

SEÇÃO VIII - FERTILIZANTES E CORRETIVOS DO SOLO

SOLUBILIDADE DE MICRONUTRIENTES CONTIDOS EM FORMULAÇÕES DE FERTILIZANTES, EM EXTRATORES QUÍMICOS⁽¹⁾

J. C. ALCARDE⁽²⁾ & F. VALE⁽³⁾

RESUMO

A legislação brasileira adota o teor total para a garantia dos micronutrientes em fertilizantes. Isso permite a utilização de subprodutos de várias origens, baratos, mas que nem sempre apresentam os micronutrientes em formas disponíveis às plantas. Estudou-se a solubilidade dos micronutrientes em formulações de fertilizantes, utilizando os extratores água e soluções de ácido cítrico 20 g L⁻¹ e citrato neutro de amônio (1 + 9), já usados na avaliação de matérias-primas. Os resultados foram semelhantes, tanto na avaliação das formulações como de matérias-primas, isto é, a solução de ácido cítrico a 20 g L⁻¹ possibilita avaliar, com mais segurança, o conteúdo de micronutrientes em formulações de fertilizantes, representando uma alternativa para o teor total, que não é um critério adequado, do ponto de vista agrônomo, para avaliar os micronutrientes contidos em fertilizantes.

Termos de indexação: micronutrientes, misturas de fertilizantes, soluções extratoras.

SUMMARY: *MICRONUTRIENT SOLUBILITY IN FERTILIZER MIXTURES BY CHEMICAL EXTRACTORS*

In Brazilian legislation, the control for micronutrient concentrations in mineral fertilizers considers the total content. As a consequence, low-cost by-products and even industrial residues are generally used as a source for micronutrients, despite their low availability to plants. To evaluate fertilizer solubilities, water, citric acid 20 g L⁻¹, and neutral ammonium citrate (1 + 9) extracting solutions were applied to mixtures containing

⁽¹⁾ Trabalho financiado pela FAPESP. Recebido para publicação em dezembro de 2001 e aprovado em janeiro de 2003.

⁽²⁾ Professor Titular do Departamento de Ciências Exatas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ/USP. Caixa Postal 9, CEP 13418-900 Piracicaba (SP). E-mail: jcalcard@carpa.ciagri.usp.br

⁽³⁾ Engenheiro-Agrônomo, Doutor em Solos e Nutrição de Plantas. Cargill Fertilizantes. Av. Morumbí 8234, Brooklin, CEP 04703-002 São Paulo (SP). E-mail: fabio_vale@cargillferts.com.br

micronutrients. The same study was realized for micronutrient sources. Results were similar for both sources and mixtures. Citric acid solution 20 g L⁻¹ was the most promising option to evaluate micronutrient contents in fertilizer mixtures. From the agronomic point of view, the total content is an inadequate criterion for the determination of micronutrient contents in chemical fertilizers.

Index terms: micronutrients, mixed fertilizers, extracting solutions.

INTRODUÇÃO

A legislação brasileira de fertilizantes define os produtos que são considerados fontes de micronutrientes e suas respectivas garantias mínimas (Brasil, 1982). Destas fontes, algumas são solúveis em água, como os quelatos, nitratos, sulfatos e cloretos, enquanto outras são insolúveis, mas disponibilizam os micronutrientes às plantas quando aplicadas ao solo: é o caso dos carbonatos, fosfatos, óxidos, fritas, dentre outras.

Alcarde & Rodella (1993) alertam que, na legislação brasileira, a garantia e os métodos oficiais de análise referem-se ao teor total dos micronutrientes (Brasil, 1982; 1983). Isto possibilita comercializar diversos subprodutos industriais que contenham micronutrientes com teores totais exigidos pela legislação, mas, na verdade, são compostos de baixa solubilidade e não indicados na legislação. Um exemplo é a comercialização de zinco metálico sob o rótulo de óxido de zinco.

Essas formas químicas não contempladas na legislação como fontes de micronutrientes, como o zinco metálico, silicato de zinco e sulfeto de zinco, são de eficiência agrícola ainda duvidosa e, além disso, podem conter teores elevados de componentes indesejáveis que, com o passar do tempo, podem contaminar os solos, afetar a colheita e a qualidade dos produtos.

