

Foto: David Vilas Boas de Campos



Determinação do Teor de Nitrogênio em Fertilizantes Nitrogenados Utilizando Dois Métodos

Rodrigo Mendes Cavallini¹
David Vilas Boas de Campos²
André Marcelo de Souza³
Fabiano de Carvalho Balieiro²
Ioná Rech⁴
José Carlos Polidoro²

Introdução

Os solos brasileiros, em sua maioria, são de baixa fertilidade natural e apresentam baixos teores de nutrientes, notadamente o nitrogênio, requerendo assim adubos contendo este elemento na sua composição. Os fertilizantes nitrogenados são produtos de natureza fundamentalmente mineral, natural ou sintético, obtidos por processos físicos, químicos ou físico-químicos, fornecedores de nitrogênio na forma amoniacal, amídica ou nítrica. Atualmente, a ureia tem merecido destaque na pesquisa agropecuária, pois corresponde a 60% dos fertilizantes nitrogenados em uso no Brasil, seguida do sulfato de amônio. De acordo com dados do Ministério da Fazenda (BRASIL, 2011), cerca de 75% das fontes nitrogenadas são provenientes de importações. As principais vantagens do uso da ureia são sua alta concentração de nitrogênio, menores custos por unidade de nitrogênio, além da alta solubilidade, baixa corrosividade e facilidade de mistura com outras fontes (MELGAR et al., 1999). A principal desvantagem da ureia é a elevada perda de N por volatilização de NH_3 , especialmente quando o fertilizante é aplicado na superfície do solo (CANTARELLA, 2007).

As perdas de N por volatilização podem ser reduzidas utilizando minerais do grupo dos aluminossilicatos como aditivo aos fertilizantes, atuando no controle da retenção e liberação de NH_4^+ . Segundo estudos realizados por Bernardi et al. (2007), o uso da mistura de ureia com 25% destes minerais proporciona a melhor utilização do N nas doses mais elevadas deste fertilizante, indicado pelo maior teor foliar desse nutriente.

Tanto os fertilizantes tradicionais quanto os fertilizantes que agregam novas tecnologias devem seguir os conceitos de qualidade de um produto industrial, que é bastante amplo e diversificado. As características de qualidade dos fertilizantes são as condições naturais ou artificiais com que esses produtos podem se apresentar e tem relação direta ou indireta com sua eficiência. Marzinotto Filho et al. (1988) descrevem no Manual de Controle de Qualidade de Fertilizantes Minerais Sólidos, da Associação Nacional para a Difusão de Adubos e Corretivos Agrícolas (ANDA), que as características dos fertilizantes podem ser de natureza física, como: estado físico; granulometria; consistência; fluidez e

¹ Engenheiro agrônomo, estagiário da Embrapa Solos, Rua Jardim Botânico, 1024, Rio de Janeiro, RJ, 22460-000. <https://www.embrapa.br/fale-conosco/sac/>

² Pesquisador da Embrapa Solos. Rua Jardim Botânico, 1024, Jardim Botânico, Rio de Janeiro, RJ. CEP 22460-000.

³ Analista da Embrapa Solos. Rua Jardim Botânico, 1024, Jardim Botânico, Rio de Janeiro, RJ. CEP 22460-000.

⁴ Mestranda do PPGraduação em Solos e Nutrição de Plantas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"/ESALQ, Piracicaba, SP.

densidade; de natureza físico-química: solubilidade; higroscopicidade; empedramento e índice salino; e químicas: número de nutrientes, forma química de nutrientes e concentração dos nutrientes. A concentração de nutrientes é uma das características preponderantes relativa à qualidade dos fertilizantes. Com base nisso, a Embrapa Solos vem estudando a tecnologia de produção desses fertilizantes e um aspecto importante na caracterização desses materiais produzidos é a análise do teor total do nitrogênio presente nesses produtos. Nos métodos oficiais, é necessária a solubilização completa dos fertilizantes nitrogenados, etapa que apresenta dificuldades de procedimento analítico para os fertilizantes de liberação lenta que recebem aditivos como argilas, matéria orgânica, polímeros, apresentando por isso uma maior solubilidade. Este estudo teve como objetivo comparar o método oficial descrito pelo Manual de Análises de Fertilizantes do MAPA com outro método utilizando ácido sulfúrico, sulfato de potássio e sulfato de cobre, em que não é necessária a solubilização do fertilizante.

