

CARACTERIZAÇÃO DE FERTILIZANTES ORGÂNICOS E ORGANOMINERAIS FLUIDOS

CHARACTERIZATION OF ORGANIC AND ORGANOMINERAL LIQUID FERTILIZERS

DOMINGUEZ, D.X.¹; BENITES, V.M.²; SANTA MARIA, L.C.³; SZPOGANICZ, B.⁴; SIMÕES, M.L.⁵

¹Mestre em Química Ambiental UERJ, bolsista CAPES, Rio de Janeiro, RJ

²Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ

³Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ

⁴Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC

⁵Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP

E-mail: dxanchao@hotmail.com

Resumo

O uso de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos tem crescido bastante no mundo e também no Brasil nas últimas duas décadas. No Brasil, esse rápido crescimento da demanda por esses produtos levou o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) a buscar novas metodologias para verificação da qualidade dos mesmos. Este trabalho tem como objetivo caracterizar química e espectroscopicamente seis fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos, comercializados no país, produzidos a partir de diferentes materiais de origem. Os fertilizantes foram caracterizados por meio de análises físicas: pH, densidade, condutividade elétrica e sólidos totais. Através da titulação potenciométrica, fez-se a especiação, identificação e quantificação dos grupos funcionais mais reativos presentes nas amostras. A fração ácidos húmicos foi extraída de cada produto comercial. Amostras do produto comercial liofilizado e de seu respectivo ácido húmico forma submetidos à análise elementar, termogravimétrica e espectrometria de infravermelho. Os fertilizantes avaliados apresentaram grande variação em relação aos atributos analisados, o que deve refletir na sua eficiência agrônômica. Embora as técnicas usadas para a caracterização dos fertilizantes tenham características distintas, através delas foi possível identificar diferentes compostos e observar semelhança entre amostras de mesmo material de origem, podendo subsidiar o MAPA e posteriormente contribuir para uma melhor fiscalização dos fertilizantes em questão.

Abstract

Use of organic and organomineral fertilizers has increased very much in Brazil and the world in the last two decades. In Brazil, this rapid increase in the demand for these products leads the Ministry of Agriculture to search for new methodologies for the verification of their quality. This work aims to proceed a chemical and spectroscopic characterization of organic and organomineral fertilizers commercialized in Brazil. Six samples of liquid organic fertilizers commercialized in Brazil were selected, based on different raw material. Density, pH, electric conductivity, and total solids in the commercial samples were determined. Humic acids were extracted from commercial products. Aliquots of commercial products and their respective humic acids were lyophilized for elementary, thermogravimetric, and infrared analysis. The studied products showed a high variation related to their chemical and spectroscopic characteristics which could be related with their agronomic efficiency. The applied techniques permitted identify the characteristics related with the prime material and draw a fingerprint of the fertilizer. We have concluded that the information obtained trough those techniques can support the Ministry of Agriculture, Livestock and Food Supply, and contribute to a better standardization of organic and organomineral liquids fertilizers.

Introdução

O uso de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos têm crescido bastante no mundo e também no Brasil nas últimas duas décadas. No Brasil, esse rápido crescimento da demanda por esses produtos levou o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento a buscar novas metodologias para a verificação da qualidade dos mesmos. Este trabalho tem como objetivo obter informações sobre a natureza desses fertilizantes, avaliando métodos

químicos e espectroscópicos de caracterização desse produtos e dos ácidos húmicos deles extraídos.

Materiais e métodos

Foram selecionadas 6 amostras de fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos comercializados no Brasil, sendo estes de diferentes matéria primas. Determinou-se o pH, densidade, condutividade elétrica e sólidos totais nas amostras comerciais (Tabela 1). A fração ácido húmico de cada produto foi extraída segundo metodologia da Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas. Os ácidos húmicos extraídos e amostras liofilizada dos produtos comerciais foram submetidos ao analisador elementar (CHN), Perkin-Elmer CHNS/O 2400, utilizando-se 5 mg \pm 0,100 mg de amostra. Adicionalmente essas amostra foram submetidas, à análise termogravimétrica, utilizando-se alíquotas de 3-4mg em um termoanalisador DP Union TGA Q-500, com atmosfera de ar sintético, e à espectroscopia de absorção no infravermelho em um espectrômetro de infravermelho Perkin-Elmer, modelo Spectrum One.

Por meio da titulação potenciométrica, fez-se a especificação dos grupos funcionais mais reativos presentes nas amostras de ácidos húmicos como, fenol, ácido carboxílico, catecol, ácido ftálico e ácido salicílico. Os dados experimentais foram tratados com o programa Best7 (Szpoganicz, 2003).

