

DETERMINAÇÃO DO BORO, SOLUVEL EM ÁGUA, EM FERTILIZANTES *

J. C. ALCARDE **

R. A. CATANI **

F. M. KROLL ***

O presente trabalho relata os estudos desenvolvidos sobre o método volumétrico de determinação do boro, solúvel em água, em fertilizantes, que se fundamenta na titulação do ácido bórico ou borato por uma solução padronizada de NaOH, em presença de manitol.

Os estudos objetivaram simplificar algumas das técnicas preconizadas, estabelecer a quantidade de manitol efetivamente necessária e examinar a influência da uréia. Os resultados mostraram que apenas 6,0 g de manitol são necessários para a determinação, quantidade essa suficiente para titular 2,5 equivalentes miligramas ou milimoles de H_3BO_3 . Também o método não é influenciado pela uréia, podendo ser aplicado em fertilizantes contendo até 20% desse composto nitrogenado.

INTRODUÇÃO

Os micronutrientes que, de uma maneira mais generalizada, se mostram carentes em solos do Estado de São Paulo e regiões próximas são o zinco e o boro. Tem sido assinalada deficiência de boro em várias culturas e em diversas regiões (BRASIL SOBR.^o, 1965; MALAVOLTA & OUTROS, 1967).

Uma das técnicas de correção de deficiências de micronutrientes é o uso de misturas de fertilizantes que os contém. Tal técnica apresenta como vantagens o fato da distribuição ser mais uniforme e de diminuir o número de aplicações relativas à adubação (NELSON & TERMAN, 1963). O boro, juntamente com o zinco, é o micronutriente mais comumente adicionada às misturas de fertilizantes.

Para a determinação do boro em fertilizantes diversos métodos têm sido propostos: métodos colorimétricos (BORLAND, BROWNLIE & GODDEN, 1967), métodos baseados na fotometria de chama de absorção atômica (MELTON, HOOVER & HOWARD, 1969; WE-

* Entregue para a publicação em 28-12-1971.

** Departamento de Química da E.S.A. "Luiz de Queiroz".

*** Bolsista do Conselho Nacional de Pesquisas.

GER, HOSSNER & FERRARA, 1970; GEHRKE, 1971) e métodos baseados na fotometria de chama de emissão (PICKETT, PAU & KOIRTYOHANN, 1971). Atualmente, êsses métodos físico-químicos estão sendo propostos para serem objeto de estudos mais aprimorados (SCHALL, 1969; RUND, 1970 e 1971). No entanto o método mais empregado ainda é o volumétrico, baseado na clássica titulação do ácido bórico ou borato com uma solução padronizada de NaOH, em presença de um poliálcool (manitol ou sorbitol). Esse método é considerado oficial nos Estados Unidos (OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C. 1965) e já foi estudado por diversos autores (TAYLOR, 1949; BERRY, 1953 e 1955; BORLAND; BROWNLIE & GODDEN, 1967).

O presente trabalho relata os estudos desenvolvidos sobre o referido método com a finalidade de simplificar algumas das técnicas recomendadas, estabelecer a quantidade de manitol efetivamente necessária e estudar a influência da uréia na citada determinação.

MATERIAL E MÉTODOS

Material

O material constou de duas misturas de fertilizantes, caracterizadas como M₁ e M₂, 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 percentual de cada mistura.

QUADRO 1 — Composição percentual das misturas de fertilizantes, preparadas em laboratório.

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

A fórmula (%N — %P₂O₅ — %K₂O) aproximada da mistura M₁ é 5,5 — 17,0 — 12,0 e da mistura M₂ é 3,5 — 20,0 — 12,0.

De cada mistura foram preparadas amostras contendo em torno de 1,5%, 3,0% e 6,0% de H₃BO₃ p.a., que corresponde aproximadamente a 0,25%, 0,5% e 1,0% de boro. A porcentagem mínima de 0,25% de boro foi adotada em face do que menciona NELSON & TERMAN (1963).

