

CARACTERIZAÇÃO DE FERTILIZANTES SIMPLES CONTENDO ZINCO

J.C. ALCARDE; A.A. RODELLA

Dep. de Química da ESALQ/USP - Caixa Postal, 9 - CEP: 13418-900-Piracicaba, SP.

RESUMO: Materiais contendo zinco podem ser erroneamente considerados fertilizantes simples, devido ao inadequado procedimento oficialmente adotado para avaliar o teor de zinco nos fertilizantes. O objetivo do presente trabalho foi estabelecer um procedimento analítico, viável de utilização em rotina, que permita reconhecer se um material contendo zinco pode ser considerado fertilizante simples. O estudo baseou-se no uso das soluções extratoras: cloreto de amônio 2M, 1,5M e 1M, citrato de amônio de densidade 1,09 e pH = 7,0, isto é, a mesma solução usada na avaliação do fósforo, na concentração original e nas diluições (1 + 1), (1 + 3) e (1 + 9) e solução de ácido cítrico a 2%. As técnicas de extração foram agitação ou fervura da amostra com as soluções extratoras. Os resultados mostraram que a fervura da amostra com a solução de citrato de amônio na diluição (1 + 9) foi a que melhor caracterizou os fertilizantes simples contendo zinco insolúvel em água. Os produtos não fertilizantes contendo zinco insolúvel em água existentes no mercado apresentaram teores totais relativamente elevados de cobre, chumbo e cádmio.

Descritores: fertilizantes simples, zinco.

CHARACTERIZATION OF ZINC FERTILIZER MATERIALS

ABSTRACT: Materials containing zinc can erroneously be considered fertilizer materials due to the inadequate official procedure adopted to evaluate zinc content. The purpose of this paper was to develop an analytical procedure that permits to recognize zinc fertilizer materials. The following extractor solutions were used: ammonium chloride 2M, 1,5M and 1M, ammonium citrate of $d = 1.09$ and $pH = 7.0$, that is, the same solution used to evaluate phosphorus in fertilizers, in the original concentration and in the dilutions (1 + 1), (1 + 3), (1 + 9), and citric acid 2%. The extraction technique involved agitation or boiling of sample with extractor solutions. Results showed that ammonium citrate solution in the (1 + 9) dilution was the best to characterize water insoluble zinc in the fertilizer materials. Products not considered fertilizers with insoluble zinc presented relatively high percentage of total copper, lead and cadmium.

Key Words: fertilizer materials, zinc.

INTRODUÇÃO

As formas químicas de zinco, oficialmente consideradas como fertilizantes simples pela legislação, são: sulfato, óxido, carbonato e quelato (BRASIL, 1983). A legislação tenta caracterizar cada produto através da garantia mínima em zinco, processo de obtenção e conteúdo de enxofre no caso do sulfato de zinco.

Apesar disso, ultimamente têm sido encontrados no comércio, produtos que não correspondem às formas com que se autodenominam e estão registrados. Isto acontece devido a uma abertura existente na própria legislação, a qual pode estar sendo utilizada por produtores inescrupulosos, que é a seguinte: a garantia e os métodos oficiais de análise contemplam o teor total de zinco. Este fato abre a oportunidade de serem comercializados diversos sub-produtos industriais que contêm zinco, com teores totais mínimos

exigidos pela legislação, nos diferentes fertilizantes simples contendo zinco, mas longe do zinco estar nas formas químicas com que se rotulam e previstas na legislação. Uma grande possibilidade de fraude é a comercialização de zinco metálico sob o rótulo de óxido de zinco.

As formas químicas de zinco não contempladas na legislação, como por exemplo, zinco metálico, silicato de zinco e sulfeto de zinco, são de eficiência agrícola no mínimo duvidosa. Além disso, esses sub-produtos podem conter teores relativamente elevados de contaminantes e que poderão ser poluentes, os quais são definidos como "qualquer substância comum ou estranha ao sistema do solo, adicionada direta ou indiretamente, afetando adversamente a produtividade do solo. A produtividade do solo inclui tanto a colheita como a qualidade dos produtos" (MALAVOLTA, 1976). Os principais contaminantes possíveis são chumbo, cádmio e cobre.

Devido a carência de um instrumento que possibilite caracterizar devidamente os produtos contendo zinco e reconhecidos como fertilizantes simples é que se desenvolveu o presente trabalho, cujo objetivo foi estabelecer um procedimento analítico para tal, viável de utilização em análises de rotina.

MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais constaram de zinco metálico pulverizado (p.a.), óxido de zinco em pó (p.a.), quatro amostras de óxido de zinco comercial em pó de diferentes procedências, carbonato de zinco comercial, duas amostras de sulfeto de zinco sendo uma comercial e uma como sub-produto de metalurgia, cinco amostras de silicato de zinco comercial de diferentes procedências e três misturas de zinco metálico (p.a.) com óxido de zinco (p.a.), nas proporções: mistura A = 25% : 75%; mistura B = 50% : 50% e mistura C = 75% : 25%, respectivamente; essas misturas foram obtidas pesando-se as quantidades de cada componente que deveriam compor o peso da amostra da mistura para a execução da análise.

As técnicas estudadas para a extração do zinco foram baseadas no uso das soluções extratoras: cloreto de amônio 2M, 1,5M e 1M; citrato de amônio de $d = 1,09$ e $pH = 7,0$, isto é, a mesma solução usada para a avaliação do fósforo (BRASIL, 1983), na concentração original e nas diluições (1 + 1), (1 + 3) e (1 + 9) e solução de ácido cítrico a 2%. As técnicas de extração utilizadas foram:

- 1) Agitação de 0,5000g de amostra com 100 ml de solução extratora, em erlenmeyer de 250 ml, durante 30 minutos no agitador tipo Wagner, a 30-40 rpm.
- 2) Fervura de 0,5000g da amostra com 100 ml de solução extratora, em copo de 250 ml, durante 5, 10 e 15 minutos.
- 3) Fervura de 1,0000g da amostra com 10 ml de solução de HCl concentrado, seguida de evaporação/extração oficial da legislação brasileira (BRASIL, 1983).

A determinação do zinco nos estratos foi feita por espectrofotometria de absorção atômica após filtração e convenientes diluições com água destilada. A solução final, destinada à leitura da

absorbância, recebeu HCl de maneira a torná-la 0,5N em HCl (BRASIL, 1983). As determinações de cobre, chumbo e cádmio, em algumas amostras foram feitas também por absorção atômica, usando-se a extração oficial da legislação brasileira.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos ensaios preliminares, a técnica baseada na agitação da amostra, com qualquer das soluções extratoras, não foi eficiente na solubilização do óxido de zinco p.a. como as técnicas baseadas na fervura da amostra, razão porque aquela técnica foi abandonada.

Utilizando-se as técnicas de fervura com soluções extratoras, as que mostraram possibilidades foram: cloreto de amônio 2M, citrato de amônio, $pH = 7.0$ na concentração original e nas diluições (1 + 1), (1 + 3) e (1 + 9), conforme mostram os resultados na TABELA 1.

Preliminarmente, deve ser esclarecido que os reagentes p.a. não são, em sua maioria, rigorosamente puros: além de conterem contaminações de origem, contaminam-se durante a conservação; no caso específico dos dois reagentes p.a. utilizados no presente trabalho, contaminam-se por hidratação, oxidação (Zn metálico \rightarrow ZnO), carbonatação (ZnO \rightarrow ZnCO₃), hidroxilação (ZnO \rightarrow Zn(OH)₂).

O método de extração adotado oficialmente pela legislação brasileira, isto é, extração com HCl concentrado, promove a solubilização total do óxido de zinco e do zinco metálico. Tomando-se como referência os resultados obtidos por esse método, pode-se analisar a eficiência da extração pelas soluções extratoras estudadas, face ao objetivo pretendido, isto é, a solubilização do óxido de zinco e a não solubilização do zinco metálico.

Nestas condições, os dados da TABELA 1 mostram que a solução de citrato de amônio, $pH = 7,0$, na diluição (1 + 9) foi a que mais se aproximou desse objetivo, uma vez que se mostrou mais eficiente na solubilização do óxido de zinco e a menos eficiente na solubilização do zinco metálico.

A solução de NH₄Cl - 2N mostrou-se menos eficiente na solubilização do ZnO e mais eficiente na solubilização do zinco metálico do que as soluções de citrato de amônio nas diluições (1 + 1), (1 + 3) e (1 + 9).

Com base no teor de zinco total apresentado pelo óxido de zinco p.a. e pelo zinco

TABELA 1 - Extração do zinco do óxido de zinco p.a. e do zinco metálico p.a., em diferentes condições de extração. Média de três repetições.