Resultados e discussão

Os produtos apresentaram grandes variações de pH e de sólidos totais (Tabela 1)

Tabela 1. Características dos fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos

Amostras	Classificação	Material de origem	pH*	Densidade g.cm ⁻³	Sólidos Totais g.L ⁻¹	Condutividade elétrica** dS.m ⁻¹
L1	organomineral	leonardita	9,96	1,15	412,06	0,01
L2	orgânico	leonardita	10,68	1,11	267,20	0,01
P1	orgânico	turfa	9,30	1,17	514,22	0,03
P2	orgânico	turfa	10,38	1,03	95,60	0,00
H1	organomineral	resíduos orgânicos hidrolisados	4,84	1,17	531,32	0,02
H2	orgânico	resíduos orgânicos hidrolisados	3,49	0,88	253,16	0,01

*diluição 1:10, **diluição 1:100

Os teores de carbono apresentaram pouca amplitude entre as amostras apesar de serem de materiais de origem diferentes, essa diferença ainda fica menor se observada no ácido húmico purificado(Tabela 2). Já os teores de nitrogênio apresentaram grande amplitude entre as amostras. As amostras P1, P2 e H1 apresentaram diferenças significativas entre o teor de nitrogênio no produto comercial liofilizado e no ácido húmico purificado, o que sugere a adição de fontes não húmicas, ricas em nitrogênio, ao fertilizante em seu processo de fabricação. A análise de relação atômica H:C permitiu separar as amostras com características contrastantes. Ácidos húmicos purificados das amostras de fertilizantes de mesma matéria-prima apresentam razões atômicas semelhantes. Os fertilizantes à base de turfa e leonardita apresentaram baixa relação H:C enquanto que os fertilizantes à base de hidrolisados, alta relação H:C. Esta maior relação H:C indica a predominância de estruturas alifáticas de suas moléculas, o que está relacionado a uma maior biodegradabilidade dessas substâncias. Observou-se uma alta relação C:N na fração ácidos húmicos extraídos dos fertilizantes produzidos a partir de leonardita em relação aos produtos a base de turfa e de hidrolisados.

Os valores dos pKas (Tabela 3) encontrados podem ser atribuídos a grupos de ácido carboxílico (ftálico e acético), fenólicos (fenol e catecol) e o salicílico, conforme valores referenciais (Martell, et al, 2004). Após a especificação das moléculas orgânicas presentes nas amostras verificou-se que a acidez carboxílica é predominante entre elas.

Tabela 2. Teores de carbono, hidrogênio e oxigênio do produto comercial liofilizado e do ácido húmico purificado determinados pelo analisador elementar

Amostras	Produto comercial liofilizado					Ácido húmico purificado				
	C%	H%	N%	H:C	C:N	C%	H%	N%	H:C	C:N
L1	33,79	4,52	0,93	1,61	36,33	54,19	4,64	0,69	1,027	91,63
L2	42,74	5,39	0,75	1,51	66,48	64,43	5,24	1,05	0,976	71,59
P1	23,74	5,43	24,44	2,74	1,13	54,19	4,75	2,37	1,052	26,68
P2	29,07	4,56	13,81	1,88	2,46	57,66	3,94	1,75	0,820	38,44
H1	32,51	6,83	23,25	2,52	1,63	47,96	6,28	8,02	1,571	6,98
H2	29,41	5,89	4,54	2,40	7,56	49,30	8,90	6,15	2,166	9,35

Tabela 3. Informações sobre a titulação potenciométrica das amostras de fertilizantes orgânicos e organominerálias fluidos

Amostras	Sítios	pKas	%	Ácidos	mmol/g	Acidez total (mmol/g)	Acidez predominante
L1	S1	4,77	46	Ftálico	0,532	1,152	carboxílica
	S2	7,21	23		0,262		
	S3	9,48	18	Catecol	0,205		
	S4	10,34	13	fenol	0,153		
L2	S1	4,75	44	Ftálico	0,516	1,181	carboxílica
	S2	6,52	21		0,248		
	S3	10,09	35	fenol	0,417		
P1	S1	5,10	43	Ftálico	0,314	0,734	carboxílica
	S2	7,69	30		0,217		
	S3	9,55	28	fenol	0,203		
P2	S1	4,90	62	Ftálico	0,419	0,671	carboxílica
	S2	6,88	17		0,117		
	S3	9,28	20	catecol	0,135		
H1	S1	4,44	31	Acético	0,615	1,981	fenólica
	S2	9,07	69	catecol	1,366		
H2	S1	4,18	48	Acético	1,408	2,932	carboxílica
	S2	6,44	27		0,777		
	S3	9,09	25	catecol	0,747		

