determinação da uréia em fertilizantes, passou a integrar a décima edição da publicação da Associação dos Químicos Agrícolas Oficiais dos Estados Unidos (ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS, 1965).

O presente trabalho descreve algumas modificações no referido método, quais sejam, simplificação no preparo da solução neutra de urease, redução na quantidade da amostra e dos reativos, substituição do ácido clorídrico pelo ácido sulfúrico, para que se possa eliminar o  $\text{CO}_2$  produzido na reação, por fervura da solução e o indicador vermelho de metila, foi usado no lugar do púrpura de metila. Em seguida, avaliou-se, sumariamente, a precisão e a exatidão do método modificado.

## MATERIAL E MÉTODOS

Material

O material constou de uréia pura e de 4 misturas de fertilizantes contendo uréia.

Solução de uréia pura: A partir da uréia pura preparou-se uma solução contendo 10,0 mg de substância por mililitro e as determinações foram executadas em alíquotas dessa solução. As alíquotas tomadas foram de 2, 5 e 10 ml, correspondendo a 20, 50 e 100 mg de uréia ou 9,33; 23,33; e 46,67 mg de N, respectivamente.

Misturas de fertilizantes: As misturas de fertilizantes foram preparadas a partir de fertilizantes simples, exceto a uréia que entrou na forma de uréia pura. As misturas foram identificadas pelas letras A, B, C e D, cuja composição porcentual está descrita no Quadro 1.

QUADRO 1 - Composição porcentual das misturas de fertilizantes

Componentes	Misturas			
	A	B	C	D
Superfosfato simples	70	60	60	40
Superfosfato triplo	20	20	20	15
Uréia	10	20	5	10
Sulfato de amônio	--	--	15	15
Salitre do Chile	--	--	--	20

Reativos

Dentre os reativos empregados merece menção a solução neutra de urease, que necessita para sua preparação de farinha de feijão de porco (*Canavalia ensiformis*, D.C.). Tal farinha foi obtida moendo-se o feijão "in natura" num moinho Willey, sendo utilizada uma peneira de 2 mm de malha. Sua conservação foi

feita em geladeira.

Preparou-se a solução neutra de urease agitando 1,5g de farinha de feijão de porco com 100 ml de água destilada por 5 minutos. Em seguida, centrifugou-se a 2500-3000 rpm, durante 3 minutos. O líquido sobrenadante foi passado para um frasco de Erlenmeyer de 300 ml, juntaram-se 7 a 8 gotas de vermelho de metila e adicionou-se solução de ácido sulfúrico 0,1 N até a viragem do indicador para cor rósea. Neutralizou-se com solução de hidróxido de sódio 0,1 N até a viragem da cor rósea para amarela. A solução de urease sempre foi preparada no momento de ser usada.

Os demais reativos usados foram todos p.a.

#### Método

a) Transferir 2,0000 gramas da amostra recentemente moída para funil contendo papel Whatman nº 1 ou SS 589, faixa branca, de 11 cm de diâmetro;

b) Lixiviar com 6 porções de 10 ml de água destilada, recebendo o filtrado num balão volumétrico de 100 ml;

c) Adicionar 20 ml de solução saturada de hidróxido de bário, para precipitar o ânion fosfato, 5 ml de solução a 10% de carbonato de sódio para precipitar o excesso de bário e o cálcio procedente de qualquer sal solúvel, presente no fertilizante;

d) Completar o volume com água destilada, agitar e filtrar através de papel Whatman nº 1 ou SS 589, faixa branca, para um frasco de Erlenmeyer de 300 ml;

e) Transferir uma alíquota de 25 ml do filtrado (equivalente a 0,5000 g da amostra) para outro frasco de Erlenmeyer de 300 ml, adicionar 10 a 20 ml de água destilada e juntar 5 a 6 gotas do indicador vermelho de metila a 0,1% em solução alcoólica;

f) Adicionar, gota a gota, solução 2 N de ácido sulfúrico até viragem do indicador para a cor rosada e adicionar 2-3 gotas em excesso (eliminação do carbonato);

g) Ferver por 1-2 minutos (eliminação do  $\text{CO}_2$ ), esfriar a temperatura ambiente e neutralizar com solução de hidróxido de sódio 0,1 N até a viragem do indicador para a cor amarela;

h) Juntar 20 ml da solução neutra de urease, tapar com rólha de borracha e deixar em repouso por 1 hora a temperatura ambiente (20-25°C);

i) Esfriar em água com gelo, titular imediatamente com solução padronizada de ácido sulfúrico (em torno de 0,1 N) até a viragem do indicador para a cor rosada, adicionando 5 ml de excesso; e anotar o volume gasto;

j) Ferver durante 1-2 minutos, para eliminar o CO<sub>2</sub>, esfriar, titular o excesso de ácido sulfúrico com solução padronizada de hidróxido de sódio (em torno de 0,1 N) até viragem do indicador para amarelo; e anotar o volume gasto.

$$\% \text{ de uréia} = (\text{n}^\circ \text{ de e.mg H}_2\text{SO}_4 - \text{n}^\circ \text{ de e.mg NaOH}) \times 6$$

$$\% \text{ de N} = (\text{n}^\circ \text{ de e.mg H}_2\text{SO}_4 - \text{n}^\circ \text{ de e.mg NaOH}) \times 2,8$$

As determinações de uréia em solução contendo essa substância no estado puro foram conduzidas a partir do item e, isto é, a partir da transferência de uma alíquota para frasco de Erlenmeyer.

