

Comissão 3.2 - Corretivos e Fertilizantes

POTENCIAL DE FERTILIZANTES E CORRETIVOS NO APORTE DE MICRONUTRIENTES AO SOLO⁽¹⁾

Vinícius Gedeão Bezerra de Carvalho⁽²⁾, Clístenes Williams Araújo do
Nascimento⁽³⁾ & Caroline Miranda Biondi⁽⁴⁾

RESUMO

Fertilizantes e corretivos, ao serem aplicados nos solos, fornecem micronutrientes como impurezas residuais da sua fabricação, os quais podem ser importantes fontes para as culturas. Em decorrência disso, o objetivo deste trabalho foi quantificar os teores dos micronutrientes Zn, Cu, Fe, Mn e Ni em fertilizantes e corretivos comercializados no Nordeste brasileiro, visando avaliar o potencial desses insumos no fornecimento indireto de micronutrientes às culturas agrícolas. Os insumos analisados neste estudo (24 amostras de fertilizantes e 26 de corretivos) foram coletados nos Estados da Bahia e Pernambuco pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e digeridos pelo método 3051A (USEPA, 1998). As determinações dos micronutrientes foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica. Amostras de fertilizante SRM 695 (National Institute of Standards and Technology - NIST) e *spikes* foram adicionadas para controle de qualidade das análises. Os fertilizantes fosfatados, em geral, apresentaram maiores teores de micronutrientes do que os demais produtos testados. Os fertilizantes e corretivos avaliados representam uma fonte de micronutrientes ao solo que não pode ser desprezada. No entanto, a real disponibilidade desses elementos aportados ao solo necessita ser avaliada em estudos com plantas, pois fatores como solubilidade dos insumos, absorção pelas culturas, reações com o solo e perdas por precipitação e lixiviação devem ser considerados.

Termos de indexação: elementos-traço, fertilizantes fosfatados, calcário, metais pesados.

⁽¹⁾ Parte da Dissertação do primeiro autor apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE. Recebido para publicação em 3 de maio de 2011 e aprovado em 28 de fevereiro de 2012.

⁽²⁾ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo. Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE. R. Dom Manoel de Medeiros, s/n, Dois Irmãos, CEP 52171-900 Recife (PE). Bolsista CAPES. E-mail: carvalhovgb@yahoo.com.br

⁽³⁾ Professor do Departamento de Agronomia, UFRPE. Bolsista do CNPq. E-mail: clistenes@depa.ufrpe.br

⁽⁴⁾ Professora Adjunta do Departamento de Agronomia, UFRPE. E-mail: carolinebiondi@yahoo.com

SUMMARY: POTENTIAL OF FERTILIZERS AND LIME AS MICRONUTRIENT SUPPLIERS TO SOIL

Fertilizers and lime can carry several micronutrients as residual impurities, which can become a source of these elements for crops. This study quantified the concentrations of Zn, Cu, Fe, Mn, and Ni in fertilizers and lime sold in northeastern Brazil. The effect of these inputs on the indirect micronutrient supply to crops was evaluated. Extracts were obtained from 24 fertilizer and 26 lime samples, using the method 3051A (USEPA) and atomic absorption spectrophotometry for elemental analysis. A fertilizer sample (SRM 695 - National Institute of Standards and Technology - NIST) and spikes were added to monitor the analysis quality. In general, micronutrient concentrations were highest in phosphate fertilizers. Fertilizers and lime represent an important secondary source of micronutrients for the soil and should be considered in the management of soil fertility. However, the real availability of micronutrients from these materials must be assessed with plants in field experiments, since aspects such as solubility, reactions with soil, and leaching losses can affect the actually available amount for plant uptake.

Index terms: trace elements, phosphate fertilizers, lime, heavy metals.

INTRODUÇÃO

Os elementos Zn, Cu, Fe, Mn e Ni são essenciais ao desenvolvimento e à sobrevivência de vegetais e animais, participando direta ou indiretamente de diversas atividades metabólicas nos seres vivos. Esses micronutrientes têm como fonte primária o solo, de onde são absorvidos pelas plantas e transferidos para os animais e o homem via ingestão de alimentos. Solos tropicais são pobres em micronutrientes e seu cultivo pode gerar alimentos com baixos teores de elementos essenciais à nutrição humana (Kabata-Pendias & Pendias, 2001; Molina et al., 2009). O cultivo de variedades altamente produtivas, promovendo altas taxas de exportação de micronutrientes pelas culturas, e os cultivos sucessivos em uma mesma área exigem o fornecimento desses micronutrientes por meio de fertilizantes (Embrapa, 2003).

