

A DETERMINAÇÃO DA ÁGUA LIVRE
EM FERTILIZANTES ¹

J.C.Alcarde ²
R.A.Catani ²
P.R.Furlani ³

RESUMO

O presente trabalho relata os dados obtidos sobre a perda de peso de diversos fertilizantes simples e misturas de fertilizantes, quando submetidos a dois métodos de determinação da água livre: o método baseado no uso de estufa comum, na faixa térmica de 100-105°C (método clássico), e o método da estufa a vácuo, que usa temperatura de 50°C, associada à baixa pressão (20 polegadas de mercúrio de vácuo).

Os resultados obtidos pelo método clássico foram mais elevados que os determinados através do método da estufa a vácuo, tanto para os fertilizantes simples como para as misturas. Nos fertilizantes simples a diferença entre os resultados dos dois métodos foi mais acentuada nos materiais que possuíam componentes hidratados. Nas misturas, as maiores diferenças ocorreram naquelas que continham uréia em sua composição.

INTRODUÇÃO

A presença de "água livre" em fertilizantes, como consequência da higroscopicidade, apresenta grande importância em diversas propriedades dos mencionados materiais (CATANI, BITTEN COURT & GLÓRIA, 1965).

O conceito de "água livre" e suas relações com outros tipos de água já foram esclarecidos em trabalho anterior (CATANI, ALCARDE & FURLANI, 1967).

A determinação da água livre em fertilizantes pode ser feita por diversos métodos e a maioria deles se caracteriza

¹ Entregue para publicação em 13 de novembro de 1967

² Cadeira de Química Analítica e Físico Química da ESALQ

³ Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

pelo uso de vácuo, possibilitando assim a eliminação da água a baixa temperatura.

O método que faz uso de um dessecador a vácuo contendo um dessecante, a 25-30°C e 20 polegadas de mercúrio de vácuo, apesar da facilidade de execução, é bastante moroso, porquanto exige 16-18 horas (ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS, 1965; CARO & MARSHALL, 1961). Além do inconveniente da morosidade, CARO (1964) encontrou variações nos resultados, devidas ao uso de diferentes dessecantes.

O método denominado de fluxo de ar, exige 60°C e passagem de ar sob 15 polegadas de mercúrio de vácuo por 2 horas. Embora seja um método relativamente rápido, necessita de um equipamento bastante complexo (ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS, 1950), além de fornecer resultados inexatos (CARO & MARSHALL, 1961; QUACKENBUSH, 1963).

CARO & MARSHALL (1961), apresentaram um método muito simples e rápido (2 horas), fazendo uso de uma estufa, sob vácuo de 20 polegadas de mercúrio e a 50°C. Este método, denominado de método da estufa a vácuo, foi estudado e comparado com o método que utiliza dessecador a vácuo por CARO & HEINLY (1964). Os autores concluíram que os dois métodos apresentam precisão e exatidão semelhantes.

Um método bastante elementar, porém, comumente usado, é aquele que emprega uma estufa comum na faixa térmica de 100-105°C por 2 horas ou até peso constante (MITCHELL, 1961), denominado de "método clássico". Devido ao uso de temperatura relativamente elevada, esse método pode retirar também outros tipos de água além da água livre, assim como pode promover a decomposição de certas substâncias (MITCHELL, 1961; CARO, 1964; CATANI, ALCARDE & FURLANI, 1967).

Um estudo comparativo feito entre o método clássico e o da estufa a vácuo de determinação da água livre, em substâncias puras, mostrou ser o segundo muito mais adequado que o primeiro (CATANI, ALCARDE & FURLANI, 1967).

O objetivo deste trabalho foi estudar o comportamento do método clássico e do método da estufa a vácuo, quando aplicados na determinação da água livre em fertilizantes simples e em misturas.

MATERIAL E MÉTODOS

O material constitui-se de fertilizantes simples e misturas de fertilizantes.

Os fertilizantes simples usados foram: superfosfato simples, superfosfato triplo, cloreto de potássio, sulfato de amônio, salitre do Chile granulado, nitrocálcio de Cubatão e uréia.

