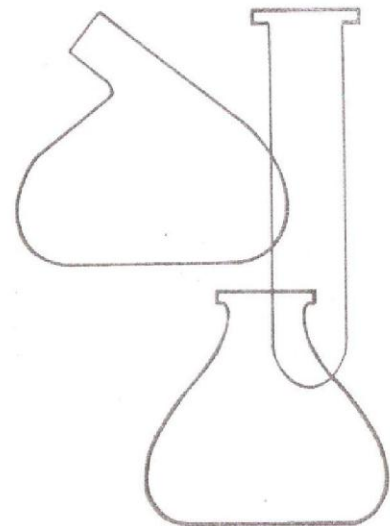
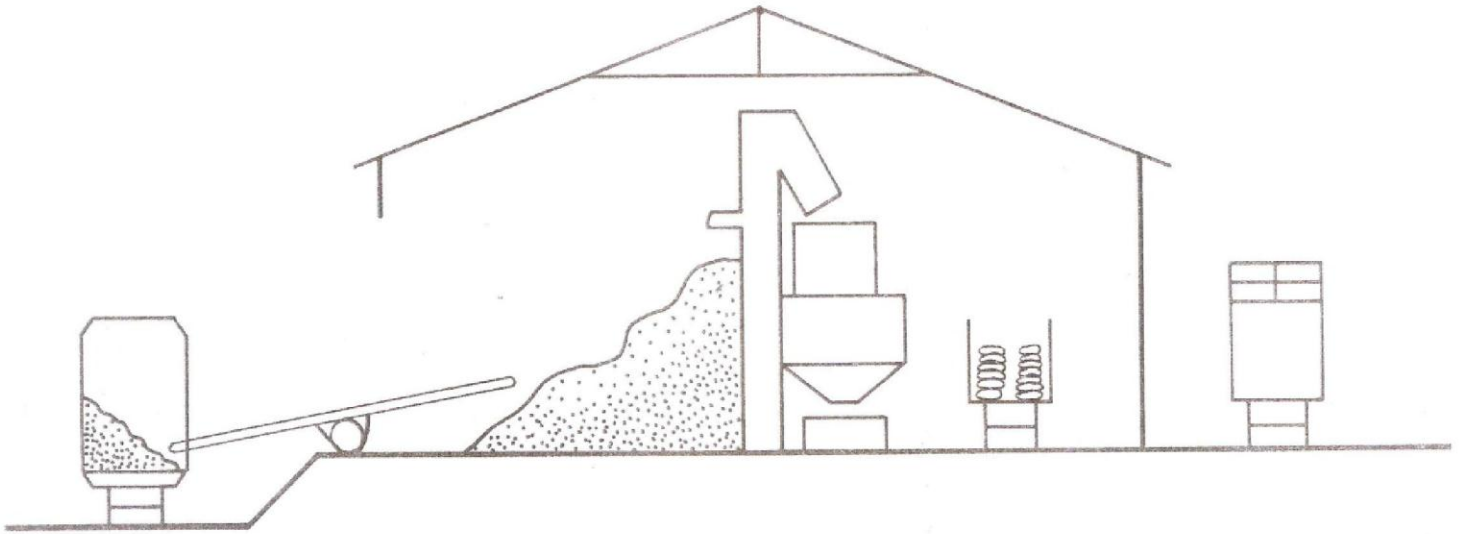


# EURIPEDES MALAVOLTA

PROFESSOR DA ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA  
"LUIZ DE QUEIROZ"

## FERTILIZANTES CONTROLE DE QUALIDADE



**ANDA**

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS — 1978

# **EURIPEDES MALAVOLTA**

PROFESSOR DA ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA  
"LUIZ DE QUEIROZ"

## **FERTILIZANTES CONTROLE DE QUALIDADE**



**ANDA**

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS — 1978

Impresso em 1978, pelo método offset,  
com filmes fornecidos pelo Editor, na oficina da  
EMPRESA GRÁFICA DA REVISTA DOS TRIBUNAIS S/A  
Rua Conde de Sarzedas, 38 — Tel. 36-6958 (PBX)  
01512 São Paulo, SP, Brasil.