O manejo adequado e eficiente de fertilizantes e corretivos na agricultura contribui sensivelmente para o aumento da produção e da produtividade nos campos agrícolas brasileiros (Lopes & Guilherme, 2007). No entanto, muitas vezes, a adição de fertilizantes específicos para micronutrientes tem sido negligenciada. Nesse cenário, as impurezas contidas em fertilizantes NPK e corretivos podem ser uma importante fonte secundária para adição de micronutrientes aos solos. Por exemplo, Nicholson et al. (2006) observaram que fertilizantes fosfatados utilizados na Inglaterra e no País de Gales foram uma importante fonte de adição de Zn, Cu e Ni nos solos agrícolas. Para o Ni, houve adição anual, via fertilizantes e corretivos, de 36 toneladas aos solos daqueles países.

Devido às impurezas residuais de sua fabricação, fertilizantes fosfatados são a principal fonte indireta de micronutrientes. Fosfatos de rocha, principalmente os de origem sedimentar, são utilizados na fabricação de fosfatos mais solúveis e, durante o seu processamento, a maior parte dos micronutrientes permanece solúvel nos fertilizantes. Os ácidos utilizados na fabricação dos fosfatos solúveis também podem constituir rota de entrada desses elementos no produto final. Nos fertilizantes nitrogenados e potássicos, as concentrações de micronutrientes são muito inferiores às encontradas nos fertilizantes fosfatados (McBride & Spiers, 2001), estando inclusive abaixo do limite de detecção em vários fertilizantes (Molina et al., 2009).

A aplicação de corretivos também pode ser uma via para entrada de micronutrientes no sistema solo-planta. A condição de elevada acidez predominante nos solos tropicais ocasiona a utilização de elevadas quantidades de corretivos. Naturalmente presentes na constituição desses corretivos, os micronutrientes são indiretamente adicionados aos solos por esses insumos. Amaral Sobrinho et al. (1992), analisando corretivos em Minas Gerais, relataram a presença de diversos micronutrientes nos corretivos, inclusive que um deles, o corretivo resíduo de Paracatu, apresentou teores de Mn, Zn e Fe tão altos quanto 0,28, 1,02 e 3,16 %, respectivamente.

O objetivo deste trabalho foi quantificar os teores dos micronutrientes Zn, Cu, Fe, Mn e Ni em fertilizantes e corretivos comercializados no Nordeste brasileiro, visando avaliar o potencial desses insumos no fornecimento indireto de micronutrientes às culturas agrícolas.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido com amostras fornecidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), por meio do Laboratório Nacional Agropecuário, em Pernambuco (LANAGRO-PE). Foram utilizadas 24 amostras de fertilizantes e 26 de corretivos (Quadro 1) comercializados nos Estados de Pernambuco e Bahia. Essas amostras foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneiras de aço inoxidável com malha de abertura de 0,3 mm e armazenadas em potes plásticos.

A abertura das amostras foi realizada em forno de micro-ondas pelo método 3051A (USEPA, 1998). Depois de as amostras esfriarem, os extratos foram transferidos para balões de 25 mL, e o volume, completado com água ultrapura. Em seguida, as amostras foram filtradas em filtro faixa azul (Macherey-Nagel®) e acondicionadas em potes plásticos.

Para controle de qualidade das análises, foram adicionalmente avaliadas amostras de fertilizante multielementar com teores de metais certificados, SRM 695 (National Institute of Standards and Technology – NIST) e soluções multielementares (*spikes*). Os *spikes* foram preparados utilizando soluções-estoque de 1.000 mg L⁻¹ (TITRISOL® MERCK) nas concentrações equivalentes ao ponto

central das curvas de calibração do aparelho, para cada metal. Os ácidos utilizados na abertura das amostras apresentavam elevado grau de pureza (MERCK). Foi utilizada vidraria com certificado de calibração rastreável (Hexis Científica).

A determinação dos micronutrientes Zn, Cu, Fe, Mn, e Ni nos extratos dos fertilizantes e corretivos foi realizada por espectrofotômetro de absorção atômica (AAAnalyst 800, Perkin Elmer), utilizando a técnica de chama (ar-acetileno). Todas as amostras foram analisadas em triplicata. A análise dos dados obtidos foi feita utilizando estatística descritiva, por meio de médias, valores máximo e mínimo, desvio-padrão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A recuperação dos teores certificados do NIST SRM 695 para os micronutrientes Zn, Cu, Fe, Mn e Ni encontram-se no quadro 2. Todas as recuperações foram consideradas adequadas, variando de 90 a 106 %.