Alcarde & Vale (1999) estudaram os micronutrientes contidos em fertilizantes simples. Concluíram que, em relação às “fritas” comercializadas no Brasil, estas não são realmente fritas, isto é, os micronutrientes não estão fundidos com silicatos, que é a característica do produto; são somente uma mistura de fontes de micronutrientes. Esta é a razão pela qual o termo “fritas” deve ser expresso entre aspas: não corresponde ao conceito clássico. Outra constatação é que todos esses produtos podem estar contaminados com elementos metálicos que não estão garantidos pelos fabricantes, principalmente ferro, e podem conter elevadas concentrações de cádmio, níquel e chumbo, tidos como indesejáveis. A presença dos mencionados metais é indício de utilização de resíduos industriais como fonte dos micronutrientes metálicos na fabricação dos fertilizantes.

Vale & Alcarde (1999) desenvolveram um trabalho com o objetivo de determinar a solubilidade dos micronutrientes em fertilizantes simples comerciais, pelo uso de extratores químicos, correlacionando-a com a absorção por plantas. Utilizaram 30 amostras de fertilizantes simples comerciais, que foram analisadas quanto ao teor total de micronutrientes e quanto aos teores solúveis em água e nas soluções de ácido cítrico 20 g L⁻¹ e de ácido etilendiaminotetracético (EDTA) 0,005 mol L⁻¹.

Posteriormente, esses autores realizaram uma avaliação do aproveitamento dos micronutrientes por plantas de arroz, utilizando o método de Neubauer & Schneider (Catani & Bergamin Filho, 1961). As correlações entre os teores de cada micronutriente extraído pelos diferentes extratores e os teores encontrados nas plantas indicaram o melhor extrator para cada micronutriente. O ácido cítrico a 20 g L⁻¹ mostrou-se promissor na caracterização da disponibilidade de cobre, manganês e zinco para as plantas. Para o ferro não houve uma definição entre os extratores estudados. O boro teve boa solubilidade nos extratores, tanto nos fertilizantes solúveis como nos insolúveis em água, e a garantia pelo teor total mostrou ser um bom indicativo da disponibilidade do elemento, isto porque, no caso do boro, não existem materiais alternativos àqueles considerados fertilizantes.

Uma conclusão importante foi que a garantia dos micronutrientes catiônicos pelo teor total, conforme exige a legislação, não indica a real disponibilidade dos micronutrientes contidos nos fertilizantes, mostrando ser necessária a definição de extratores químicos para esse fim, por meio de mais estudos.

Vale (2001) comparou a solubilidade de três “fritas” que continham boro e três que continham zinco com a solubilidade de produtos bem identificados: ulexita, colemanita e ácido bórico, para boro, e sulfato de zinco, óxido de zinco e zinco metálico, para zinco. Foram determinados o teor total e os teores solúveis em água e nas soluções de ácido cítrico 20 g L⁻¹, de citrato neutro de amônio (1 + 9) e de ácido dietilenopentacético (DTPA) 0,005 mol L⁻¹. Para o boro, todos os produtos, com exceção da colemanita, apresentaram solubilidade em ácido cítrico, citrato neutro de amônio e DTPA bem próxima ao teor total, sendo a solubilidade em água um pouco menor. A solubilidade do boro das

“fritas” foi um pouco inferior à do ácido bórico, mas bem semelhante à da ulexita. A solubilidade do zinco, como esperado, foi maior no sulfato e no óxido, enquanto a solubilidade na forma metálica foi mais baixa. Nas “fritas”, a solubilidade foi menor que nos óxidos e superior à do zinco metálico. Nas “fritas”, a solubilidade do zinco em ácido cítrico atingiu em torno de 77 % do total e em citrato neutro de amônio de 52 % do total, indicando a utilização de materiais não considerados como fertilizantes pela legislação em sua fabricação.

Posteriormente, o mesmo autor avaliou a absorção por plantas, em casa de vegetação, de boro e zinco contidos nas diferentes fontes. A quantidade de boro acumulado por plantas de soja mostrou que, para todas as fontes, os resultados foram semelhantes, reforçando que foi utilizado um material considerado fertilizante para adicionar boro às “fritas” e que o teor total foi um bom indicativo da disponibilidade do elemento. A quantidade de zinco acumulado por plantas de arroz e milho mostrou ser a disponibilidade do elemento nas “fritas” menor que a do sulfato e a do óxido de zinco. Considerando a solubilidade do zinco em cada fertilizante, concluiu que nem o teor total e nem a solubilidade em água foram uma boa indicação da disponibilidade do elemento e que os extratores ácido cítrico e citrato neutro de amônio mostraram-se mais adequados.

