

A DETERMINAÇÃO DIRETA DO NITROGÊNIO NÍTRICO, AMONÍACAL E AMÍDICO (URÉIA) EM FERTILIZANTES¹

R.A. Catani²
O.C. Bataglia³

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo o estudo da determinação direta de diversas formas de nitrogênio (nitrato, amoniacal e amídico) em fertilizantes simples e em misturas.

Constatada a presença das três formas citadas de nitrogênio, o extrato aquoso de 250 ml, obtido pelo tratamento de 2,5000 g da amostra, pode ser destinado às mencionadas determinações. Uma alíquota de 50 ml é transferida para uma coluna de resina de troca aniônica DOWEX-1-X8, que, convenientemente preparada, retém o ânion nitrato (NO_3^-), separando-o de outras formas. Em seguida, determina-se o nitrogênio nitrato na solução obtida pela eluição da coluna com solução de NaCl a 20%. O nitrogênio amoniacal pode ser determinado em uma alíquota do extrato aquoso original ou na solução que passa através da coluna de resina para a separação do nitrato. O nitrogênio amídico (uréia) é determinado numa alíquota do extrato original pelo método da urease.

Os métodos e técnicas preconizados foram previamente estudados, através de determinações em soluções contendo substâncias puras (nitrato de sódio p.a., sulfato de amônio p.a. e uréia p.a.). Numa segunda fase, procedeu-se a aplicação dos mencionados métodos e técnicas na determinação do nitrogênio em misturas de fertilizantes preparadas em laboratório, em fertilizantes comerciais simples e em misturas também comerciais.

Os resultados obtidos indicam que os métodos e técnicas recomendados permitem a determinação direta e relativamente

¹ Entregue para publicação em 26/6/1969.

² Cadeira de Química Analítica e Físico Química. E.S.A. "Luiz de Queiroz". USP.

³ Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo e, atualmente, no Instituto Agrônomo de Campinas.

te rápida do nitrogênio nítrico, amoniacal e amídico (uréia) em fertilizantes.

INTRODUÇÃO

A maioria dos fertilizantes mistos, isto é, fertilizantes que contêm N, P₂O₅ e K₂O, apresentam o nitrogênio predominantemente nítrica, amoniacal e amídica.

A determinação do nitrogênio nas três citadas formas, quando ocorrem conjuntamente, tem constituído um problema de solução um tanto difícil.

A determinação do nitrogênio nítrico tem sido feita por diferença (CATANI, NASCIMENTO & COSTA, 1954 e AOAC, 1965), conforme esclarecem as equações 1 e 2.

$$N \text{ total} - N \text{ insolúvel} = N \text{ solúvel} \quad (1)$$

$$N \text{ solúvel} - (N \text{ amoniacal} + N \text{ uréia}) = N \text{ nítrico} \quad (2)$$

O mencionado método, isto é, a determinação do nitrogênio por diferença constitui o método oficial americano (AOAC, 1965). Todos os erros cometidos com qualquer uma das parcelas das equações 1 e 2 vão afetar os resultados do nitrogênio nítrico.

Os trabalhos de O'NEAL & CLARK (1964) e de KOWALSKA & SOLLORZ (1965) evidenciam a possibilidade de se determinar diretamente as três formas de nitrogênio (amoniacal, nítrica e amídica), usando-se uma coluna de resina de troca aniônica para retenção do ânion nitrato e uma coluna de resina de troca catiônica para reter o cátion amônio. O nitrogênio amídico, não sendo retido pro nenhuma das colunas, é determinado na solução que passa pelas duas colunas.

O presente trabalho teve por objetivo estudar um processo rápido e eficiente para a determinação das três formas de nitrogênio. Procurou-se sobretudo separar e determinar o nitrogênio nítrico das demais formas, uma vez que o nitrogênio amoniacal e o nitrogênio amídico podem ser determinados diretamente. O nitrogênio amoniacal pode ser determinado de acordo com o método descrito por CATANI, NASCIMENTO & COSTA (1954) e AOAC (1965), e o nitrogênio amídico pelo método da urease (MORGAN & HARFORD, 1958; DAVIS, 1959; AOAC, 1965; e CATANI, ALCARDE & FURLANI, 1967).