Analisando o teor de Zn nas amostras de fertilizante, foi constatado que o fosfato natural (amostra FN1) possui o maior teor de Zn entre os fertilizantes analisados (164,59 mg kg⁻¹). Os demais fertilizantes apresentaram concentrações

Quadro 1. Relação de fertilizantes fosfatados, mistos e corretivos avaliados com os respectivos códigos e Estado de coleta das amostras

Amostra	UF	COD	Amostra	UF	COD
Fosfato Natural	PE	FN1	Calcário	PE	CA2
Fosfato Natural	BA	FN2	Calcário	PE	CA3
Organomineral com Fosfato Natural	PE	OF1	Calcário	PE	CA4
Organomineral com Fosfato Natural	PE	OF2	Calcário	BA	CA5
MAP	BA	MP1	Calcário	BA	CA6
MAP	PE	MP2	Calcário	BA	CA7
MAP	BA	MP3	Calcário	BA	CA8
MAP	BA	MP4	Calcário	PE	CA9
Superfosfato simples	BA	SS1	Calcário	PE	CA10
Superfosfato simples	PE	SS2	Calcário	PE	CA11
Superfosfato simples	PE	SS3	Calcário	PE	CA12
Superfosfato simples	PE	SS4	Calcário	PE	CA13
Superfosfato simples	BA	SS5	Calcário	BA	CA14
Superfosfato simples	PE	SS6	Gesso	PE	GE1
Superfosfato simples	PE	SS7	Gesso	PE	GE2
Superfosfato simples	PE	SS8	Gesso	PE	GE3
Superfosfato simples	BA	SS9	Gesso	BA	GE4
Superfosfato triplo	BA	ST1	Gesso	PE	GE5
10-10-10	PE	MI1	Gesso	PE	GE6
20-10-20	PE	MI2	Gesso	PE	GE7
06-24-12	PE	MI3	Gesso	PE	GE8
16-16-16	PE	MI4	Gesso	PE	GE9
10-10-10 +4 %Ca +12 %S	BA	MI5	Gesso	PE	GE10
10-10-10 +6,19 %Ca +14,2 %S	PE	MI6	Óxido de Magnésio	PE	OX1
Calcário	PE	CA1	Óxido de Magnésio	BA	OX2

UF: unidade da federação. COD: código.

Quadro 2. Recuperação dos micronutrientes Zn, Cu, Fe, Mn e Ni no SRM 695 e nos spikes, valores certificados e médias dos valores encontrados

Amostras	Valor certificado	Valor encontrado	Recuperação
	mg kg ⁻¹		%
		Zn	
NIST	3250	3098	95
SPIKE	0,5	0,45	90
		Cobre	
NIST	1225	1249,50	102
SPIKE	2,5	2,42	97
		Fe	
NIST	39900	38422,13	96
SPIKE	3	2,94	98
		Mn	
NIST	3050	3233	106
SPIKE	1	0,99	99
		Ni	
NIST	135	132,89	97
SPIKE	1	0,95	95

inferiores a 47,19 mg kg⁻¹; em uma amostra de fosfato monoamônico (MP3), o Zn esteve abaixo do limite de detecção (Quadro 3). Campos et al. (2005) observaram variação de 20 a 1.013 mg kg⁻¹ de Zn em fosfatos naturais nacionais e importados comercializados no sul de Minas Gerais, enquanto Raven & Loeppert (1997) relatam teores médios de 382 mg kg⁻¹ de Zn em um fosfato natural da Carolina do Norte. A apatita de Araxá analisada por Amaral Sobrinho et al. (1992) apresentou 740,5 mg kg⁻¹ de Zn – cerca de 4,5 vezes o maior teor de Zn encontrado nas amostras deste estudo.

O superfosfato triplo (amostra ST1) apresentou teor médio de 43,04 mg kg⁻¹ de Zn (Quadro 3). Amaral Sobrinho et al. (1992) relataram a ocorrência de superfosfato triplo contendo em média 810 mg kg⁻¹ de Zn, ou seja, cerca de 18 vezes maior. McBride & Spiers (2001) e Lottermoser (2009) encontraram teores médios de Zn de 82 e 108 mg kg⁻¹, respectivamente, enquanto Molina et al. (2009) relataram teor médio em superfosfato triplo de 600 mg kg⁻¹, cerca de 13 vezes superior aos obtidos neste estudo. As amostras de fosfato monoamônico (MP1 – MP4) apresentaram teores entre 5,91 e 40,31 mg kg⁻¹ de zinco. Molina et al. (2009) reportaram concentração de 63,5 mg kg⁻¹ de Zn em fosfato monoamônico do Chile, enquanto Raven & Loeppert (1997) relataram teor médio de apenas 10 mg kg⁻¹ de Zn em fosfatos monoamônicos dos EUA.

