

Coordenação Geral de Laboratórios Agropecuários –CGAL

Laboratório Federal de Defesa Agropecuária em Goiânia – LFDA-GO

Laboratório de Análises Físico-Químicas em Fertilizantes, Corretivos, Substratos e Afins – LAFC.

Estudo de metodologias de análise de remineralizadores para fins de fiscalização pelo MAPA

AFFA Dra. Aline Pereira Moraes

Química - Responsável Técnica do LAFC/LFDA-GO

Goiânia, 2019.

MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



PÁTRIA AMADA
BRASIL
GOVERNO FEDERAL

Sumário



- Remineralizadores: conceito e propriedades;
- Legislação;
- Métodos de análise;
- Perspectivas.

Introdução

•Remineralizadores

Produtos com composição com predominância de silicatos e a necessidade de determinar os teores totais de seus constituintes, sem critérios de solubilidade, como ocorre, por exemplo, com os fosfatos no fertilizantes usuais.



Introdução

•Remineralizadores: vantagens

1. Fornecimento gradual de nutrientes ao longo do tempo (até 10 anos ou mais).
2. Qualidade como condicionador de solo, melhorando propriedades físicas do solo como textura, porosidade, CRA, saturação de bases, etc.



Lei nº 12.890/2013:
Marco legal da
rochagem no Brasil

IN nº 05/2016:
Remineralizadores e
substratos

Introdução

•IN nº 05/2016: Remineralizadores e substratos

- Soma das bases (CaO, MgO, K₂O): ≥ 9% m/m, sendo mínimo de 1% de K₂O.



Teores totais

- Sílica livre (quartzo) < 25% (v/v)



ANEXO I

ESPECIFICAÇÕES DE NATUREZA FÍSICA DOS REMINERALIZADORES

ESPECIFICAÇÃO DE NATUREZA FÍSICA	GARANTIA GRANULOMETRICA	
	Peneira	Partículas Passantes (peso/peso)
Filler	0.3 mm (ABNT nº 50)	100%
	2.0 mm (ABNT nº 10)	100%
Pó	0.84 mm (ABNT nº 20)	70% mínimo
	0.3 mm (ABNT nº 50)	50% mínimo
	4.8 mm (ABNT nº 4)	100%
FARELADO	2.8 mm (ABNT nº 7)	80% mínimo
	0.84 mm (ABNT nº 20)	25% máximo

Histórico do Manual

- IN SDA nº 28/2007



IN SDA nº 03/2015



IN SDA nº 37/2017

Atualização do Manual (IN SDA nº 37/2017)



- Óxido de Potássio (K₂O) Total;
- Ca e Mg solúveis em Citrato Neutro de Amônio mais água (CNA + H₂O) ou ácido cítrico 2%;
 - Extração: conforme método descrito para o respectivo extrator de P₂O₅.
- Adequações e melhoria no texto das análises de resíduo sólido e solubilidade em água;
- Capítulo de métodos complementares: 1) zinco e micronutrientes fundidos em enxofre elementar ; 2) determinação de material inerte em fertilizantes orgânicos.

IN SDA nº
46/2016



IN SDA nº
39/2018

IN SDA nº
07/2016

Métodos de análises de remineralizadores



Fluorescência de raios-X

Desvantagens

1. Não há equipamento disponível nos laboratórios oficiais;
2. Dificuldade de quantificação de elementos com baixos teores;
3. Variação na matriz de cada produto.



Métodos por via úmida com ataque químico

1. Cap. 1, item C.22 – Silício
2. Cap. 1, item C.8.2.4.2 – Extração para fritas

Início dos trabalhos de desenvolvimento de metodologia

Métodos por via úmida com ataque químico

1. **Cap. 1, item C.22 – Silício**
2. **Cap. 1, item C.8.2.4.2 – Extração para fritas**



Três tipos de métodos testados

1. A frio
2. A quente aberto
3. A quente fechado

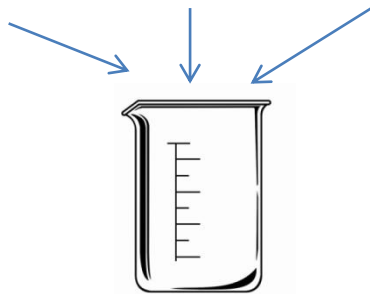
Amostras testadas

Amostra	Identificação
1	fonolito
2	tififondito(Acreúna-GO)
3	sienito (Ceraíma-BA)
4	ugandito (Acreúna-GO)
5	basalto (Jataí-GO).