Não constituiu preocupação a obtenção de uma concentração exata de H_3BO_3 adicionado porquanto ela se altera em virtude da higroscopicidade das misturas e, segundo TAYLOR (1949), há a possibilidade da formação de boratos de cálcio e borofosfatos pouco solúveis, durante o armazenamento.

Reativos

Dentre os reativos utilizados, merecem menção os seguintes:

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

Solução de NaOH, aproximadamente 0,05 N, livre de CO_2 . — Ferver 3 litros de água por 20 minutos, com a finalidade de remover CO_2 , esfriar rapidamente e transferir para um frasco de plástico fechado com dispositivo contendo "ascarite" para evitar a entrada do CO_2 do ar. Juntar 15 ml do sobrenadante de uma solução 10 N de NaOH (livre de Na_2CO_3) e agitar. Ligar o frasco de plástico a uma bureta, na qual também deve ser adaptado um dispositivo contendo "ascarite" para evitar a entrada do CO_2 do ar. Padronizar a referida solução.

Métodos

Padronização da solução aproximadamente 0,05 N de NaOH

a) Transferir 3 vezes 0,2500 g de ftalato ácido de potássio (padrão primário), para frascos de Erlenmeyer de 250 ml. Juntar 50 ml de água destilada, agitar até dissolver o sal e acrescentar 2 a 3 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína a 1%.

b) Encher a bureta, especialmente instalada, com solução aproximadamente 0,05 N de NaOH, livre de CO_2 .

c) Titular a solução do frasco de Erlenmeyer até o aparecimento de uma cor levemente rosada.

Estudo sobre a quantidade de manitol

MELLON & MORRIS (1924) estudaram a eficiência de diversos poliálcoois e açúcares na complexação do ácido bórico, concluindo que o manitol é o mais eficiente dos poliálcoois e o açúcar invertido o mais eficiente dos açúcares.

A quantidade de manitol recomendada para a titulação do ácido bórico com solução de NaOH tem sido bastante variável. 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 poliálcool por mól de H_3BO_3 . SCOTT (1939) recomenda 4

e 8 g de manitol, para a determinação do boro em 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 .

No método volumétrico de determinação do boro em fertilizantes, os quais apresentam teores relativamente baixos desse elemento, a quantidade recomendada de manitol é de 20 g (OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1965), quantidade essa já empregada por BERRY (1953 e 1955).

Em face disso, procurou-se estabelecer a quantidade efetivamente necessária do referido poliálcool na presente determinação, considerando o equilíbrio que se estabelece na formação do complexo ácido bórico-manitol (DEUTSCH & OSOLING, 1949; ROSS & CATTOTI, 1949; NIELS & CAMPBELL, 1964; NICHERRSON, 1968 e 1970; CAMPBELL Jr., 1969; BELCHER, 1970). O estudo foi desenvolvido usando quantidades variáveis de manitol para titular 25 ml de solução 0,100 N de H_3BO_3 .

Procedimento

a) Transferir 25 ml de solução padrão 0,100 N de H_3BO_3 para frasco de Erlenmeyer de 300 ml e juntar aproximadamente 150 ml de água destilada.

b) 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).

c) Adicionar 3 — 4 "boileezers", cobrir com funil e ferver por 5 minutos para remover o CO_2 . Esfriar em água enquanto coberto e lavar o funil e as paredes do frasco com pequena porção de água destilada.

d) Adicionar, cuidadosamente, solução de NaOH 0,05N, livre de CO_2 , até obter-se a cor amarela do vermelho de metila.

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

f) Titular com a solução padronizada de NaOH, livre de CO_2 , até a obtenção da cor rosada da fenolftaleína. Anotar o volume gasto. Conduzir uma prova em branco.

