



# FERTBIO 2012

A responsabilidade socioambiental da pesquisa agrícola  
17 a 21 de Setembro - Centro de Convenções - Maceió/Alagoas

## Identidade de Métodos Analíticos para Quantificação dos Teores Totais de Zn e Cu em Fertilizantes Minerais e Materiais Secundários

Camila Prado Cenciani de Souza<sup>(1)</sup>; Cleide Aparecida de Abreu<sup>(2)</sup>; Cristiano Alberto de Andrade<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup>Engº Agrônoma Mestre em Gestão de Recursos Agroambientais; Centro de Solos e Recursos Ambientais; Instituto Agronômico de Campinas; Av. Barão de Itapura, 1481, Caixa Postal 28 - CEP 13012-970, Campinas/SP, ccencian@yahoo.com.br; <sup>(2)</sup>Pesquisadora do Centro de Solos e Recursos Ambientais do Instituto Agronômico de Campinas, Av. Barão de Itapura, 1481, Caixa Postal 28 - CEP 13012-970, Campinas/SP, cleide@iac.sp.gov.br; <sup>(3)</sup>Pesquisador da Embrapa Meio Ambiente, Rodovia SP 340, km 127,5, Caixa-Postal: 69 - CEP: 13820-000, Jaguariúna/SP, cristiano@cnpm.embrapa.br.

**RESUMO** – A pesquisa na área de fertilidade e nutrição de plantas evoluiu na busca de métodos analíticos para solos, plantas e fertilizantes que sejam práticos, rápidos e com custos acessíveis, sendo fundamental a avaliação dos métodos alternativos em relação aos métodos oficiais. O objetivo deste trabalho foi avaliar se há identidade analítica entre os métodos HCl (oficial MAPA) e USEPA 3051A na quantificação dos teores totais de Zn e Cu em fertilizantes minerais e materiais secundários segundo os critérios estatísticos propostos por Leite e Oliveira (2002). A extração de Zn e Cu pelo método HCl a quente em sistema aberto foi segundo o descrito em Brasil (2007b), enquanto que a extração dos mesmos elementos no método USEPA 3051A foi com HNO<sub>3</sub> e forno de microondas (sistema fechado) segundo o descrito em USEPA (2008). Os teores extraídos foram comparados pelo teste F da ANOVA e a identidade entre os métodos foi avaliada segundo o procedimento estatístico proposto por Leite e Oliveira (2002). O método USEPA 3051A apresentou maior capacidade de extração de Zn e Cu das fontes, principalmente naquelas com teores mais elevados desses elementos, sendo a taxa de recuperação do método USEPA 3051A em relação ao HCl de 106% para Zn e 116% para Cu. Os métodos apresentaram identidade na capacidade de extração de Zn e Cu nos fertilizantes minerais e materiais secundários. Conclui-se que o método HCl pode ser substituído pelo método USEPA 3051A na quantificação dos teores totais de Zn e Cu em fertilizantes minerais e materiais secundários.

**Palavras-chave:** fontes de micronutrientes, extratores químicos, HNO<sub>3</sub>, método HCl, método USEPA 3051A.

**INTRODUÇÃO** - A correlação e a análise de regressão linear simples são os métodos mais utilizados para verificar se há identidade entre métodos químicos quando o objetivo é a substituição de métodos padrões por alternativos, que apresentem vantagens como maior praticidade, menor custo e tempo de execução. Abreu et al. (1998) relataram que desde que o coeficiente de correlação entre o método analítico alternativo e o padrão

seja alto, o novo método pode ser adotado para substituir o método oficial. No entanto, a utilização somente do coeficiente de correlação para avaliar a identidade de métodos é ineficiente segundo Leite e Oliveira (2002), que propuseram procedimento estatístico para comparação de métodos analíticos em relação a um método padrão. O procedimento proposto por esses autores considera na análise da identidade entre métodos a combinação de três parâmetros: (i) teste F modificado de Graybill (1976), que no modelo de regressão linear ajustado  $Y_j = \beta_0 + \beta_1 Y_1 + \epsilon_i$  testa ambas as hipóteses  $H_{01}: \beta_0 = 0$  e  $H_{02}: \beta_1 = 1$  ao mesmo tempo que compara os intervalos de confiança; (ii) teste t para erro médio ( $\bar{\epsilon}$ ) que visa avaliar a acurácia do método alternativo em relação ao método padrão através da quantificação das médias do erro médio; e (iii) análise do coeficiente de correlação linear de Pearson ( $r$ ).