## 1 - INTRODUÇÃO

- 1.1 - A produção, a importação e o consumo de fertilizantes no País aumentaram em quase dez vezes nos últimos dez anos, o que foi acompanhado de modificações de tecnologia que, de modo geral, refletiram tendências mundiais nos processos de fabricação. A ampliação das indústrias brasileiras do setor, de acordo com os planos divulgados, deve continuar a mostrar a mesma tendência, pelo menos nos próximos cinco anos - produzir os mesmos fertilizantes que são preparados em países desenvolvidos, usando no geral tecnologia importada, com uma outra adaptação às condições locais.
- 1.2 - A legislação atual, modificando a anterior, procurou levar em conta a expansão da demanda por fertilizantes e as inovações tecnológicas.
- 1.3 - O Decreto 75 583 de 9.04.75 regulamentou a lei 6 138, de 8.11.1975, que dispõe sobre a inspeção e fiscalização do comércio de fertilizantes, corretivos e inoculantes destinados à agricultura. O diploma apresenta as seguintes definições:

"Art. 4º

- Para efeito deste regulamento, serão observadas as seguintes definições relativas a fertilizantes, corretivos e inoculantes:

I - Nutriente

É todo elemento necessário para o crescimento e produção dos vegetais:

a) Macronutriente primário

Os elementos nitrogênio, fósforo e potássio, expressos na forma de nitrogênio (N); pentóxido de fósforo ( $P_2 O_5$ ) e óxido de potássio ( $K_2O$ );

b) Macronutriente secundário

Os elementos cálcio, magnésio e enxofre, expressos na forma de óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e enxofre, respectivamente.

c) Micronutriente

Os elementos boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio e zinco, expressos na forma de B, Cl, Cu, Fe, Mn, Mo e Zn, respectivamente.

II - Fertilizante

Toda substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes de plantas;

a) Fertilizante simples

Todo o fertilizante formado de um composto químico, contendo um ou dois macronutrientes primários;

b) Fertilizante misto ou mistura de fertilizantes

Todo o fertilizante resultante da mistura de dois ou mais fertilizantes simples;



c) Fertilizante complexo

Todo o fertilizante contendo dois ou mais macronutrientes primários, resultantes do processo tecnológico em que se formam dois ou mais compostos químicos;

IV - Corretivo

Todo o material capaz de, quando aplicado ao solo, corrigir-lhe uma ou mais características desfavoráveis às plantas."

- 1.4 - Como não é comum o aparecimento de condições (solo, cultura e clima) em que apenas um dos três macronutrientes primários seja exigido, o uso de fertilizantes mistos ou misturas e dos complexos vem crescendo no País, o que aqui também reflete tendência universal. Faz exceção à regra o N que, pelo menos no caso de culturas anuais, é usado em cobertura, como fertilizante simples.
- 1.5 - Segundo PENG (1975), em 1975 existiam no País 80-90 unidades misturadoras e 12-16 de granulação; cerca de 80% do fertilizante comercializado está na forma de misturas, geralmente granuladas, as quais "continuarão a ser a principal atividade da indústria na elaboração de produtos finais". O levantamento da preferência do agricultor por tipo de fertilizante efetuado pela IPEA (1975, p. 260), abrangendo as culturas de algodão, arroz, batata, cacau, café, cana, milho, soja, tomate e trigo, deu o seguinte resultado:
- sem preferência - 20,64; fareladas (misturas em pó) 19,47 e granuladas - 59,89%. O IBMEC (1973, p. 63) calculara que "70% dos fertilizantes consumidos no País sejam representados por fertilizantes compostos" (mistos ou misturas e complexos).
- 1.6 - Acompanhando uma tendência mundial no sentido de preparar misturas mais concentradas, para fazer economia no transporte, armazenamento e distribuição, a atual legislação elevou o limite da garantia das misturas:

"Art. 20

- As misturas de fertilizantes e os fertilizantes complexos somente poderão ser registradas:

- b) Se a soma dos teores percentuais de nitrogênio (N) total, ( $P_2O_5$ ), "solúvel", e ( $K_2O$ ), "solúvel", for igual ou superior a 24% (vinte e quatro por cento)".

Note-se que: a legislação anterior exigia um mínimo de 18% as fórmulas mais usadas têm a seguinte composição (soma de N,  $P_2O_5$  e  $K_2O$ ) - algodão: entre 26 e 53; arroz: entre 26 e 58; batata: entre 28 e 57; cacau: entre 60 e 61; café: entre 30 e 35; cana: entre 26 e 44; milho: entre 26 e 59; soja: entre 40 e 58; tomate: entre 24 e 29; trigo: entre 35 e 55 (IPEA, 1975, p. 261); as formulações médias empregadas nos E.U.A., França e Reino Unido estão entre 40 e 42% (HIGNETT, 1975).