Na agricultura, os micronutrientes são aplicados via solo, folha ou sementes. Para aplicação no solo, geralmente os micronutrientes são incorporados às

formulações NPK, estando esses elementos presentes em baixas concentrações. Atualmente, é grande a demanda pelo uso de “fritas” como fonte de micronutrientes pelas misturadoras e granuladoras de fertilizantes.

No presente trabalho, o objetivo foi determinar a solubilidade dos micronutrientes presentes em formulações NPK comerciais, usando os extratores químicos já utilizados na avaliação de matérias-primas.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado no Departamento de Ciências Exatas da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – USP, em Piracicaba (SP).

Foram conseguidas amostras de dezoito formulações NPK comerciais e dois termofosfatos que continham micronutrientes (Quadro 1), com suas respectivas garantias.

As amostras foram preparadas por homogeneização, reduzidas por quarteação em até, aproximadamente 100 g, e moídas, manualmente, em gral de porcelana, até passagem completa por peneira com abertura de malha de 0,84 mm (ABNT – nº 20).

Os métodos de extração utilizados foram: (a) teor total (Brasil, 1983). Foi utilizado o procedimento para fertilizantes minerais não fritas, isto é, que

Quadro 1. Formulações com micronutrientes utilizados e suas respectivas garantias

Nº	Empresa	Fórmula	Forma física ⁽¹⁾	B	Cu	Fe	Mn	Mo	Zn
1	A	4-14-8	G	-	-	-	-	-	0,4
2	A	4-20-20	MG	-	-	-	-	-	0,4
3	A	4-14-8	G	0,05	-	-	-	-	0,3
4	B	4-12-8	F	0,05	-	-	-	-	-
5	C	2-20-20	MG	0,054	-	0,09	0,06	0,003	0,27
6	D	2-20-20	MG	0,05	0,02	0,09	0,06	0,003	0,09
7	D	4-14-8	MG	-	-	-	-	-	0,2
8	E	4-14-8	G	-	-	-	-	-	0,4
9	F	4-14-8	G	0,05	-	-	-	-	-
10	G	4-14-7	F	0,05	-	-	-	-	-
11	G	4-14-8	G	-	-	-	-	-	0,3
12	G	4-30-16	MG	-	-	-	-	-	0,3
13	H	Termofosfato	P	0,1	0,05	-	0,12	0,006	0,55
14	I	Termofosfato	P	0,15	-	-	-	-	0,3
15	J	4-14-6	F	0,04	-	0,1	0,05	0,02	0,1
16	J	4-12-8	F	0,05	-	-	-	-	-
17	K	4-20-20	MG	0,054	0,024	0,09	0,06	0,003	0,27
18	L	4-14-8	G	0,05	-	-	-	-	0,2
19	L	4-14-8	G	0,05	-	-	-	-	0,3
20	M	2-20-20	MG	0,05	-	-	-	0,025	0,05

⁽¹⁾ G = granulado; MG = mistura de grânulos; P = pó.

utiliza apenas HCl; (b) teor solúvel em água (Vale & Alcarde, 1999), e (c) teor solúvel em solução de ácido cítrico 20 g L⁻¹ ou em solução de citrato neutro de amônio (1 + 9), na relação 1:100.

A solução de citrato neutro de amônio (1 + 9) foi a mesma utilizada na determinação de P₂O₅ (Brasil, 1983), diluindo-se 100 mL da solução em 1 L com água destilada.

- A amostra (1,0000 g) foi transferida para copo de 250 mL, tendo sido adicionados 100 mL da solução extratora, e fervida por cinco minutos em chapa aquecedora.

- A amostra foi filtrada em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 250 mL. O copo e o filtro foram lavados com água destilada e, em seguida, completado o volume.

- Foi preparada uma prova em branco.

Os métodos de determinação foram: espectrofotometria de absorção atômica, para Cu, Fe, Mn e Zn (Brasil, 1983), e colorimetria (azometina), para B (Silva & Graner, 1996), após convenientes diluições com água destilada.