Fertilizantes mistos geralmente apresentam menor concentração de micronutrientes, devido à diluição com fertilizantes nitrogenados e potássicos. Desse modo, o maior teor de Zn encontrado em uma amostra de fertilizante misto (MI3) foi de

44,32 mg kg⁻¹. Teores similares foram encontrados nas amostras de McBride & Spiers (2001) e Lottermoser (2009). Esses dados corroboram a observação de que os fertilizantes fosfatados são a principal fonte secundária de Zn na adubação.

A maioria dos corretivos analisados apresentou teores baixos de Zn (Quadro 4), inferiores aos encontrados por Amaral Sobrinho et al. (1992) em calcários de Minas Gerais. Abdel-Haleem et al. (2001) relataram teor de 37,9 mg kg⁻¹ de Zn em calcários, bem próximo ao maior teor encontrado na amostra CA13, de 36,42 mg kg⁻¹ de Zn (Quadro 4). Raven & Loeppert (1997) também encontraram baixos teores de Zn em calcários dos EUA.

A amostra de superfosfato simples SS7 apresentou elevado teor de Cu (4196,08 mg kg⁻¹) (Quadro 3). Outros dois superfosfatos simples também se destacaram (SS8 e SS3), com teores de 374,45 e 130,81 mg kg⁻¹ de Cu, respectivamente. O fosfato de rocha, principalmente se tiver origem sedimentar, pode ser a principal fonte desse elemento no superfosfato simples. Além disso, o ácido sulfúrico utilizado na fabricação desse fertilizante também pode ter contribuído para o teor desse elemento no produto final (Kauwenbergh, 2002).

Os teores de Cu nos fosfatos naturais (máximo 41,54 mg kg⁻¹) estão abaixo dos relatados por Campos et al. (2005), que encontraram no máximo 115 mg kg⁻¹ desse elemento, mas acima do encontrado por Raven & Loeppert (1997) no fosfato da Carolina do Norte (9,6 mg kg⁻¹). Fertilizantes mistos avaliados na Austrália apresentaram teores de Cu que variaram de 1,22 a 50,4 mg kg⁻¹ (Lottermoser, 2009). Os teores de Cu dos fertilizantes mistos estudados por McBride

Quadro 3. Teores médios de zinco, cobre, ferro, manganês e níquel nos fertilizantes fosfatados e mistos comercializados no Nordeste

COD	Zn	Cu	Fe	Mn	Ni
	mg kg ⁻¹				
FN1	164,59	41,54	1406,81	42,27	22,24
FN2	42,56	10,51	1060,67	8,90	21,80
Média	103,58	26,03	1233,74	25,59	22,02
Mínimo	42,56	10,51	1060,67	8,90	21,80
Máximo	164,59	41,54	1406,81	42,27	22,24
DP	86,29	21,94	244,76	23,60	0,31
OF1	38,81	31,50	5147,50	214,08	33,36
OF2	45,93	29,50	1023,26	209,14	32,48
Média	42,37	30,50	3085,38	211,61	32,92
Mínimo	38,81	29,50	1023,26	209,14	32,48
Máximo	45,93	31,50	5147,50	214,08	33,36
DP	5,03	1,41	2916,28	3,49	0,62
MP1	5,91	30,32	3414,18	169,74	16,10
MP2	40,31	4,49	3851,71	66,47	52,02
MP3	<LD	4,80	42,52	<LD	14,03
MP4	33,22	11,45	1088,88	115,41	16,27
SS1	6,30	72,36	3305,45	88,03	28,57
SS2	46,73	50,47	1720,01	111,18	21,51
SS3	47,19	130,81	2457,79	159,48	26,04
SS4	43,99	46,56	744,46	38,89	38,81
SS5	43,66	28,70	1007,95	78,83	20,23
SS6	40,43	12,51	131,07	185,29	26,59
SS7	44,69	4196,08	2827,58	214,39	34,03
SS8	3,93	374,45	1366,58	170,72	31,21
SS9	38,30	48,61	1284,12	37,02	20,83
ST1	43,04	29,50	717,21	20,55	41,01
Média	31,26	360,08	1711,39	104,00	27,66
Mínimo	<LD	4,49	42,52	<LD	14,03
Máximo	47,19	4196,08	3851,71	214,39	52,02
DP	18,27	1108,17	1246,97	67,73	10,89
MI1	41,67	48,42	385,50	60,23	21,61
MI2	41,88	18,54	380,16	12,18	21,04
MI3	44,32	50,56	1275,39	60,21	30,87
MI4	3,20	12,29	546,08	37,00	15,29
MI5	38,57	45,78	920,31	151,96	23,35
MI6	26,75	14,32	1162,10	50,77	19,12
Média	32,73	31,65	778,26	62,06	21,88
Mínimo	3,20	12,29	380,16	12,18	15,29
Máximo	44,32	50,56	1275,39	151,96	30,87
DP	15,75	18,36	395,30	47,61	5,19
Média geral	38,58	222,66	1552,8	100,12	26,18