2 - OS PRODUTOS E SUAS GARANTIAS

2.1 - Diz o Dec. 75 583/75:

"Art. 15

- Os fertilizantes simples não poderão oferecer garantias inferiores às constantes das respectivas especificações, estabelecidas pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

"Art. 18

- Nos fertilizantes granulados ou misturas de grânulos é tolerada a presença de até 10% (dez por cento) de partículas menores do que 0,5 mm.

"Art. 19

- Os produtos abaixo relacionados somente poderão ser registrados quando apresentarem as seguintes especificações:

- b) corretivos e farinhas de ossos deverão passar 100% (cem por cento) em peneiras nº 10 Tyler (abertura de 2 mm) e 50% (cinquenta por cento) em peneira nº 50 Tyler (abertura de 0,30 mm);

- c) para os corretivos, a soma dos teores de óxido de cálcio (CaO) e óxido de magnésio (MgO) deverá ser, 38% (trinta e oito por cento).

"Art. 41

- São admitidas as seguintes variações para menos (tolerâncias) em relação aos teores registrados:

- a) para os fertilizantes simples, mistos ou complexos: 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;
- b) para os macronutrientes secundários, contidos ou não em fertilizantes simples, mistos ou complexos, em até 1/10 (um décimo);
- c) para micronutrientes, em até 1 (uma) unidade, quando vendidos isoladamente e em até 30% (trinta por cento) quando em misturas com macronutrientes primários;
- d) para os corretivos, em até 3 (três) unidades, para óxido de cálcio (CaO) e, em até duas unidades, para óxido de magnésio (MgO), não podendo a soma da variação nesses óxidos exceder a 4 (quatro) unidades".

2.2 - Até a vigência do Dec. 75 583/75, a fiscalização do comércio de fertilizantes era regulamentada pelo Dec. 50 146/61, o qual classificava os desvios para menos, abaixo da tolerância admitida, encontradas nas análises dos produtos com o seguinte critério:

"Art. 34

- De acordo com a diferença para menos entre a garantia e o teor de qualquer elemento útil encontrado na análise, acrescido da porcentagem de tolerância (Art. 16), os produtos deficientes serão classificados nas seguintes categorias:



- a) FORA DO PADRÃO EM PRIMEIRO GRAU - Quando a diferença não for superior a dez por cento (10%);
- b) FORA DO PADRÃO EM SEGUNDO GRAU - Quando a diferença for superior a dez por cento (10%) e não exceder a vinte por cento (20%) e
- c) FORA DO PADRÃO EM TERCEIRO GRAU - Quando a diferença for superior a vinte por cento (20%) e não exceder a trinta por cento (30%).

§ 1º - São considerados produtos fraudados quando a diferença exceder a trinta por cento (30%)".

2.3 - Dentro da legislação anterior as análises de 4 654 amostras de fertilizantes retiradas no Estado de São Paulo em 1973, apresentaram os dados da Figura I. Seu exame mostra que:

- (1) mais de 3/4 dos produtos são classificados como "bom para melhor", 1/4 dos mesmos tendo revelado teores acima das garantias -
- (2) apenas 2% das amostras analisadas corresponderia a produtos fraudados (o que teria de ser determinado através do competente processo) -

O exame detalhado das amostras fora de padrão revelou mais o seguinte:

- (3) em cerca de 40% de casos de insuficiência do 1º grau a soma de N, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e K<sub>2</sub>O correspondia ao total garantido, ou seja, a deficiência de um ou outro elemento (não permitida pela lei) era compensada pelo excesso de outro ou outros;
- (4) em casos classificados como fora de padrão de 2º e 3º graus, o mesmo se verificou em 35% e 16%, respectivamente.

2.4 - Resumindo-se tem-se que:

- (1) a lei exige obediência às garantias dentro das tolerân

cias que estabelece, sob penas diversas nos casos de não observância;

- (2) as análises dos produtos comercializados podem acusar desvios para menos - que poderão ser acidentais e não necessariamente provocados.