As misturas de fertilizantes usadas foram preparadas a partir dos fertilizantes simples citados. Foram feitas misturas caracterizadas pelas letras A, B, C, D, E, F e G, cuja composição porcentual está descrita no quadro 1.

Quadro nº 1

Composição porcentual das diversas misturas de fertilizantes

Componentes	M i s t u r a s						
	A	B	C	D	E	F	G
Superfosfato simples	60	--	25	40	20	50	60
Superfosfato triplo	--	40	25	--	30	20	--
Cloreto de potássio	20	30	15	15	20	20	20
Sulfato de amônio	20	--	15	15	--	--	15
Salitre do Chile	--	30	20	20	20	--	--
Uréia	--	--	--	10	10	10	5

Preparo das amostras

As amostras dos fertilizantes simples foram moídas e passadas em peneira 20, quando seu grau de finura exigiu.

As misturas de fertilizantes foram preparadas colocando-se todos os componentes num gral e procedendo-se, em seguida, a trituração e homogeneização.

Métodos empregados

a) Método clássico - Pesou-se uma quantidade exata da amostra preparada (aproximadamente 2 gramas) em vidro de relógio tarado, colocou-se na estufa comum sob temperatura de

100-105°C por 2 horas \pm 10 minutos. Decorrido esse tempo, transferiu-se para dessecador, esperou-se esfriar e pesou-se.

b) Método da estufa a vácuo - Pesou-se uma quantidade exata da amostra preparada (aproximadamente 2 gramas) em vidro de relógio tarado, colocou-se na estufa a vácuo sob temperatura de $50 \pm 1,5^\circ\text{C}$ e vácuo constante de 20 polegadas de mercúrio por 2 horas \pm 10 minutos. Decorrido esse tempo, transferiu-se para dessecador, deixou-se esfriar e pesou-se.

Tôdas as determinações, quer pelo método clássico, quer pelo método da estufa a vácuo, foram feitas com 5 repetições.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos, pelos dois métodos, quando aplicados em fertilizantes simples são reunidos no Quadro 2, onde estão apresentadas as médias de 5 repetições e o desvio padrão da média.

Quadro nº 2

Perda de peso, em porcentagem, apresentada por diversos fertilizantes simples, quando submetidos à secagem em estufa comum (método clássico) e em estufa a vácuo.

Fertilizantes	Perdas de peso %	
	Método clássico	Método da estufa a vácuo
	Média de 5 det.	Média de 5 det.
Superfosfato simples	6,304 \pm 0,093	1,224 \pm 0,025
Superfosfato triplo	7,430 \pm 0,106	1,496 \pm 0,019
Cloreto de potássio	0,604 \pm 0,016	0,396 \pm 0,012
Sulfato de amônio	0,210 \pm 0,000	0,074 \pm 0,010
Salitre do Chile	0,642 \pm 0,007	0,523 \pm 0,000
Nitrocálcio	6,130 \pm 0,027	4,760 \pm 0,038
Uréia	0,374 \pm 0,013	0,175 \pm 0,000

Como se observa, em todos os casos, a perda de peso no método clássico foi superior a do método da estufa a vácuo. Porém, enquanto que para alguns dos fertilizantes simples essa diferença pode ser relevada, para outros pode ter algum significado.

No caso do cloreto de potássio, sulfato de amônio, salitre do Chile, nitrocálcio e uréia, as diferenças apresentadas entre os dois métodos não podem ser atribuídas a qualquer fenômeno específico. Por outro lado, os dois superfosfatos, o simples e o triplo, apresentaram uma perda de peso bem mais acentuada no método clássico. Isso permite supor que, a temperatura de 100-105°C, os citados materiais tenham perdido água de outro tipo (hidratação) além da água livre. Esse fato, aliás, já foi constatado por CATANI, ALCARDE & FURLANI (1967), em duas substâncias que tomam parte na constituição dos superfosfatos, isto é, no sulfato de cálcio dihidratado, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, presente no superfosfato simples, e no fosfato monocálcico monohidratado, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, presente nos dois tipos de superfosfatos.

Os dados obtidos referentes às misturas de fertilizantes, acham-se expostos no Quadro 3, onde estão representadas as médias de 5 repetições e o desvio padrão da média.

