

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

JACQUELINE DALLA VECHIA

**COMPARAÇÃO METODOLÓGICA PARA DETERMINAÇÃO
EMPÍRICA DE ENXOFRE EM FERTILIZANTES MINERAIS**

Porto Alegre, 2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

JACQUELINE DALLA VECHIA

**COMPARAÇÃO METODOLÓGICA PARA DETERMINAÇÃO
EMPÍRICA DE ENXOFRE EM FERTILIZANTES MINERAIS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico - QUI” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção de grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes

Orientador

Msc. Tiago Charão de Oliveira

Co-orientador

Porto Alegre, 2012

RESUMO

Neste trabalho foram comparados três métodos para determinação de enxofre em fertilizantes minerais. Dentre as metodologias aplicadas, encontram-se o método gravimétrico por peróxido de hidrogênio, o método por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e o método turbidimétrico com sistema de injeção em fluxo. Utilizou-se extração com hidróxido de potássio e peróxido de hidrogênio para permitir a determinação do enxofre em suas diversas formas, inclusive elementar. No método gravimétrico, foi realizada a precipitação do enxofre na forma de sulfato de bário, com solução de cloreto de bário 100 g L^{-1} , e posterior filtragem à vácuo do precipitado, à fim de verificar a massa obtida. A amostra de fertilizante foi diluída, e o enxofre determinado em um ICP OES com nebulizador pneumático. Na turbidimetria, foi precipitado sulfato de bário por uma solução de cloreto de bário 5% m/v e foi detectada a turbidez da mistura em um espectrofotômetro de absorção molecular no UV-Visível. A extração em meio alcalino não foi satisfatória para métodos espectrométricos, devido ao alto efeito de matriz gerado no ICP OES e, da capacidade de limitar a formação do precipitado de sulfato de bário na turbidimetria. Dos métodos estudados, o método por ICP OES mostrou-se o de maior custo de implantação e apresentou alto custo de manutenção, ao contrário do baixo custo de implantação do método turbidimétrico e do baixo custo de manutenção dos equipamentos do método gravimétrico.

Palavras-chave: Fertilizante, enxofre, ICP OES, turbidimetria, injeção em fluxo.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estrutura técnica produtiva dos fertilizantes minerais.

FIGURA 2 - Processos que ocorrem com a solução da amostra no plasma.

FIGURA 3 - Figura mostrando como o cadinho deve ser posicionado na porta da mufla para que ocorra a calcinação do precipitado.

FIGURA 4 - Esquema do nebulizador V-groove.

FIGURA 5 - Configuração com vista de observação radial do plasma.

FIGURA 6 - Montagem do sistema de injeção em fluxo para análise turbidimétrica.

FIGURA 7 - Curva de calibração de enxofre em 3% (v/v) de ácido nítrico, obtida por ICP OES.

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Parâmetros instrumentais usados para determinação de enxofre total em fertilizante mineral empregando ICP OES.

TABELA 2 - Percentagem de enxofre encontrado na amostra de fertilizante mineral, a partir da análise gravimétrica.

TABELA 3 - Percentagem de enxofre encontrado na amostra de fertilizante mineral, nos laboratórios participantes do interlaboratorial 05/2011.

TABELA 4 - Quantidade de enxofre encontrado na amostra de fertilizante mineral em 3% (v/v) de ácido nítrico, por ICP OES.

TABELA 5 - Percentagem de enxofre encontrado na amostra de fertilizante mineral em 20% (v/v) de ácido nítrico, por ICP OES.

TABELA 6 - Custos para implantação dos métodos avaliados, comum a todos os métodos.

TABELA 7 - Custos para implantação da metodologia oficial, método gravimétrico por peróxido de hidrogênio.

TABELA 8 - Custos para implantação da metodologia desenvolvida, método por ICP OES.

TABELA 9 - Custos para manutenção anual dos métodos avaliados, comum a todos os métodos.

TABELA 10 - Custos para manutenção anual, da metodologia oficial, método gravimétrico do peróxido de hidrogênio.

TABELA 11 - Custos para manutenção da metodologia desenvolvida, método por ICP OES.

LISTA DE SIGLAS

AOAC - *Association of Official Analytical Chemists*.

ICP OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*).

LANAGRO - Laboratórios Nacionais Agropecuários.

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.

MAP - Fosfato de monoamônio.

DAP - Fosfato de diamônio.

ANDA - Associação Nacional para Difusão de Adubos.

FIA - Análise por injeção em fluxo (do inglês, *flow injection analysis*).

EDTA - Ácido etilenodiaminotetracético.

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	9
1. ESTADO DA ARTE	10
1.1 FERTILIZANTES MINERAIS	10
1.2 ENXOFRE	12
1.3 LEGISLAÇÃO	14
1.4 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)	16
1.5 TURBIDIMETRIA	17
2. SITUAÇÃO ATUAL	19
3. OBJETIVOS	22
4. PROPOSTA TECNOLÓGICA	23
5. METODOLOGIA	24
5.1 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE TRABALHO	24
5.1.1 Método gravimétrico por peróxido de hidrogênio.....	24
5.1.2 Método por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	25
5.1.3 Método turbidimétrico com sistema de injeção em fluxo	25
5.2 PREPARO DE PADRÕES E AMOSTRAS	25
5.2.1 Preparo dos padrões	25
5.2.2 Preparo das amostras	26
5.3 MÉTODO GRAVIMÉTRICO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	27
5.4 MÉTODO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)	28
5.5 MÉTODO TURBIDIMÉTRICO COM SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO.....	30
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
6.1 MÉTODO GRAVIMÉTRICO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	32
6.2 MÉTODO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)	34
6.3 MÉTODO TURBIDIMÉTRICO COM SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO.....	36
6.4 AVALIAÇÃO DE CUSTOS	37
7. CONCLUSÃO	42
8. PERSPECTIVAS	43
BIBLIOGRAFIA	44

APRESENTAÇÃO

A utilização de fertilizantes minerais é extremamente importante na agricultura, pelo fato de proporcionar, com alta eficiência, aumento na fertilidade do solo.

No Brasil, fertilizantes minerais são fiscalizados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), que estabelece o uso de métodos gravimétricos para a determinação de enxofre em fertilizantes minerais.

Métodos gravimétricos são métodos da química analítica clássica, que se baseiam na determinação da massa de um composto ao qual o analito está quimicamente ligado. Suas etapas são demoradas levando com que o tempo de análise seja muito longo.

A proposta deste projeto tecnológico foi desenvolver uma nova tecnologia de determinação de enxofre em fertilizantes minerais que possua um tempo de análise menor do que a do método oficial utilizado atualmente pelo MAPA, o método gravimétrico. Foram comparadas três métodos: método gravimétrico por peróxido de hidrogênio, método por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e método turbidimétrico com sistema de injeção em fluxo.

Foi feito um estudo de comparação de custos de implantação e de manutenção das três métodos, dando um parecer sobre a viabilidade da adoção das metodologias alternativas por laboratórios de fiscalização e perícia.

1. ESTADO DA ARTE

1.1 FERTILIZANTES MINERAIS

Nos primórdios das atividades agrícolas, eram utilizados adubos orgânicos como estrume, adubos verdes (plantas que são cultivadas com finalidade de adubo para outro cultivo), lixo e algas, pois já se sabia que com o auxílio destes compostos havia aumento no rendimento do cultivo.

Na época em que terminou a segunda guerra mundial, momento em que se usava muito nitrato para explosivos e enxofre para espoletas, restou grande estoque destas substâncias, e devido a isto se iniciou uma revolução industrial, gerando um novo destino para aplicação destas matérias-primas, na produção de fertilizantes minerais.

Com a revolução industrial dos fertilizantes minerais, os fertilizantes orgânicos acabaram sendo esquecidos devido a sua baixa eficiência em comparação ao fertilizante mineral que é muito solúvel e concentrado, conseqüentemente gerando lucros maiores para os agricultores e mais elevados padrões de vida, além de seu transporte ser facilitado pela diminuição do volume devido ao maior rendimento.

Os fertilizantes são indispensáveis em países onde os solos são cultivados de maneira intensa. Os fertilizantes têm como função fornecer ao solo os elementos retirados pelas plantas, com objetivo de manter ou intensificar sua produção. Sua participação é fundamental para o aumento do rendimento físico da agricultura, isto é, sua produtividade. Com tudo isso, quando o solo se encontra deficiente em algum dos nutrientes necessários para determinado cultivo, para o enriquecimento do solo, o fertilizante é distribuído.

A planta é constituída de 5% de minerais proveniente do solo, onde se encontram elementos minerais essenciais para a planta, estes elementos se classificam de acordo com a quantidade de que a planta necessita. São os *macronutrientes*, que se subdividem em *primários* onde se encontram o nitrogênio (N), fósforo (P) e o potássio (K), e os *secundários* englobando o cálcio (Ca), magnésio (Mg) e enxofre (S). Por outro lado têm-se os *micronutrientes* que constitui os metais cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e zinco (Zn), e os não metais cloro (Cl) e boro (B), segundo Malavolta (1981).

Os fertilizantes minerais encontram-se no estado físico sólido, líquido e gasoso, que contem um ou mais nutrientes, geralmente o trio NPK (nitrogênio, fósforo e potássio), sob forma inorgânica disponível para a planta. Estes fertilizantes têm como objetivo

complementar a composição química e biológica do solo para que ele possa oferecer à planta condições favoráveis de crescimento, suprimento suficiente de nutrientes, de água e bom desenvolvimento de suas raízes (Malavolta, 1981).

Ao longo dos séculos foram sendo descobertos vários compostos fornecedores de nutrientes que entravam para a indústria dos fertilizantes. Estes compostos eram na maioria das vezes obtidos como subprodutos de algum processo ou oriundos de rochas e sais, ou também sintetizados industrialmente (Malavolta, 1981).