Métodos testados: método 1 (a frio)

- Método de extração para determinação de silício: Cap. I, item C.22.

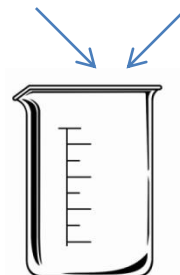
0,2 g de amostra 5 mL H₂O
1 mL HCl 4 mL HF



- Deixar reagir durante a noite (mínimo 12h).

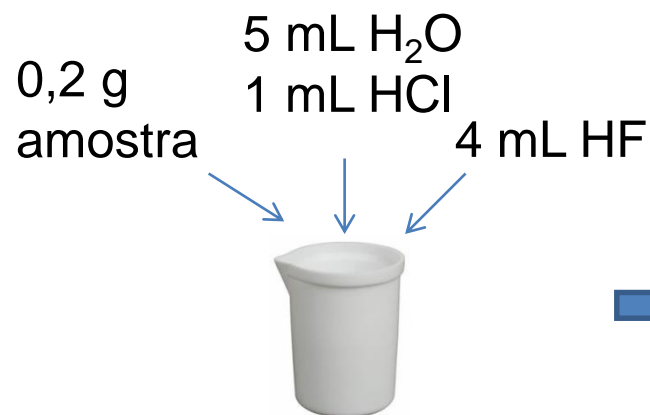


50 mL H₃BO₃ 40 mL H₂O



Extrato-amostra: 100 mL
• Contém Si e excesso de H₃BO₃ neutralizante do HF.

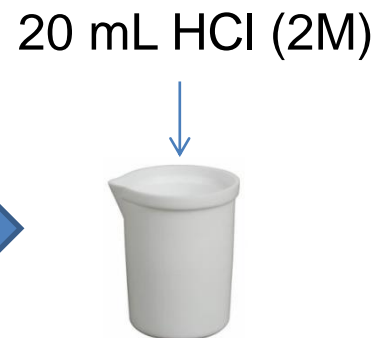
Métodos testados: método 2 (a quente aberto)



- Aquecimento até secura.



- Aquecimento até secura.

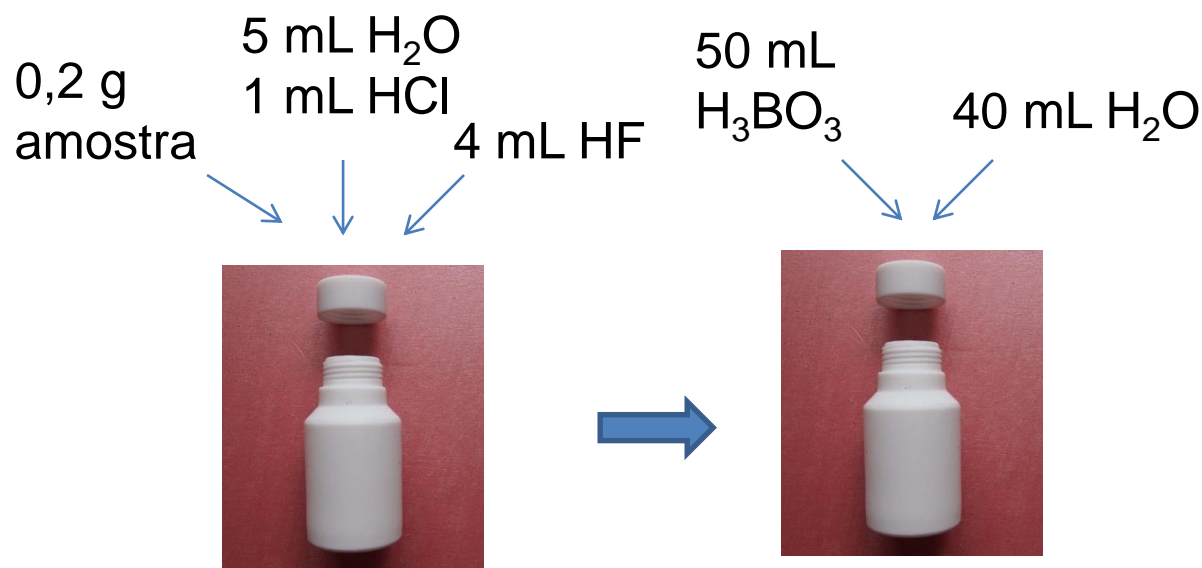


- Ferver 10 min.
- Balão de 100 mL.