Material e Métodos

Este trabalho foi conduzido no Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos. Foram escolhidas 12 amostras de fertilizantes nitrogenados, sendo três ureias comerciais, Ureia Heringer, Ureia Nitro MAIS e Ureia Nitro Gold, uma ureia em pó (moída finamente, matéria prima para granulação) e oito ureias de liberação lenta, produzidas no Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos, granuladas a partir da ureia em pó moída finamente, com adição de aluminossilicatos em diferentes proporções. Os fertilizantes identificados por: NZN 1, NZN 2, NZN 3, NZN 4, à base de aluminossilicato de rochas nacionais, possuem valores teóricos de 40,5, 38,3, 36 e 33,8% de N, respectivamente, e NZC 1, NZC 2, NZC 3 e NZC 4, à base de aluminossilicato de rochas cubanas, possuem teores declarados correspondentes a 41,6, 38,3, 33,8 e 31,5% de N, respectivamente.

O teor de nitrogênio dos fertilizantes foi determinado através de dois métodos. Foi utilizado um dos métodos oficiais do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e também um método alternativo e, desta forma, foi feita a comparação entre esses métodos analíticos, utilizando quatro repetições de cada produto, no Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes na Embrapa Solos. Os dois métodos comparados neste estudo fundamentam-se na amonificação de

todas as formas não amoniacais de nitrogênio seguida da destilação alcalina da amônia, que é recebida numa quantidade em excesso de ácido bórico. O borato de amônio formado é titulado com ácido padronizado.

Foi escolhido o Micrométodo da Liga de Raney como método oficial do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que é um dos quatro métodos recomendados para fertilizantes nitrogenados solúveis em água (BRASIL, 2007). As amostras de fertilizantes foram homogeneizadas e peneiradas, descartando a massa retida na peneira de 4,0 mm, aproveitando somente a massa retida na peneira de 1,0 mm. Pesou-se 1 g do fertilizante nitrogenado, transferindo a massa para um balão volumétrico de 250 mL para solubilização do fertilizante. Após agitação manual por cinco minutos, o balão foi deixado em repouso por 30 minutos. Pipetou-se uma alíquota (esse volume precisa conter entre 5 e 15 mg de N) e fez-se a digestão em bloco digestor junto com 0,7 g da liga de Raney e 5 mL de H₂SO₄ concentrado, até o surgimento de densos fumos brancos no interior do tubo de digestão. Uma prova em branco foi preparada seguindo o mesmo procedimento. A amostra digerida foi posteriormente destilada após adição de 40 mL NaOH 40 g.L⁻¹ em equipamento destilador Kjeltex 8100 FOSS, em que a amônia destilada foi recolhida em erlenmeyer de 250 mL contendo 10 mL de ácido bórico 4% e três gotas da mistura de indicadores (um volume de vermelho de metila misturado com 10 volumes de verde de bromocresol), sendo titulada em seguida com solução de ácido sulfúrico de concentração aproximada de 0,025 mol.L⁻¹, previamente padronizado, em bureta volumétrica.

O teor de N dos fertilizantes foi calculado pela fórmula seguinte:

$$\%N = \frac{700,35 \times M \times (V_a - V_b)}{A \times G}$$

Em que:

M = molaridade da solução de ácido sulfúrico padronizada (mol.L⁻¹)

V_a = volume da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação da amostra (mL)

V_b = volume da solução de ácido sulfúrico gasto na titulação do branco (mL)

A = alíquota pipetada (mL)

G = massa inicial da amostra pesada (1 g)

O método alternativo difere do método oficial pela digestão da massa do fertilizante pesado diretamente no tubo digestor, não necessitando assim da solubilização da amostra de fertilizante, e posteriormente adicionando K_2SO_4 , $CuSO_4$ e H_2SO_4 para a destilação. A titulação da amostra digerida é feita com ácido clorídrico. Pesou-se 0,18 g do fertilizante nitrogenado previamente preparado conforme citado no método anterior, transferindo essa massa diretamente para o tubo digestor, com adição de 7 g K_2SO_4 , 0,8 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ e 12 mL de H_2SO_4 concentrado. Fez-se a digestão em bloco digestor aumentando a temperatura gradativamente até a solubilização dos reagentes adicionados, por um período de 1 hora. A destilação da amostra foi semelhante ao método oficial do MAPA, embora neste método não houve formação de fumos brancos, o que ocorre no método oficial do MAPA. A amostra digerida foi titulada em seguida com solução de ácido clorídrico de concentração aproximada de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, previamente padronizado, em bureta volumétrica.