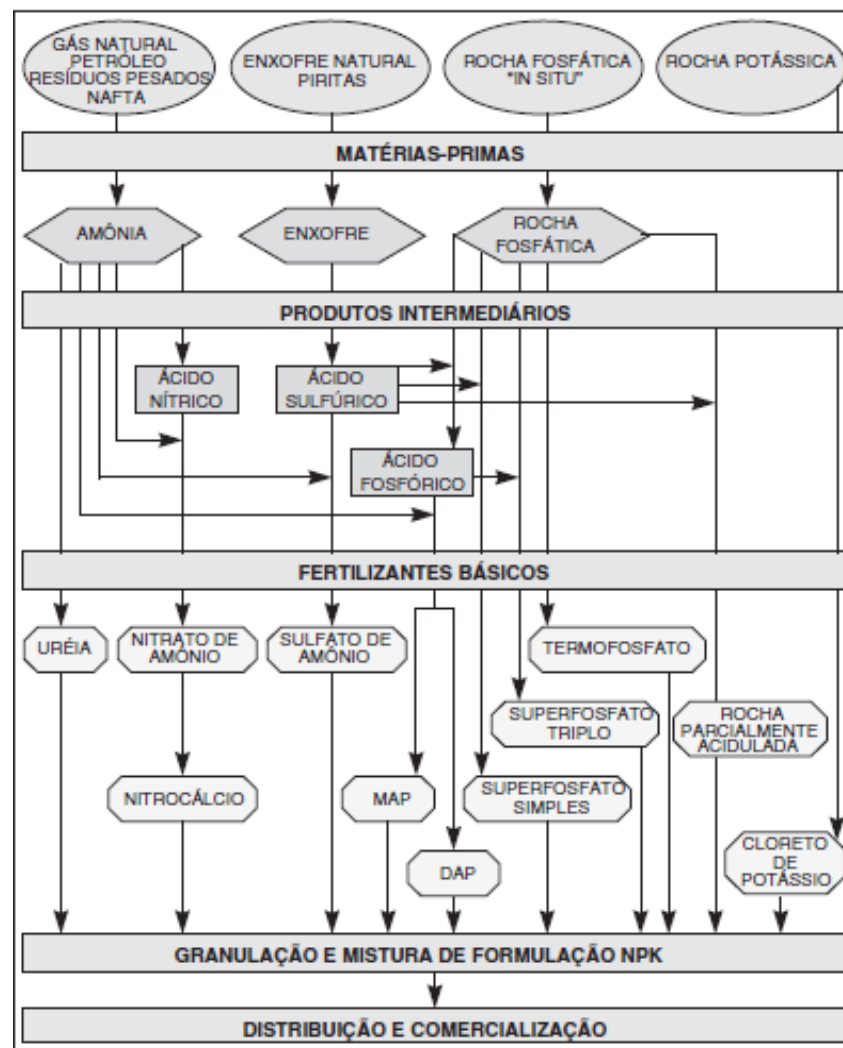
O consumo de fertilizantes no Brasil teve um crescimento acentuado a partir do ano de 1966, decorrente das seguras recomendações quanto a doses, época e modo de aplicação nas diferentes culturas, isto devido ao acúmulo de dados de pesquisa que vinham sendo realizadas (Malavolta, 1981).

As informações, cada vez mais aprimoradas e frequentes chegavam aos agricultores principalmente pela extensão efetuada por órgãos oficiais, pelas indústrias e por projetos especiais, como por exemplo, a “Operação Tatu” no Sul do País. Foram feitos também ensaios, demonstrações e dias de campo realizados sob a coordenação geral da Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA). Na mesma época houve também o surgimento de uma política de créditos e subsídios para fertilizantes, além de preços mais baixos para produtos agrícolas o que ajudou no aumento do consumo dos fertilizantes (Malavolta, 1981).

A cadeia produtiva dos fertilizantes minerais pode ser reproduzida pela Figura 1, cujas as etapas de produção vão desde a extração da matéria-prima até a composição de formulações aplicadas diretamente na agricultura.

A extração dos minérios fornece as matérias-primas básicas dos fertilizantes, entre eles o gás natural, o rasf (resíduo asfáltico do petróleo) e a nafta, além da rocha fosfática, do enxofre e das rochas potássicas. A partir destes insumos, são obtidas as matérias-primas intermediárias, principalmente o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico, a amônia anidra e os fertilizantes simples, de onde se originam os fertilizantes básicos, como a uréia, o sulfato de amônio, o fosfato de monoamônio (MAP), o fosfato de diamônio (DAP), o superfosfato simples e o cloreto de potássio, que no final da cadeia produtiva, originam os fertilizantes granulados e as misturas de formulação NPK, complexos (Albuquerque et al).

Figura 1 - Estrutura técnica produtiva dos fertilizantes minerais (Albuquerque et al).



Fonte: Petrofértil. Coppe-UFRJ (Ano 1992)

1.2 ENXOFRE

O elemento enxofre está presente em grandes quantidades nas plantas, se assemelhando a fração de fósforo também presente. O enxofre é essencial para as culturas hortícolas além de sua trivial importância no cultivo de trigo, vinha, cana de açúcar e café (Gomes, 1984).

De acordo com Gomes (1984), na maioria dos solos, o enxofre também é encontrado em abundância, este exibindo ação fertilizante e microbiológica, que favorece a vitalidade de alguns microorganismos úteis, além de apresentar ação antiparasitária. O enxofre é

comumente encontrado na forma orgânica e como sulfatos solúveis e insolúveis, sendo os primeiros mais predominantes. Um inconveniente é a tendência à redução da concentração de enxofre presente no solo, pela cultura intensiva e a decorrência dos sulfatos entrarem em solução e serem arrastado pelas águas de deslizamento e infiltração. Com tudo isso, nasce a necessidade das adubações.

Próximo ao ano de 1966, como já citado no trabalho, houve aumento no emprego dos adubos, fazendo crescer o consumo de NPK e conseqüentemente gerando mais colheitas, levando à maior extração dos elementos do solo. Isto acarretou maior importância do enxofre na formulação dos adubos (Malavolta, 1981).

Foi verificado que a deficiência de enxofre na plantação de arrozeiras na região do baixo Amazonas era limitante na sua produção, a partir de alguns estudos baseados na relação de N/S no solo. Com tudo isso, foi recomendado que o enxofre fosse distribuído nas culturas, de maneira que a relação de N/S fosse de aproximadamente 5/1, porém no caso das leguminosas a relação que deve ser considerada é de P_2O_5/S de aproximadamente 7-10/1, isto se deve ao fato de que as leguminosas possuem reservas de nitrogênio suficientes a partir da fixação biológica (Malavolta, 1981).

O enxofre, como nutriente, a partir de suas fontes é verificado na sua forma de sulfato ou na forma de enxofre elementar. Os sulfatos são encontrados no sulfato de amônio e em outros nitrogenados, nos sulfatos de potássio e de magnésio, e nos superfosfatos simples e triplo, tais como o gesso e o sulfato de cálcio hidratado. Estes sulfatos devem fazer parte da formulação dos adubos que são usualmente empregados no plantio, com exceção da adubação corretiva que deve ser feita antes do plantio, de acordo com Malavolta (1981).

Na formulação de adubos a base de enxofre na forma elementar se encontra na forma de pó ou granulada. Usualmente o enxofre na forma de pó não é utilizado nas formulações em que os ingredientes estão na forma de grânulos, devido a possível segregação do conjunto, isto é, o pó se separa dos demais componentes. Para evitar este fato indesejado, utiliza-se óleo mineral visando que o enxofre elementar em pó seja adsorvido aos grânulos dos outros fertilizantes, segundo Malavolta (1981).

Os processos de obtenção de enxofre dependem de sua origem. Podem ser aplicados, o *Refino de petróleo*, com o emprego do processo Klauss fazendo a transformação do H_2S em enxofre elementar, com o auxílio de um catalisador aquecido em determinada temperatura. A *Metalurgia*, a partir da ustulação de sulfetos de Cu, Zn, Ni, etc., ou seja, na queima destes e minérios sulfetados de ouro, obtém-se o ácido sulfúrico através da conversão do SO_2 . O

Processo Frasch, no qual consiste na fusão do enxofre em profundidade e em seguida, seu transporte à superfície. A *Mineração convencional*, baseada na ustulação, para a geração de SO_2 e a conversão deste para ácido sulfúrico (H_2SO_4). A partir de minérios de baixo teor, fusão e destilação do enxofre, atingindo o enxofre elementar (Fernandes et al)

1.3 LEGISLAÇÃO

A primeira Lei no Brasil direcionada à fertilizantes foi a Lei N° 6.138, de 8 de novembro de 1974⁴, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização do comércio de fertilizantes, corretivos e inoculantes destinados à agricultura, e dá outras providências. Ela define Fertilizante como sendo toda substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes das plantas. Ela define o Ministério da Agricultura como intermediário competente do Governo Federal, para exercer a inspeção e fiscalização referida nesta Lei. Além disso, na fiscalização do comércio entre unidades federativas compete ao Ministério da Agricultura dirimir dúvidas, julgar infrações e aplicar penalidades.

