

**“A determinação do potássio em fertilizantes pelo método  
volumétrico do tetrafenilborato de sódio”<sup>1</sup>**

**R. A. CATANI<sup>2</sup>**

**A. J. ROSSETTO<sup>3</sup>**

---

**1 — Entregou para publicação em 28-7-66; 2 — Cadeira de Química Analítica e Físico-Química da ESALQ; 3 — bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo na Cadeira de Química Analítica e Físico-Química.**

## RESUMO

O presente trabalho apresenta os dados obtidos sobre a determinação do potássio em fertilizantes simples (cloreto e sulfato de potássio) e em misturas, pelo método volumétrico baseado no uso de tetrafenilborato de sódio.

Cinco amostras de cada adubo simples (cloreto e sulfato de potássio) e cinco amostras de cada mistura (três misturas, contendo 6,31, 12,62 e 18,93 % de  $K_2O$ , respectivamente) foram pesadas e analisadas separadamente, a fim de se avaliar as características do método.

Apreciando-se a simplicidade e a rapidez do método, assim como a precisão e a exatidão dos dados obtidos, pode-se afirmar que o método em questão apresenta as citadas características num nível desejável e satisfatório.

## I — INTRODUÇÃO

A determinação do potássio em fertilizantes pelos métodos gravimétricos, baseados na formação do perclorato e do hexacloroplatinato (IV), além de ser morosa, conduz muitas vezes a resultados inexatos. Isso é explicável, tendo em vista as numerosas operações exigidas pelos citados método gravimétricos.

Os trabalhos mais importantes, executados nos últimos anos, com a finalidade de melhorar a determinação do potássio, foram os concernentes aos métodos baseados na fotometria de chama (FORD, 1958; HORWITZ, 1960; CATANI, GLORIA & ROSSETTO, 1965) e no uso do tetrafenilborato de sódio como agente precipitante.

O primeiro trabalho sobre o tetrafenilborato foi feito por WITTIG e outros (1949) que após terem preparado diversos derivados do trifenilboro, prepararam, também, o tetrafenilborato de lítio e o de potássio. Recomendaram o uso do tetrafenilborato de lítio na determinação gravimétrica do potássio, baseados em dados que obtiveram.

Em seguida, WITTIG (1951) cristalizou e fotografou alguns derivados do tetrafenilborato, como o de potássio, o de amônio, o de sódio e o de lítio. Após a publicação dos dados obtidos através dos trabalhos mencionados, a biblio-

grafia sobre o uso do tetrafenilborato de sódio (TFBS) na determinação do potássio, aumentou consideravelmente, e uma revisão da mesma foi feita por BARNARD (1955), FLASCHKA & BARNARD (1960) e KALLMANN (1961).

Entretanto, pode-se afirmar que só recentemente o método de determinação do potássio, baseado no emprêgo do TFBS começou a ser usado de um modo mais geral. Esse fato foi devido ao trabalho de SCHALL (1957) que apresentou um método volumétrico de determinação do potássio, usando TFBS.

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar a aplicação do método volumétrico do tetrafenilborato de sódio na determinação do potássio em fertilizantes, a fim de se avaliar as suas características, como a precisão e a exatidão.

## 2 — MATERIAL E MÉTODOS

O material constituiu-se de três misturas de fertilizantes, contendo N, P e K, e de dois adubos simples, cloreto e sulfato de potássio. As misturas continham os fertilizantes comerciais, sulfato de amônio e superfosfato simples ou triplo, e o potássio foi incluído na forma de sal puro, isto é, KCl, p.a., a fim de se conhecer o teor exato de  $K_2O$ . O quadro 1 apresenta a porcentagem dos elementos nas três misturas.

QUADRO 1

Porcentagem de N,  $P_2O_5$  e  $K_2O$  das misturas de fertilizantes empregadas

Mistura n.º	N %	$P_2O_5$ %	$K_2O$ %
1	6,20	12,10	6,31
2	6,35	10,30	12,62
3	6,15	16,25	18,93

As porcentagens de  $K_2O$  nas misturas foram calculadas a partir da quantidade de sal puro (KCl p.a.), que entrou nas mesmas.

A homogeneização das misturas foi feita pela moagem em gral de porcelana.