< LD: abaixo do limite de detecção (LD = 0,22 mg kg⁻¹). DP: desvio-padrão. FN (Fosfato Natural); OF (Organomineral com Fosfato Natural); MP (Fosfato Monoamônico); SS (Superfosfato Simples); ST (Superfosfato Triplo); MI (Fertilizantes Mistos).

& Spiers (2001) foram muito baixos (1 a 7 mg kg⁻¹). Para os dados deste estudo, os teores médios de Cu nos fertilizantes mistos são mais elevados. Isso indica que, provavelmente, os fertilizantes utilizados na fabricação de NPK no Brasil possuem mais impurezas ou, alternativamente, os processos de purificação dos fertilizantes são menos eficientes em relação ao Cu.

Todos os corretivos avaliados situam-se entre 2 e 125 mg kg⁻¹ de Cu – faixa indicada por Kabata-Pendias & Pendias (2001) como normal para calcários. McBride & Spiers (2001) relataram

Quadro 4. Teores médios de zinco, cobre, ferro, manganês e níquel nos corretivos comercializados no Nordeste

COD	Zn	Cu	Fe	Mn	Ni
	mg kg ⁻¹				
CA1	7,97	6,56	1432,45	59,51	11,11
CA2	2,36	7,23	1364,18	41,86	11,86
CA3	2,82	6,78	1296,74	35,85	11,86
CA4	1,68	7,41	1431,67	30,25	11,94
CA5	18,37	31,96	2996,55	170,06	33,14
CA6	20,53	6,61	1943,21	23,37	12,73
CA7	3,28	7,71	1069,01	71,90	12,14
CA8	24,20	8,87	2147,15	165,82	19,31
CA9	2,81	6,28	694,96	24,33	16,43
CA10	3,65	6,12	959,94	29,72	13,18
CA11	18,00	9,88	3389,90	105,87	28,25
CA12	0,46	8,36	2349,83	48,41	20,95
CA13	36,42	6,50	1105,21	20,08	18,31
CA14	6,70	6,61	803,09	32,65	15,03
Média	10,66	9,06	1641,71	61,41	16,87
Mínimo	0,46	6,12	694,96	20,08	11,11
Máximo	36,42	31,96	3389,90	170,06	33,14
DP	10,96	6,68	818,24	50,64	6,70
GE1	2,93	18,76	1462,57	76,13	13,53
GE2	0,84	8,04	2347,35	67,10	14,10
GE3	25,80	5,84	941,90	39,03	12,42
GE4	5,86	5,86	528,80	60,15	12,23
GE5	18,92	8,54	1278,96	56,29	14,29
GE6	5,29	7,02	951,87	61,68	13,17
GE7	<LD	8,01	1285,03	65,28	13,56
GE8	<LD	4,84	366,18	47,64	12,20
GE9	8,31	5,32	266,61	25,20	11,99
GE10	4,27	7,73	1196,15	73,15	16,51
Média	7,22	8,00	1062,54	57,17	13,40
Mínimo	<LD	4,84	266,61	25,20	11,99
Máximo	25,80	18,76	2347,35	76,13	16,51
DP	8,57	3,99	610,56	15,82	1,37
OX1	6,92	5,18	4037,86	198,21	14,18
OX2	0,98	3,88	4118,39	215,34	16,29
Média	3,95	4,53	4078,13	206,78	15,24
Mínimo	0,98	3,88	4037,86	198,21	14,18
Máximo	6,92	5,18	4118,39	215,34	16,29
DP	4,20	0,92	56,94	12,11	1,49
Média geral	9,55	8,30	1606,36	70,95	15,41

< LD: abaixo do limite de detecção (LD = 0,22 mg kg⁻¹). DP: desvio-padrão. CA (Calcário); GE (Gesso); e OX (Óxido de Magnésio).

teores médios de Cu em calcários variando entre 1 e 8 mg kg⁻¹. Em geral, os teores desse elemento nos calcários comercializados no Nordeste (Quadro 4) estão acima daqueles dos calcários de Minas Gerais, avaliados por Amaral Sobrinho et al. (1992), e podem ter contribuição significativa, dadas as elevadas quantidades utilizadas (base de tonelada) no suprimento de Cu para as plantas. Com exceção da amostra de gesso GE1, todos os demais gessos têm teores próximos à média de 7,2 mg kg⁻¹, reportada para calcários dos Estados Unidos (USEPA,1999).