Em 1975, entrou em vigor o Decreto N° 75.583, que regulamentou a lei de inspeção e fiscalização de 1974. O Decreto definiu Macronutriente primário como sendo os elementos nitrogênio, fósforo e potássio, expressos na forma do nitrogênio (N), pentóxido de fósforo (P_2O_5) e óxido de potássio (K_2O), respectivamente; Macronutrientes secundários como sendo os elementos cálcio, magnésio e enxofre, expressos na forma de óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e enxofre (S), respectivamente; Micronutriente como sendo os elementos boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco, expressos nas formas de B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn, respectivamente. Neste mesmo Decreto, foi determinado também que os três elementos NPK deveriam ter suas garantias dos teores percentuais expressas em números inteiros, além de sua soma atingir no mínimo 24%. Foi estipulado também que a garantia, de acordo com os métodos indicados, do nitrogênio será expressa em seu teor total e, facultativamente, o teor protéico, amídico, amoniacal e nítrico; do fósforo, em pentóxido de fósforo (P_2O_5), expresso no teor solúvel em água, no teor solúvel em solução de ácido cítrico a 2%, e no teor total; o potássio na sua forma de óxido de potássio (K_2O), sendo especificado seu teor solúvel; e o enxofre (S), o cálcio (Ca), magnésio (Mg), boro (Bo), cloro (Cl), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn), molibdênio (Mo) e zinco (Zn), especificados em seus teores na forma elementar.

Além de tudo isso, esta Lei restringe que serão admitidas as seguintes variações para menos (tolerâncias) em relação aos teores registrados: em nitrogênio (N), pentóxido de fósforo (P_2O_5), e óxido de potássio (K_2O), em até 1/10 (um décimo) sem exceder 2 (duas) unidades, não podendo a soma dos teores encontrados na análise ser inferior a 95% (noventa e cinco por cento) do teor total registrado; para os macronutrientes secundários, contidos ou não em fertilizantes simples, mistos ou complexos, em até 1/10 (um décimo); para micronutrientes, em até 1 (uma) unidade, quando vendidos isoladamente e em até 30% (trinta por cento), quando em misturas com macronutrientes primários.

Foram aprovados os métodos analíticos que passam a constituir métodos padrões, oficiais, para análise de corretivos, fertilizantes e inoculantes sujeitos a inspeção e fiscalização, através da Portaria N° 31 de 1982. Para os fertilizantes minerais foi publicado o modo de preparo e ao tutorial das análises granulométrica, e química para determinação de cada elemento. Nesta Portaria foi descrita a técnica para determinação de enxofre em fertilizantes minerais, que consistia na extração de enxofre total utilizando bromo em tetracloreto de carbono juntamente com ácido nítrico e clorídrico e posteriormente a precipitação do enxofre em forma de sulfato de bário seguida de uma filtração normalmente por gravidade e secagem do precipitado para pesagem.

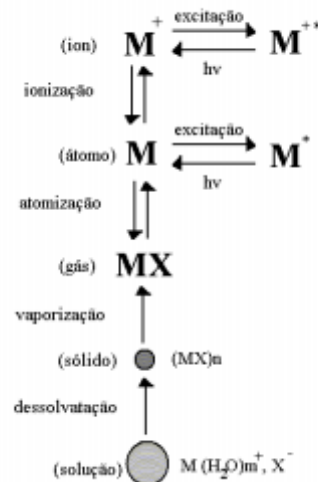
Os métodos foram revisados novamente apenas pela Instrução Normativa N° 28 de 2007 que revogou a portaria de 1982. Neste manual de métodos oficiais o método anteriormente usado na determinação de enxofre em fertilizantes minerais foi retirado e foram inseridos três novos métodos, o método gravimétrico simplificado do cloreto de bário, que consiste na extração do enxofre presente na composição da amostra na forma de sulfato, sua precipitação como sulfato de bário e pesagem deste precipitado. Aplicável somente para fertilizantes com enxofre presente na forma de sulfato; o método gravimétrico por peróxido de hidrogênio, para determinação de enxofre em fertilizantes que contenham este nutriente em qualquer de suas formas, inclusive elementar. Fundamenta-se na solubilização e oxidação de todo o enxofre presente na amostra pela ação combinada de uma digestão alcalina e oxidação com peróxido de hidrogênio, transformando-o em sulfato, e posterior precipitação deste como sulfato de bário; e o método gravimétrico do nitroclorato de potássio, que consiste em oxidar o enxofre presente na composição da amostra com o nitroclorato de potássio, transformando-o em sulfato, precipitação e pesagem deste como sulfato de bário. Aplicável aos fertilizantes contendo enxofre em suas diversas formas, inclusive enxofre elementar.

1.4 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)

O ICP OES é uma técnica multielementar, isto é, capaz de determinar um grande número de elementos simultaneamente em uma mesma amostra, sensível, precisa e rápida. É possível determinar qualitativamente e quantitativamente elementos presentes em nível de traços, tem a capacidade de determinar níveis de concentração abaixo de 1 mgL^{-1} para a maioria dos elementos. Além de tudo isso, pode ser aplicado em diferentes áreas como por exemplo química, geologia, meio ambiente, siderurgia, medicina, biologia, agricultura, alimentos entre outros.

A amostra normalmente líquida é transportada até o nebulizador através de um sistema de injeção. No nebulizador o líquido é convertido em aerossol através do processo chamado de nebulização. Esta amostra após ser nebulizada é transportada até o plasma onde é dessolvatada, vaporizada em nível molecular, atomizada e excitada e/ou ionizada. Os átomos excitados e íons emitem suas radiações características que são detectadas por um dispositivo que identifica a radiação por seu comprimento de onda. A radiação é detectada e convertida em sinal eletrônico que é relacionado com a concentração (Boss, e Fredeen, 1999). A Figura 2 esquematiza as etapas que ocorrem com a solução da amostra no plasma.

Figura 2 - Processos que ocorrem com a solução da amostra no plasma (Boss e Fredeen, 1999).



O ICP OES é muito utilizado na determinação de enxofre em variadas matrizes. Por exemplo, Santelli et al. (2008), determinaram enxofre em gasolina, querosene e diesel, enquanto que Souza et al. (2009) o fizeram em tecido vegetal.

Em 2005, Cmelik et al.(2005), publicaram um artigo do estudo da determinação de sulfato em vinho. Eles testaram o efeito do álcool no sinal de emissão do enxofre com solução contendo 100 mgL^{-1} de SO_2 e 0-20% (v/v) de álcool. Os autores perceberam que o sinal de emissão do enxofre estava sendo afetada pelo etanol presente na solução, pelo fato de este estar sendo volatizado para o ICP junto com o SO_2 . A linearidade da curva de calibração foi verificada na faixa de $1\text{-}500 \text{ mgL}^{-1}$ em duas linhas de emissão do enxofre, 180,676 e 181,978 nm.

1.5 TURBIDIMETRIA

A turbidimetria é um método analítico que pode ser realizado em um espectrofotômetro molecular, e diferentemente do conceito teórico da utilização deste equipamento que se baseia na absorção molecular, a turbidimetria fundamenta-se no espalhamento da radiação por partículas em suspensão (Ohlweiler, 1976).

Um feixe de radiação incide em uma suspensão não-absorvente, esta radiação sofre uma atenuação na sua intensidade quando passa pela suspensão, ocasionada pelo espalhamento. Este decréscimo da intensidade pode ser relacionada a concentração das partículas suspensas. A atenuação da intensidade após a incidência do feixe de radiação pode ser expressa pela equação (1) (Ohlweiler, 1976).

$$I = I_0 e^{-\tau b} \quad (1)$$

onde I_0 e I são as intensidades antes e depois de atravessar uma espessura b do meio e τ é a turbidez, ou o coeficiente de turbidez. O coeficiente de turbidez τ é considerada como sendo proporcional a concentração C de partículas suspensas, com isso, é aplicada uma correlação de linearidade à Lei de Beer, resultando a equação (2), análoga à Lei de Beer (Ohlweiler, 1976).

$$\log I_0/I = k b C \quad (2)$$

Onde $k = 2,303 \tau/C$

Assim, como a lei de Beer é empregada na análise colorimétrica por transmitância, a equação (2) é aplicada na análise turbidimétrica. Com o auxílio de soluções padrões pode ser estabelecida a relação entre $\log I_0/I$ e C , e para determinar o I_0 é utilizado como referência o solvente. Por fim, a curva de calibração resultante é empregada para determinar a concentração de amostras (Ohlweiler, 1976).

Para as medidas turbidimétricas é necessário o auxílio de fotômetros ou espectrofotômetros para a detecção da turbidez da solução.

Tem sido muito utilizado análises por injeção em fluxo na turbidimetria, mais conhecido como FIA (Flow Injection Analysis), que segundo Queiroz (2008), “pode ser definida como um processo analítico automatizado ou semi-automatizado, consistindo da inserção seqüencial de soluções discretas de amostra em um fluxo líquido não-segmentado, com subsequente detecção do analito”

Análise turbidimétrica é muito utilizada na determinação de sulfatos em diversos tipos de matrizes, como por exemplo, na pesquisa de Rossete et al. (2008), que determinaram sulfato em amostra de solo, ou nos estudos realizados por Lundquist et al. (1980) determinando sulfato em urina. Vicente et al. (2001), em 2001, realizaram a determinação turbidimétrica de potássio em fertilizantes.

Brienza et al.(1995), determinaram enxofre total em planta, utilizando sistema de injeção em fluxo, e concluíram que a sensibilidade do método é determinado pela taxa de formação da turbidez, sendo assim, reagentes que não sejam tão concentrados podem ser usados, e com isso o sistema de lavagem torna-se mais eficiente.

Em 1977, Krug et al. (1977), publicaram um estudo onde determinaram sulfato na forma de sulfato de bário. Como estabilizador coloidal utilizaram álcool polivinílico (PVA) 0,05% (m/v), em solução de cloreto de bário 5% (m/v). Foi empregado como solução carregadora HCl 0,01 molL⁻¹. A faixa de concentração dos padrões para a curva de calibração foi de 10 a 200 mgL⁻¹.