Na quantificação dos teores totais de Zn e Cu em fertilizantes, o método oficialmente adotado pelo Ministério da Agricultura (MAPA) utiliza HCl a quente em sistema aberto (Brasil, 2007b), enquanto que o método USEPA 3051A (USEPA, 2008) é também adotado pelo MAPA na quantificação dos teores de contaminantes (As, Cd, Cr, Hg e Pb) em fertilizantes, com a utilização de HNO<sub>3</sub> e forno de microondas (sistema fechado). Um único método que contemple tanto os micronutrientes como contaminantes seria vantajoso, pois possibilitaria a eliminação de uma digestão, resultando em maior produtividade analítica e/ou menor custo no controle de qualidade de fertilizantes.

O objetivo deste trabalho foi avaliar se há identidade analítica entre os métodos HCl e USEPA 3051A na quantificação dos teores totais de Zn e Cu em fertilizantes minerais e materiais secundários.

**MATERIAL E MÉTODOS** - Amostras de fertilizantes minerais e materiais secundários com potencial para uso na produção de fertilizantes foram usadas na experimentação. As amostras foram quarteadas, moídas e passadas em peneira ABNT 20, com malha 0,84 mm (Brasil, 2007). Em todas as extrações foi colocada prova

em branco e uma amostra certificada NIST 695 para verificar a exatidão dos resultados. Os teores de Zn e Cu foram extraídos de 3 amostras (repetições) de cada fonte e a determinação analítica foi realizada usando a técnica espectrométrica de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Os procedimentos de extração utilizados para os teores totais de Zn e Cu são descritos na sequência.

#### **HCl (Brasil, 2007b)**

Em 1,0000 g de amostra adicionaram-se 10 mL de HCl em béquer de 150 mL. Cobriu-se o béquer com vidro relógio e colocou-se em chapa aquecedora a 160°C, onde houve fervura e evaporação até próximo à secura. Em seguida, fêz-se a dissolução do resíduo com 20 mL de HCl 1+5 e fervura branda na chapa aquecedora. Os extratos foram retirados da chapa e, quando frios, filtrados em papel de filtro faixa azul, completando-se o volume a 100 mL com água deionizada.

#### **USEPA 3051 A (USEPA, 2008)**

Pesou-se 0,5000 g de fertilizante em tubo de digestão, adicionando-se 10 mL de HNO<sub>3</sub>. Fêz-se a digestão em forno de microondas (marca Cem/Modelo Mars 5 xpress) durante 15 minutos, usando potência de 260 W, pressão de 415 kPa e TAP (tempo na pressão) igual a 10 minutos. Após, fêz-se a filtragem em papel de filtro faixa azul, completando-se o volume a 50 mL com água deionizada.

#### **Análise estatística**

Os resultados dos teores totais de Zn e Cu pelos dois métodos testados foram submetidos a análise de variância (ANOVA), considerando como fator de variação os extratores (2) e 3 repetições. A identidade entre os métodos HCl e USEPA 3051A na quantificação dos teores totais de Zn e de Cu foram avaliadas segundo o procedimento estatístico proposto por Leite e Oliveira (2002), sendo que para que haja identidade entre os métodos é necessário que após o ajuste da regressão linear  $\hat{Y} = \beta_0 + \beta_1 x + \varepsilon$ , todos os critérios sejam atendidos:  $F(H_0)$  seja não significativo,  $\beta_0 = 0$  e  $\beta_1 = 1$ , simultaneamente, erro médio ( $\bar{\varepsilon}$ ) baixo e não diferente de zero, assim como o erro médio calculado  $t_{\bar{\varepsilon}}$  e que o coeficiente de correlação linear de Pearson ( $r$ ) seja alto ( $>0,94$ ), significativo e maior do que  $1-|\bar{\varepsilon}|$ .