Todas as extrações e determinações foram feitas com três repetições.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Solubilidade do zinco

No quadro 2, encontram-se os teores de zinco garantidos e solubilizados dos fertilizantes pelos extratores testados. O teor total de Zn, em muitos casos, foi superior ao garantido, ocorrendo também casos em que o teor total de Zn foi inferior ao garantido. Tais variações podem ser atribuídas à dificuldade de distribuir uniformemente a dose do micronutriente na mistura, em decorrência de suas baixas concentrações. Variações grandes também foram observadas por Vale & Alcarde (1999) e Vale (2001). Os valores solubilizados pelos diferentes extratores mostraram-se bem variados, com a solubilidade em água sendo sempre inferior aos valores encontrados em AC e CNA. Aliás, a solubilidade em água apresentou uma faixa bastante ampla de valores, desde produtos insolúveis até um produto com solubilidade muito próxima ao total, indicando uma variação muito grande de matéria-prima utilizada na confecção da mistura.

Quanto aos teores de zinco nos fertilizantes sem a garantia do elemento, pode-se observar, ainda no quadro 2, que a amostra 4 apresentou teor bastante

Quadro 2. Teores de zinco, extraídos pelos diferentes extratores, nos fertilizantes com e sem garantia do elemento

Fertilizante	Garantia	Extrator			
		Teor total	Água	AC	CNA
mg kg ⁻¹					
Fertilizantes com garantia					
1	4.000	4.616 a	211 b	3.780 a	3.552 a
2	4.000	3.500 a	1.005 b	3.406 a	2.731 a
3	3.000	3.512 a	57 c	3.489 a	2.509 b
5	2.700	3.492 a	1.475 c	3.233 a	2.271 b
6	900	1.712 a	902 d	1.202 c	1.451 b
7	2.000	2.797 a	239 c	2.535 a	1.719 b
8	4.000	4.239 a	3.330 a	3.059 a	3.667 a
11	3.000	4.547 a	1.618 c	4.059 a	3.203 b
12	3.000	3.830 a	2.583 b	3.271 ab	2.602 b
13	5.500	4.687 a	0 d	3.133 b	1.414 c
14	3.000	2.017 a	3 c	2.036 a	1.456 b
15	1.000	1.553 a	33 c	1.337 ab	1.168 b
17	2.700	3.709 a	1.889 c	3.137 b	3.022 b
18	2.000	3.820 a	71 c	3.626 a	2.635 b
19	3.000	2.137 a	27 c	2.070 a	1.787 b
20	500	3.179 a	2.659 a	3.227 a	2.661 a
Fertilizantes sem garantia					
4	-	1.070	0	997	903
9	-	184	70	149	141
10	-	159	3	134	97
16	-	83	36	64	70

Médias seguidas de mesma letra, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 %.

elevado do elemento, porém completamente insolúvel em água; as demais amostras mostraram teores muito baixos do elemento podendo ser consideradas contaminações.

A primeira comparação feita foi entre a garantia de zinco nos fertilizantes e o teor total (Quadro 3). O coeficiente de correlação encontrado foi de 0,66, com significância a 1 %. O valor do coeficiente angular da reta maior do que 1, indica que, em média, os fertilizantes continham mais Zn do que o garantido. Resultados semelhantes foram encontrados por Vale & Alcarde (1999) e Vale (2001).

No quadro 3, encontram-se também as comparações entre o teor total de zinco em cada fertilizante e os teores extraídos pelos diferentes extratores, daí se conclui, pelos coeficientes angulares das retas, que todos os extratores solubilizaram menos zinco em relação ao teor total presente: o AC tendeu a extrair mais, seguido do CNA e água, que extraiu menos. Os termofosfatos (amostras 13 e 14) mostraram-se totalmente insolúveis em água, o que é uma característica do produto. Os coeficientes de correlação foram significativos, somente para AC e o CNA, e estes aumentaram a extração à medida que aumentou o teor de zinco nos fertilizantes. Essa tendência de extração foi semelhante à encontrada por Vale & Alcarde (1999) e Vale (2001).

Neste trabalho, observa-se que os extratores estão solubilizando quantidades maiores do elemento, o que pode ser explicado pelo fato de terem os trabalhos anteriores sido realizados com matérias-primas que continham concentrações bem mais elevadas do micronutriente. As formulações contêm pequenas quantidades das matérias-primas no mesmo volume de solução extratora, o que pode estar aumentando a solubilidade. Vale (2001) concluiu que o zinco das matérias-primas solubilizado pelo CNA sob fervura foi o que melhor representou o que realmente a planta tende a absorver, em condições de casa de vegetação.