Já em 1983, Krug et al. (1983), expuseram um sistema FIA com fluxo alternante de reagentes, para a determinação turbidimétrica de sulfato em plantas e em águas naturais, utilizando um comutador/injetor automático, que tem como finalidade direcionar fluxos de cloreto de bário para a formação de sulfato de bário em suspensão, e de solução alcalina de EDTA para limpeza do sistema.

2. SITUAÇÃO ATUAL

Há três métodos oficiais, publicados no Diário Oficial da União, de determinação de enxofre em fertilizantes minerais, o método gravimétrico simplificado do cloreto de bário, o método gravimétrico do peróxido de hidrogênio, e o método gravimétrico do nitroclorato de potássio. Para cada um dos métodos expostos possui uma extração específica, porém a determinação é semelhante em todos os casos, podendo ter pequenas modificações. Segue então como é procedida cada etapa em cada caso.

A extração pelo método gravimétrico simplificado do cloreto de bário segue uma metodologia internacionalmente reconhecida, a AOAC n° 980.02 (<http://www.eoma.aoc.org/methods/>). Procede-se pesando uma massa da amostra que contenha de 50 a 150 mg de enxofre para um béquer de 250 mL, isto é, uma massa de amostra que esteja entre 5/G e 15/G, onde G é garantia em porcentagem, sendo a garantia a quantidade do elemento de estudo que o fabricante fornece. A próxima etapa consiste em adicionar 25 mL de HNO₃ p.a. e 10 mL de HCl p.a. e deixar ferver até que seja finalizado a emissão de vapores castanhos. A solução é filtrada através de papel filtro de porosidade média, para béquer de 600 mL e o papel filtro é lavado com aproximadamente 200 mL de água destilada a 85-90°C, em pequenas porções, e então o filtrado é aquecido até a ebulição.

Outro método que segue a AOAC n° 980.02 (<http://www.eoma.aoc.org/methods/>) é o método gravimétrico por peróxido de hidrogênio. Neste método é pesada uma massa da amostra que contenha aproximadamente 50 mg de enxofre para um béquer de 400 mL, e adiciona-se 50 mL da solução alcóolica de KOH e deixa-se sob fervura por 10 minutos em uma chapa aquecedora, dentro de uma capela. Após a amostra resfriar é adicionado aos poucos com muito cuidado 30 mL da solução de H₂O₂. A adição deve ser procedida lentamente para que não ocorra a formação de muita espuma neste momento. Em caso de formação excessiva de espuma é borrifado pequenas quantidades de álcool etílico. É feita a filtração com papel filtro de porosidade média, recebendo o filtrado em béquer de 600 mL, nesta etapa as paredes do béquer e o funil são lavados com pequenas quantidades de água destilada até completar um volume de aproximadamente 200 mL e para finalizar a extração, o béquer é coberto com um vidro relógio e é levado ao aquecimento até próximo a fervura por 1 hora.

E por último, o método gravimétrico do nitroclorato de potássio no qual se pesa a mesma quantidade de amostra descrita nos outros métodos em um béquer de 250 mL e em

uma capela se adiciona 15 mL de ácido nítrico, p.a., e leva à chapa, fervendo até redução do volume até próximo de 3 mL. Após esfriar, é adicionado 20 mL de solução saturada de nitroclorato de potássio ($K_2ClO_3NO_3$) e é submetido à agitação por 5 vezes, em intervalos de 5 minutos ou se possível, deixar em repouso por 12-24 horas, antes de levar à chapa aquecedora. A seguir, a mistura é aquecida lentamente a fim de elevar a temperatura aos poucos até a fervura e coloca-se um vidro relógio sobre o béquer. A digestão é prosseguida até reduzir o volume à cerca de 2 mL, e após o conjunto resfriar, é repetido o procedimento de oxidação com nitroclorato, no caso de verificada a presença de enxofre elementar não oxidado (partículas sólidas amarelas). Logo depois é adicionado 10 mL de água e 15 mL de ácido clorídrico concentrado, leva-se novamente ao aquecimento, até redução do volume a aproximadamente 5 mL, e depois de resfriado é adicionado mais 50 mL de água e 10 mL de ácido clorídrico p.a., e novamente submetido à aquecimento por mais 5 minutos. Por fim, é feita a filtragem em papel de filtro de porosidade média, seguindo-se 6 lavagens sucessivas com água destilada a 80-90°C, recebendo o filtrado em erlenmeyer ou béquer de 250-300 mL. Nesta operação, é aguardada a passagem de toda a solução pelo papel de filtro antes de se adicionar água novamente.

A determinação de enxofre pelas técnicas gravimétricas descritas acima são idênticas, à exceção da determinação por peróxido de hidrogênio que possui uma etapa inicial. Primeiramente adiciona-se 10 mL de HCl concentrado e logo em seguida é aquecido até a ebulição. As determinações seguem sendo adicionadas gotas de solução de cloreto de bário 100 g L^{-1} à solução contendo o enxofre extraído, e após 1 minuto, 15 mL desta mesma solução de cloreto de bário. A seguir a amostra, é submetida a aquecimento sem deixar ferver a aproximadamente 85-90°C, por 30 a 60 minutos em banho-maria até que se forme o precipitado de sulfato de bário, $BaSO_4$. Posteriormente, o sistema é resfriado até a sedimentação do precipitado e em seguida a solução é filtrada em funil de Büchner em sistema a vácuo, com auxílio de água destilada à 80-90°C, até o momento em que o teste de cloreto com nitrato de prata ($AgNO_3$) 10 g L^{-1} acusar negativo (cessar o aparecimento de uma turvação/precipitado branco do $AgCl$ formado).

O papel com o precipitado é colocado em um cadinho de porcelana previamente tarado e levado à mufla à 800°C. Primeiramente o cadinho é deixado próximo à porta da mufla, com a porta entre aberta, por alguns minutos para que incendeie o papel com o precipitado e ocorra a extinção deste, não deixando cinzas causando posteriores erros. Logo

em seguida o cadinho é colocado ao fundo da mufla fechada por 1 hora para calcinação. Após o cadinho esfriar em um dessecador, este é pesado e calculado a percentagem de enxofre total.

Apesar de alguns laboratórios já terem aderido à adaptações no método para acelerar o processo, como a utilização da filtração à vácuo na determinação que anteriormente era feita por gravidade tornando mais longa a análise, seguindo qualquer um dos métodos descritos acima, que são realizados atualmente pelos Lanagros com uma frequência apreciável, o tempo de análise é de aproximadamente dois dias para um operador experiente e prático.

3. OBJETIVOS

São objetivos deste trabalho foi verificar a possibilidade do emprego de dois novos métodos de determinação de enxofre em fertilizantes minerais. O método oficial, segundo a AOAC (<http://www.eoma.aoac.org/methods/>), emprega análise gravimétrica a partir da adição de cloreto de bário à solução amostra. Atualmente, os métodos instrumentais por apresentarem melhor sensibilidade, repetibilidade, reprodutibilidade entre outros itens, têm sido propostos no sentido da substituição aos métodos clássicos de análise.

Estudar a viabilidade de emprego de métodos espectrométricos como, método por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e método turbidimétrico com sistema de injeção em fluxo, na determinação de enxofre em fertilizantes, visando redução do tempo de análise.

Avaliar os custos envolvidos para a implantação e manutenção da determinação de enxofre em fertilizantes minerais pelo método oficial gravimétrico, e os desenvolvidos no presente trabalho, o método por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e o método turbidimétrico com sistema de injeção em fluxo, podendo avaliar a possível validação dos métodos alternativos no caso das técnicas espectrométricas apresentarem melhores resultados.

4. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Há alguns anos, a ocorrência de análises fiscais e periciais do enxofre era rara, em média duas a cada ano, todavia se tornou análise de rotina nos dias de hoje, de pelo menos uma análise por semana.

Até hoje as técnicas da química clássica são realizadas para a determinação de enxofre em fertilizantes, e há um grande interesse na inovação deste método desfrutando de novas tecnologias. Levando tudo isso em consideração, este trabalho apresenta como propostas tecnológicas duas novas tecnologias para a determinação de enxofre em fertilizantes minerais visando a diminuição do tempo de análise, assim como proporcionar a análise simultânea de um maior número de amostras, isto tudo em relação ao método empregado pelo MAPA na fiscalização e perícia do teor desse elemento.

No princípio do trabalho, foi sugerida a comparação do Método gravimétrico simplificado do cloreto de bário, porém este método determina apenas o enxofre na sua forma de sulfato, enquanto que os métodos que serão desenvolvidos determinam o enxofre total, com tudo isso, para que o resultado obtido no trabalho seja confiável houve uma modificação do projeto inicial para que todos os métodos comparados determinem o enxofre total do fertilizante. A comparação será feita com o método gravimétrico por peróxido de hidrogênio, que determina enxofre em todas as suas formas, inclusive elementar.

As duas novas tecnologias avaliadas pelo trabalho são a determinação de enxofre por espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado ICP OES com um nebulizador pneumático, que atualmente tem sido muito usada em análises de vários elementos em diferentes matrizes, e por turbidimetria com sistema de injeção em fluxo. O sistema de fluxo acoplado ao espectrofotômetro é um modo de tentar reduzir erros de leitura, pois pelo fato de haver uma suspensão na amostra analisada é necessário que se faça a leitura rapidamente após a homogeneização.

5. METODOLOGIA

5.1 MATERIAIS, EQUIPAMENTOS E CONDIÇÕES DE TRABALHO

Foram utilizados álcool etílico (C_2H_6O - CAS N° 9003-99-0), com pureza superior a 96%, marca Merck, hidróxido de potássio (KOH - CAS N° 71769-53-4) da marca Synth, com pureza mínima de 85%, peróxido de hidrogênio (H_2O_2 - CAS N° 8007-30-5) da marca Vetec com pureza superior a 30%, e sulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$ - CAS N° 7783-20-2), da marca Merck com pureza superior a 99,5%.