**RESULTADOS E DISCUSSÃO** – Os teores de Zn e Cu da amostra certificada NIST 695 foram totalmente recuperados por ambos os métodos, HCl e USEPA 3051A (Tabela 1), evidenciando a confiabilidade analítica dos métodos para recuperação do teor total de Zn e de Cu.

Considerando a média de Zn e Cu extraído das fontes, a diferença entre os métodos foi pequena (2,3% no caso do Zn e 2,6% para o Cu) e a taxa de recuperação do método USEPA 3051A em relação ao HCl foi de 106% para o Zn e 116% para o Cu (Tabela 1). Dentre as 15 fontes de Zn avaliadas, o método USEPA 3051 apresentou maior capacidade extrativa em sete, destacando-se quatro com elevada concentração de Zn (acima de 70%): óxido de Zn industrial, óxido de Zn branco, cinza de galvanização e a cinza de latão. Avaliando as 9 fontes de Cu, quatro delas apresentaram maiores teores de Cu no método USEPA 3051A, escória de sucata II, carbonato de Cu industrial, Cu Gr. Com. e escória de latão II (com teores de Cu de 15,4% a 50,3%) (Tabela 1). A maior capacidade extrativa

no método USEPA 3051A em materiais muito concentrados pode ser atribuída ao efeito da pressão, tornando a temperatura de ebulição do ácido mais elevada, aumentando o seu poder oxidante e complexante. Outra questão é a relação massa fertilizante:volume do ácido, sendo para o método HCl de 1,0 g:10 mL e para o método USEPA é de 0,5 g:10 mL de ácido. Uma análise mais detalhada das fontes e da eficiência dos métodos considerando os teores de Zn e Cu presentes e a matriz (composição química) dos materiais pode ser encontrada em Souza (2012).

Os métodos HCl (oficial do MAPA) e USEPA 3051A apresentaram identidade para a quantificação do teor total de Zn e Cu presentes nos fertilizantes minerais e materiais secundários avaliados de acordo com os critérios estatísticos estabelecidos por Leite e Oliveira (2002) (Tabela 2). O coeficiente de correlação linear de Pearson elevado (0,99\*\* para as fontes de Zn e 0,97\*\* para as fontes de Cu), evidenciando baixa dispersão dos dados (Figuras 1 e 2), e a similaridade na capacidade extrativa de Zn e Cu sendo superiores a  $1-|\bar{\varepsilon}|$  foram atendidos conforme critérios de Leite e Oliveira (2002) (Tabela 2). O erro médio ( $\bar{\varepsilon}$ ), assim como o erro médio calculado ( $t_{\bar{\varepsilon}}$ ), tanto para as fontes de Zn quanto para as fontes de Cu, não diferiram estatisticamente de zero, indicando que a variação foi devida ao acaso (Tabela 2). O intercepto ( $\beta_0$ ) não diferiu estatisticamente de zero, indicando ausência de erro sistemático do método USEPA 3051A em relação ao método HCl na quantificação dos teores de Zn e Cu das fontes. Também o coeficiente de regressão linear ( $\beta_1$ ) não diferiu estatisticamente de 1, indicando que não há erro ou diferença proporcional entre os métodos ou que um deles não difere quanto a sensibilidade na capacidade de extração de Zn e Cu das fontes (Tabela 2). No entanto,  $F(H_0)$  foi significativo com 95% de confiança (Tabela 2) para as fontes de Zn avaliadas. Os autores Leite e Oliveira (2002) comentaram que esta situação pode ser aceitável em alguns casos, principalmente quando o valor do quadrado médio do resíduo é muito pequeno em comparação ao quadrado médio da regressão, sendo que neste caso o valor de  $F(H_0)$  tende a ser alto, resultando em significância. Isto ocorre quando os resultados entre os dois métodos são muito próximos; as pequenas diferenças entre eles podem levar a significância do teste F. Como todas as condições para identidade foram satisfeitas, exceto o  $F(H_0)$  que foi significativo (4,85\*), no entanto com baixo valor de quadrado médio do resíduo (12,99) que correspondeu a 0,12% do valor do quadrado médio da regressão (11.145,22), assumiu-se que os métodos USEPA 3051A e HCl são idênticos quanto a capacidade de extração de Zn nas fontes avaliadas neste estudo. Já para os fertilizantes e materiais secundários que contêm Cu, o valor de  $F(H_0)$  foi não significativo e, dessa forma, todas as condições de identidade entre os métodos USEPA 3051A e HCl foram satisfeitas (Leite e Oliveira, 2002).