MATERIAIS E MÉTODOS

Soluções estoques e padrões

Soluções estoques: de nitrato de sódio, de sulfato de amônio e de ureia. Foram preparadas, separadamente, soluções estoques de cada uma das substâncias mencionadas a partir dos respectivos materiais sólidos, p.a. e contendo 10,0 mg de nitrogênio por ml.

Solução padrão A. Solução contendo 2,0 mg de nitrogênio nítrico por ml, obtida por diluição da respectiva solução estoque, contendo 10,0 mg de nitrogênio.

Solução padrão B. Solução contendo 2,0 mg de nitrogênio nítrico e 2,0 mg de nitrogênio amoniacal por ml, obtida a partir da diluição das soluções estoques de NaNO_3 e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Solução padrão C. Solução contendo 2,0 mg de nitrogênio nítrico e 2,0 mg de nitrogênio amídico por ml, obtida a partir da diluição das soluções estoques de NaNO_3 e de ureia.

Solução padrão D. Solução contendo 2,0 mg de N nítrico, 2,0 mg de N amoniacal e 2,0 mg de N amídico por ml, obtida a partir da diluição das soluções estoques de NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e CON_2H_4 .

Solução de NaCl (p.a.) a 20%.

Resina

A resina utilizada foi de troca aniônica DOWEX-1-X8, fortemente básica, na forma de cloreto e com 50-100 "mesh".

Fertilizantes

Salitre do Chile, sulfato de amônio, ureia, nitro - cálcio Petrobrás, sulfonitrato de amônio, cloreto de potássio e superfosfato simples.

Misturas de fertilizantes

Foram preparadas 4 misturas de fertilizantes, todas contendo nitrogênio nítrico. A composição das misturas preparadas, calculada a partir dos resultados das análises dos fertilizantes simples, aparece no Quadro 1.

Foram empregadas também três misturas comerciais de

fertilizantes. A mistura A contendo nitrogênio nítrico e amoniacal e composição representada pela fórmula 6 - 6 - 6 (N - P₂O₅ - K₂O); mistura B contendo nitrogênio nítrico e amídico e composição representada pela fórmula 9 - 6 - 12; e mistura C contendo nitrogênio nítrico, amoniacal e amídico com a composição representada pela fórmula 10 - 10 - 10.

QUADRO 1 - Composição das 4 misturas de fertilizantes preparadas

Mistura nº	N I T R O G Ê N I O (N)				Fósforo (P ₂ O ₅)	Potássio (K ₂ O)
	Nítrico	Amoniacal	Amídico	Total		
	%	%	%	%	%	%
1	4,92	-	-	4,92	8,50	11,50
2	3,28	4,22	-	7,50	6,50	11,50
3	4,92	-	4,41	9,33	6,50	11,50
4	3,28	4,22	4,41	11,91	6,50	5,75

Estudo de recuperação das diversas formas de nitrogênio em soluções puras passando através de colunas de resina de troca aniônica

Foram montadas colunas de resina aniônica DOWEX - 1 - X8, fortemente básica, na forma de cloreto, com 50-100 "mesh". As colunas mediam 14 cm de altura e 1,2 cm de diâmetro, contendo cada uma aproximadamente 13 g de resina. A seguir, as colunas foram lavadas com água destilada e a vazão regulada para 15 20 ml por minuto.

As soluções A, B, C e D foram passadas através de colunas de resina de troca aniônica, a fim de se estudar a retenção do íon nitrato e a recuperação das demais formas de nitrogênio. Após a passagem dos volumes de soluções correspondentes a 50 mg de nitrogênio nítrico, as colunas foram lavadas com 5 porções de 10 ml de água destilada. O íon nitrato foi eluído com 100 ml de solução de NaCl a 20% e determinado pelo método descrito por CATANI, NASCIMENTO & COSTA (1954) e AOAC (1965).

A recuperação do nitrogênio na forma amoniacal foi estudada com as soluções contendo nitrogênio nítrico e amoniacal (soluções B e D), determinando-se o nitrogênio amoniacal no extrato que passou pelas colunas de resina, antes da eluição do nitrogênio nítrico.

A recuperação do nitrogênio na forma amídica foi estudada com as soluções contendo nitrogênio nítrico e amídico (soluções C e D) determinando-se o teor de nitrogênio amídico pelo método da urease (CATANI, ALCARDE & FURLANI, 1967), nas soluções que passaram pelas colunas de resina.