Solução Extratora	Tempo de Fervura (min.)	Amostras	
		ZnO p.a.	Zn metálico p.a.
		% Zn	
HCl conc. ⁽¹⁾	Até secar	79,0	94,3
NH ₄ Cl - 2M	05	76,4	16,8
	10	76,5	16,9
	15	76,6	18,7
CiNH ₄ ⁽²⁾ , pH = 7,0, conc. orig.	05	76,0	21,5
	10	75,0	22,0
	15	75,0	21,9
CiNH ₄ ⁽²⁾ , pH = 7,0, (1 + 1)	05	78,6	14,7
CiNH ₄ ⁽²⁾ , pH = 7,0, (1 + 3)	05	78,8	14,8
CiNH ₄ ⁽²⁾ , pH = 7,0, (1 + 9)	05	78,8	10,7

(1) Método oficial da legislação brasileira.

(2) Citrato de amônio.

metálico p.a. (TABELA 1, resultados com o extrator HCl concentrado), o teor de zinco nas misturas A, B e C, proveniente de cada componente, está calculado na TABELA 2.

O comportamento das soluções extratoras foi estudado nessas misturas e os resultados estão descritos na TABELA 3.

Comparando-se os dados da TABELA 3 com os dados da TABELA 2, pode-se inferir que:

1) A solução de HCl concentrado (método oficial da legislação brasileira) promoveu a solubilização total, tanto do óxido de zinco, como do zinco metálico.

2) A solução de NH₄Cl 2N não solubilizou todo o óxido de zinco metálico da mistura A, mas solubilizou todo o óxido de zinco e parte do zinco metálico das misturas B e C, isto é, o zinco proveniente do zinco metálico contribuiu com 50,4 - 39,5 = 10,9% e com 30,9 - 19,8 = 11,1% no teor de zinco das misturas B e C, respectivamente, extraído por esse extrator.

3) A solução de citrato de amônio na diluição (1 + 3) solubilizou todo o óxido de zinco e parte do zinco metálico das misturas, isto é, o zinco proveniente do zinco metálico contribuiu com 63,7 - 59,3 = 4,4%, com 49,7 - 39,5 = 10,2% e com 34,2 - 19,8 = 14,4% no teor de zinco das misturas A, B e C, respectivamente, extraído por esse extrator.

4) A solução de citrato de amônio na diluição (1 + 9) solubilizou todo o óxido de zinco e parte do zinco metálico das três misturas, isto é, o zinco metálico contribuiu com 65,2 - 59,3 = 5,9%, com 46,6 - 39,5 = 7,1% e com 28,6 - 19,8 = 8,8% no teor de zinco das misturas A, B e C, respectivamente, extraído por esse extrator.

Assim, confirmando-se os resultados obtidos no óxido de zinco p.a. e no zinco metálico p.a., quando isolados, a solução de citrato de amônio na diluição (1 + 9), mostrou-se mais uma vez a menos eficiente na solubilização do zinco metálico.

TABELA 2 - Contribuição do óxido de zinco p.a. e do zinco metálico p.a. no teor total de zinco das misturas A, B e C.

Misturas	Teor	Teores provenientes do	
	Total	ZnO p.a.	Zn metálico p.a.
	% Zn		% Zn
A	82,7	59,3	23,6
B	86,7	39,5	47,2
C	90,5	19,8	70,7

TABELA 3 - Extração do zinco de misturas de óxido de zinco p.a. e zinco metálico p.a., de diferentes composições, por diversos métodos de extração.

Solução Extratora	Tempo de fervura (min.)	Misturas		
		A	B	C
			% Zn	
HCl conc. ⁽¹⁾	até secar	82,5	86,9	90,0
NH ₄ Cl - 2N	05	56,9	50,4	30,9
CiNH ₄ ⁽²⁾ , pH = 7,0, (1 + 3)	05	63,7	49,7	34,2
CiNH ₄ ⁽²⁾ , pH = 7,0, (1 + 9)	05	65,2	46,6	28,6

(1) Método oficial da legislação brasileira.

(2) Citrato de amônio.

Esses métodos de extração de zinco foram aplicados em amostras de produtos comerciais, de diferentes origens e naturezas, estando os resultados apresentados na TABELA 4. Deve ser esclarecido que as amostras ZnO - 1 e ZnCO₃ apresentavam excelente aspecto e a de ZnO - 4 tinha a garantia de 50% de Zn.

Dentre as amostras de óxido de zinco, apenas as ZnO - 1 e ZnO - 4 atendem à legislação em vigor, isto é, mínimo de 50% de zinco total. Porém, quando submetidas à extração do zinco pelos extratores estudados, apenas a ZnO - 1 confirmou a garantia. As demais amostras apresentaram teores de zinco inferiores ao teor total, indicando a presença também de outras formas de zinco, além da forma de óxido.

A amostra de ZnCO₃, apesar de mostrar

excelente aspecto, não atende à legislação em vigor, isto é, mínimo de 52% de zinco total, mas sua solubilidade nos extratores estudados foi elevada, notadamente nas soluções de citrato de amônio nas diluições (1 + 3) e (1 + 9).