Ressalta-se que o método USEPA 3051A é o método oficial do MAPA para quantificação dos contaminantes As, Cd, Cr, Pb e Hg em fertilizantes. A adoção desse método também para a extração/recuperação dos teores totais de Zn e Cu proporcionaria maior produtividade analítica no controle de qualidade, embora

a sua adoção em substituição ao método HCl deve ser analisada com cautela, devido ao elevado custo de implantação e manutenção. Embora o método HCl seja mais trabalhoso, utiliza-se somente a chapa aquecedora na etapa de extração, enquanto que a extração pelo método USEPA 3051A é realizada em forno de microondas, equipamento de elevado custo e maior manutenção. Um método mais simples, como o HCl, permite as próprias empresas realizarem o controle, enquanto que no caso da extração em forno de microondas geralmente o controle é feito em laboratórios externos, limitando o número de lotes analisados e sendo mais oneroso para o setor produtivo.

Outra questão a ser analisada é a exigência de 60% de solubilidade em 2º extrator (sendo ácido cítrico 2% para Zn e citrato neutro de amônio + água 1:1 para Cu) em relação ao teor total em HCl (BRASIL, 2007a). No caso da adoção do método USEPA 3051A, os teores a serem exigidos no 2º extrator serão maiores, o que poderá restringir fontes com potencial de uso como matéria prima na produção de fertilizantes. Nesse caso, a exigência de solubilidade de 60% deve ser revista para valores menores para compensar a maior capacidade extrativa do método USEPA 3051A.

**CONCLUSÕES** - Os métodos HCl e USEPA 3051A são idênticos quanto a extração dos teores totais de Zn e Cu em fertilizantes minerais e materiais secundários e, por isso, o método USEPA 3051A pode substituir o método HCl, com a vantagem da quantificação dos teores totais de contaminantes (As, Cd, Cr, Hg e Pb) no mesmo extrato. Entretanto, outros aspectos devem ser considerados no caso da efetivação desta substituição, como o acesso aos dois métodos (método HCl é mais acessível em termos de equipamentos e custos envolvidos), além da solubilidade mínima de 60% exigida no 2º extrator que é obtida em função do teor total.

**AGRADECIMENTOS** - A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo financiamento do projeto e concessão da bolsa de mestrado.

**REFERÊNCIAS**

ABREU, C. A.; ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C.; van RAIJ, B. Restrictions in the use of correlation coefficients in comparing methods for the determination of the micronutrients in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, 1998, v.29, p. 1961-1972.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 05**, de 23 de Fevereiro de 2007. Aprova as definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes minerais, destinados à agricultura. Diário Oficial da União de 01/03/2007a, Seção 3. Página 10.

BRASIL. **Instrução Normativa nº 28**, de 27 de Julho de 2007. Aprovar os Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes Minerais, Orgânicos, Organo-Minerais e Corretivos, disponíveis na **Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial - CGAL/SDA/MAPA, na Biblioteca Nacional de Agricultura - BINAGRI e no sítio do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Diário Oficial da União de 31/07/2007b, Seção 1, Pág. 11.

GRAYBILL, F.A. **Theory and application of the linear model**. Belmonte: Wadsworth Publishing Company, 1976. 704 p.

LEITE, H.G.; OLIVEIRA, F.H.T. Statistical Procedure to Test Identity Between Analytical Methods. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.33, n. 7/8, p.1105-1118, 2002.

SOUZA, C.P.C. **Disponibilidade de Cobre e Zinco em Fertilizantes Minerais e Materiais Secundários**. 2012. 165f. Dissertação (Mestrado em Gestão de Recursos Agroambientais) – Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, SP.

USEPA, 2008. EPA-3051A. Disponível em: <<<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>> Acesso em 20 nov. 2008.