Solubilidade do boro

No quadro 4, encontram-se os teores de boro garantidos e os teores solubilizados dos fertilizantes, por todos os extratores. Os fertilizantes com B, em sua maioria, contêm teor total superior ao garantido pelos fabricantes, em muitos casos, até com valores maiores que o dobro do garantido, o que é confirmado pelo valor elevado do coeficiente angular da reta entre o teor garantido e o teor total de boro encontrado nos fertilizantes (Quadro 5). É importante ressaltar que, dependendo da cultura e solo utilizados, isso pode trazer prejuízos ao agricultor, pois este pode estar adicionando boro em excesso. É reconhecido que a faixa de resposta ao B pelas plantas é bem estreita e tanto a deficiência quanto o excesso do elemento no solo podem ser prejudiciais (Malavolta, 1980; Raij, 1991). Em vista disso, é recomendável que as empresas produtoras de fertilizantes cuidem melhor dessa dosagem de micronutrientes, principalmente do B. Observou-se, também, na maioria dos casos, que a solubilidade em AC e CNA foi superior ao teor garantido pelos fabricantes.

Os valores encontrados (Quadro 5) indicam que a ordem de solubilidade do elemento nos diferentes extratores foi: AC > CNA > água, revelando a correlação significativa entre o teor total e os teores solúveis em AC e CNA. Essa mesma ordem de solubilidade foi encontrada por Vale & Alcarde (1999), trabalhando com os extratores AC e CNA sob agitação. Já Vale (2001), trabalhando com o AC e CNA sob fervura por cinco minutos, encontrou que a solubilidade do boro de matérias-primas em AC e CNA era semelhante ao teor total, indicando até a possibilidade de utilização de um deles como um bom extrator para definir a disponibilidade do elemento às plantas.

Neste trabalho, isto não foi encontrado, principalmente para o extrator CNA. Isso não era esperado, uma vez que as formulações continham teores bem baixos do elemento se comparados com os das matérias-primas.

Vale & Alcarde (1999) e Vale (2001) mostraram que o elemento B nos fertilizantes não tem problema

Quadro 3. Valores dos coeficientes angulares da reta e dos coeficientes de correlação obtidos entre os teores de zinco garantidos e o teores totais de zinco extraídos pelo HCl concentrado, e entre o teores totais e os teores solúveis nos diferentes extratores, nas amostras de fertilizantes

Extrator	Garantia x teor total		Zinco total x solúvel	
	Coefficiente angular da reta	Coefficiente de correlação (r)	Coefficiente angular da reta	Coefficiente de correlação (r)
HCl concentrado	1,09	0,66**	-	-
Água	-	-	0,31	0,32 ^{nsi}
AC 2%	-	-	0,86	0,89**
CNA (1 + 9)	-	-	0,70	0,72**

** e ^{ns}: Significativo a 1 % e não-significativo.

Quadro 4. Teores de boro, extraídos pelos diferentes extratores, nos fertilizantes com e sem garantia do elemento

Fertilizante	Garantia	Extrator			
		Teor total	Água	AC	CNA
mg kg ⁻¹					
Fertilizantes com garantia					
3	500	588 a	87 d	423 b	206 c
4	500	1.223 a	535 b	1.239 a	1.095 a
5	540	1.070 a	473 c	1.136 a	854 b
6	500	614 a	163 c	522 ab	427 b
9	500	1.024 a	541 b	1.010 a	861 a
10	500	1.093 a	284 c	567 b	514 b
13	1.000	1.780 a	40 c	1.844 a	882 b
14	1.500	1.350 a	948 b	1.323 a	1.207 ab
15	400	661 a	176 c	578 a	663 a
16	500	835 a	433 b	818 a	690 ab
17	540	977 a	514 c	762 b	824 b
18	500	1.194 a	563 b	1.176 a	923 a
19	500	813 a	510 b	827 a	836 a
20	500	476 a	112 c	510 a	318 b
Fertilizantes sem garantia					
1	-	528	194	535	145
2	-	304	36	338	318
7	-	340	57	328	178
8	-	484	47	112	191
11	-	1.175	630	1.128	1.003
12	-	300	0	0	38

Médias seguidas de mesma letra, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 %.

