

Dosagem de azoto em adubos

A. C. Nascimento

Do Instituto Agronômico

Nitrato de sódio, sulfato de amônio, fosfato de amônio, cianamida e uréia são as principais fontes de matérias azotadas para os fertilizantes, além de outros compostos orgânicos tais como : tortas, farinha de sangue, resíduo de matadouro, etc.

Qualquer um dos componentes acima referidos pode aparecer na composição dos adubos, que apresentam um certo teor em azoto e podem estar presentes separadamente, ou podem ser empregados conjuntamente.

O azoto inorgânico, isto é, o azoto na forma mineral contudo ser mais solúvel e portanto sujeito a perdas, está em condição de ser mais facilmente assimilado pelas plantas. Entretanto se por um lado algumas plantas têm preferência pelo azoto amoniacal, a maior parte o prefere na forma nítrica.

O azoto que está na forma orgânica, para ser aproveitado pelas plantas, depende da decomposição da matéria orgânica pela microfauna e microflora do solo, que por sua vez estão na dependência de certos fatores decisivos para o seu desenvolvimento e sendo assim constituem uma reserva potencial de azoto.

A forma em que é empregado o azoto num adubo deve corresponder à adubação que se tem em vista, às condições de clima e tipo de solo.

Distúrbios na planta provocados por excesso de azoto, tal como prolongamento do ciclo vegetativo e consequente retardamento da maturação assim como distúrbios provocados pela falta desse elemento como a fome de azoto, devem ser evi-

tados com uma dosagem adequada e bem regulada de azoto.

Pode-se encontrar num mesmo adubo o azoto nas três formas, isto é, azoto nítrico, amoniacal e orgânico.

Quando o azoto se encontra como um único de seus compostos a sua dosagem é simples e fácil, assim como não ocorre dificuldade a dosagem do azoto numa mistura de sulfato de amônio e nitrato de sódio ou sulfato de amônio e azoto orgânico.

Entretanto, quando numa mistura se encontram o azoto amoniacal, nítrico e orgânico, ou ainda nítrico e orgânico, um método deve ser bem escolhido e precauções devem ser tomadas para não serem apresentados resultados falsos.

O método mais cômodo para a dosagem do azoto é o processo de Kjeldahl o qual na sua aplicação mais simples, a amostra é decomposta pelo ácido sulfúrico e o azoto fixado na forma de sulfato de amônio. A decomposição se faz em presença de mercúrio metálico ou óxido de mercúrio e sulfato de potássio ou seu equivalente molecular de sulfato de sódio e o azoto fixado na forma de sulfato de amônio. O azoto é então destilado depois de alcalinizada a solução com o hidróxido de sódio.

O processo de Kjeldahl (11) como foi inicialmente apresentado requeria um longo tempo para a decomposição das substâncias nitrogenadas além de se ter que trabalhar quantidades pequenas de material.

Segundo Sutto (23), Gunning propôs uma modificação para abreviar o tempo de digestão além de se poder trabalhar com quantidades maiores de amostra, enquanto o uso do óxido de cobre deve-se a Wilfarth e o emprêgo de óxido de mercúrio a Arnold. Diversas experiências mostraram que o mercúrio metálico dá os mesmos resultados que óxido de mercúrio podendo substituí-lo.

Outro catalizador eficiente é o selênio, o qual é melhor do que óxido de cobre e tão bom quanto mercúrio (17)²³ tendo ainda a vantagem de não ser preciso removê-lo posteriormente (14)²³ (1)²³. Entretanto o emprêgo do selênio está condicionado à substância na qual se vai proceder a dosagem do

azoto. Sobre catalizadores consultar Grant ("The chemical Age") (7)²³.

Segundo Hillebrand e Lundell (8) não existe uma modificação do método que seja aplicável a todos os compostos azotados. Diversos substitutos foram propostos para o óxido de mercúrio, sulfato de potássio e mesmo para o ácido sulfúrico (4)⁸ (9)⁸ (13)⁸ (21)⁸ (18)⁸ (5)⁸ (12)⁸ (24)⁸ (16)⁸.