Determinação do boro, solúvel em água, em fertilizantes

a) Pesar 2,500 g da amostra finamente moída, transferir para copo de 250 ml e adicionar 125 ml de água destilada.

b) Ferver vagarosamente por 10 minutos e filtrar quente através de papel de filtro S & S 589, faixa branca, para copos de 400 ml.

c) Lavar o copo e o resíduo com 6 porções de 10 ml de água destilada quente e fazer um volume de aproximadamente 200 ml.

d) Aquecer o filtrado até próximo da ebulição e acrescentar 15 ml de solução de $BaCl_2$ a 10% para precipitar fosfatos e sulfatos. Acrescentar 4 gotas de solução de fenolftaleína a 1% e, vagarosamente, adicionar $Ba(OH)_2$, pulverizado ou de uma solução saturada, até a suspensão adquirir cor fortemente rosada.

e) Ferver, com o copo aberto, por 60 minutos, para eliminar NH_3 . Caso ocorra o descoramento do indicador, acrescentar mais $Ba(OH)_2$. E no final, se necessário, adicionar água para fazer um volume de 200 ml.

f) Filtrar através de papel de filtro S & S 589, faixa branca, para frascos de Erlenmeyer de 500 ml, lavando o copo e o precipitado com 6 porções de 10 ml de água destilada quente e fervida.

g) Tornar o filtrado incolor pela adição de algumas gotas de HCl (1 + 5). Acrescentar 6 gotas de solução de vermelho de metila a 0,5% e continuar a adição da solução de ácido até a obtenção da cor rósea do vermelho de metila.

h) Adicionar 3 a 4 "boileezers", cobrir com funil e ferver por 5 minutos para remover CO_2 .

i) Esfriar enquanto coberto e lavar o funil e as paredes do frasco com pequena quantidade de água destilada.

j) Adicionar, cuidadosamente, solução 0,05 N de $NaOH$, livre de CO_2 , até o aparecimento da cor amarela do vermelho de metila.

k) Adicionar 6,0 g de manitol, agitar até a completa dissolução e acrescentar 1 ml de solução alcoólica de fenolftaleína a 1%.

l) Titular com a solução padronizada de $NaOH$, livre de CO_2 , até o ponto final róseo. Anotar o volume gasto. Conduzir uma prova em branco.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Estudo sobre a quantidade de manitol

Os resultados dos estudos desenvolvidos com o objetivo de estabelecer a quantidade de manitol efetivamente necessária à determinação acham-se descritos no quadro 2.

QUADRO 2 — Resultados da titulação de 25 ml de solução 0,100 N de H_3BO_3 em função da quantidade de manitol. Média de 3 determinações.

gramas de manitol usados	mg de H_3BO_3 existentes	mg de H_3BO_3 determinados
2,0	154,6	145,3
4,0	154,6	153,4
6,0	154,6	154,6
20,0	154,6	154,6

Êsses resultados indicam que para titular 2,5 equivalentes miligramas ou milimoles de H_3BO_3 , em solução pura dêsse ácido, são suficientes 6,0 g de manitol.

Em seguida determinou-se o conteúdo de boro das amostras de fertilizantes empregando 20,0 g e 6,0 g de manitol. Os resultados estão relatados no quadro 3.

Conforme se observa, a exemplo do que ocorreu com soluções puras H_3BO_3 , há perfeita concordância entre os resultados obtidos com 20,0 g e com 6,0 g de manitol. Conclue-se, portanto, que 6,0 g de manitol são suficientes para a presente determinação.

QUADRO 3 — Resultados da determinação do boro, solúvel em água, em fertilizantes, empregando 20,0 g e 6,0 g de manitol. Média de 5 determinações.

Amostras	usando 20,0 g de manitol			usando 6,0 g de manitol		
	% H ₃ BO ₃	C.V.(%)*	% B	% H ₃ BO ₃	C.V.(%)*	% B
M ₁ + 1,5% H ₃ BO ₃	1,52 ± 0,012	1,52	0,26 ± 0,002	1,50 ± 0,015	1,89	0,26 ± 0,002
M ₁ + 3,0% H ₃ BO ₃	2,86 ± 0,009	0,66	0,50 ± 0,002	2,86 ± 0,003	1,00	0,50 ± 0,002
M ₁ + 6,0% H ₃ BO ₃	5,46 ± 0,043	1,78	0,95 ± 0,002	5,44 ± 0,044	1,89	0,95 ± 0,002
M ₂ + 1,5% H ₃ BO ₃	1,41 ± 0,010	1,58	0,25 ± 0,025	1,41 ± 0,017	2,23	0,25 ± 0,025
M ₂ + 3,0% H ₃ BO ₃	2,80 ± 0,000	0,00	0,49 ± 0,000	2,80 ± 0,000	0,00	0,49 ± 0,001
M ₂ + 6,0% H ₃ BO ₃	5,55 ± 0,015	0,61	0,97 ± 0,002	5,50 ± 0,019	0,51	0,96 ± 0,004

* Coeficiente de variação.