Uma amostra de fertilizante mineral, procedente da segunda rodada de 2011 do Programa de Ensaio de Proficiência do MAPA, isto é, programa de comparações interlaboratoriais da Rede de Laboratórios Nacionais Agropecuários (LANAGRO), codificada como 05/2011, foi utilizada como material de referência, cuja concentração de enxofre é de 13 a 16%.

Toda a água utilizada foi purificada em um destilador Biopar Equipamentos Eletro-Eletrônicos, modelo BD5L e em um ultrapurificador da marca Gehaka, modelo Master System. Foi utilizada balança analítica de marca OHAUS Analytical Standard, modelo AS200. Para filtrar as soluções foi utilizado papel de filtro para filtração rápida, da marca Whatman. Foi utilizado também uma chapa de aquecimento da marca QUIMIS, modelo Q-313-F21.

5.1.1 Método gravimétrico por peróxido de hidrogênio

Foram utilizados ácido clorídrico (HCl - CAS N° 900-4-54-0), com pureza estimada na faixa de 37 a 38%, marca Vetec, cloreto de bário ($BaCl_2$ - CAS N° 10361-37-2) da marca Vetec, com pureza mínima de 99% e nitrato de prata ($AgNO_3$ - CAS N° 8012-12-2) da marca Vetec com pureza superior a 99,8%.

Foi utilizada uma bomba de vácuo da marca Tecnal, modelo TE-059 e foi utilizada também uma mufla da marca QUIMIS, modelo Q-318.24D. Para filtrar as soluções foi utilizado papel de filtro para filtração lenta, da marca Whatman.

5.1.2 Método por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

Foi utilizado ácido nítrico (HNO_3 - CAS N° 7697-37-2), da marca Alphatec, com pureza estimada na faixa de 65 a 67%.

Para a determinação de enxofre foi utilizado espectrômetro de ICP OES da marca Varian, modelo Vista-MPX, CCD Simultaneous, com vista de observação radial do plasma, em conjunto com um nebulizador pneumático da marca Varian, modelo, modelo Sturman-Masters. A potência do plasma escolhida foi 1,2 kW, a vazão do gás do plasma foi de 12 L min^{-1} e a do gás auxiliar foi de 0,75 L min^{-1} . A altura da vista de observação foi 10 mm e a linha de emissão escolhida para o enxofre foi 181,972 nm. Foi utilizado argônio da marca Air Liquide, com pureza de 99,999%.

5.1.3 Método turbidimétrico com sistema de injeção em fluxo

Foi utilizado cloreto de bário ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - CAS N° 10361-37-2) da marca Vetec, com pureza superior a 99%.

Para a determinação de enxofre foi utilizado também um Espectrofotômetro da marca Femto, modelo 600S, juntamente com uma bomba peristáltica da marca Ismatec, modelo IP Hight Precision Multichannel Pump. Foi utilizada uma balança analítica de marca Shimadzu, modelo AY220. Utilizou-se também um injetor de amostra feito em acrílico e não disponível comercialmente. O comprimento de onda selecionado foi 420 nm (Queiroz, 2008).

5.2 PREPARO DE PADRÕES E AMOSTRAS

5.2.1 Preparo dos padrões

Uma solução estoque contendo 1000 mgL^{-1} de enxofre foi preparada a partir de sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), previamente seco em estufa a 110°C por 2 horas. Levando em consideração que o sal possui pureza de 99,5%, foram dissolvido 2,0707 g em 1000 mL.

As soluções utilizadas na curva de calibração para a determinação por espectrômetro ICP OES foram obtidas por diluições adequadas da solução estoque obtendo soluções padrões de 100, 200, 300, 400, 500 e 600 mgL^{-1} de enxofre, em 3% de ácido nítrico.

Para a determinação por turbidimetria foram preparadas soluções padrão de 100, 150, 250, 400 e 500 mgL⁻¹, a partir de diluições adequadas da solução estoque.

5.2.2 Preparo das amostras

O preparo das amostras de fertilizantes seguiu os procedimentos do manual oficial³, com pequenas modificações, como a massa inicial pesada, e conseqüentemente os volumes de reagentes, além do preparo especial das amostras para análises espectrométricas. O aumento da massa de amostra foi necessário para que houvesse solução suficiente de amostra para proceder os três métodos discutidos no trabalho.

Foram preparadas sete amostras independentes, pesando massas exatas compreendendo massa de enxofre entre 50 mg e 150 mg, isto é, a massa pesada deve estar dentro da faixa de 5/G e 15/G, sendo a garantia a quantidade especificada do nutriente na amostra, em porcentagem. Usualmente pesa-se uma massa próxima ao máximo necessário. Neste caso foram pesadas aproximadamente 2,58 g de amostra para cada uma das sete determinações. Em um copo béquer de 600 mL foi submetido a aquecimento, em chapa aquecedora, juntamente com 125 ml KOH 100 gL⁻¹ em álcool etílico. A amostra foi deixada sob fervura constante por 10 minutos e então foi adicionado 75 mL de H₂O₂ 30%. Em seguida, as amostras foram resfriadas e filtradas em filtro de porosidade média. Esta etapa de filtragem tem como finalidade a remoção dos sólidos suspensos na amostra. O filtrado foi recolhido em béquer de 250 ml até completar o volume de 200 ml. Por fim, o filtrado foi submetido a aquecimento próximo a fervura, por uma hora.

O filtrado foi transferido para um balão volumétrico de 250 mL e o volume completado com água. Desta solução, retirou-se uma alíquota de 50 mL, que foi avolumada à 200 mL, com água destilada. Esta solução foi destinada à determinação gravimétrica.

As amostras para os métodos espectrométricos foram diluídas de forma que se encontrassem dentro das suas respectivas curvas de calibração. Para o método por ICP OES foram preparadas duas diluições diferentes da amostra. Foram transferidos 25 mL da solução da amostra para um balão de 100 mL em 3% de ácido nítrico e, foram transferidos 20 mL da solução amostra para um balão de 25 mL em aproximadamente 20% de ácido nítrico. Para o método turbidimétrico foram transferidos 25 mL da amostra para um balão de 100 mL.

5.3 MÉTODO GRAVIMÉTRICO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Para análise de fertilizantes por gravimetria, seguiu-se o manual oficial, se diferenciando apenas no momento dos cálculos devido à diluição feita após a extração.

Após etapa de extração foram adicionados 10 mL de HCl concentrado. A seguir foi feita a adição de 15 mL da solução de BaCl_2 e cobriu-se com vidro relógio mantendo o conjunto aquecido à 80-90°C por 1 hora. Após isto, este foi resfriado e então filtrou-se com papel filtro de porosidade fina usando sucção suave, nesta etapa o béquer e o filtro foram lavados com água destilada em 10 porções de 10 mL à 80-90°C.

Procedeu-se o teste da presença de cloreto no filtrado. Neste, adicionou-se gotas de nitrato de prata em aproximadamente 2 mL da solução. Quando não houve precipitação ou turvação da solução a lavagem foi cessada.

Após a filtragem, o papel filtro utilizado, contendo o precipitado, foi transferido para um cadinho seco e previamente tarado. Este cadinho foi levado para a mufla à temperatura já estabilizada de 800°C. Primeiramente os cadinhos foram colocados dentro da mufla, de maneira que fiquem próximos à abertura, mantendo a porta entreaberta, como mostra a Figura 3. Deixou-se os cadinhos nesta localização por alguns minutos para que ocorra a queima do papel até a formação de cinzas. Em seguida, a mufla foi fechada e deixou-se por 1 hora, após o tempo necessário retirou-se o cadinho e deixou-se resfriando em um dessecador por mais 1 hora e então este foi pesado.

Figura 3 - Figura mostrando como o cadinho deve ser posicionado na porta da mufla para que ocorra a calcinação do precipitado.



5.4 MÉTODO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)

O método consistiu apenas na diluição das amostras, em apenas uma etapa, para que a concentração destas se encontrassem dentro da faixa de concentração da curva de calibração. Foi transferida uma alíquota de 25 mL de solução da amostra para balão de 100 mL, acidificado à 3% com ácido nítrico, e logo em seguida o volume foi completado com água. Este procedimento foi efetuado para cada uma das sete vias da amostra, separadamente. Posteriormente, foi feita a leitura das amostras em ácido nítrico 20%, uma alíquota de 20 mL da solução foi transferida para um balão de 25 mL, completando-o com ácido nítrico, na tentativa de reduzir o efeito de memória.

O equipamento foi primeiramente calibrado e posteriormente foram feitas as leituras das amostras, intercalando-as com água, para limpeza do sistema. Os parâmetros usados na determinação estão expostos na Tabela 1.

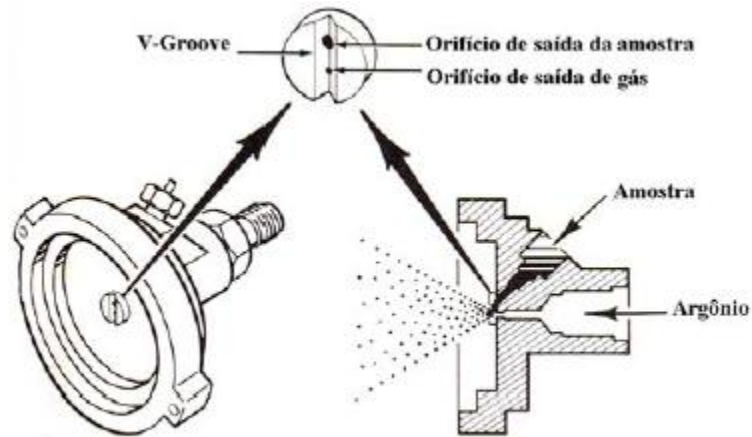
Tabela 1 - Parâmetros instrumentais usados para determinação de enxofre total em fertilizante mineral empregando ICP OES.