O teor de N dos fertilizantes foi calculado pela fórmula seguinte:

$$\%N = \frac{14.007 \times M \times 100 \times (V_a - V_b)}{G}$$

Considerando:

M = molaridade da solução de ácido clorídrico padronizada (mol.L^{-1})

V_a = volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra (mL)

V_b = volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação do branco (mL)

G = massa inicial da amostra pesada (180 mg)

Para avaliar os dois métodos estudados para a determinação de Nitrogênio (%N), dois testes estatísticos foram aplicados ao conjunto de dados, o teste F de Fisher e o teste t de Student.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o processo de digestão foi observado que o aquecimento não é uniforme no bloco digestor, e é comum que as amostras sejam digeridas em tempos diferentes, devido à heterogeneidade do aquecimento. Pelo método do MAPA, pode ocorrer a formação de bolhas que ascendem no tubo digestor, podendo ficar um pouco de material agarrado nas paredes do tubo digestor. Os resultados por ambos os métodos foram próximos aos teores de N esperados nos fertilizantes nitrogenados. Os teores de N determinados pelo método alternativo geralmente foram superiores aos teores encontrados pelo método oficial do MAPA (Figura 1).

Para avaliar os dois métodos estudados para a determinação do teor de Nitrogênio, o teste F de Fisher e o teste t de Student foram aplicados ao conjunto de dados. Para esta finalidade, todas as amostras foram consideradas como sendo apenas uma única classe, ou seja, replicatas de medidas, o que resultou em 42 medidas. Primeiramente, o teste F foi aplicado para as variâncias com o objetivo de avaliar se as mesmas provêm de uma mesma população. O valor de F calculado foi 1,09 e o F crítico foi de 2,09, portanto, com 95% de confiança, comprovando que as variâncias provêm da mesma população. O teste t de Student para comparação entre duas médias foi então aplicado com o objetivo de avaliar se os métodos

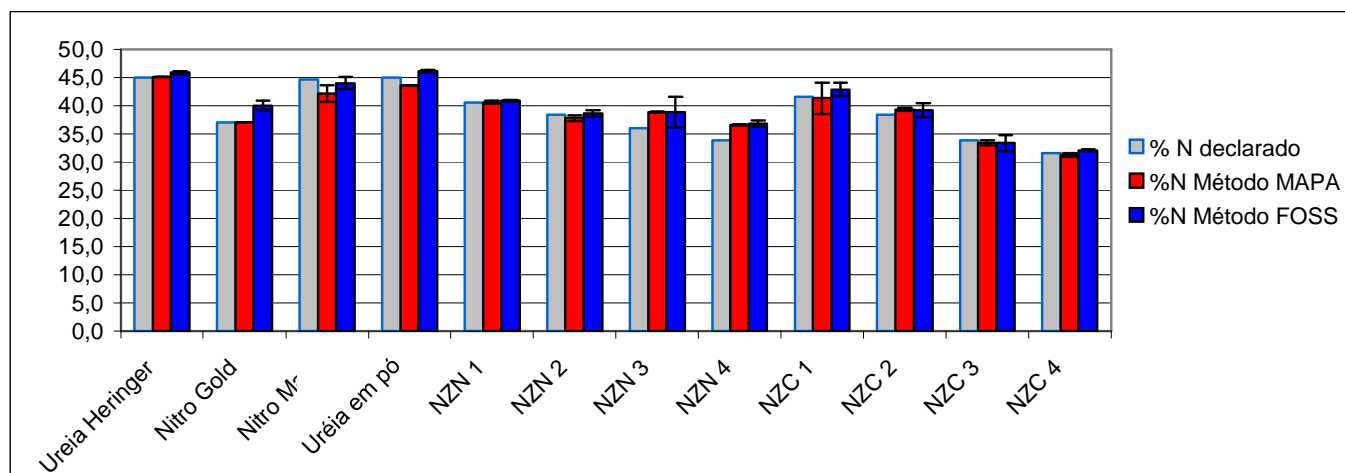


Figura 1 - Teor de nitrogênio em amostras de fertilizantes nitrogenados utilizando o método oficial da MAPA e o método alternativo.