Quadro 5. Valores dos coeficientes angulares da reta e dos coeficientes de correlação obtidos entre os teores de boro garantidos e os teores totais de boro extraídos pelo HCl concentrado, e entre os teores totais e os teores solúveis nos diferentes extratores, nas amostras de fertilizantes

Extrator	Garantia x teor total		Boro total x solúvel	
	Coefficiente angular da reta	Coefficiente de correlação (r)	Coefficiente angular da reta	Coefficiente de correlação (r)
HCl concentrado	1,45	0,61*	-	-
Água	-	-	0,38	0,33 ^{nsi}
AC 2%	-	-	0,94	0,92**
CNA (1 + 9)	-	-	0,73	0,73**

*, ** e ^{nsi}: Significativos a 5 e 1 % e não-significativo.

de disponibilidade para plantas, sendo o teor total um bom parâmetro para indicar a disponibilidade do elemento.

Analisando os teores de B nos fertilizantes sem garantia de boro (Quadro 4), observa-se a sua presença em concentrações próximas ou até superiores ao garantido pelos fabricantes nos fertilizantes que o contêm. O B, por não ser um elemento metálico, não está presente em nenhum

subproduto. Na realidade, para o B, não existe um produto alternativo para ser utilizado como matéria-prima, a não ser as fontes do elemento definidas como fertilizantes pela legislação brasileira. A dúvida que fica é qual a origem deste boro nestes produtos, uma vez que os produtos sem garantia são fontes exclusivas de zinco. Alcarde & Vale (1999) citam que fertilizantes sem garantia de B continham apenas contaminações do elemento em matérias-primas que não o garantiam.

Solubilidade do cobre

Os teores de cobre garantidos nos fertilizantes e os teores solubilizados por todos os extratores utilizados encontram-se no quadro 6. Apenas quatro produtos ofereceram garantias do elemento.

Analisando os teores solubilizados pelos diferentes extratores (Quadros 6 e 7), verifica-se que a solubilidade do elemento em água é bastante baixa, porém superior à obtida por Vale & Alcarde (1999), que encontraram solubilidade do Cu igual a zero, trabalhando com matérias-primas fontes do elemento. As solubilidades em AC e CNA também tiveram comportamento semelhante aos citados por esses autores, com o AC sendo mais efetivo na solubilização do elemento; somente a correlação entre o teor total e o solúvel em AC foi estatisticamente significativa. Novamente, como já encontrado para água, a solubilidade foi superior à encontrada por Vale & Alcarde (1999), provavelmente em virtude das baixas concentrações do elemento nestas fontes, solubilizadas pela alta relação entre o volume de extratos e a massa de matéria-prima.

Já na análise dos teores nas amostras sem garantia, verifica-se o mesmo que o citado por Alcarde & Vale (1999): teores semelhantes ao

garantido em grande número de produtos, confirmando a contaminação por micronutrientes metálicos, oriundos de, provavelmente, matérias-primas de outros micronutrientes. Isto pode ser confirmado pelas menores contaminações de Cu nos produtos 9, 10 e 16, fontes exclusivas de B. Pela solubilidade em AC e CNA dessas fontes, pode-se dizer que a maioria está sendo efetiva no fornecimento de Cu para as plantas, bastante semelhantes às fontes com garantia do elemento.

Solubilidade do ferro

Encontram-se, no quadro 8, os teores totais de ferro e os teores solúveis nos diferentes extratores, nas amostras com e sem garantia do elemento. Observa-se que todos os fertilizantes apresentaram teores totais do elemento bem superiores aos garantidos. Pelo coeficiente angular da reta entre os teores garantidos e os totais solubilizados (Quadro 9), observa-se que, em média, os fertilizantes continham cerca de 10 vezes mais Fe que o garantido. Isso indica uma grande contaminação do elemento nos fertilizantes, que pode ser oriundo tanto das fontes de micronutrientes, quanto das de macronutrientes.

Quadro 6. Teores de cobre, extraídos pelos diferentes extratores, nos fertilizantes com e sem garantia do elemento

Fertilizante	Garantia	Extrator			
		Teor total	Água	AC	CNA
mg kg ⁻¹					
Fertilizantes com garantia					
5	240	384 a	34 d	273 b	240 c
6	200	173 a	60 c	123 b	137 b
13	500	423 a	0 d	279 b	153 c
17	240	324 a	39 c	273 b	305 a
Fertilizantes sem garantia					
1	-	253	0	216	197
2	-	180	14	188	122
3	-	286	0	297	238
4	-	178	0	142	142
7	-	308	13	292	190
8	-	348	100	320	318
9	-	39	2	21	31
10	-	55	0	52	39
11	-	319	25	257	205
12	-	216	54	189	145
14	-	12	0	0	0
15	-	206	1	68	79
16	-	47	12	44	40
18	-	164	2	161	128
19	-	174	0	163	138
20	-	98	33	79	71

Médias seguidas de mesma letra, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 %.