O maior teor de Fe encontrado em fertilizantes (amostra OF1 de fertilizante organomineral) foi de 5.147,5 mg kg⁻¹, seguido pelas amostras MP2 e MP3, com 3.851,71 e 3.414,18 mg kg⁻¹, respectivamente (Quadro 3). Molina et al. (2009), avaliando fertilizantes no Chile, encontraram teores médios de 6.000 e 8.515 mg kg⁻¹ de Fe nas amostras de superfosfato triplo e fosfato monoamônico, respectivamente. Encontrado em altos teores na crosta terrestre e também nos fosfatos de rocha, como fosfatos de ferro-alumínio e fosfatos de cálcio-ferro-alumínio (Kaminski & Peruzzo, 1997), que são utilizados na fabricação de fertilizantes fosfatados mais solúveis, o Fe permanece em grandes quantidades no produto final.

Entre os corretivos avaliados, os dois óxidos de magnésio (OX1 e OX2) destacaram-se com os maiores teores de Fe, com 0,4 % desse elemento em sua composição (Quadro 4). De acordo com Senesi et al. (1999), calcários possuem entre 100 e 31.100 mg kg⁻¹ de Fe. Assim, todos os calcários estudados estão dentro desse intervalo de concentração. O maior teor de Fe entre as amostras de calcários estudadas (3.389,9 mg kg⁻¹) é similar ao teor de 3.282 mg kg⁻¹, apontado por Abdel-Haleem et al. (2001) para calcários comercializados no Egito. Altos teores de Fe em corretivos podem ser explicados pela presença de minerais carbonatados, como a siderita (FeCO₃) e ankerita (Ca₂MgFe(CO₃)₄), além de outros minerais com impureza, como a limonita (Fe(OH)₃.nH₂O) e a pirita (FeS₂) (Sampaio & Almeida, 2008).

Entre todas as amostras avaliadas, nas dos fertilizantes SS7, OF1 e OF2 foram encontrados os maiores teores de Mn (Quadro 3). Os fosfatos naturais FN1 e FN2 apresentaram teores de Mn de 42,27 e 8,9 mg kg⁻¹, respectivamente. Entretanto, nas amostras de fertilizantes organominerais, cuja fonte de P é um fosfato natural, os teores médios de Mn foram de 214,08 e 209,08 mg kg⁻¹, para as amostras OF1 e OF2, respectivamente, representando a diferença de cinco vezes em relação ao maior teor encontrado em um fosfato natural (FN1). É provável que a fonte orgânica utilizada na fabricação dessa amostra contenha altas concentrações de Mn. Ao se comparar o teor médio de Mn da amostra OF1 com o do fosfato de rocha Tilemsi, estudado por Raven & Loeppert (1997) nos EUA, cujo teor médio de Mn é de 6.700 mg kg⁻¹, a diferença entre esses fertilizantes chega a mais de 30 vezes. O fosfato de rocha Tilemsi, proveniente do Mali, tem origem sedimentar, ao passo que o fosfato (amostra OF1) tem provável origem ígnea. Rochas sedimentares têm, geralmente, maiores teores de impurezas constituintes, devido à sua rede cristalina frágil e alta substituição isomórfica (Kauwenbergh, 2002).

Amaral Sobrinho et al. (1992) relataram o teor médio de 3.915 mg kg⁻¹ de Mn em amostra de apatita

de Araxá, mais de 18 vezes o relatado para a amostra OF1. Provavelmente, a rocha fosfatada utilizada na manufatura deste fertilizante (OF1) contenha menos impurezas constituintes do que a apatita de Araxá. Aliado a isso, a fonte orgânica utilizada pode ser pobre nesse micronutriente e, por consequência, pode ter reduzido o teor total desse elemento no produto final.

O teor máximo de Mn encontrado nas amostras de fosfato monoamônico (MP1) foi de 169,74 mg kg⁻¹, enquanto na amostra MP3 esse elemento não foi detectado. Molina et al. (2009) relataram a existência de teores similares de Mn em MAP comercializado no Chile, com teor médio de 142 mg kg⁻¹. Entretanto, Raven & Loeppert (1997) encontraram teores duas vezes maiores (318 e 433 mg kg⁻¹) em fosfatos monoamônicos dos Estados Unidos.