### *Reativos*

#### *Solução de tetrafenilborato de sódio (TFBS) a 1,2% —*

Foram dissolvidos 3 g de TFBS  $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  p. a. (Merck), em 200 ml de água destilada em copo de 400 ml. Adicionaram-se 6 g de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , a suspensão foi agitada durante 5 minutos, e depois filtrou-se para balão volumétrico de 250 ml, usando-se papel de filtro SS589, faixa azul. Adicionou-se 1 ml de solução de NaOH a 10% ao filtrado e o volume foi completado com água destilada. A solução assim obtida foi deixada em repouso por 48 horas.

*Solução de cloreto de zefiram (CZ) —* Foram diluídos 3,5 ml da solução de cloreto de zefiram (distribuído pela QEEL, com a denominação de zefirol) para um volume de 250 ml.

*Solução de NaOH a 10%.*

*Solução de aldeído fórmico 35 a 37%.*

*Solução de oxalato de amônio a 4%.*

*Solução aquosa de amarelo de titânio ou amarelo Clayton (C. I. 19540) a 0,04%.*

*Fosfato monopotássico  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , p. a.*

### *Padronização das soluções*

#### *Padronização da solução de CZ com a de TFBS.*

Transferiu-se uma alíquota de 5 ml da solução do TFBS a 1,2% para um frasco de Erlenmeyer de 125 ml e foram adicionados 25 ml de água destilada, 2 ml de solução de NaOH a 10%, 2,5 ml de aldeído fórmico a 37%, 15 ml de solução de oxalato de amônio a 4% e 8 gôtas de amarelo de titânio a 0,04%. Em seguida, o tetrafenilborato foi titulado com solução de cloreto de zefiram, até a viagem do indicador de côr amarela para côr rósea, usando-se uma bureta de 10 ml, graduada em 0,05 ml. A solução de CZ foi ajustada de maneira tal que, aproximadamente, 2 ml da mesma correspondessem a 1 ml da solução de TFBS.

A média de 5 determinações forneceu o seguinte resultado: 9,875 ml de solução de CZ foram consumidos por 5,00 ml de solução de TFBS. Resulta, portanto, que 1 ml de solução de CZ corresponde a 0,506 ml de solução de TFBS.

*Padronização da solução de TFBS com  $KH_2PO_4$ .*

Foram dissolvidos 750 mg de  $KH_2PO_4$  (com 34,61% de  $K_2O$ ) p. a. em 50-60 ml de água destilada em um balão volumétrico de 100 ml. Adicionaram-se 15 ml de solução de oxalato de amônio a 4% e o volume foi completado com água destilada. Uma alíquota de 10 ml (25,96 mg de  $K_2O$ ), foi transferida para balão volumétrico de 50 ml e, em seguida, foram acrescentados 2 ml de solução de NaOH a 10%, 2,5 ml de aldeído fórmico a 37% e 25 ml da solução de TFBS, completando-se o volume com água destilada. O balão foi agitado vigorosamente, deixou-se em repouso por 5 a 10 minutos e a solução foi filtrada através de papel de filtro SS589, faixa azul. Uma alíquota de 25 ml do filtrado foi transferida para frasco de Erlenmeyer de 125 ml, foram adicionadas 8 gotas de solução de amarelo de titânio a 0,04% e o excesso de TFBS foi titulado com a solução de CZ, até a viragem do indicador.

A média de 5 repetições forneceu um volume de 8,650 ml de solução de CZ, para titular o excesso de TFBS. Um mililitro de solução de TFBS corresponde a 1,6 mg de  $K_2O$ .

*Procedimento seguido na determinação do potássio nas misturas de fertilizantes.*

a) Foram transferidos cinco amostras de 1,0000 g de cada mistura para balões volumétricos de 100 ml.

b) Foram adicionados 50 ml de água destilada, 15 ml de solução de oxalato de amônio a 4% e a solução foi fervida durante 15 minutos.

c) Deixou-se esfriar, completou-se o volume do balão com água destilada, agitou-se e filtrou-se através de papel SS589, faixa azul.

d) Transferiu-se, por meio de pipeta, uma alíquota de 10 ml do filtrado para balão volumétrico de 50 ml.