2.5 - Em seguida serão vistas com algum detalhe as causas dos desvios acidentais sendo feitas, na medida do possível, su gestões tendentes a evitá-los, no todo ou em parte.

### 3 - FONTES DE VARIAÇÃO

3.1 - As fontes de variação, ou seja, os desvios para menos (ou para mais) entre os teores garantidos e os encontrados na análise do produto podem ser três, que não se excluem mutuamente, podendo somar-se ou interagir, a saber - o erro tecnológico, na preparação do produto; o erro da amostragem, ou seja, na coleta e preparo do material representativo; o erro analítico, isto é, os desvios decorrentes da própria análise feita no laboratório.

#### 3.2 - O erro tecnológico

Aqui há três casos a considerar: a produção de fertilizantes simples, a dos mistos ou misturas e a fabricação dos complexos; como os fertilizantes simples poderão entrar no preparo dos mistos e dos complexos, os desvios na composição dos primeiros poderão refletir-se na garantia dos últimos.

##### 3.2.1 - Nitrato de amônio

É produzido a partir de amônia e ácido nítrico seguindo o esquema da Fig. II. As duas matérias primas,  $NH_3$  e  $HNO_3$ , apresentam grau relativamente alto de pureza e constância na sua composição, o que garante um produto de teor uniforme sujeito a poucas variações, se algumas: 33,5% de N, metade na forma nítrica e metade na amoniaca1.

### 3.2.2 - Sulfato de amônio

A neutralização da amônia pelo ácido sulfúrico conduz à formação de sulfato de amônio (Fig. II), cuja composição varia entre 20,0% e 21,0% de N.

### 3.2.3 - Uréia

O gás carbônico ou dióxido de carbono, reagindo com a amônia em condições determinadas, leva à produção de uréia, quase sempre com 45% de N, quer se apresente na forma cristalina, cada vez mais rara, quer na granulada. O aquecimento necessário no último caso pode levar à formação de biureto, cuja concentração é fixada na lei: 0,3% quando o produto for destinado à adubação foliar e 1,5% quando usado no solo (Art. 42 do Dec. 75 583/75).

### 3.2.4 - Fosfatos de amônio

O tratamento da amônia pelo ácido fosfórico obtido por via úmida (emprego de ácido sulfúrico) conduz à produção de fosfatos de amônio e de gesso, que é separado. Em função das proporções dos reagentes são obtidos precipuamente o fosfato monoamônico (MAP) e o fosfato diamônico (DAP). A composição destes e de outros fertilizantes fosfatados varia em função da composição da matéria prima e do processo industrial conforme se pode ver na Tabela I tirada em parte de manual de adubação (1975, p. 100).

Nos Estados Unidos da America o DAP é produzido com duas formulações principais, 16-48-0 e 18-46-0; a composição é intermediária entre fosfato monoamônico e diamônico; a composição de dois produtos comerciais, estimada pela técnica de difração aos raios - X é a seguinte (HIGNETT, 1965):

	16-48-0 %(peso)	18-46-0 %(peso)
$(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$	44	75
$\text{NH}_4 \text{H}_2 \text{PO}_4$	35	2
$(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4$	10	4;

TABELA I

COMPOSIÇÃO DE ALGUNS FERTILIZANTES FOSFATADOS DO MERCADO BRASILEIRO

P R O D U T O	% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				N	CaO	S
	TOTAL	ÁGUA	CITRATO	CÍTRICO a 2%(.)			
Superfosfato simples	19-21	14-18	1-2	16-18	-	25-28	12
Superfosfato triplo	42-46	38-40	3-4	40-44	-	14-16	1-2
Fosfato monoamônico	50-54	46-50	2-4	48-52	10-11	-	-
Fosfato diamônico	42-46	38-40	2-4	40-44	16-20	-	-
Superfosfato 30	30	28	-	29	-	28	8
Superfosfato amoniacal	18-20	8-14	4-14	10-16	3-6	25-28	12
Fosforita de Olinda	28-30	-	3-4	6-8	-	42-45	-
Morro do Serrote	28-30	-	3-4	5-7	-	42-45	-
Fosforita da África	30	-	6-7	12-14	-	40-42	-
Fosforita Flórida (E.U.A.)	29-31	-	5-6	7-8	-	42-45	-
Apatita de Araxã	28-30	-	2-3	5-6	-	42-45	-

(.) Relação 1/100

6



ambos os produtos apresentam em pequenas quantidades fosfatos de ferro e de alumínio complexos na forma gelatinosa.