Alguns pesquisadores recomendam que a absorção do amoníaco destilado seja feita numa porção de 50 ml de uma solução de ácido bórico. (25)⁸ (19)⁸ (22)⁸ (15)⁸.

Segundo Scott (20) a modificação comumente usada é a de Kjeldahl-Gunning-Arnold. O processo entretanto não é aplicável na presença de nitratos.

Segundo Fresenius (6), A. v. Asbóth (3)⁶ propôs uma modificação do Kjeldahl, para a determinação de azoto em materiais que contenham além de substâncias orgânicas, azoto na forma de nitrato, modificação esta, que consiste em adicionar ácido benzóico à substância a ser tratada pelo ácido sulfúrico.

Jodlbauer (10)⁶ examinando esse método, verificou que o processo fornecia dados pouco exatos e então propôs substituir o ácido benzóico por fenol o qual é facilmente nitrificável, e após a redução dessas combinações azotadas com zinco em pó, a digestão era feita em presença de ácido cloroplátinico (5 gotas de uma solução que contenha 0,04 g de platina em 1 ml.)

Com o presente trabalho pretendemos apresentar o método para a dosagem do azoto total, pela fixação dos nitratos em ácido fenolsulfônico, com algumas modificações e cujas técnicas de dosagem aqui descritas parecem facilitar o seu emprego. O método é descrito em (A).

O processo pode ser resumido da seguinte maneira: quando se adiciona ácido fenolsulfônico a uma mistura contendo nitratos, uma parte dos átomos de hidrogênio é substituída por NO_2 , formando o ácido nitrofenolsulfônico. Este por sua vez é reduzido pelo hidrogênio nascente produzido, a ácido aminofenolsulfônico, que pela ação do ácido sulfúrico concentrado e quente produz sulfato de amônio.

Dosagens de azoto por esse processo apresentam resulta-

dos bastante concordantes quando comparados com outros processos tais como o que é descrito em (B) no qual se processa a dosagem do azoto, nas suas diferentes formas, separadamente.

Assim, no processo referido, uma separação prévia da substância contendo azoto orgânico insolúvel em água deve ser feita, e o azoto dosado. Do filtrado depois de completado o volume, uma alíquota é tomada para a dosagem do azoto amoniacal e outra para a dosagem do azoto amoniacal + azoto nítrico. A dosagem do azoto nítrico e amoniacal pode ser feita pelo método do sulfato ferroso-zinco-soda, que é processo bastante cômodo e de fácil manuseio e a determinação do azoto amoniacal é feita pelo método do óxido de magnésio.

Além desse processo uma combinação de métodos pode ser feita para a dosagem de azoto nítrico na presença de cianamida de cálcio e uréia, e do qual uma descrição é feita em (C).

(A) AZOTO TOTAL

Pesar exatamente 0,5 g. de amostra, passar para um balão de Kjeldahl e adicionar cuidadosamente 5 ml de ácido fenol-sulfônico, esfriando-se o balão.

Depois, sempre com esfriamento, juntar 40 ml de H₂S₀₄ conc. agitar durante 10-15 minutos até que todo nitrato seja dissolvido.

Em seguida adicionar 2 a 3 g. de zinco em pó, aquecer no banho maria durante 10 a 15 minutos. Finalmente, adicionar 10 g. de Na₂S₀₄ anidro, 0,05 ml de Hg e proceder a digestão até oxidação completa. Retirar o Kjeldahl do fogo, deixar esfriar, adicionar 200 ml de H₂O destilada, esfriar novamente e juntar 10 ml de solução de Na₂S a 10% para precipitar o mercúrio.

Esperar uns 10 a 15 minutos, alcalinizar fortemente adicionando NaOH a 40% e proceder a destilação recebendo o filtrado em H₂S₀₄ 0,2 N, titulando-se o excesso de H₂SO₄ 0,2 N com NaOH 0,1 N (indicador vermelho de metila).