Parâmetro	Valor
Potência (kW)	1,2
Vazão do gás do plasma (Lmin ⁻¹)	12
Vazão do gás auxiliar (Lmin ⁻¹)	0,75
Altura de observação (mm)	10
Pressão do nebulizador (kPa)	248
Taxa de bombeamento (rpm)	25
Tempo de estabilização (s)	25
Linha de emissão (nm)	181,972
Número de leituras	3

Primeiramente foi sugerido o emprego de um nebulizador ultrassônico, porém foi analisado que seria mais conveniente a utilização de um nebulizador pneumático pelo fato deste ser designado para proceder leitura de amostras contendo grande quantidade de sólidos dissolvidos. Foi utilizado, especificamente, um nebulizador V-groove, isto é, nebulizador com

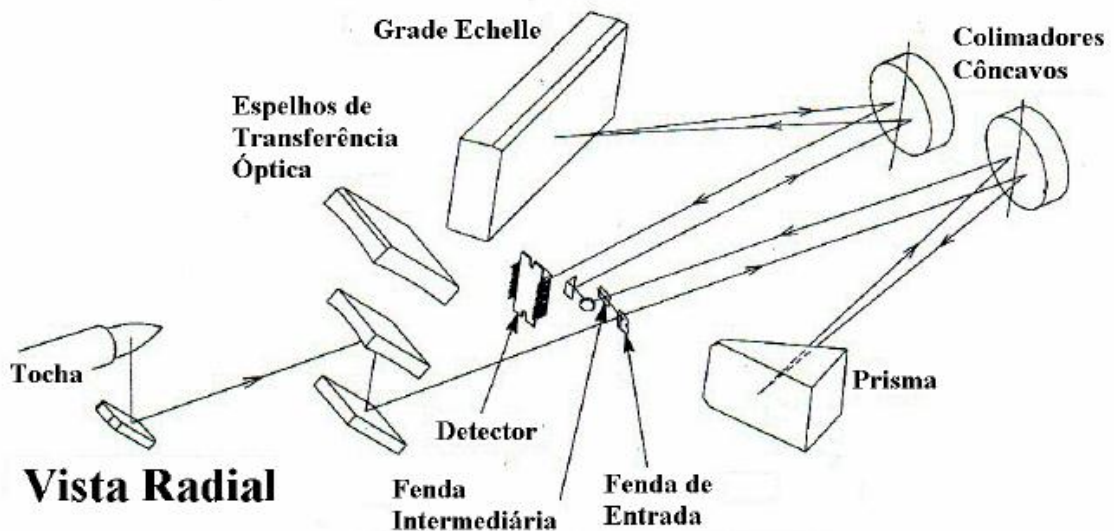
ranhura em V, como mostra a Figura 4. A amostra flui em uma ranhura, na qual existe um pequeno buraco no centro para o gás de nebulização (Boss e Fredeen, 1999).

Figura 4 - Esquema do nebulizador V-groove (Boss e Fredeen, 1999)



Utilizou-se plasma com vista radial, sendo assim, apenas um pequeno ângulo de radiação é focalizado. A vista está arranjada de maneira perpendicular em relação ao canal central do plasma, como mostrado a Figura 5. Esta configuração radial é aconselhada para amostras cuja as matrizes sejam complexas, de acordo com Pozebon, (2002), assim como o fertilizante.

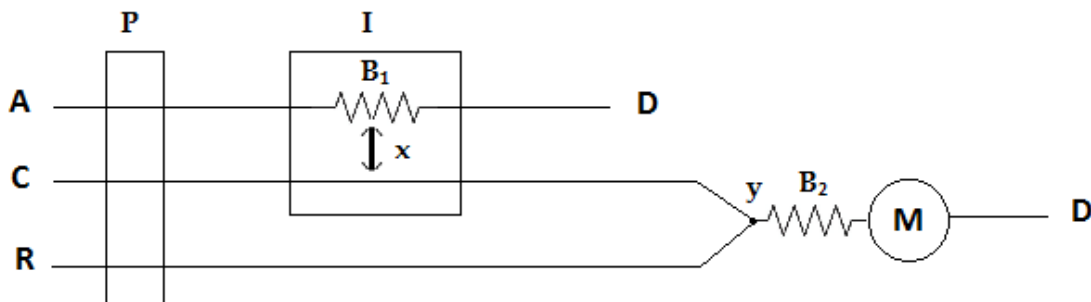
Figura 5 - Configuração com vista de observação radial do plasma (Optima, 2000).



5.5 MÉTODO POR TURBIDIMETRIA COM SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO

O enxofre presente nas amostras após a extração foi também determinado por Turbidimetria. Neste caso, a amostra diluída foi injetada em um sistema em fluxo ilustrado pela Figura 6, após a calibração do equipamento.

Figura 6 - Montagem do sistema de injeção em fluxo para análise turbidimétrica. **A** = Amostra; **C** = carregador (água deionizada); **R** = BaCl₂ (5% m/v); **P** = bomba peristáltica; **I** = Injetor de amostra; **B₁** = capilar com volume de amostra de 15 cm; **B₂** = capilar de reação de 40 cm; **x** = mobilidade do injetor; **y** = ponto de confluência; **M** = detector à 420 nm; **D** = descarte.



O diagrama de fluxo do sistema usado para determinação baseia-se em uma bomba peristáltica (P), um injetor (I) e um detector (M). Neste sistema toda a tubulação é constituída de capilares de teflon com 1 mm de diâmetro interno.

O diagrama de fluxo do sistema indica que o injetor (I), está na posição de descarte da amostra, porém possui mobilidade (x) para ser conectado ao fluxo do carregador (C). A amostra (A) é bombeada, com auxílio de uma bomba peristáltica (P) com uma velocidade de 40 rpm, à fim de preencher o capilar (B₁), designado à definir o exato volume de amostra que será injetado.

Movendo o injetor para a posição de injeção, aproximadamente 118 µl de amostra selecionado é introduzido no carregador, e simultaneamente, reage com o cloreto de bário 5% (m/v) (R) que vai diretamente para o caminho analítico. Esta reação ocorre no ponto de confluência y, o reagente se encontra com a amostra onde ocorrerá a reação de precipitação em um capilar de 40 cm (B₂), como mostra a equação de reação (3).



Em seguida, a solução turva alcança a unidade de detecção (D), onde a turbidez é medida em 420 nm. Como detector foi utilizado um espectrofotômetro de absorção no UV-Visível, no qual é acoplado uma cubeta de vidro de caminho óptico de 1cm. A amostra posteriormente vai para o descarte e o injetor volta à sua posição inicial indicada na Figura 6.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 MÉTODO GRAVIMÉTRICO POR PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Para realizar todo o processo de determinação de enxofre pela técnica gravimétrica, na setuplicada da amostra, foi necessário de 8 a 9 horas de trabalho para finalizar a análise.

De acordo com a Tabela 2, houve variação entre os resultados obtidos pela técnica gravimétrica, apresentando um desvio-padrão de 0,24%, entretanto foram obtidos resultados próximos na setuplicada. Esta variação dos resultados entre as replicatas é decorrente de erros aleatórios ao longo da análise. Pelo fato de a análise constituir muitas etapas, onde qualquer perda de amostra ou aparição de impureza, são fatores determinantes.

Tabela 2 - Percentagem de enxofre encontrado na amostra de fertilizante mineral, a partir da análise gravimétrica.

Amostras	% de enxofre
1	13,24
2	13,57
3	13,09
4	13,00
5	13,62
6	13,24
7	13,47
Média	13,32
Desvio-padrão	0,24

Os resultados alcançados pela determinação gravimétrica são comparados com os resultados procedentes da segunda rodada de 2011 do programa de comparações interlaboratoriais do LANAGRO, cuja concentração de enxofre varia entre 13,0 e 16,0%, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3 - Percentagem de enxofre encontrado na amostra de fertilizante mineral, nos laboratórios participantes do interlaboratorial 05/2011.

Laboratório	Resultado 1 (% de enxofre)	Resultado 2 (% de enxofre)	Média (% de enxofre)
1	13,74	12,57	13,16
2	13,52	13,42	13,47
3	14,16	14,10	14,13
4	14,34	14,32	14,33
5	14,44	14,6	14,52
6	14,50	14,71	14,61
7	14,64	14,66	14,65
8	14,80	14,80	14,80
9	14,94	15,01	14,98
10	15,17	15,23	15,20
11	15,50	15,50	15,50
		Média	14,49
		CV	4,72
		GARANTIA	13,0-16,0

Fonte: LANAGRO, 2011.

De acordo com o teste-t que compara duas médias experimentais, onde cada conjunto de dados contém poucos resultados (Downing e Clark, 2005), foram comparadas as médias dos resultados da análise gravimétrica do trabalho e a dos resultados obtidos pelos laboratórios no interlaboratorial. Foi obtido o valor de t crítico bilateral igual a 2,160369 e t igual a -5,10143, concluindo que há diferença significativa entre as médias.