estudados fornecem resultados equivalentes. A variância agrupada foi de 18,01 (82 graus de liberdade), o valor de t calculado foi de -0,86 e o valor de t crítico de 1,99 (teste t de duas caldas com 95% de confiança). Considerando que o valor t calculado foi menor que o valor t crítico, pode-se afirmar que os métodos estudados fornecem valores estatisticamente iguais para o teor de N. O teste t também foi aplicado para verificar se a média dos teores de N obtidos por ambos os métodos está em concordância com o valor teórico para cada uma das classes de amostras estudadas, sendo que, neste caso, o teste t foi aplicado para 95% e 99% de confiança. A Tabela 1 apresenta os valores dos teores de N teóricos (valores médios), os valores médios obtidos pelo método 1 e pelo método 2, os valores de t calculados para ambos os métodos e o valor de t crítico para 95% e 99% de

confiança. Analisando os dados contidos na Tabela 1, observa-se que os valores de t calculados estão fora da região de rejeição da hipótese nula para a maioria das classes (HO: a média determinada experimentalmente é igual ao valor teórico), com 95% e 99% de confiança (graus de liberdade entre 3 e 4).

Portanto, existe concordância entre o valor teórico, considerado como sendo o valor conhecido, e o valor calculado para ambos os métodos, conforme observado na Tabela 1. Com os resultados obtidos, pode-se considerar que os métodos avaliados foram adequados e podem ser utilizados na determinação do teor de N nos fertilizantes comerciais e de liberação lenta. Pela Instrução Normativa nº 27, os teores de N declarados (ou teóricos) dos fertilizantes analisados estão corretos.

Tabela 1. Comparação entre os valores teóricos dos teores de N e os valores obtidos pelos métodos estudados e os respectivos valores de teóricos de t e t crítico.

Fertilizante nitrogenado	%N teórico (declarado)	%N Método oficial	%N Método alternativo	t calculado Método oficial	t calculado Método alternativo	t crítico (0,05)	t crítico (0,01)
Ureia Heringer	45,0	45,1	45,8	0,9	3,3	3,2	5,5
Nitro Gold	37,0	37,0	40,0	-0,6	39,1	4,3	9,9
Nitro Mais	44,6	42,1	44,0	-7,1	-1	3,2	9,9
Uréia em pó	45,0	43,6	46,1	-13,8	5,4	4,3	9,9
NZN 1	40,5	40,5	40,8	1,2	-3,2	3,2	9,9
NZN 2	38,3	37,8	38,6	-1,6	-1,5	3,2	9,9
NZN 3	36,0	38,8	38,8	3,7	3	3,2	9,9
NZN 4	33,8	36,6	36,8	20,7	9,6	3,2	5,5
NZC 1	41,6	41,3	42,8	-0,3	1,1	4,3	9,9
NZC 2	38,3	39,3	39,1	5,2	1,9	3,2	5,5
NZC 3	33,8	33,3	33,3	-1,6	0,7	3,2	5,5
NZC 4	31,5	31,2	32,0	-1,2	3,0	3,2	5,5

CONCLUSÕES

Os teores de N declarados dos fertilizantes são equivalentes aos valores calculados por ambos os métodos utilizados.

Para as amostras de fertilizantes nitrogenados avaliadas, o método alternativo pode ser utilizado para a determinação de N total, tendo como vantagens não precisar solubilizar a amostra e menor tempo de análise.

REFERÊNCIAS

BERNARDI, A. C. de C.; PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. de M. **Produção de matéria seca e teores de nitrogênio em milho para silagem adubado com uréia misturada a zeólita.** São Carlos, SP: Embrapa Pecuária Sudeste, 2007. 6 p. (Embrapa Pecuária Sudeste. Comunicado técnico, 77).

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução normativa nº 28, de 27 de julho de 2007. Aprova os Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes Minerais, Orgânicos, Organo-Minerais e Corretivos, disponíveis na Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial - CGAL/SDA/ MAPA, na Biblioteca Nacional de Agricultura – BINAGRI e no sítio do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento na rede mundial de computadores, endereço eletrônico: www.agricultura.gov.br. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 31 jul. 2007. Seção 1.

BRASIL. Ministério da Fazenda. Secretaria de Acompanhamento Econômico. **Panorama do mercado de fertilizantes – maio/2011.** 2011. Disponível em: <http://www.seae.fazenda.gov.br/central_documentos/panoramassetoriais/i_fert_seae_011_fertilizantesglauco.pdf?searchterm=FERTILIZANTES>. Acesso em: 10 mar. 2012.

CANTARELLA, H. Nitrogênio. In: NOVAIS, R. F.; ALVAREZ V., V. H.; BARROS, N. F. de; FONTES, R. L. F.; CANTARUTTI, R. B.; NEVES, J. C. L. (Ed.). **Fertilidade do solo.** Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. cap. 7, p. 375-470.