Para os fertilizantes mistos avaliados, o maior teor de Mn foi de 151,96 mg kg⁻¹ (amostra MI5). Otero et al. (2005) encontraram teores máximos de 850 mg kg⁻¹ de Mn em amostras de fertilizantes comercializados na Espanha. Os fertilizantes utilizados podem ser a fonte desse elemento, porém fertilizantes potássicos e nitrogenados possuem baixos teores de impurezas (Molina et al., 2009; Lottermoser, 2009).

Entre os corretivos avaliados, as amostras OX1 e OX2 apresentaram teores médios de 198,21 e 215,34 mg kg⁻¹ de Mn, respectivamente (Quadro 4). Amaral Sobrinho et al. (1992) determinaram teores de Mn similares em calcários de Minas Gerais, não ultrapassando o teor de 221 mg kg⁻¹. Raven & Loeppert (1997) encontraram em calcários teores variando entre 36,7 e 49,7 mg kg⁻¹.

Os teores médios de Ni nos fosfatos naturais FN1 e FN2 foram de 22,24 e 21,8 mg kg⁻¹; nos organominerais com fosfatos naturais (OF1 e OF2), eles foram de 33,36 e 32,48 mg kg⁻¹, respectivamente (Quadro 3). Na apatita de Araxá estudada por Amaral Sobrinho et al. (1992), o teor de Ni é de 117 mg kg⁻¹, ao passo que Raven & Loeppert (1997) encontraram teores médios de Ni variando entre 16,8 e 50,4 mg kg⁻¹ em fosfato de rocha da Carolina do Norte e fosfato de rocha Tilemsi, respectivamente. Um dos fosfatos de rocha avaliados por Campos et al. (2005) continha cerca de 220 mg kg⁻¹ de Ni, cerca de 10 vezes mais concentrado que os fosfatos analisados neste estudo.

Foram encontrados valores entre 20,8 e 38,8 mg kg⁻¹ de Ni para superfosfatos simples (Quadro 3). Esses valores são superiores aos encontrados por McBride & Spiers (2001) e Franklin et al. (2005), com valores máximos de 11 mg kg⁻¹ de Ni, e por Lottermoser (2009), que relataram teor de Ni de 16,6 mg kg⁻¹ para essa classe de fertilizantes.

Molina et al. (2009) avaliaram amostras de fosfato monoamônico e encontraram teores de Ni máximos de 11,1 mg kg⁻¹ (Quadro 3). Raven & Loeppert (1997) encontraram valores entre 7 e 22 mg kg⁻¹. Esses teores estão abaixo do teor de Ni de 52,02 mg kg⁻¹ encontrado na amostra MP2. Os teores de Ni nos fertilizantes mistos estudados variaram de 15 a 30 mg kg⁻¹, bem próximos aos encontrados por Amaral Sobrinho et al. (1992), que ficaram entre 13 e 30 mg kg⁻¹. McBride & Spiers (2001) encontraram, em fertilizantes NPK, teores de Ni inferiores a 11 mg kg⁻¹. Lottermoser (2009) encontrou, entre diversos fertilizantes mistos, teores de Ni que variaram de 2 a 35,5 mg kg⁻¹.

Amaral Sobrinho et al. (1992), avaliando calcários em Minas Gerais, encontraram teores de Ni variando entre 8 e 19 mg kg⁻¹, e McBride & Spiers (2001), entre 5 e 17 mg kg⁻¹. A maior parte dos calcários estudados, com poucas exceções (CA5, CA8, CA11, CA12 e CA13), está dentro dessa amplitude de variação. Nicholson et al. (2006) afirmaram que, em corretivos aplicados na Inglaterra, o teor de Ni médio é de 5,1 mg kg⁻¹. Em relação ao gesso, o teor de Ni relatado por USEPA (1999), de 6 mg kg⁻¹, está abaixo do encontrado neste trabalho (teor máximo de 16,5 mg kg⁻¹).

Os dados obtidos revelam considerável teor de micronutrientes sendo adicionados ao solo via aplicação de fertilizantes e corretivos comercializados no Nordeste. Essa pode ser a razão para a alegada falta de resposta das culturas à adição de fontes primárias de micronutrientes na maioria dos solos. Evidentemente, a real disponibilidade desses elementos aportados ao solo necessita ser avaliada em estudos com plantas, pois fatores como solubilidade dos insumos, absorção pelas culturas e perdas por precipitação e lixiviação devem ser considerados.

CONCLUSÕES

1. Dos fertilizantes e corretivos avaliados, de modo geral, os fertilizantes fosfatados apresentaram os maiores teores dos micronutrientes.