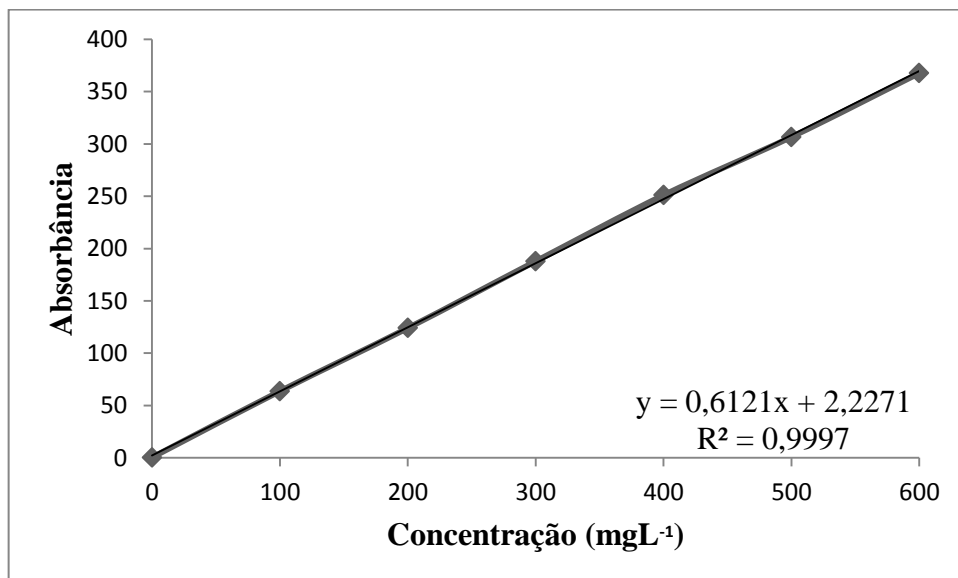
A média dos resultados da análise gravimétrica realizada no trabalho foi de 13,32%, enquanto que a média verificada pelas análises interlaboratorial foi de 14,49%, com um coeficiente de variação de 4,72%. Este resultado encontrado pode ser justificado devido à percentagem de umidade encontrada na amostra. Foi procedido teste de umidade em três pequenas frações da amostra do fertilizante, e foi encontrado, na média, aproximadamente 10% de umidade, pelo fato da amostra estar armazenada por um longo tempo.

6.2 MÉTODO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)

O tempo de leitura de cada uma das sete vias da amostra no ICP OES foi de 2,5 minutos, pelo fato de fazer uma leitura em triplicata. Utilizando uma curva de calibração com 6 pontos, levou-se de 2 a 3 horas de análise para finalizar a determinação do enxofre no fertilizante.

De acordo com a Figura 7, a faixa de concentração de enxofre na qual foi linear dentre os pontos testados para calibração do equipamento foi entre 100 e 600 mgL^{-1} na linha de emissão 181,972 nm, na qual apresentou um coeficiente de determinação (r^2) igual à 0,9997. Sabendo que quanto mais o valor do coeficiente de determinação (r^2) se aproxima do valor unitário 1, melhor é o ajuste da reta dos dados, isto é, uma relação linear muito forte entre as variáveis, de acordo com Downing e Clark (2005), obteve-se uma curva de calibração satisfatória para a metodologia do ICP OES.

Figura 7 - Curva de calibração de enxofre em 3% (v/v) de ácido nítrico, obtida por ICP OES.



Após a calibração do equipamento, foram feitas as leituras da amostra em setuplicata, obtendo a quantidade de enxofre em mgL^{-1} de cada via da amostra em 3% de ácido nítrico, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 - Quantidade de enxofre encontrado na amostra de fertilizante mineral em 3% (v/v) de ácido nítrico, por ICP OES.

Replicatas	Enxofre mgL ⁻¹
Branco	329,166
1	478,725
2	492,114
3	522,496
4	532,029
5	582,417
6	592,971
7	625,309

Como pode ser observado na Tabela 4, há aumentos sucessivos do sinal analítico, que pode ser interpretado como efeito de memória, que a alta concentração de hidróxido de potássio gera no sistema pelo fato de tender a aderir às paredes dos capilares e da câmara de nebulização.

Verificou-se também, como os resultados se comportam com o aumento da concentração de ácido na amostra. De acordo com a Tabela 5, pode-se perceber que o efeito de memória é um pouco menor, porém ainda existente significativamente.

Tabela 5 - Percentagem de enxofre encontrado na amostra de fertilizante mineral em 20% (v/v) de ácido nítrico, por ICP OES.

Replicatas	% de enxofre
1	11,26
2	11,49
3	11,46
4	11,64
5	11,73
6	11,97
7	12,91
Média	11,78
Desvio-padrão	0,55
CV	4,64

De acordo com a Tabela 5, a média dos resultados obtidos foi de 11,78%, enquanto que os resultados por gravimetria apresentam uma média igual a 13,32%.

Segundo o teste-t, comparando a média dos resultados da análise por ICP OES e a dos resultados obtidos pela análise gravimétrica. Foi obtido o valor de t crítico bilateral igual a 2,306004 e t igual a -6,81856, demonstrando que também há variação significativa entre as médias.

Esta redução do sinal analítico detectado pelo ICP OES, deve-se ao fato da formação de sal após a adição do ácido nítrico, à fim de ajustar o pH da amostra. Além disso, causou incrustações de resíduo salino nos capilares e na tocha. O elemento potássio (K) é facilmente ionizável o que gera interferências não espectroscópicas nas etapas de nebulização e transporte e, interferências energéticas no plasma.

As condições do plasma mudaram quando a amostra estava sendo atomizada, pôde-se perceber mudança da cor do plasma. O plasma que normalmente tem a cor azulada apresentou cor avermelhada, proveniente do sal de nitrato de potássio.

Segundo Krejcová et al.(2007), há uma redução significativa do sinal analítico, de 10%, quando se determina impurezas em sais e hidróxidos por ICP OES, devido ao efeito de matriz da salinidade.

Em 2009, Romaní et al. (2009), realizaram um estudo da implementação da extração em fase sólida previamente à determinação de elementos em água do mar. Esta extração tem como objetivo separar o sal da matriz à fim de evitar o efeito de matriz da salinidade.

6.3 MÉTODO POR TURBIDIMETRIA COM SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO

O tempo aproximado que a amostra leva para ser bombeada, pela bomba peristáltica, injetada e detectada, pelo espectrofotômetro, foi de 2 minutos. Estima-se que é necessário de aproximadamente 2 horas de trabalho, para determinar a quantidade de enxofre nas sete amostras de fertilizante.

Foi possível observar que as concentrações na qual há linearidade, são padrões com valores próximos a 100 mgL^{-1} de enxofre.

A partir das leituras das amostras com valores abaixo do esperado, foi possível constatar que a precipitação do sulfato de bário estava sendo interferida pela concentração elevada de hidróxido de potássio na solução amostra.

Ao contrário do efeito do íon comum, que deslocaria o equilíbrio da equação (4) para a esquerda, formando o precipitado, o efeito do íon não comum, neste caso o hidróxido de potássio, está deslocando o equilíbrio para a direita, está aumentando a solubilidade do sulfato de bário. Consequentemente, há um abaixamento do sinal analítico, pelo fato de a intensidade do sinal ser em função da turbidez da solução.



O produto de solubilidade do BaSO_4 , que é tabelado, é diretamente proporcional ao produto das concentrações iônicas presentes na equação (5). Este produto iônico é alterado pela alta concentração de hidróxido de potássio, dificultando a precipitação do sulfato de bário.

$$K_{ps} = [\text{Ba}^{2+}].[\text{SO}_4^{2-}] \quad (5)$$

Com tudo isso, a alta concentração de hidróxido de potássio utilizada na extração do enxofre da amostra impossibilitou a determinação de enxofre em fertilizantes minerais, pelo fato de dificultar a precipitação do sulfato de bário pelo efeito do íon não comum.

6.4 AVALIAÇÃO DE CUSTOS

Os custos relacionados à implantação do método oficial e do método por ICP OES são resumidos na Tabela 7 e 8, respectivamente. Na Tabela 6 estão dispostos os custos de reagentes, equipamentos e materiais que são utilizados em todos os métodos (site compasnet, merck, splabor e labsynth).

Tabela 6 - Custos para implantação dos métodos avaliados, comum a todos os métodos.

Reagente	Custo R\$
KOH 1 Kg	172,00
H ₂ O ₂ 1L	6,00
Equipamento	
Chapa aquecedora	1.360,00
Banho maria	1.557,00
Balança analítica	2.619,00
Destilador de água	1.494,00
Ultrapurificador de água	20.000,00
Material	
Béquer	5,00
Funil de vidro	17,00
Vidro relógio	2,00
Proveta	20,00
Espátula	5,00
Papel filtro	197,00
Termômetro	15,00
Balão	88,00
TOTAL	27.560,00

Tabela 7 - Custos para implantação da metodologia oficial, método gravimétrico por peróxido de hidrogênio.

Reagente	Custo R\$
HCl 1 L	15,00
BaCl ₃ 500 g	206,00
AgNO ₃ 25 g	145,00
Equipamento	
Estufa	2.870,00
Mufla	2.053,00
Bomba de vácuo	1.112,00
Material	
Béquer	5,00
Dessecador	225,00
Cadinho de porcelana	15,00
Tubo de ensaio	0,30
Kitassato	27,00
Funil de Buchner	33,00
Pipeta	20,00
Custo comum	27.560,00
TOTAL	34.286,00

Tabela 8 - Custos para implantação da metodologia desenvolvida, método por ICP OES.

Reagente	Custo R\$
Argônio 8m ³	67,00
HNO ₃ 1 L	27,00
Equipamento	
ICP OES	200.000,00
Computador	900,00
Material	
Balão	88,00
Pipeta	20,00
Custo comum	27.560,00
TOTAL	228.662,00

De acordo com as Tabelas 6, 7 e 8, o custo de implantação do método por ICP OES, é discrepantemente alto quando comparado com o custo de implantação do método gravimétrico, devido ao preço extremamente elevado do equipamento ICP OES.