Estudo da influência da uréia

Segundo o OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C. (1965), a determinação do boro, solúvel em água, em fertilizantes, pelo método em aprêço, só deve ser feita em amostras contendo, no máximo, 5% de uréia.

O estudo da influência da uréia foi inicialmente feito usando soluções padrões de ácido bórico e de uréia. Foram usados 25 ml de solução 0,100 N de H_3BO_3 e volumes variáveis de uma solução de uréia contendo 25 mg/ml e procedeu-se conforme a determinação. Os resultados estão descritos no quadro 4.

QUADRO 4 — Resultados da titulação de 25 ml de solução 0,100 N de H_3BO_3 , em presença de quantidades variáveis de uréia. Média de 3 determinações.

mg de H_3BO_3 existentes	mg de H_3BO_3 colocados	mg de uréia determinados
154,6	0	154,7
154,6	50	155,1
154,6	125	155,4
154,6	250	155,3
154,6	500	154,3

Os resultados permitem concluir que, em solução pura, a determinação alcalimétrica do ácido bórico, em presença de manitol, não é afetada por uma quantidade de uréia de até 500 mg. Na determinação do boro em fertilizantes, essa quantidade de uréia corresponde a contida na amostra de 2,500 g de uma mistura apresentando 20% de uréia.

Posteriormente, estudou-se a influência da uréia usando fertilizantes. Das misturas $M_2 + 1,5\%$ de H_3BO_3 , $M_1 + 3,0\%$ de H_3BO_3 e $M_1 + 6,0\%$ de H_3BO_3 , foram preparadas amostras contendo, aproximadamente, 0%, 2%, 5%, 10% e 20% de uréia. Procedeu-se a determinação do boro nessas misturas e os resultados são mostrados no quadro 5.

De acôrdo com êsses resultados pode-se concluir que a uréia não influi no presente método de determinação do boro, solúvel em água, em fertilizantes, mesmo que êstes a contenha numa quantidade de até 20%.

QUADRO 5 — Resultados da determinação do boro solúvel em água, expressos em porcentagem de H_3BO_3 , em fertilizantes contendo diferentes teores de uréia.

Misturas	Porcentagem de uréia nas misturas				
	0	2	5	10	20
$M_2 + 1,5\% H_3BO_3$	1,42	1,39	1,39	1,39	1,43
$M_1 + 3,0\% H_3BO_3$	2,77	2,77	2,84	2,77	2,79
$M_1 + 6,0\% H_3BO_3$	5,51	5,51	5,59	5,56	5,59

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram as seguintes conclusões:

- O método volumétrico de determinação do boro, solúvel em água, em fertilizantes é simples e sensível, mas relativamente moroso.
- Apenas 6,0 g de manitol são necessários para a determinação pelo método apresentado. Essa quantidade de manitol é suficiente para titular 2.5 equivalentes miligramas ou milimoles de H_3BO_3 .
- O método não é influenciado pela uréia, podendo ser aplicado em fertilizantes contendo até 20% desse composto nitrogenado.

SUMMARY

DETERMINATION OF SOLUBLE BORON IN FERTILIZERS

This work describes the studies on the volumetric method of water soluble boron determination in fertilizers, by titration of boric acid or borate with standardized NaOH solution, in presence of mannitol.

The results allowed to conclude that it is necessary only 6.0 g of mannitol for the determination. This mannitol quantity is enough to titrate 2.5 milliequivalent or millimoles of H_3BO_3 . Also, this present method is not influenced by urea and this application could be made in fertilizers containing up to 20% of urea.