**Tabela 1.** Teores totais de Zn e Cu extraídos pelos métodos HCl e USEPA 3051A em fertilizantes minerais e materiais secundários.

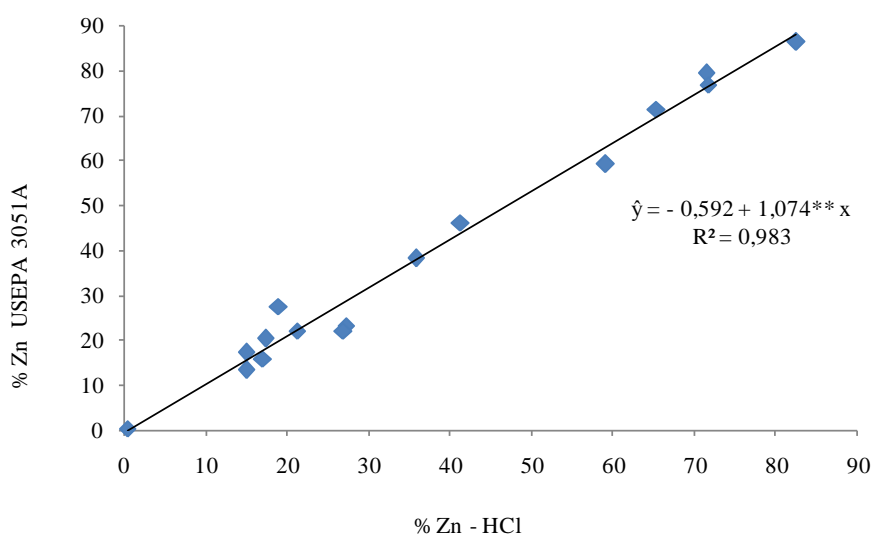
Métodos Fontes de Zinco	HCl Teor Zn % (m/m)	USEPA Teor Zn % (m/m)	<sup>(1)</sup> Rec. % (m/m)	Métodos Fontes de Cobre	HCl Teor Cu % (m/m)	USEPA Teor Cu % (m/m)	<sup>(1)</sup> Rec. % (m/m)
Oxido de Zn industrial	65,3	b 71,5	a 109,4	Minério de Cu + Escória de latão	16,8	a 17,1	a 101,8
Oxido de Zn branco	82,5	b 86,4	a 104,8	Escória de sucata I	34,8	a 35,3	a 101,5
Cinza de galvanização	71,4	b 79,5	a 111,3	Escória de sucata II	30,9	b 32,8	a 106,1
Lama de galvanização	21,2	a 22,0	a 103,6	<sup>(2)</sup> Sulfato de Cu industrial	31,1	a 31,8	a 102,2
Cinza de latão	71,6	b 77,0	a 107,5	Carbonato de Cu industrial	44,8	b 50,3	a 112,2
Escória de latão III	14,9	a 13,3	a 89,1	Cu Gr Com.	11,2	b 15,4	a 138,2
<sup>(2)</sup> Sulfato de Zn industrial	35,7	a 38,2	a 107,0	Cu Pó Com.	9,6	a 10,5	a 109,3
Carbonato de Zn industrial	59,1	a 59,2	a 100,2	<b>Fontes de Zinco e Cobre</b>	<b>Teor Zn % (m/m)</b>	<b>Teor Cu % (m/m)</b>	<b><sup>(1)</sup>Rec. % (m/m)</b>
Zn Pó Com.	41,3	b 46,1	a 111,6	Escória de latão I	26,9	a 22,1	b 82,1
Zn Gr Com. I	16,9	a 15,7	a 93,0	Escória de latão II	18,9	b 27,5	a 145,6
Zn Gr Com. II	14,9	a 17,2	a 115,4		<b>Teor Cu % (m/m)</b>	<b><sup>(1)</sup>Rec. % (m/m)</b>	
Zn Gr Com. III	17,2	b 20,3	a 117,7	Escória de latão I	16,8	a 15,6	a 92,6
Zn Gr Com. IV	27,2	a 23,2	b 85,6	Escória de latão II	10,7	b 21,4	a 199,5
<b>Médias Zn nas fontes</b>	<b>39,0</b>	<b>41,3</b>	<b>105,6</b>	<b>Médias Cu nas fontes</b>	<b>23,0</b>	<b>25,6</b>	<b>116,3</b>
<b>Amostra certificada</b>	<b>Teor Zn % (m/m)</b>	<b><sup>(1)</sup>Rec. % (m/m)</b>		<b>Amostra certificada</b>	<b>Teor Cu % (m/m)</b>	<b><sup>(1)</sup>Rec. % (m/m)</b>	
NISTI 695	0,3	0,3	102,0	NISTI 695	0,1	0,1	99,2
<sup>(3)</sup> % recuperação Nisti	103,2	105,3		% recuperação Nisti	102,9	102,0	