Nos espectros de infravermelho (Figura 1) também pode-se observar que amostras de fertilizantes de mesmo material de origem apresentaram características semelhantes. Amostras à base de turfa apresentaram picos característicos de grupos carboxílicos e aromáticos e predominância de hidroxila. Já as amostras à base de hidrolisados apresentaram picos característicos de compostos alifáticos (2.940 , 2.840 e 1.470 cm^{-1}), amida ($1.540 - 1500$ cm^{-1} , $1080 - 1034$ cm^{-1}) e carboidratos (2.918 , 2.850 , 1.544 , 1.508 e 1.452 cm^{-1}). As amostras de leonardita apresentaram espectros semelhantes às amostras de turfa, predominando picos característicos de grupos aromáticos e ligação C-C em anel aromático ($1548-1510\text{cm}^{-1}$).

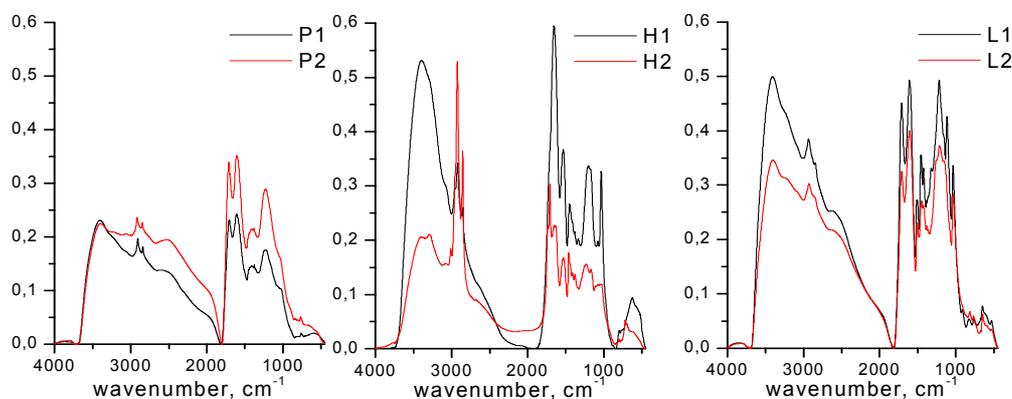


Figura 1. Espectros de infravermelho das amostras de ácidos húmicos extraídos de leonardita (a), peat, (b) e hidrolisado (c)

Na análise termogravimétrica (Figura 2) observou-se que fertilizantes a base de hidrolisados tiveram seus compostos orgânicos termodecompostos abaixo de 200°C, ao contrário das amostras de fertilizantes à base de leonardita e turfa que tiveram termodecomposição de seus compostos em temperaturas entre 400 e 500°C, o que explica uma maior recalcitrância de seus compostos.

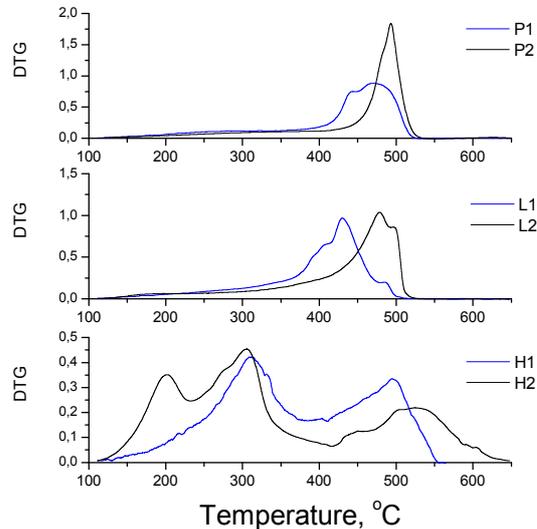


Figura 2. Curvas da primeira derivada dos termogramas de amostras de ácidos húmicos extraídos de turfa (a), leonardita (b) e hidrolisado (c)

Conclusões

Embora as técnicas usadas para a caracterização dos fertilizantes tenham características distintas, através delas foi possível identificar os diferentes compostos e observar semelhanças entre amostras de mesmo material de origem. Fertilizantes à base de hidrolisados apresentaram materiais mais lábeis enquanto que fertilizantes à base de turfa e leonardita compostos mais recalcitrantes. Conclui-se, desta forma, que informações obtidas através destas técnicas podem subsidiar o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento, e posteriormente, contribuir para uma melhor padronização dos fertilizantes orgânicos e organominerais fluidos.

Referências

1. MARTELL, A. E.; SMITH, R. M.; MOTEKAITIS, R. J.; NIST Critically Selected Stability Constants, Database 46, version 8.0, 2004.
2. SZPOGANICZ, B.; Aquatic Fulvic Acids: Chemical Characteristics and Complexation with Copper (II). Journal of Coastal Research, special issue, v.39, 2003.