e) Adicionaram-se 2 ml de solução de NaOH a 10%, 2,5 ml de aldeído fórmico a 37%, e por meio de pipeta ou bureta, 20 ml de solução de TFBS para as amostras contendo até 12 a 13% de  $K_2O$  e 25 ml para amostras contendo até 18 a 19% de  $K_2O$ , agitando-se após a adição de cada reativo.

f) Completou-se o volume do balão de 50 ml, agitou-se, deixou-se em repouso durante 10 minutos e filtrou-se através de papel SS589, faixa azul.

g) Transferiu-se, por meio de pipeta, uma alíquota de 25 ml de filtrado para um frasco de Erlenmeyer de 125 ml, adicionaram-se 8 gotas de solução de amarelo de titânio a 0,04% e titulou-se o excesso de TFBS com a solução padronizada CZ, contida numa bureta de 10 ml, graduada em 0,05 ml, até a viragem do indicador da cor amarela para a rosa.

h) Calculou-se a % de  $K_2O$  na mistura a partir da expressão 1.

$$\left( \frac{V_1}{2} - V_2 \cdot 0,506 \right) 2 \cdot 1,6 = \%K_2O \quad (1)$$

$V_1$ , é o volume de solução de TFBS (20 ou 25 ml), adicionado ao balão de 50 ml, conforme descreve o item e do procedimento seguido na determinação do potássio em misturas. O volume é dividido por 2 porque apenas 25 ml são retirados do balão de 50 ml.

$V_2$ , é o volume da solução de CZ consumido na titulação do excesso de TFBS existente na alíquota de 25 ml. O volume é multiplicado por 0,506, para a sua conversão em volume de TFBS.

O fator 2 é empregado para a conversão dos dados no volume de 50 ml, porquanto a alíquota pipetada foi de 25 ml. O fator 1,6 é para a conversão de volume de solução de TFBS para mg de  $K_2O$ , já mencionado em padronização da solução de TFBS em  $KH_2PO_4$ .

Como a alíquota transferida, no item d foi de 10 ml, a quantidade trabalhada de adubo é de 100 mg, logo a expressão 1 fornece diretamente a %  $K_2O$ . A expressão 1 pode, como é evidente, ser transformada numa mais simples, bastando efetuar os produtos indicados.

*Procedimento seguido na determinação do potássio em adubos simples (cloreto e sulfato de potássio)*

a) Foram transferidas cinco amostras de 1,0000 g de cada um dos adubos simples para balão volumétrico de 250 ml.

b) Foram adicionados 100-120 ml de água destilada, o balão foi agitado até dissolver o material, e o volume foi completado com água destilada (foram omitidas a adição de solução de oxalato de amônio e a ebulição).

Daqui por diante seguiu-se o que está especificado nos itens *d* e seguintes do procedimento descritos para as misturas, com a modificação no item *e* referente ao volume de solução de TFBS que foi de 30 ml.

### 3 — RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos sobre a determinação do potássio em misturas de fertilizantes são apresentados no quadro 2.

QUADRO 2 — Dados obtidos na determinação do potássio em misturas de fertilizantes pelo método volumétrico, baseado no emprêgo do tetrafenilborato de sódio.

Mistura n.º	Amostra n.º	K <sub>2</sub> O colocado %	K <sub>2</sub> O encontrado %	Desvio padrão de uma obser-	Coefficiente de variação %
1	1	6,31	6,46	0,062	0,97
	2	6,31	6,43		
	3	6,31	6,43		
	4	6,31	6,30		
	5	6,31	6,43		
	média	6,31	6,410 + 0,028		
2	1	12,62	12,80	0,164	1,30
	2	12,62	12,42		
	3	12,62	12,44		
	4	12,62	12,70		
	5	12,62	12,61		
	média	12,62	12,594 + 0,074		
3	1	18,93	19,09	0,127	0,67
	2	18,93	18,80		
	3	18,93	18,77		
	4	18,93	18,90		
	5	18,93	18,83		
	média	18,93	18,878 + 0,057		

Os dados do quadro 2 mostram que o método volumétrico da determinação do potássio, baseado no uso do tetrafenilborato de sódio, quando aplicado a misturas de fertilizantes, contendo de 6,21 a 18,93% de K<sub>2</sub>O, apresentou precisão e exatidão satisfatórias.