Foi feito um estudo do custo de manutenção dos equipamentos dispostos nos diferentes métodos. O estudo foi aplicado para valores de manutenções necessárias para um ano. Novamente é exposta uma tabela de custo em comum a todos os métodos. Na Tabela 10, é compreendido o custo de manutenção dos equipamentos necessários para todos os métodos. As tabelas 11 e 12, estão dispostos os custos de manutenção dos equipamentos do método gravimétrico e do método por ICP OES, respectivamente.

Tabela 9 - Custos para manutenção anual dos métodos avaliados, comum a todos os métodos.

Equipamento	Custo R\$
Chapa aquecedora	320,00
Balança analítica	1.000,00
Banho maria	160,00
Destilador de água	480,00
Ultrapurificador de água	480,00
TOTAL	2.440,00

Tabela 10 - Custos para manutenção anual, da metodologia oficial, método gravimétrico do peróxido de hidrogênio.

Equipamento	Custo R\$
Estufa	320,00
Mufla	320,00
Bomba de vácuo	160,00
Custo comum	2.440,00
TOTAL	3.240,00

Tabela 11 - Custos para manutenção da metodologia desenvolvida, método por ICP OES.

Equipamento	Custo R\$
ICP OES	2.000,00
Custo comum	2.440,00
TOTAL	4.440,00

Comparando os custos de manutenção mostrados nas Tabelas 10, 11 e 12, o método gravimétrico, após sua implantação possui o menor custo de manutenção anual. Isto é de grande relevância para o custo de análise por amostra. Enquanto que os custos de manutenção dos equipamentos para o método espectrométrico se mostram relativamente mais alto. Um determinante deste elevado custo em relação ao método gravimétrico, é a implantação de equipamentos espectrométricos, que além de possuírem um custo mais elevado de compra, têm custo de manutenção alto.

7. CONCLUSÃO

A partir do trabalho realizado pôde-se concluir que o tempo de análise é significativamente menor utilizando técnicas espectrométricas, quando comparado com o tempo de trabalho necessário pelo método de determinação gravimétrico. Porém, a extração por hidróxido de potássio e peróxido de hidrogênio, significativamente alcalina, utilizada para a determinação de enxofre em fertilizantes é inadequada para os métodos espectrométricos desenvolvidos.

Apresentou significativo efeito de matriz e o resíduo salino ficou aderido nos capilares e na tocha, devido ao sal formado de nitrato de potássio.

A alta concentração de hidróxido de potássio nas amostras levou a limitação da formação do precipitado de sulfato de bário, gerando sinais potencialmente baixos de detecção de enxofre.

A implantação do método por ICP OES é o de mais alto custo, além de apresentar maior custo de manutenção dos equipamentos.

Foi obtida uma faixa supostamente linear para a determinação de enxofre em fertilizantes por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), onde se obteve um coeficiente de determinação (r^2) igual à 0,9997. A faixa aplicada foi de 100 a 600 mgL^{-1} de enxofre em um comprimento de onda 181,972 nm.

8. PERSPECTIVAS

Como perspectivas de trabalho, está a busca por extrações alternativas do enxofre total em fertilizantes em condição empírica, de modo que não gere efeito de matriz ou interferência dos métodos espectrométricos.

Alternativa para o ICP OES, é o emprego da extração em fase sólida para separar o sal da matriz, evitando sua interferência na determinação do enxofre. Processos como Romaní et al. (2009), e Ferreira et al. (1999) desenvolveram, aplicando extração em fase sólida para separar o analito do sal interferente.

No futuro, visa-se a validação do método espectrométrico que apresentar melhores condições de trabalho, menor custo e tempo mais curto de análise.

BIBLIOGRAFIA

ALBUQUERQUE, G.A.S.C. et al. Agrominerais: Enxofre. Disponível em: <<http://www.cetem.gov.br/agrominerais/livros/06-agrominerais-enxofre.pdf>>. Acesso em: 18 junho 2012.

BRASIL, Decreto N° 75.583, de 9 de abril de 1975. Regulamenta a Lei n° 6.138, de 8 de novembro de 1974 que dispõe sobre a inspeção e fiscalização do comércio de fertilizantes, corretivos e inoculantes destinados à agricultura. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento.

BRASIL, Instrução Normativa N° 28, de 27 de julho de 2007. Aprova os Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes Minerais, Orgânicos, Organo-Minerais e Corretivos. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento.

BRASIL, Lei N° 6.138, de 8 de novembro de 1974. Dispõe sobre a inspeção e fiscalização do comércio de fertilizantes, corretivos e inoculantes destinados à agricultura, e dá outras providências. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento.

BRASIL, Portaria N° 31, de 08 de junho de 1982. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento.

BRIENZA, S.M.B. et al. Crystal seeding in flow-injection turbidimetry: determination of total sulfur in plants. **Analytica Chimica Acta**, v. 308, p. 269-274, 1995.

BOSS, C.B.; FREDEEN, K.J. **Concepts, Instrumentation, and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. 2.ed. United Estate: PerkinElmer Corporation, 1999.

CMELIK, J. et al. Determination of free and total sulfur dioxide in wine samples by vapour-generation inductively coupled plasma–optical-emission spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 383, p. 483–488, 2005.

CONGRESSO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA ANALÍTICA, 3.; 2009. Comparação dos métodos Turbidimétrico e ICP OES para determinação de enxofre em amostras de tecido vegetal. Bahia,2009.

DOWNING, D.; CLARK, J. **Estatística Aplicada**. 2.ed. São Paulo: Saraiva, 2005.

FERNANDES, E. et al. FERTILIZANTES: UMA VISÃO GLOBAL SINTÉTICA. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/conhecimento/bnset/set2404.pdf>. Acesso em: 18 junho 2012.

FERREIRA, S.L.C. et al. Nickel determination in saline matrices by ICP-AES after sorption on Amberlite XAD-2 loaded with PAN. **Talanta**, v. 48, p. 1173-1177, 1999.

GOMES, P. **Adubos e Adubações**. 13.ed. São Paulo: Livraria Nobell, 1984.

KREJCOVÁ, A. et al. Determination of metal impurities in pure hydroxides and salts by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 582, p. 208-213, 2007.

KRUG, F.J. et al. Rapid determination of sulfate in natural waters and plant digest by continuous-flow-injection turbidimetry. **Analyst**, v. 102, n. 1216, p. 503 – 508, 1977.

KRUG, F.J. et al. Turbidimetric determination of sulphate in plant digest and natural waters by flow injection analysis with alternating streams. **Analytica. Chimica. Acta.**, v.145, p. 179 - 187, 1983.

KOLA, H. Correction of spectral interference of calcium in sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using multiple linear regression. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Cambs, v. 17, n. 2, p. 104-108, 2002.

LUNDQUIST, P. et al. Turbidimetry of inorganic sulfate, ester sulfate, and total sulfur in urine. **Clinical Chemistry**, v. 26, n. 8, p. 1178-1181, 1980.

MALAVOLTA, E. **Manual de Química Agrícola: Adubos e Adubação**. 3.ed. São Paulo: Agronômica Ceres, 1981.

Manual da Qualidade do Lanagro/RS; Versão 05 de Agosto de 2010.

POZEBON, D. et al. Marine sediment analysis using inductively coupled plasma optical emission spectrometry **Atomic Spectroscopy**, v. 23, n. 4, p. 111-118, 2002.

QUEIROZ, C.A.R. **Métodos FIA para análise de níquel e de sulfato por refletância difusas na região do visível**. 2008. 104 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Unicamp, Campinas, 2008.

OHLWEILER, O.A. **Química Analítica Quantitativa**. 2.ed. São Paulo, Livros Técnicos e Científicos editora S.A. 1976.

Optima 2000 **User's Guide PerkinElmer Instrument**; affiliates of PerkinElmer LLC, Alemanha, 2000.

ROMANÍ, J.O. et al. Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry/mass spectrometry for the determination of Cu, Ni, Pd and Zn in seawater after ionic imprinted polymer based solid phase extraction. **Talanta**, v. 79, p. 723-729, 2009.

ROSSETE, A.L.R.M. et al. Organic sulfur oxidation to sulfate in soil samples for total sulfur determination by turbidimetry. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 6, p. 2547-2553, 2008.

SANTELLI, R.E. et al. Total sulfur determination in gasoline, kerosene and diesel fuel using inductively coupled plasma optical emission spectrometry after direct sample introduction as detergent emulsions. **Spectrochimica Acta Part B**. v. 63, p. 800-804, 2008.

SHAN, X.Q. Determination of sulfur fractions in soils by sequential extraction, inductively coupled plasma-optical emission-spectroscopy and ion. **Chemical Speciation and bioavailability**, v. 4, n. 3, p. 97-103, 1992.

Site da AOAC-OMA. Disponível em: <<http://www.eoma.aoac.org/methods/>>, Acesso em: 02 março 2012.

Site do Comprasnet Disponível em: <<http://www.comprasnet.gov.br/>>. Acesso em: 28 abril 2012.

Site da Merck. Disponível em: <<http://www.merck.com.br/>>. Acesso em: 28 abril 2012.

Site da Splabor. Disponível em: <<http://www.splabor.com.br/>>. Acesso em: 28 abril 2012.

Site da Synth. Disponível em: <<http://www.labsynth.com.br/>>. Acesso em: 8 maio 2012.

SKOOG, D.A.; et al. **Fundamentos da Química Analítica**. 8.ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.

VICENTE. S. et al. Exploitation of tandem streams for carry-over compensation in flow analysis I. Turbidimetric determination of potassium in fertilizers. **Analytica Chimica Acta**, v. 438, n. 1-2, p. 3 – 9, 2001.