Quadro 7. Valores dos coeficientes angulares da reta e dos coeficientes de correlação obtidos entre os teores de cobre garantidos pelos fabricantes e os teores totais de cobre extraídos pelo HCl concentrado e entre os teores totais e os teores solúveis nos diferentes extratores, nas amostras de fertilizantes

Extrator	Garantia x teor total		Cobre total x solúvel	
	Coefficiente angular da reta	Coefficiente de correlação (r)	Coefficiente angular da reta	Coefficiente de correlação (r)
HCl concentrado	1,03	0,69 ^{ns}	-	-
Água	-	-	0,08	-0,89 ^{ns}
AC 2 %	-	-	0,72	0,93*
CNA (1 + 9)	-	-	0,61	0,29 ^{ns}

* e ^{ns}: Significativo a 5 % e não-significativo.

Quadro 8. Teores de ferro, extraídos pelos diferentes extratores, nos fertilizantes com e sem garantia do elemento

Fertilizante	Garantia	Extrator			
		Teor total	Água	AC	CNA
mg kg ⁻¹					
Fertilizantes com garantia					
5	900	13.765 a	0 d	10.205 b	5.140 c
6	900	8.567 a	0 d	5.533 b	4.261 c
15	1.000	7.239 a	0 c	5.809 b	4.716 b
17	900	9.647 a	0 d	8.197 b	6.053 c
Fertilizantes sem garantia					
1	-	8.617	0	4.967	3.212
2	-	6.814	0	4.685	2.748
3	-	8.782	0	4.273	3.065
4	-	6.361	0	5.509	3.056
7	-	10.476	0	6.903	2.176
8	-	8.088	0	5.519	3.949
9	-	7.737	0	7.624	4.268
10	-	6.025	0	4.354	1.153
11	-	6.285	0	4.374	2.483
12	-	9.782	0	6.667	4.800
13	-	55.552	0	26.629	15.187
14	-	17.904	0	11.467	5.092
16	-	7.940	0	6.094	3.405
18	-	6.268	0	5.687	3.140
19	-	6.073	0	5.906	3.091
20	-	6.682	0	6.767	3.043

Médias seguidas de mesma letra, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 %.

Quadro 9. Valores de ferro angulares da reta e dos coeficientes de correlação obtidos entre os teores garantidos e os teores totais de ferro extraídos pelo HCl concentrado e entre os teores totais e os teores solúveis nos diferentes extratores, nas amostras de fertilizantes

Extrator	Garantia x teor total		Ferro total x solúvel	
	Coefficiente angular da reta	Coefficiente de correlação (r)	Coefficiente angular da reta	Coefficiente de correlação (r)
HCl concentrado	10,52	-0,61 ^{ns}	-	-
Água	-	-	0,00	-
AC 2 %	-	-	0,76	0,93 ^{ns}
CNA (1 + 9)	-	-	0,49	0,31 ^{ns}

^{ns}: Não-significativo.

Analisando a solubilidade do elemento nos extratores, observa-se, semelhantemente ao citado por Vale & Alcarde (1999), ser o ferro totalmente insolúvel em água. Já o elemento apresentou solubilidade em AC e CNA, sendo superior no primeiro extrator. Em comparação com os valores de solubilidade nos extratores citados por Vale & Alcarde (1999), observa-se que as solubilizações encontradas no presente trabalho foram bem superiores (cerca de 76 % em AC contra 13 % e de 49 % em CNA contra 3 %). A única explicação para isso baseia-se na relação entre volume de extrator e quantidade de matéria-prima na amostra, muito maior agora, que deve ter favorecido a solubilização do elemento.