LITERATURA CITADA

- 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.
- BERRY, R. C. 1954. Report on boron in mixed fertilizers. *J. Ass. Off. Agr. Chem.*, 36(3):623-628.
- BERRY, R. C. 1953. Report on boron in mixed fertilizers. *J. Ass. Off. Agr. Chem.*, 37(2):407-413.
- BORLAND, H., I. A. BROWNLIE & P. T. GODDEN, 1967. The determination of boron in fertilizers. *Analyst*, 92:47-53.

- BRASIL SOBR.^o, M. O. C., 1965. Levantamento do teor de boro em alguns solos do Estado de São Paulo. Tese apresentada à E.S.A. "Luiz de Queiroz" para obtenção do título de Docente-Livre USP. Piracicaba 135 pp. mimeografadas.
- CAMPBELL, Jr. G. W., 1969. Combining ratio of boric acid and alkali borate with mannitol. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 31(8):2625-2627.
- DEUTSCH, A. & S. OSOLING, 1949. Conductometric and potentiometric studies of the stoichiometric and equilibria of boric mannitol complexes. *J. Amer. Chem. Soc.*, 71(2):1637-1640.
- GEHRKE, C. W., 1971. Fertilizers. *Anal. Chem. (Annual Review)* 43(5):64 R — 69 R.
- KOLTHOFF, I. M. & V. A. STENGER, 1947. Volumetric Analysis. Vol. II, 2nd ed. Interscience Publishers Inc., New York. 374 pp. Inc. New York. 374 pp.
- MALAVOLTA, E., H. P. HAAG, F. A. F. de MELLO & M. O. C. BRASIL SOBR.^o, 1967. Nutrição Mineral de Algumas Culturas Tropicais. Livraria Pioneira Editôra. Editôra da U.S.P. 251 pp.
- MELLON, M. G. & V. M. MORRIS, 1924. An electrometric study of the titration of boric acid. *Ind. and Eng. Chem.*, 16:123-126.
- MELTON, J. R., W. L. HOOVER & P. A. HOWARD, 1969 — Atomic absorption spectrophotometric determination of water soluble boron in fertilizers. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, 52(2):950-953.
- NELSON, W. L. & G. L. TERMAN, 1963 — Nature, Behavior, and Use of Multinutrient (Mixed) Fertilizers. *Em: Fertilizers, Technology and Usage*, p. 379-427. Edited by M. H. McVickar, G. L. Bridger & L. B. Nelson. Soil Science Society of America. Wisconsin.
- NICKERSON, R. F., 1968 — The combining ratio of boric acid and alkali borate with mannitol. *J. Inorg Nucl. Chem.*, 30:1447-1455.
- NIES, N. P. & G. W. CAMPBELL Jr., 1964 — Inorganic Boron Oxygen Chemistry. *Em: Boron Metallo-Boron Compounds and Boranes*, p. 53-231. Ed. by R. M. Adams. Interscience Publishers. John Wiley & Son. New York.
- OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS OF THE A.O.A.C., 1965. 10th ed., p. 25. Published by the Ass. of Off. Agr. Chem., Washington, D.C.
- PICKETT, E. E., J. C. M. PAU & S. R. KOIRTYOHANN, 1971 — Determination of boron in fertilizers by emission flame photometry in the air-hydrogen flame. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, 54(4):766-800.
- ROSS, S. D. & A. J. CATOTTI, 1949 — Equilibria of the boric acid mannitol complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 71(3):3563-3564.
- 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):270-271.
- SCHALL, E. D., 1969 — Report on fertilizers. *J. Ass. Off. Anal. Chem.*, 52(2):217-218 e 322-323.
- SCOTT, W. W., 1939 — Scott's Standard Methods of Chemical Analysis. 5th ed., vol. I. Edited by N. H. Furman. D. Van Nostrand Co., Inc., New York. 1234 pp.
- TAYLOR, D. S., 1949 — Determination of borax in mixed fertilizers. *J. Ass. Off. Agr. Chem.*, 32(2):422-430.
- WEGER Jr., S. T., L. R. HOSSNER & L. W. FERRARA, 1970 — Determination of boron in fertilizers by atomic absorption spectrophotometry. *Atomic Absorp. Newsletter*, 9(3):58-60.