Extrato-amostra: 100 mL

- Não contém Si e não requer H₃BO₃

Métodos testados: método 3 (a quente fechado)



- Aquecimento por 45 min.
- Esfriar.

Extrato-amostra: 100 mL

- Contém Si e excesso de H₃BO₃ neutralizante do HF.

Determinações

Analito	Técnica	Método
Silício	UV-Vis	1 e 3
K ₂ O	Fotometria de chama	1,2 e 3
CaO e MgO	EAA	1, 2 e 3
Cd e Pb	EAA	1, 2 e 3

- Nos extratos contendo H₃BO₃: turvação com o óxido de lantânio → substituição por cloreto de estrôncio

Resultados preliminares

- O método 1 apresentou uma extração menos eficiente por ser a frio;
- O método 2 apresentou como vantagens gerar um extrato com menos interferentes para determinações de CaO e MgO usando óxido de lantânio;

Análise de uma amostra conhecida

Amostra de finos de micaxisto da Pedreira Araguaia

• Enviada pela SFA-GO em 19/06/2017.

1. A frio
2. A quente aberto
3. A quente fechado

K₂O

- Garantia: 3%

Frio	Quente aberto	Quente fechado
2,44	2,84	2,60
2,47	2,81	2,48
2,40	2,90	2,72
Média= 2,44	Média= 2,85	Média= 2,60

CaO

- Garantia: 1,8%

Frio	Quente aberto	Quente fechado
1,78	2,24	1,75
1,79	1,82	1,67
1,82	1,72	1,71
Média= 1,80	Média= 1,93	Média= 1,71

MgO

- Garantia: 4,3%

Frio	Quente aberto	Quente fechado
4,22	4,23	2,90
4,28	4,13	3,20
4,24	4,16	3,10
Média= 4,25	Média= 4,17	Média= 3,07

Novos ensaios: 2019

Métodos testados

- A. HF+HCl+metanol (AOAC 2.6.01)
- B. Fusão com metaborato de lítio;
- C. Fusão com carbonato de sódio + bórax.

Determinação:

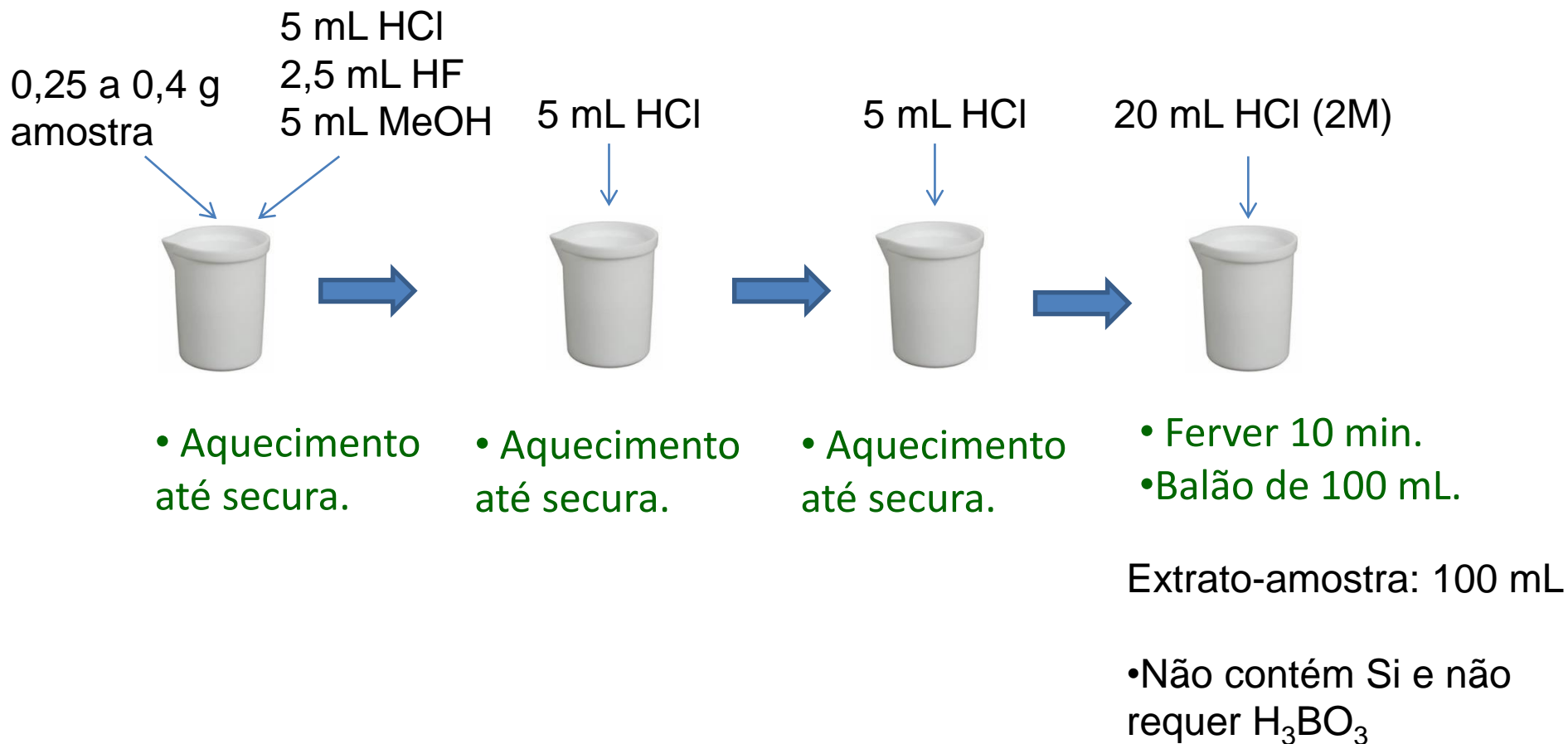
- K_2O por emissão atômica no EAA;
- MgO por EAA.