### 3.2.5 - Superfosfatos

Conforme indicado na Fig. I os superfosfatos são produzidos mediante ataque sulfúrico a 'rocha' fosfatada. A tabela I mostra as faixas da variação que poderia ocorrer tanto na composição do elemento quanto na solubilidade do produto. A última característica, solubilidade, pode ser afetada ainda mais quando se faz a amonização do produto: há uma diminuição no teor de fósforo solúvel em água (formação de fosfato bicálcico) que, entretanto, é compensada pela elevação da fração do elemento solúvel em citrato de amônio, sendo de se admitir que essa mudança não implique em diminuição do valor agrícola do produto. Este aspecto tem que ser levado em conta, eis que a legislação (Art. 25 do Dec. 75 583/75) exige na marcação a especificação do teor de  $P_2O_5$  solúvel em água dos produtos registrados.

### 3.2.6 - Fertilizantes mistos ou misturas

A Fig. II resume os principais processos industriais de preparação de adubos mistos ou misturas. Conforme já foi assinalado esses fertilizantes, do ponto de vista físico-mecânico, podem apresentar-se como farelo (ou pó) ou na forma granulada, com predominância cada vez maior da última. Reações químicas poderão intervir ou não no processo de fabricação. No caso de misturas ou de fertilizantes mistos granulados pode-se ter duas situações - o mesmo grânulo contém N,  $P_2O_5$  e  $K_2O$  (além de outros elementos da matéria prima ou adicionados como micronutrientes, por exemplo); os três elementos podem estar contidos em 2 ou 3 grânulos diferentes; no primeiro caso têm-se misturas granuladas, no segundo, misturas de grânulos.



Por motivos que se tornarão claros em seguida, deve-se esperar variações na composição dos adubos mistos ou misturas na seguinte ordem crescente: em pó ou fareladas; misturas granuladas; mistura de grânulos.

Diferenças na composição das misturas em pó ou fareladas devem ser causadas pelos seguintes fatores: (1) dificuldade física química na mistura de quantidades muito diversas de produtos com características diferentes (químicas e físicas, como a densidade); (2) reações químicas que podem ocorrer entre componentes misturados; (3) absorção de umidade nas camadas mais externas.

As dificuldades em se produzir grânulos de composição elementar uniforme ou misturas de grânulos de composição homogênea nascem principalmente das diferenças em densidade, granulometria e, forma das partículas e sua umidade. É o que sugere a Tabela II ligeiramente modificada de HIGNETT (1965). A média de densidade específica aparente é 1,70 e a mesma pode variar entre 1,27 e 2,56. Quanto à granulometria vê-se que a maior concentração de partículas ocorre nas peneiras - 8 + 10 a - 10 + 16 responsáveis por cerca de 80% do total. Por este motivo, o tamanho das partículas vem sendo padronizado para que caia entre 6 e 16  $\mu$  (3,36 a 1 mm) com pequenas variações para cima e para baixo; entretanto, nesta mesma faixa a distribuição das partículas por tamanho varia bastante: alguns materiais percolados ("prills") passam 90% na peneira 10 enquanto outros possuem 85% ou mais que não o fazem. A forma das partículas, por sua vez, varia de extremamente bem arredondada a irregular.

As discrepâncias encontradas entre garantia e análise dos fertilizantes mistos ou misturas podem ser atribuídas a duas causas imediatas, a saber:

- incompatibilidade química do material
- segregação durante a preparação e depois.

Em contacto com o nitrato de amônio na presença de umidade a uréia forma uma solução eutéctica de baixa pressão de vapor: se exposta a uma atmosfera com umidade relativa de 18%, a mistura

absorverá água. Ocorre umidescimento da mistura quando a uréia e os superfosfatos reagem, libertando água de hidratação; forma-se um produto de adição entre o fosfato monocálcico desidratado e a uréia altamente solúvel; a fase líquida produz umidescimento e empedramento da mistura (HOFFMEISTER, 1973). Quando o fosfato diamônico é misturado com superfosfatos não amoniacais tem lugar uma reação em que há libertação de amônia do primeiro, a qual é absorvida pelos últimos. Daí resultam: (1) desidratação do fosfato monocálcico monohidratado (dos superfosfatos); (2) formação de cristais de fosfato monoamônico que ligam os grânulos empedrando-os; (3) conversão do fosfato mono a dicálcico, com redução na solubilidade em água.