Os resultados obtidos sobre a determinação do potássio em adubos simples (cloreto e sulfato de potássio) acham-se no quadro 3.

QUADRO 3 — Dados obtidos na determinação do potássio em adubos simples (cloreto e sulfato de potássio) pelo método volumétrico, baseado em emprego do tetrafenilborato de sódio.

Adubo	Amostra n.º	K <sub>2</sub> O determinado %	Desvio padrão de uma observação	Coefficiente de variação %
KCl	1	60,25	0,108	0,18
	2	60,35		
	3	60,40		
	5	60,40		
	4	60,55		
	média	60,390 + 0,048		
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	50,40	0,114	0,23
	2	50,30		
	3	50,20		
	4	50,40		
	5	50,50		
	média	50,360 + 0,051		

Os dados do quadro 3 evidenciam que o método de determinação do potássio em fertilizantes simples, baseado no uso do tetrafenilborato de sódio, fornece resultados satisfatórios quanto à precisão e à exatidão.

Considerando-se a simplicidade, a precisão e a exatidão do método do tetrafenilborato de sódio, pode-se afirmar que o seu uso na determinação do potássio em fertilizantes tenderá a se generalizar. O único método que reúne as qualidades do presente é o fundamentado na fotometria de chama.

#### 4 — CONCLUSÕES

a) A determinação do potássio em fertilizantes pelo método volumétrico, baseado no uso do tetrafenilborato de sódio é simples, rápida e fornece dados satisfatórios quanto à precisão e à exatidão.

b) A técnica empregada na análise de misturas de adubos envolve a dissolução da amostra, duas precipitações e uma titulação; os fertilizantes simples exigem apenas uma precipitação e titulação.

c) Trabalhando-se com amostras de 1,0000 grama de fertilizante, a manipulação torna-se mais simples e o consumo de reativos, especialmente do tetrafenilborato de sódio, diminui.

## 5 — SUMMARY

*This paper deals with the determination of potassium in fertilizers by the volumetric method involving the use of sodium tetrphenylborate. The potassium ion is precipitated with a slight excess of a standard solution of sodium tetrphenylborate. The excess of sodium tetrphenylborate is titrated with a solution of zephiran chloride (alkyldimethylbenzylammonium chloride), after the filtration of the precipitate of potassium tetrphenylborate.*

*The determination of potassium with five replications in potassium fertilizers like potassium chloride and potassium sulfate and in three fertilizers mixtures, were performed in order to study the precision and the accuracy of the method.*

*The data obtained allow to conclude that the method for determining potassium in fertilizers by the volumetric method, using sodium tetrphenylborate, is very rapid and afford a very good precision and accuracy.*

## 6 — BIBLIOGRAFIA CITADA

- CATANI, R. A., GLÓRIA, N. A. & ROSSETTO, A. J. — 1965 — A determinação do potássio em fertilizantes por fotometria de chama. No prelo dos Anais da ESALQ, vol. 22, 1965.
- FLASCHKA, H., & BARNARD, A. J. Jr., 1960 — Tetrphenylboron as an Analytical Reagent. Em *Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation*. Vol. 1, Edit. by C. N. Reilley, pp 1 — 118. Interscience Publishers, New York.
- FORD, O. W., 1958 — Report on potassium in fertilizers, J. Assoc. Agr. Chem. 41:533-538.
- FORD, O. W., 1960 — Collaborative study of potassium in fertilizers. J. Ass. Off. Agr. Chem. 43:472-474.
- HORWITZ, W. (editor), 1960 — Official Method of Analysis of the Assoc. of Agric. Chemists. 832 pp.
- KALLMANN, S., 1961 — The Alkali-Metals. Em *Treatise on Analytical Chemistry*, pp 301-460, vol. 1 part II. Edit. by I. M. Kolthoff and P. J. Elving. Interscience Publishers, New York.
- SCHALL, E. D., 1957 — Volumetric determination of potassium. Anal. Chem. 29:1044-1046.
- WITTIG, G., & (outros), 1949 — Über Bor-alkalimetall-organische Komplexverbindungen. *Annalen der Chemie* 563:100-126.
- WITTIG, G., 1951 — Über metallorganische Komplexverbindungen. *Angew. Chemie*, 62:231-236.