Os resultados obtidos no estudo da recuperação de nitrogênio nas formas nítrica, amoniacal e amídica são apresentados no Quadro 2.

Determinação do nitrogênio nas misturas de fertilizantes preparadas

Foram executadas diversas determinações de nitrogênio nas misturas de fertilizantes, preparadas a partir dos fertilizantes simples salitre do Chile, sulfato de amônio e uréia, e descritas no Quadro 1.

Na mistura de fertilizantes contendo apenas nitrogênio nítrico, P_2O_5 e K_2O (mistura 1), foram feitas as seguintes determinações de nitrogênio; a) nitrogênio nítrico, diretamente sobre 0,500 g da mistura; b) nitrogênio nítrico no extrato aquoso da mistura sem usar coluna de resina trocadora de ânions; e c) nitrogênio nítrico no extrato da mistura, usando coluna de resina para retenção do íon nitrato, isto é, passando o extrato aquoso pela resina, eluindo o nitrato com solução de NaCl a 20% e determinando o nitrogênio nítrico no eluído. Os resultados estão apresentados no Quadro 3.

Na mistura de fertilizantes contendo nitrogênio nítrico, nitrogênio amoniacal, P_2O_5 e K_2O (mistura 2), executaram-se as seguintes determinações de nitrogênio; a) nitrogênio total sobre 0,500 g da mistura; b) nitrogênio total sobre o extrato aquoso da mistura; c) nitrogênio amoniacal sobre o extrato aquoso da mistura; d) ídem, passando pela coluna de resina; e) nitrogênio nítrico sobre o extrato da mistura usando coluna de resina; e f) nitrogênio amoniacal, diretamente sobre 0,500 g da mistura. Os dados obtidos acham-se condensados no Quadro 4.

Na mistura de fertilizantes contendo nitrogênio nítrico, nitrogênio amídico, P_2O_5 e K_2O (mistura 3), efetuaram-se as determinações de nitrogênio nítrico e amídico sobre o extrato aquoso da mistura. O nitrogênio amídico foi determinado diretamente no extrato aquoso e o nitrogênio nítrico foi separado usando-se coluna de resina de troca aniônica e, após a eluição do íon nitrato, procedeu-se a sua determinação. Os resultados são apresentados no Quadro 5.

Na mistura de fertilizantes contendo nitrogênio nítrico, nitrogênio amoniacal, nitrogênio amídico, P_2O_5 e K_2O (mistura 4), procederam-se as seguintes determinações: a) nitrogênio amoniacal sobre o extrato da mistura passando pela coluna de resina; b) nitrogênio nítrico, após sua separação pela coluna de troca aniônica e sua eluição com solução de NaCl; c) nitrogênio amoniacal sobre o extrato da mistura sem passar pela coluna de resina; d) nitrogênio amídico diretamente sobre o extrato aquoso da mistura, sem usar coluna de resina. Os resultados dessas determinações aparecem no Quadro 6.

Determinação de nitrogênio em fertilizantes e misturas de fertilizantes comerciais

Transferiram-se 2,500 g do fertilizante ou da mistura de fertilizantes para copo de 250 ml. Adicionaram-se 50 ml de água destilada, homogeneizou-se e deixou-se em repouso por 10 a 15 minutos. Filtrou-se para balão de 250 ml, lavando-se o copo e o filtro com 6 ou mais porções de água destilada. Completou-se o volume do balão a 250 ml com água destilada e agitou-se.

Dêsse extrato, 50 ml foram passados através de uma coluna de resina de troca aniônica (DOWEX-1-X8). Na solução que passou pela resina, determinou-se o nitrogênio amoniacal pelos métodos já descritos (CATANI, NASCIMENTO & COSTA, 1954; e AOAC, 1965). O nitrogênio nítrico retido pela resina foi eluído com 100 ml de solução de NaCl a 20% e determinado pelo método descrito por CATANI, NASCIMENTO & COSTA (1954) e AOAC (1965).

Outros 50 ml do extrato foram transferidos para balão volumétrico de 100 ml para a determinação do nitrogênio amídico pelo método da urease (AOAC, 1965; e CATANI, ALCARDE & FURLANI, 1967).