2. Os fertilizantes e corretivos avaliados, em geral, representam fonte importante de micronutrientes ao solo, que não deve ser desprezada nos programas de adubação, principalmente pela adição de fosfatos naturais.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, pela bolsa de estudo concedida ao primeiro autor e pela bolsa de produtividade

em pesquisa do segundo autor. Ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, por meio do Laboratório Nacional Agropecuário, em Pernambuco (LANAGRO-PE), na pessoa do Dr. Lindomário Barros de Oliveira, pela valiosa contribuição no fornecimento das amostras avaliadas.

LITERATURA CITADA

- ABDEL-HALEEM, A.S.; SROOR, A.; EL-BAHI, S.M. & ZOHNY, E. Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis. *Appl. Rad. Isot.*, 55:569-563, 2001.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. & VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *R. Bras. Ci. Solo*, 16:271-276, 1992.
- CAMPOS, M.L.; SILVA, F.N.; FURTINI NETO, A.E.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J. & ANTUNES, A.S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. *Pesq. Agropec. Bras.*, 40:361-367, 2005.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA. Adubação com Micronutrientes no Cerrado. 2003. p.41. Disponível em: <<http://www.cpac.embrapa.br/download/304/t/>>. Acessado em: 14 fev. de 2011.
- FRANKLIN, R.E.; DUIS, L. & BROW, R. Trace element content of selected fertilizers and micronutrients sources materials. *Comm. Soil Sci. Plan. Anal.*, 36:1591-1609, 2005.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. Trace elements in soil and plants. 3.ed. Boca Raton, CRC Press, 2001. 331p.
- KAMINSKI, J. & PERUZZO, G. Eficácia de fosfatos naturais reativos em sistemas de cultivo. Santa Maria, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 1997. 31p. (Boletim Técnico, 3)
- KAUWENBERGH, S.J. van. Cadmium content of phosphate rocks and fertilizers. Chennai, Índia, International Fertilizer Association (IFA) Technical Conference, IFA, 2002. Disponível em: <http://www.fertilizer.org/ifacontent/download/5901/93940/version/1/file/2002_tech_kauwenbergh.pdf>. Acesso em: 20 jan. de 2011.
- LOPES, A.S. & GUILHERME, L.R.G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: NOVAIS, R.F.; ALVAREZ V., V.H.; BARROS, N.F.; FONTES, R.L.F.; CANTARUTTI, R.B. & NEVES, J.C.L. eds. Fertilidade do solo. Viçosa, MG, Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2007. p.1-64.
- LOTTERMOSER, B.G. Trace metal enrichment in sugarcane soils due to the long-term application of fertilisers, North Queensland, Australia, Geochemical and Pb, Sr, and U isotopic compositions. *Austr. J. Soil Res.*, 47:311-320, 2009.
- McBRIDE, M.B. & SPIERS, G. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. *Comm. Soil Sci. Plan. Anal.*, 32:139-156, 2001.

- MOLINA, M.; ABURTO, F.; CALDERÓN, R.; CAZANGA, M. & ESCUDEY, M. Trace element composition of selected fertilizers used in Chile: Phosphorus fertilizers as a source of long-term soil contamination. *Soil Sed. Contam.*, 18:497-511, 2009.
- NICHOLSON, F.A.; SMITH MCIWEM S.R.; ALLOWAY, B.J.; CARLTON-SMITH, C. & CHAMBERS, B.J. Quantifying heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. *Water Environ. J.*, 20:87-95, 2006.
- OTERO, N.; VITÓRIA, L.; SOLER, A. & CANALS, A. Fertiliser characterization: Major, trace and rare earth elements. *Appl. Geochem.*, 20:1473-1488, 2005.
- RAVEN, K.P. & LOEPPERT, R.H. Trace element composition of fertilizers and soil amendments. *J. Environ. Qual.*, 26:551-557, 1997.
- SAMPAIO, J.A. & ALMEIDA, S.L.M. Calcário e dolomito In: CETEM: Rochas e minerais industriais. Rio de Janeiro, 2008. p.363-391.
- SENESI, G.S.; BALDASARRE, G.; SENESI, N. & RADINA, B. Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*, 39:343-377, 1999.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Background report on fertilizer use, contaminants and regulations, EPA 747-R-98-003. Office of Pollution Prevention and Toxics, Washington, DC, 1999. Disponível em: <<http://www.epa.gov/oppt/pubs/fertilizer.pdf>>. Acessado em: 30 set. de 2010.
- UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Method 3051a microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. 1998. 30p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acessado em: 23 jul. de 2010.