Resultados e conclusões

- Os procedimentos por fusão:
 1. abertura incompleta das amostras;
 2. Concentração elevada de ions solúveis → compromete a tocha do ICP-OES e a chama de EAA fica muito turbulenta;
 3. K₂O: método B (metaborato de lítio) → subestimado;
K₂O: método C (carbonato + bórax) → superestimado.

- Método AOAC 2.6.01: mais eficiente
 1. Sem resíduo – extração completa da amostra;
 2. Resultados aceitáveis em relação ao especificado.

Método AOAC 2.6.01 C



Resultados

Amostra	Garantia K ₂ O (%)	Resultado K ₂ O (%)	Garantia MgO (%)	Resultado MgO (%)
326/18	2	2,42	5	6,82
450/18	3	3,13	4,3	5,23
Mistel (Luziânia)	2	2,46	7	6,71
Siltito	10	10,06	3,07	2,47
Fonolito	8-10	7,54	-	0,45

Sugestão de rota de análise de remineralizadores

•Preparo da amostra
(Secagem a 105°C e
moagem peneira
0,30 mm)

Análise

Método AOAC: K₂O, CaO,
MgO, Cd, Pb e outros metais.

Arsênio: Método 3052 e
determinação por EAA com
geração de hidretos

Mercúrio: DMA.

pH de abrasão

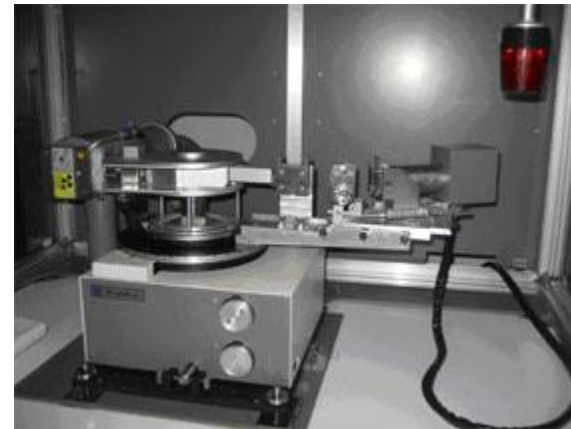
Sílica livre



•Análises Petrográfica e Raios-X



Microscopia ótica de lâminas delgadas -semi-quantitativo



DRX – método Rietveld

Conclusão



- **Grupo de trabalho de teste de metodologia**
- LAFC/LFDA-GO: método AOAC 2.6.01
- Laboratório CAMPO, de Paracatu (MG) – método EPA 3052
- Amostras representativas – Prof. Dr. Éder Martins, pesquisador da Embrapa Cerrados
- Outros participantes.

Laboratórios oficiais de fertilizantes, corretivos e substratos



Agradecimentos

- Ao AFFA Luiz Sávio Medeiros Teixeira.
- À CFIC.
- Ao LAFC/LFDA-GO.

OBRIGADA!

Laboratório Federal de Defesa Agropecuária em Goiânia- LFDA-GO
Laboratório de Análises de Fertilizantes, Corretivos, Substratos e Afins -
LAFC

(62) 3232-7206

aline.moraes@agricultura.gov.br