As amostras de sulfeto de zinco apresentaram teores elevados de zinco total, visto que o teor de zinco no composto puro é de 67,09%. No entanto, uma das amostras apresentou solubilidade bastante baixa nos extratores estudados, sendo insolúvel na solução de citrato de amônio na diluição (1 + 9); a outra amostra apresentou solubilidade relativamente alta nos extratores.

As amostras de silicato de zinco apresentaram teores bastante variáveis de zinco total, porém, apenas uma (ZnSiO₄ - 1) aproximou-se do teor teórico do composto puro que é 41,52%.

TABELA 4 - Extração de zinco de amostras de produtos comerciais de diferentes origens e naturezas, pelos extratores estudados.

Amostra	Extrator			
	HCl ⁽¹⁾ conc.	NH ₄ CL ⁽²⁾ 2N	CiNH ₄ ⁽²⁾⁽³⁾ (1 + 3)	CiNH ₄ ⁽²⁾⁽³⁾ (1 + 9)
	% Zn			
ZnO - 1	79,9	76,3	78,9	79,1
ZnO - 2	47,9	41,4	45,3	42,6
ZnO - 3	20,4	16,9	17,3	15,4
ZnO - 4	50,7	41,9	43,0	37,1
ZnCO ₃	48,5	43,3	46,6	46,4
ZnS - 1	60,9	1,2	1,0	0,0
ZnS - 2	64,3	39,1	45,8	40,7
ZnSiO ₄ - 1	39,3	36,9	39,3	34,7
ZnSiO ₄ - 2	21,1	14,7	21,2	15,2
ZnSiO ₄ - 3	9,4	0,0	4,6	2,3
ZnSiO ₄ - 4	14,2	0,0	2,3	4,5
ZnSiO ₄ - 5	17,0	6,2	6,8	5,7

(1) Método oficial da legislação brasileira. (2) Tempo de fervura: 5 minutos. (3) Citrato de Amônio.

TABELA 5 - Teores totais de cobre, chumbo e cádmio nas amostras. Média de 3 repetições.

Amostras	Cu	Pb	Cd
		ppm	
ZnO, p.a.	5,0	0,0	0,0
Zn metálico, p.a.	2,7	5,0	45,5
ZnO - 1	26,3	153,3	7,7
ZnO - 2	89.100,0 ^(*)	2.054,1	31,1
ZnO - 3	76.300,0 ^(*)	1.282,2	29,3
ZnO - 4	70.500,0 ^(*)	516,5	82,7
ZnCO ₃	1,0	0,0	7,5
ZnS - 1	36,3	0,0	0,0
ZnS - 2	3.100,0	275,5	30,1

(*) Esses valores expressos em porcentagem correspondem a 8,91%, 7,63% e 7,05% de Cu, respectivamente.

E essa amostra e a de $ZnSiO_3$ - 2 mostraram alta solubilidade nos extratores estudados, enquanto as demais mostraram baixa solubilidade nos extratores em relação ao teor total de zinco.

Esses dados mostram, mais uma vez, que a solução de citrato de amônio na diluição (1 + 9) pode contribuir para melhor caracterizar os compostos de zinco utilizados como fertilizantes.

Finalmente, foram determinados os teores totais de cobre, chumbo e cádmio em algumas das amostras estudadas e os resultados encontram-se na TABELA 5.

Observa-se o elevado teor de cobre apresentado pelas amostras de ZnO - 2, ZnO - 3 e ZnO - 4. Nessas amostras, os teores de chumbo e de cádmio também foram relativamente elevados quando comparados com os teores desses elementos na amostra ZnO - 1.

CONCLUSÃO

A solução de citrato de amônio, na diluição (1 + 9), pode servir para melhor caracterizar os produtos contendo zinco insolúvel em água e comercializados como fertilizantes simples. Apesar de não se mostrar como o extrator químico ideal, pode auxiliar, de maneira significativa, na fiscalização do comércio desses produtos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Ministério da Agricultura. Laboratório Nacional de Referência Vegetal. *Análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes*. Brasília, LANARV; 1983. 104p.

BRASIL. Leis, decretos, etc. Portaria nº 01, de 04 de mar. de 1983. *Diário Oficial da União*, Brasília, 09 de mar. de 1983.

MALAVOLTA, F. *Manual de química agrícola: nutrição de plantas e fertilidade do solo*. São Paulo, Agronômica Ceres", 1976. 528p

Trabalho entregue para publicação em 03.10.91
Trabalho aprovado para publicação em 30.09.92