Médias seguidas da mesma letra, na linha, não diferem entre si pelo teste F da ANOVA. <sup>(1)</sup>Recuperação: % (m/m) recuperação do método USEPA 3051A em relação ao método oficial do MAPA (HCl). <sup>(2)</sup>Amostra submetida a secagem em dessecador. <sup>(3)</sup>% recuperação Nisti em relação ao teor de Zn e Cu do laudo, sendo de 0,325% e 0,123%, respectivamente.

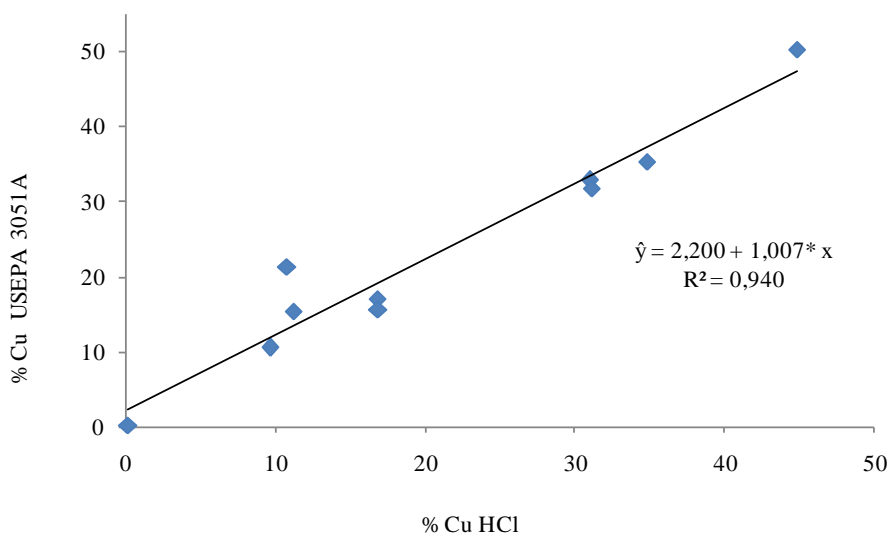
**Tabela 2-** Comparação dos métodos HCl e USEPA 3051A quanto à identidade analítica para quantificação dos teores totais de Zn e Cu em fertilizantes minerais e materiais secundários.

Método Oficial	HCl	
Método Alternativo	USEPA 3051A	
	Fontes de Zinco	Fontes de Cobre
Nº de Observações (n)	16	10
Intercepto da Regressão ( $\beta_0$ )	-0,592 ns	2,200 ns
Coefficiente de regressão linear ( $\beta_1$ )	1,074 ns	1,007 ns
Coefficiente de correlação linear (R)	0,99 **	0,97 **
Erro médio ( $\bar{e}$ )	0,054 ns	0,163 ns
F( $H_0$ ) teste F modificado de Graybill (1976)	4,851 *	1,945 ns
erro médio $t\bar{e}$	1,43 ns	1,62 ns
$R \geq (1-I\bar{e}I)$	Sim	Sim
Conclusão	métodos são idênticos	métodos são idênticos

ns, \* e \*\*, não significativo, significativo a 5% e a 1%, respectivamente.



**Figura 1** – Correlação entre os teores de Zn extraídos nos métodos HCl (oficial MAPA) e USEPA 3051A nos fertilizantes minerais e materiais secundários.



**Figura 2** – Correlação entre os teores de Cu extraídos nos métodos HCl (oficial MAPA) e USEPA 3051A nos fertilizantes minerais e materiais secundários.