Tôdas as determinações, tanto nas soluções contendo apenas uréia pura como nas misturas, foram feitas com 5 repetições.

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados das determinações em soluções contendo uréia pura foram expressos em quantidade de uréia e em quantidade de nitrogênio e acham-se descritos nos quadros 2 e 3, respectivamente. Nos citados quadros, estão representadas as médias das 5 repetições e o desvio padrão das médias, o desvio padrão de uma observação e o coeficiente de variação.

QUADRO 2 - Resultados das determinações da uréia em soluções contendo uréia pura, expressos em miligramas da substância

mg de uréia colocados	mg de uréia determinados (média de 5 determinações)	desvio padrão de uma observação (s)	Coefficiente de variação (C.V. %)
20,0	20,15 ± 0,12	0,26	1,27
50,0	49,86 ± 0,09	0,12	0,39
100,0	99,40 ± 0,06	0,12	0,12

QUADRO 3 - Resultados das determinações em soluções contendo uréia pura, expressos em miligramas de nitrogênio.

mg de N colocados	mg de N determinados (média de 5 determinações)	desvio padrão de uma observação (s)	Coefficiente de variação (C.V. %)
9,33	9,40 ± 0,06	0,12	1,32
23,33	23,27 ± 0,04	0,09	0,39
46,67	46,38 ± 0,02	0,05	0,11

Como se observa, houve concordância entre as quantidades de uréia, ou de nitrogênio colocadas e as determinadas. Pode-se dizer então que, na amplitude de 20,0 a 100,0 mg de uréia ou 9,33 a 46,67 mg de N e em solução pura, o referido método apresentou precisão e exatidão satisfatórias.

Os resultados das determinações nas misturas de fertilizantes acham-se relatados no Quadro 4, onde estão representadas as médias das 5 repetições, assim como o desvio padrão das médias, o desvio padrão de uma observação e o coeficiente de variação.

QUADRO 4 - Resultados das determinações da uréia nas misturas de fertilizantes, expressos em porcentagem de nitrogênio.

Misturas	% de N existente na mistura	% de N determinada (média de 5 determ.)	desvio padrão de uma observ. (s)	Coefficiente de variação (C.V. %)
A	4,67	4,55 ± 0,04	0,08	1,71
B	9,33	9,21 ± 0,04	0,09	0,99
C	2,33	2,36 ± 0,03	0,06	2,63
D	4,67	4,67 ± 0,02	0,05	1,12

A exemplo do que ocorreu com os resultados em soluções contendo uréia pura, nas misturas também houve boa aproximação entre o teor de nitrogênio determinado e o teor contido nas misturas. Verifica-se que o método da urease também apresenta precisão e exatidão satisfatórias quando aplicado na determinação do nitrogênio amídico em misturas de fertilizantes que continham 2,33 a 9,33% de N, na mencionada forma.

#### CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram concluir que:

a) O método volumétrico da urease de determinação da uréia em misturas de fertilizantes, além de simplificar a técnica analítica, apresenta precisão e exatidão satisfatórias.

b) O citado método é simples, relativamente rápido e permite a determinação direta do nitrogênio amídico em presença de outras formas de nitrogênio, como a forma nítrica e a amoniacal.

#### SUMMARY

The urease method for urea determination in fertilizers is studied.

The procedure consists in the transformation of the urea in ammonis, which is neutralized by an excess of sulfuric acid. The excess of sulfuric acid is titrated and the concentration of urea calculated.

The feasibility of the method in the determination of urea in four different mixtures of fertilizers (containing nitric nitrogen, ammoniacal nitrogen, superphosphate and different amounts of urea) was tested. The proposed method showed to have good precision and accuracy besides being faster than others commonly used methods.

#### LITERATURA CITADA

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS, 1955. Official Methods of Analysis. 8ª edição, pp. 6-28. Publicado por A.O.A.C., Washington, D.C.

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS, 1965. Official Methods of Analysis, 10th edition, pp. 9-32. Published by A.O.A.C., Washington, D.C.

CATANI, R.A., A.C. NASCIMENTO & N.A. COSTA, 1954. Fertilizantes nitrogenados, classificação e análise. Revista da Agricultura, 29: 31-58.

DAVIS, H.A., 1959. Report on nitrogen fertilizers. J.Ass.Off. Agric.Chem., 42: 494-499.

MORGAN, W.A. & E.F. HARFORD, 1958. Determination of urea in mixed fertilizers. J.Ass.Off.Agric.Chem., 41: 637-639.