Quadro nº 3

Perda de peso, em porcentagem, apresentada pelas diversas misturas de fertilizantes, quando submetidas à secagem em estufa comum (método clássico) e em estufa a vácuo.

Misturas	Perdas de peso %	
	Método clássico	Método da estufa a vácuo
	Média de 5 det.	Média de 5 det.
A	3,028 ± 0,043	0,798 ± 0,016
B	2,746 ± 0,045	1,128 ± 0,016
C	3,806 ± 0,028	1,054 ± 0,021
D	5,516 ± 0,124	2,094 ± 0,047
E	5,722 ± 0,094	1,768 ± 0,072
F	5,960 ± 0,185	1,582 ± 0,043
G	4,254 ± 0,072	1,240 ± 0,027

Tôdas as misturas de fertilizantes estudadas também apresentaram um decréscimo de pêsso bem maior quando aquecidas a 100-105°C do que quando a 50°C sob vácuo. Nota-se, porém, que as maiores diferenças entre os resultados dos dois métodos estudados foram apresentadas pelas misturas D, E, F e G. Isto permite supor que nas referidas misturas tenha ocorrido decomposição parcial da uréia, visto que, Lundstrom e Whittaker (1937), citados por CARO & MARSHALL (1961), constataram que a uréia se decompõe mais facilmente a temperatura acima de 50°C, quando em presença de superfosfato.

Em vista dos resultados obtidos, o método que usa 20 polegadas de mercúrio de vácuo e 50°C mostrou-se mais adequado para a determinação da água livre em fertilizantes do que o método que usa a estufa comum na faixa térmica de 100-105°C.

RESUMO E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir o seguinte:

a) Os fertilizantes simples estudados apresentaram uma perda de pêsso mais elevada, quando submetidos às condições do método clássico (100-105°C por duas horas) do que nas condições do método da estufa a vácuo. Essa diferença foi mais acentuada nos fertilizantes que possuem componentes hidratados do que naqueles onde tais componentes são ausentes.

b) Tôdas as misturas de fertilizantes também sofreram uma perda de pêsso mais elevada quando se empregou o método clássico do que quando o método da estufa a vácuo foi usado.

c) A diferença entre os resultados obtidos pelos dois métodos foi maior nas misturas contendo uréia. Supõe-se que tenha havido decomposição parcial da uréia.

d) Tanto em relação aos fertilizantes simples como às misturas de fertilizantes, o método que faz uso do aquecimento associado ao vácuo, comportou-se de maneira mais satisfatória do que o método do simples aquecimento a 100-105°C.

LITERATURA CITADA

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURA CHEMISTS, 1950 Official Methods of Analysis, 7th edition, pp 6-28. Published by A.O.A.C., Washington, D.C.

- ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS, 1965 Official Methods of Analysis. 10th edition, pp 1-32. Published by A.O.A.C., Washington, D.C.
- CARO, J.H. & J.H.L. MARSHALL, 1961 Suitability of the vacuum oven in the determination of moisture in fertilizer materials. J.Ass. Off. Agric. Chem. 44: 224-229.
- CARO, J.H., 1964 Collaborative studies of official methods for determining water in fertilizers. J.Ass. Off. Agric.Chem. 47: 433-449.
- CARO, J.H. & N.A. HEINLY, 1964 The vacuum oven method for free water in fertilizers. I. Ruggedness tests. II. Collaborative studies. J.Ass.Off.Agric.Chem. 47: 1040-1047.
- CATANI, R.A., V.C.BITTENCOURT & N.A.GLÓRIA, 1965 A higroscopicidade de diversos fertilizantes em ambiente com umidade relativa constante. Rev.Agricultura, 40:185-191.
- CATANI, R.A., J.C. ALCARDE & P.R.FURLANI, 1967 A determinação da água livre em substâncias puras. ANAIS DA ESALQ, vol. XXIV. No prelo.
- MITCHELL, JR., J., 1961 "Water". Em: Treatise on analytical chemistry. Part II, vol. 1. Editado por I.M. Kolthoff & P.J. Elving. Interscience Publishers, New York, pp 69-202.
- QUACKENBUSH, F.W., 1963 Report on fertilizers. J.Ass.Off. Agric.Chem. 46: 3-4.