Os resultados obtidos nas determinações realizadas com fertilizantes aparecem no Quadro 7.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Quadro 2 apresenta os resultados da recuperação das formas de nitrogênio nítrico, amoniacal e amídico quando soluções puras, contendo nitrogênio, foram passadas através de colunas de resina de troca aniônica.

Os dados do Quadro 2 mostram que em todos os casos a

recuperação do nitrogênio nítrico foi bem próxima de 100%, de onde se concluiu a possibilidade da separação dessa forma de nitrogênio das demais presentes, para sua posterior determinação. Observa-se também ter havido boa recuperação das outras formas de nitrogênio, quando determinadas nas soluções que passando através das colunas de resina.

QUADRO 2 - Recuperação de nitrogênio nas formas nítrica, amoniacal e amídica em soluções que passaram através de coluna de resina de troca aniónica DOWEX-1-X8

Solução	Recuperação de N nítrico	Recuperação de N amoniacal	Recuperação de N amídico
Solução A, N nítrico	100,2	-	-
Solução B, N nítrico e amoniacal	99,3	100,8	-
Solução C, N nítrico e amídico	101,2	-	99,6
Solução D, N nítrico, amoniacal e amídico	99,4	102,2	98,7

Os dados dos Quadros 3, 4, 5 e 6 mostram os resultados das determinações procedidas com as misturas de fertilizantes preparadas e cujas composições aparecem no Quadro 1.

QUADRO 3 - Determinações de nitrogênio nítrico na mistura preparada de fertilizantes contendo apenas a citada forma de nitrogênio (mistura 1).

Determinações	% de nitrogênio (N) nítrico (média de 5 determinações)
a	4,95 ± 0,09
b	4,96 ± 0,07
c	4,94 ± 0,07

QUADRO 4 - Resultados das determinações de nitrogênio na mistura preparada de fertilizantes contendo nitrogênio nítrico e nitrogênio amoniacal (mistura 3)

D e t e r m i n a ç ã o	% de N (média de 5 repetições)
Nitrogênio total (0,500 g da mistura)	7,34±0,13
Nitrogênio total (extrato)	7,58±0,07
Nitrogênio amoniacal(extrato sem passar pela resina)	4,14±0,13
Nitrogênio amoniacal(extrato passando pela resina)	4,18±0,12
Nitrogênio nítrico (extrato passando pela resina)	3,48±0,03
Nitrogênio amoniacal (0,500 g da mistura)	4,00±0,13

QUADRO 5 - Resultados das determinações de nitrogênio na mistura preparada de fertilizantes contendo nitrogênio nítrico e amídico (mistura 3)

Determinação	% de Nitrogênio (média de 6 repetições)
Nitrogênio nítrico	4,81 ± 0,11
Nitrogênio amídico	4,37 ± 0,02

QUADRO 6 - Resultados das determinações de nitrogênio na mistura preparada de fertilizantes contendo nitrogênio nítrico, amoniacal e amídico (mistura 4)

D e t e r m i n a ç ã o	% de N (média de 6 repetições)
Nitrogênio amoniacal (extrato passando pela resina)	4,40±0,06
Nitrogênio nítrico (extrato passando pela resina)	3,30±0,04
Nitrogênio amoniacal(extrato sem passar pela resina)	4,40±0,05
Nitrogênio amídico (extrato sem passar pela resina)	4,41±0,08

Em tôdas as determinações executadas, observou-se boa recuperação do nitrogênio na forma nítrica, usando-se coluna de resina de troca aniônica para retenção do íon nitrato.

Quando o nitrogênio presente ocorria apenas na forma nítrica, verificou-se haver equivalência dos três procedimentos usados, conforme evidenciam os dados do Quadro 3.

O nitrogênio amoniacal, como mostram os dados dos Quadros 4 e 6, pode ser determinado tanto diretamente sobre o extrato aquoso do fertilizante sem passar pela coluna de resina, como no extrato passando pela coluna de resina.

Quando ocorre a forma amídica de nitrogênio, o uso da coluna de resina é indispensável para possibilitar a separação e determinação do nitrogênio nítrico (Quadros 5 e 6).