ACIDO FENOLSULFÔNICO

Preparar o ácido misturando-se 50 g. de fenol e 100 ml de H₂S₀₄ concentrado. O ácido fenolsulfônico deve ser preparado na ocasião ou ser usado, no máximo, dois dias depois de preparado.

A preparação do ácido fenolsulfônico deve ser feita a baixa temperatura mantendo em banho refrigerante.

(B) DOSAGEM DO AZOTO ORGANICO, NÍTRICO E AMONICAL

(Não é aplicável na presença de compostos orgânicos solúveis em água tais como, uréia, etc.)

Preparação da amostra : — Pesar 5 g. de amostra, colocar num copo de 150 ml com 50 ml de água destilada, e deixar durante 1 hora, agitando frequentemente.

Em seguida deixar decantar e filtrar, recebendo o filtrado em um balão de 250 ml. Juntar mais água ao copo, agitar, decantar, e filtrar, recebendo o filtrado no balão de 250 ml e assim mais duas vezes. Depois, com jato de água passar o resíduo para o funil. Completar o volume do filtrado a 250 ml e agitar. Reservar o filtrado para a dosagem do azoto nítrico e amoniacal.

Reservar o resíduo do azoto para dosar o azoto orgânico.

1 — Azoto Orgânico

Colocar o papel de filtro contendo o resíduo num balão de Kjeldahl, adicionar 10 g. de Na₂S₀₄ anidro, 0,05 ml de Hg, 30 ml de H₂S₀₄ concentrado e um pedaço de parafina. Fazer a digestão com fogo brando no início. Aumentar o fogo e aquecer até que a oxidação esteja completa, isto é, até que o líquido apresente-se incolor ou quase (2 horas). Deixar esfriar, e juntar 2 pedacinhos de cobre e 10 ml de solução de Na₂S a 10%.

Esperar uns 15 minutos, adicionar NaOH a 40% o suficiente para tornar a solução fortemente alcalina (50 ml mais ou

menos) e rapidamente ligar o balão de Kjeldahl ao refrigerante; destilar recebendo o destilado em 25 ml de H_2SO_4 0,2 N. Titular o excesso de H_2SO_4 0,2 N com $NaOH$ 0,1 N, usando vermelho de metila como indicador.

2 — Azoto inorgânico (nitríco e amoniacal)

(Método do sulfato ferroso-zinco-soda)

Pipetar 50 ml do filtrado (1 g. da amostra) e colocar num balão de Kjeldahl de 80 ml com 200 ml de água destilada, 5 g. de zinco em pó e 1 a 2 g de sulfato ferroso.

Adicionar 50 ml de $NaOH$, e rapidamente ligar o balão ao refrigerante para proceder à destilação recebendo o destilado em H_2SO_4 0,2 N.

Titular o excesso de H_2SO_4 0,2 N com $NaOH$ 0,1 N, usando vermelho de metila como indicador.

3 — Azoto amoniacal

(Método do Óxido de Magnésio)

Pipetar 50 ml do filtrado, transferir para um balão de Kjeldahl, adicionar 200 ml de água e 2 g ou mais de MgO livre de carbonatos. Ligar o balão ao condensador e destilar 100 ml do líquido, recebendo o destilado em H_2SO_4 0,2 N. Titular o excesso de H_2SO_4 0,2 N $NaOH$ 0,01 N, usando vermelho de metila como indicador.

N orgânico + N nitríco + N amoniacal = N total

(C) DOSAGEM DE AZOTO ORGÂNICO, NÍTRICO E AMONIAICAL

(Aplicável na presença de cianamida de cálcio e uréia)

- (1) Dosar azoto total como descrito em (A).
- (2) Dosar o azoto insolúvel em água como descrito em (B.1)
- (3) Dosar azoto amoniacal como descrito em (B.3)
- (4) Dosar azoto solúvel em água menos azoto de nitratos da seguinte maneira :

Colocar 50 ml do filtrado em balão de Kjeldahl de 500 ml, adicionar 2 g. de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ e 20 ml de H_2SO_4 conc. (Se o azoto total for superior a 5% usar 5 g. de $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$). Fazer a digestão aquecendo até que todo H_2O tenha sido evaporado e fumaças brancas apareçam, continuar a digestão por mais de 10 minutos até que todo azoto nítrico tenha sido libertado. Se houver projeção, adicionar 10 a 15 pedacinhos de vidro. Adicionar 0,05 ml de Hg, e digerir até que toda a matéria orgânica tenha sido oxidada.