MARZINOTTO FILHO, H.; MORAES, P. R. de; BARUFFI, U. S.; CARNEIRO, E. M.; RIBEIRO, C. R. T.; BIANCHI, J. L.; FINO, C. R.; OSHINA, E. H.; ALCARDE, J.C. **Manual de controle de qualidade de fertilizantes minerais sólidos.** São Paulo: ANDA, 1988. 58 p.

MELGAR, R.; CAMOZZI, M. E.; FIGUEROA, M. M. **Guía de fertilizantes, enmiendas y productos nutricionales.** Buenos Aires: Instituto Nacional de Tecnología Agropecuária, 1999. 260 p.

ANEXO

Foto: David Campos

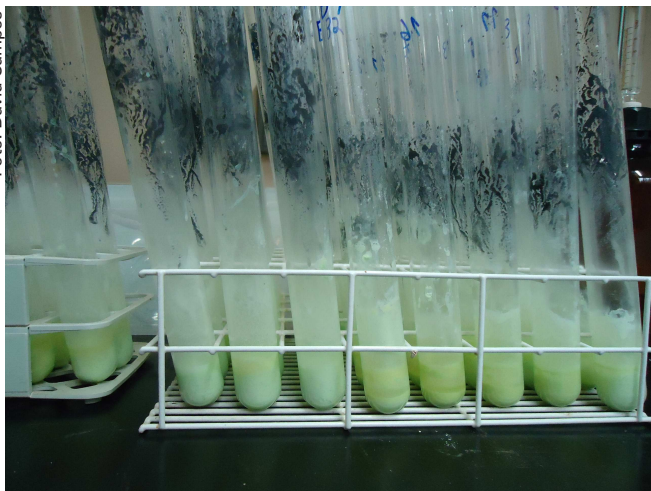


Foto 1. Tubos após digestão em bloco digestor pelo Micrométodo da liga de Raney.

Foto: David Campos

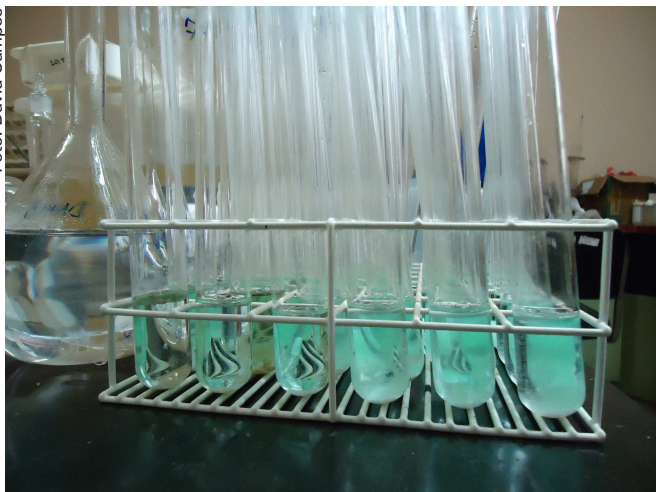


Foto 2. Tubos após digestão em bloco digestor pelo método alternativo.

Foto: David Campos



Foto 3. Destilação de amostra digerida, para posterior titulação.

Comunicado Técnico, 68

Embrapa Solos
Endereço: Rua Jardim Botânico, 1024. Jardim Botânico. Rio de Janeiro, RJ. CEP: 22460-000
Fone: (21) 2179 4500
Fax: (21) 2274 5291
<https://www.embrapa.br/fale-conosco>
<https://www.embrapa.br/solos/publicacoes>

1ª edição
 1ª impressão (2013): online

Comitê de publicações

Presidente: Daniel Vidal Perez
Secretária-Executiva: Jacqueline S. Rezende Mattos
Membros: Ademar Barros da Silva, Cláudia Regina Delaia, Mauricio Rizzato Coelho, Elaine Cristina Cardoso Fidalgo, Joyce Maria Guimarães Monteiro, Ana Paula Dias Turetta, Fabiano de Carvalho Balieiro, Quitéria Sônia Cordeiro dos Santos.

Expediente

Supervisão editorial: Jacqueline S. Rezende Mattos
Revisão de texto: André Luiz da Silva Lopes
Normalização bibliográfica: Luciana Sampaio de Araujo
Editoração eletrônica: Jacqueline S. Rezende Mattos