Os resultados da aplicação da técnica estabelecida para determinação das três formas de nitrogênio quando ocorrem juntas na amostra de fertilizante, são apresentados no Quadro 7. Foram analisados dois fertilizantes comerciais, nitrocálcio Petrobrás e sulfonitrato de amônio, e três misturas comerciais de fertilizantes, a mistura A, de composição representada pela fórmula 6 - 6 - 6 (N - P₂O₅ - K₂O), a mistura B, com fórmula (9 - 6 - 12 e a mistura C, de fórmula 10 - 10 - 10.

QUADRO 7 - Resultados das determinações de nitrogênio em fertilizantes comerciais usando colunas de resina trocadoras de ânions para separação do nitrogênio nítrico

Fertilizantes	Nitrogênio Nítrico	Nitrogênio Amoniacal	Nitrogênio Amídico	Nitrogênio Total
	%	%	%	%
Nitrocálcio Petrobrás	9,98±0,12	10,15±0,10	-	20,13
Sulfonitrato de amônio	6,97±0,08	18,40±0,11	-	25,37
Mistura A	3,69±0,02	2,46±0,02	-	6,15
Mistura B	4,70±0,06	-	4,35±0,03	9,05
Mistura C	0,94±0,01	5,54±0,06	3,74±0,04	10,22

Os resultados obtidos evidenciam a possibilidade da aplicação da técnica descrita tanto para fertilizantes simples como para misturas de fertilizantes comerciais contendo nitrogênio em diversas formas, além de fósforo e potássio.

CONCLUSÕES

Os dados obtidos no presente trabalho permitem concluir:

- 1 - Nas condições experimentais descritas, houve uma recuperação próxima de 100% para o nitrogênio nítrico, quando se passaram soluções contendo o íon nitrato através de colunas de resina de troca aniônica (DOWEX-1-X8). O íon nitrato ficou retido na resina e foi eluído com solução de NaCl a 20%.
- 2 - O nitrogênio na forma amoniacal ou amídica, pode ser determinado tanto diretamente no extrato aquoso da amostra do fertilizante como na solução que passou através da coluna de troca aniônica para a separação do nitrogênio nítrico.
- 3 - O método estudado mostrou-se eficiente para separação e determinação das diversas formas de nitrogênio presentes em fertilizantes nitrogenados. A eficiência foi comprovada em fertilizantes simples e em misturas de fertilizantes contendo nitrogênio, em diversas formas, mais fósforo e potássio.
- 4 - Os resultados obtidos no presente trabalho permitem indicar algumas melhorias nos métodos e técnicas de determinação de diversas formas de nitrogênio em adubos, quando ocorrem juntas, oferecendo maior rapidez e precisão razoável.

SUMMARY

This paper describes the determination of the nitrate, ammonium and urea nitrogen content in fertilizers.

The ammonium and urea nitrogen were determined directly in the water extract of the fertilizer. The nitrate nitrogen was separated by a column of resin DOWEX-1-X8, strongly basic. Nitrate was determined after the elution with 20% NaCl solution.

The procedure described requires less working time than the classical method and yields accurate results.

LITERATURA CITADA

- ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS, 1965. Official Methods of Analysis. 10th edition, pp 9-32. Publicado pela Association of Official Agricultural Chemists. Washington.
- CATANI, R.A., A.C. NASCIMENTO & N.A. COSTA, 1954. Fertilizantes nitrogenados, classificação e análise. Revista da Agricultura, 42: 31-58.
- CATANI, R.A., J.C. ALCARDE & P.R. FURLANI, 1968. A determinação da uréia em fertilizantes, pelo método volumétrico da urease. No prelo dos Anais da E.S.A. "Luiz de Queiroz", volume XXV.
- DAVIS, H.A., 1959. Report on Nitrogen Fertilizers. J. Assoc. Off. Agr. Chem., 42: 494-499.
- KOWALSKA, E. & J. SOLLORZ, 1965.- Bestimmung des Nitratstickstoffs und des Ammoniakstickstoffs in Stickstoffdüngern bei Anwendung der Ionenaustauschmethode. Z. analyt. Chem., 210: 271-275.
- MORGAN, W.A. & E.F. HARFORD, 1958. Determination of Urea in Mixed Fertilizers. J. Assoc. Off. Agr. Chem., 41:637-639.
- O'NEAL, J.M. & K.G. CLARK, 1964. Separation of various forms of Nitrogen in Fertilizers. J. Assoc. Off. Agr. Chem., 47: 1054-1056.