A segregação ou separação física dos ingredientes individuais ou de grânulos contendo N,  $P_2O_5$  e  $K_2O$ , esperada em função dos dados da Tabela II, é a principal responsável pela falta de uniformidade dos fertilizantes mistos ou das misturas.

Conforme já se sabe, os ingredientes da mistura terão, em certo grau, diferentes diâmetros de partículas. Em geral, as diferenças existentes não impedirão que se faça boa mistura (ou granulação); entretanto a mistura resultante poderá, segregar, mesmo antes de deixar o misturador. Quando os misturadores são do tipo com eixo horizontal, o problema é menor (ou não é encontrado), pois a mistura continua a ser feita durante a descarga.

A segregação que tem lugar no manuseio e na distribuição das misturas pode ser atribuída a três causas gerais: (1) ação de desliscamento de partículas, que caem em pilhas inclinadas, em áreas de armazenamento, moegas, silos ou veículos distribuidores; (2) vibração ou agitação no veículo distribuidor; (3) ação balística, ou efeito semelhante, induzido pelo mecanismo distribuidor. As duas primeiras causas devem verificar-se também, ainda que em menor grau, no interior dos sacos. O caso (1) ocorre principalmente nos pontos onde existe formação de "cones"; a possibilidade dessa maneira de segregação depende largamente da padronização dos ingredientes durante a operação de mistura. Estudos feitos pela Tennessee Valley Authority (TVA) a respeito da influência das características das partículas na segregação devidas por desliscamento (tipo 1) levaram às seguintes conclusões:

Tabela II

Densidade aparente, distribuição granulométrica das partículas  
e forma das partículas

P R O D U T O	Faixa de variação peneira Tyler, % (*)					Densidade.	Compo sição	Forma (2) das Partículas
	+ 6	-6+8	-8+10	-10+16	-16			
1. <u>Nitrato de amônio</u>								
Perolas	0	6	65	25	4	1,29	33,5-0-0	BR
Idem,	0	0	8	89	3	1,65	33,5-0-0	EBR
Grânulos	1	35	54	8	2	1,50	33,5-0-0	PBR
Flocos	0	25	43	28	4	1,63	33,5-0-0	M
2. <u>Sulfonitrato de amônio</u>								
Grânulos	2	29	56	10	3	1,51	30-0-0	PBR-MR
3. <u>Uréia</u>								
Perolas, não revestida	0	1	17	78	4	1,32	46-0-0	EBR
Pérolas, revestida	0	0	1	94	5	1,31	45-0-0	EBR
4. <u>Sulfato de amônio</u>								
Flocos compactos	0	6	46	41	7	1,64	21-0-0	I
Cristais	0	2	38	51	9	1,75	21-0-0	R
	0	4	20	51	25	1,75	21-0-0	M
5. <u>Nitro amônio fosfato</u>								
Grânulos perolados	0	5	63	31	1	1,27	36-10-0	BR
Grânulos	0	33	55	9	3	1,56	30-10-0	PBR
6. <u>Fosfato diamônio</u>								
Grânulos	0	5	83	12	0	1,63	18-46-0	BR
	0	42	57	1	0	-	18-46-0	BR
Cristais	0	8	45	39	8	1,62	21-53-0	M
7. <u>Superfosfato triplo</u>								
Grânulos	1	29	56	14	1	2,12	0-46-0	BR
	1	21	37	31	10	-	0-46-0	PBR
8. <u>Cloreto de potássio</u>								
Produto de flotação (granular) (1)	2	36	52	10	0	1,97	0-0-60	M
Produto de flotação (grosso) (1)	0	0	19	51	30	-	0-0-60	M
Cristais arredondados	0	5	29	58	8	1,93	0-0-62	BR
Flocos compactos	0	14	65	20	1	1,96	0-0-60	I
9. <u>Enchimento (filler)</u>								
Calcário moído	0	9	60	26	5	-	0-0-0	I
	0	22	42	24	12	-	0-0-0	I
Faixa .....	0-2	0-42	1-83	1-94	0-25	1,27,-2,56	-	-
Média .....	1,48	14,65	43,95	34,82	6,30	1,70	-	-

(1) "granular" e "grosso" (coarse) são termos usados pela indústria, "granular" é geralmente 6-20 malhas(mesh) e "grosso" é principalmente 18-28 malhas; (2) BR= bem arredondado; EBR = extremamente bem arredondado; PBR = mediantemente bem arredondado MMR = mal arredondado; R = arredondado; I = irregular; M = macrocristalino.