Esfriar, adicionar 200 ml de água, 10 ml de solução de Na_2S a 10% e proceder a destilação como comumente.

$\text{N total} - \text{N insolúvel em água} = \text{N solúvel em água.}$

$\text{N solúvel em água} - \text{N obtido em (4)} = \text{N nítrico}$

$\text{N amoniacal} \div \text{N nítrico} = \text{N mineral}$

$\text{N total} - \text{N mineral} = \text{N orgânico.}$

BIBLIOGRAFIA

- (1) ANALYST, 66, 813 (1931)
- (2) A.O.A.C. — "Methods of Analysis" 6.a ed., 1945, Washington, Association of Official Agricultural Chemists.
- (3) ASBOTH, A. V. — Z. anal. Chem., 25, 575.
- (4) DEENER, R. B. — J. Ass. Off. Agr. Chem., 3, 303 (1920).
- (5) FREAR, W., THOMAS, W. and EDMISTON, H. D. — J. Ass. Off. Agr. Chem., 3, 320 (1919).
- (6) FRESENIUS, W. — Chemische Analyse organischer Körper, Zür Stickstoffbestimmung, Z. anal. Chem., 26, 92 (1887).
- (7) GRANT — "The Chemical Age", p. 531, 1934.
- (8) HILLDEBRAND, W. F. and LUNDELL, G. E. F. — "Applied Inorganic Analysis", p. 636, New York, John Willey & Sons, Inc., 1929.

- (9) JARRELL, T. D. — *ibid.*, 304.
- (10) JODLBAUER, M. — *Chemisches Zentralblatt* (3,F.) 17,433.
- (11) Kjeldahl, J. — *anal. Chem.*, 22,3666 (1883).
- (12) KOCH, F. C. and MC MEEKIN, T. L. — *J. Ass. Chem. Soc.*, 46,2066 (192).
- (13) LATSHAW, W. L. — *J. Ind. Eng. Chem.*, 8, 586 (1916).
- (14) LAURO — *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 4, 401 (1931).
- (15) MARKLEY, R. S. and HAUN, R. M. — *ibid.*, 8, 455 (1925).
- (16) MEARS, B. and HUSSEY, R. E. — *Ind. Eng. Chem.*, 13, 1054 (1921).
- (17) OBSBORN e KRASNITZ — *J. Ass. Off. Agr. Chem.*, 10, 110 (1933).
- (18) PHELPS, I. K. and DAUDT, H. W. — *J. Ass. Off. Agr. Chem.* 3, 303 (1920) *ibid.*, 4, 72 (1920).
- (19) SCALES, F. M. and HARRISON, A. R. — *J. Ind. Eng. Chem.* 12, 350 (1920).
- (20) SCOTT, W. W. — "Standart Methods of Chemical Analysis" 4.a ed., p. 430, New York, D. Van Nostrand Co., 1927.
- (21) SHELD, O. M. — *J. Ass. Off. Agr. Chem.*, 10, 507 (1927).
- (22) SPEARS, H. D. — *J. Ass. Off. Agr. Chem.*, 5, 105 (1920).
- (23) SUTTON, F. — "A Systematic Handbook of Volumetric Analysis", 2.a ed., Philadelphia, P. Blakiston's Son & Co., Inc., 1935.
- (24) WILLARD, H. H. and CAKE, W. E. — *J. Am. Chem. Soc.*, 24, 2646.
- (25) WINKLER, L. W., *Z. angew. Chem.*, 26, 231 (1913).