(\*) Sinal (+) significa material retido na peneira, sinal (-) passa na peneira.



- (1) a segregação é máxima quando os materiais diferem no tamanho das duas partículas - mesmo diferenças pequenas como - 6 + 8 e - 8 + 10 causam séria segregação;
- (2) a mistura de dois materiais de forma irregular mas de tamanho desigual segrega tanto quanto uma semelhante de partículas bem arredondadas;
- (3) a segregação é maior quando há uma menor proporção de partículas grandes;
- (4) diferenças na forma das partículas não causam segregação de materiais do mesmo tamanho;
- (5) diferenças grandes em densidade aparente não causam muita segregação.

O efeito do tamanho das partículas, evidenciado como o principal culpado nas conclusões acima transcritas, foi apurado em um experimento usando 4 misturas de nitrato de amônio, super triplo e cloreto de potássio granulares; uma quinta mistura consistia de partículas tão padronizadas quanto possível de 30-10-0, 18-46-0 e cloreto de potássio. Os resultados estão na Tabela III. A quinta mistura mostra o valor de selecionar materiais contendo mais de um nutriente para fazer as misturas. Como no experimento não houve nenhum dispositivo para evitar a formação de "cones" nas instalações que contaram com tais dispositivos (ver, por ex., SARGENT & HOFFMEISTER, 1975), a segregação poderá ser reduzida a um mínimo tolerável desde que as partículas sejam padronizadas quanto à sua granulometria, tanto com respeito ao limite de distribuição das mesmas nas peneiras como com relação à distribuição porcentual dos grânulos dentro dos limites extremos.

Tabela III

A variação na composição da mistura de grânulos em função das diferenças no tamanho das partículas.

V A R I A V E L	PORCENTAGEM		
	N	P <sub>205</sub>	K <sub>20</sub>
Formulação (calculada)	14	14	14
Partículas todas desiguais	7-19	10-21	12-17
Partículas de cloreto de potássio e super triplo padronizada, nitrato de amônio mais fino.....	9-18	11-15	11-23
Partículas de nitrato de amônio e super triplo padronizados, cloreto de potássio grosso.....	12-16	12-14	11-19
Partículas de nitrato de amônio super triplo e cloreto de potássio padronizados.....	12,5-15,5	12,5-15,5	12,5-15,5
Mistura de partículas padronizada de 30-10-0, 18-46-0 e cloreto de potássio.....	12,75-15,25	12,75-15,25	12,75-15,25



### 3.2.7 Calcário

Além de exigir garantias mínimas e apresentar tolerância quanto à composição química do corretivo, a lei faz exigências também quanto à granulometria (item 2.1.).

A produção do calcário consiste essencialmente nas seguintes operações: remoção do solo e vegetação superficial com exposição das camadas de calcário; obtenção dos blocos; transporte; trituração; peneiração; obtenção do produto, geralmente a granel ou ensacado.

Deve-se, por isso, esperar variações devidas a duas fontes principais: composição da rocha sedimentar (matéria prima) e grau de moagem e de peneiramento.

LEPSCH et al (1968) estudaram a granulometria de amostras de calcário de São Paulo e uma de Minas Gerais com os resultados que aparecem na Tabela IV. Verifica-se que os materiais analisados cumprem a exigência da lei ou estão muito perto de fazê-lo passar 100% em peneira 10 e 50% em peneira 50.

Tabela IV

Porcentagem do calcário que passa em diversas peneiras

REGIÃO	NUMERO DE AMOSTRAS	PENEIRAS			
		10	50	100	200
Piracicaba	7	97,8	49,3	31,7	25,3
Rio Claro / Limeira	7	97,2	44,3	28,0	19,7
Votorantin	1	100,0	98,7	82,2	59,9
Taubaté	1	100,0	44,7	35,6	32,4
Itapira	2	100,0	66,3	38,1	28,1
Itaú de Minas	1	99,4	41,4	30,3	24,2

Como se lê em DAUJAT (1957), a amostragem é uma operação muito delicada e que influi consideravelmente no resultado fornecido pelo laboratório. Certos princípios em vigor no comércio de fertilizantes devem ser levados em consideração para efetuar corretamente a amostragem, a saber:

- Primeiro princípio

os produtos são vendidos como tal e, por consequência, a garantia não é geralmente estabelecida sobre o produto seco; esta dificuldade exige precauções especiais na tomada da amostra;

- Segundo princípio

acredita-se que o fabricante, misturador ou vendedor, no lote objeto de negócio, forneça a dosagem média garantida; segue-se daí que a tomada de amostras deve permitir que se estabeleça tal média, sem preocupar-se com a homogeneidade perfeita do lote amostrado.

- Terceiro princípio

(de transação comercial) - a identificação das amostras sujeitas à análise deve ser feita tanto pelo expedidor quanto pelo destinatário.

A discussão e a documentação apresentadas nos itens 3.2.1. até 3.2.6. permite desde logo concluir que se devem esperar dificuldades com a amostragem, na seguinte ordem:

- fertilizantes simples → fertilizantes complexos → misturas em pó (ou fareladas) → misturas granuladas → misturas de grânulos ("bulk blends"); (os calcários devem ocupar posição intermediária).

A amostragem deverá ser influenciada por três fatores principais: (1) tamanho; (2) local; (3) época. O preparo da amostra será aqui considerado como parte do processo global da amostragem embora pudesse ser tido como fase inicial da análise propriamente dita.

VAN RAIJ et al (1968) realizaram estudo semelhante com respeito à composição química. Os dados aparecem na Tabela V, onde verifica-se no caso um desvio maior em relação ao exigido pela lei, isto é, mínimo de 38% da soma de CaO e MgO, mesmo levando em conta a tolerância máxima de 4%.

Tabela V

Composição química de materiais calcários de São Paulo e de Minas Gerais.

AMOSTRA	Nº	PERCENTAGENS			
		CaO	MgO	CaO+MgO	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1)
Sedimentar	16	21,1-33,0	10,9-19,6	32,5-45,7	0,3-4,6
Metamórfica	11	23,5-47,0	3,7-18,7	37,8-51,1	0,6-7,0
Magmática	1	45,5	2,2	47,7	14,5

(1) sexquióxidos

### 3.3 - Erro da amostragem

É conhecida a expressão segundo a qual "a análise não pode ser melhor do que a amostra". Os métodos analíticos usados primeiro no controle de qualidade da produção devem ter, entre outras, características da precisão e de apresentar resultados que possam ser reproduzidos dentro de uma margem aceitável de erros. Pouco, ou nada, adiantará, porém, que os métodos de análises preencham os critérios exigidos pela Química Analítica Quantitativa, se a amostra não for representativa ou se não for preparada convenientemente: os resultados encontrados nessas condições não poderão corresponder à garantia e à tolerância permitida pela lei.

### 3.3.1 - O tamanho da amostra

Considerando-se que o lote e a amostra devem ter composição média com a permissível variação em torno da garantia, é intuitivo que o tamanho da amostra deverá ser função de duas variáveis principais:

- (1) o tamanho da população ou lote (toneladas de fertilizantes a granel ou sacos de fertilizantes embalado);
- (2) heterogeneidade do produto. A amostra será tanto maior quanto maior a população a ser amostrada e quanto mais heterogêneo for o material.

A legislação brasileira leva em consideração, entretanto, apenas a primeira variável; trata igualmente fertilizantes simples, mistos ou misturas e complexos. Dispõe o seguinte (Dec. 75 583/75):

#### "Art. 33

- A amostra coletada oficialmente deverá ser representativa do lote em fiscalização.

§ 1º - No caso de produtos acondicionados, serão retiradas as amostras, obedecendo às proporções: quando a partida for inferior a 10 (dez) unidades, na sua totalidade; quando superior a 10 (dez) e até 50 (cinquenta) unidades, em 10 (dez) unidades; quando superior a 50 (cinquenta) e até 100 (cem) unidades, em 20 (vinte) unidades; quando superior a 100 (cem) unidades, em 20 (vinte) unidades, mais 2% (dois por cento) da totalidade.

§ 2º - No caso de produtos a granel, sólidos, líquidos ou gasosos, a amostragem deverá obedecer às normas ditadas pelo órgão competente do Ministério da Agricultura".