As amostras sem garantia do elemento apresentaram também teores elevadíssimos de Fe (Quadro 8), mostrando realmente a contaminação. Novamente, como já encontrado para o zinco, os teores de contaminantes foram altos também nas amostras que somente garantiam B, e que teoricamente não teriam recebido fontes metálicas na sua produção. Por isso, a possibilidade do conteúdo de Fe ter sido originado das matérias-primas dos macronutrientes é grande. Interessante observar que os produtos que mais apresentaram

Fe entre todas as amostras foram os de número 13 e 14, dois termofosfatos, indicando que o processo de fabricação pode estar adicionando Fe ao produto final. Amaral Sobrinho et al. (1992) e Malavolta (1994) encontraram fertilizantes dessa natureza com teores elevados de Fe, apresentando também contaminações com níquel. A solubilidade em água nos fertilizantes também foi nula, porém os fertilizantes apresentaram teores altos solúveis em AC e CNA. Isto indica que o problema de disponibilidade de ferro às plantas normalmente não existirá, levando em conta que Vale & Alcarde (1999) concluíram ser o AC um bom extrator para mostrar a disponibilidade do ferro às culturas.

Solubilidade do manganês

Semelhantemente ao encontrado para os outros micronutrientes metálicos, o teor total de Mn foi superior ao garantido (Quadro 10). O teor foi em média duas vezes superior, de acordo com o coeficiente linear da reta encontrado entre o teor garantido e o teor total solubilizado (Quadro 11). A solubilidade em água variou de amostra para amostra, sendo nula na amostra 13 (termofosfato) e maior que a garantia na 17. A solubilidade em AC foi novamente superior que em CNA. Porém,

Quadro 10. Teores de manganês, extraídos pelos diferentes extratores, nos fertilizantes com e sem garantia do elemento

Fertilizante	Garantia	Extrator			
		Teor total	Água	AC	CNA
mg kg ⁻¹					
Fertilizantes com garantia					
5	600	1.800 a	247 d	863 b	426 c
6	600	690 a	353 c	450 b	517 b
13	1.200	2.522 a	0 d	1.682 b	714 c
15	500	690 a	92 d	569 b	433 c
17	600	1.793 a	753 d	1.327 b	1.083 c
Fertilizantes sem garantia					
1	-	952	170	649	440
2	-	696	194	500	349
3	-	513	19	436	242
4	-	418	18	308	191
7	-	372	111	331	169
8	-	1.066	618	762	673
9	-	342	183	299	254
10	-	570	22	510	304
11	-	477	160	378	252
12	-	460	238	363	259
14	-	7.361	0	5.103	2.471
16	-	308	168	273	221
18	-	550	30	358	176
19	-	401	31	323	173
20	-	399	234	352	283

Médias seguidas de mesma letra, nas linhas, não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5 %.

Quadro 11. Valores dos coeficientes angulares da reta e dos coeficientes de correlação obtidos entre os teores de manganês garantidos e os teores totais de manganês extraídos pelo HCl concentrado e entre os teores totais e os teores solúveis nos diferentes extratores, nas amostras de fertilizantes

Extrator	Garantia x teor total		Manganês total x solúvel	
	Coefficiente angular da reta	Coefficiente de correlação (r)	Coefficiente angular da reta	Coefficiente de correlação (r)
HCl concentrado	2,14	0,77 ^{ns}	-	-
Água	-	-	0,15	-0,07 ^{ns}
AC 2 %	-	-	0,64	0,93**
CNA (1 + 9)	-	-	0,38	0,47 ^{ns}

** e ^{ns}: Significativo a 1 % e Não-significativo.

diferentemente do encontrado para os outros micronutrientes, os valores foram inferiores aos de Vale & Alcarde (1999), que trabalharam com matérias-primas mais concentradas. O único extrator que teve uma solubilização média estatisticamente significativa foi o AC (Quadro 11).

CONCLUSÕES

1. Os micronutrientes B, Zn, Fe, Cu e Mn, contidos em formulações de fertilizantes, solubilizaram-se diferentemente nos extratores água, solução de ácido cítrico a 20 g L⁻¹ e solução de citrato neutro de amônio (1 + 9).

2. Tendo em vista resultados já obtidos com matérias-primas desses micronutrientes, em relação à sua disponibilidade nas plantas, a solução de ácido cítrico mostra-se com possibilidade de avaliar, com mais segurança, o conteúdo de micronutrientes também nas formulações de fertilizantes.

3. O teor total, como adotado pela legislação brasileira, não é um critério adequado do ponto de vista agrônomo.

LITERATURA CITADA

- ALCARDE, J.C. & RODELLA, A.A. Caracterização de fertilizantes simples contendo zinco. *Sci. Agric.*, 50:121-126, 1993.
- ALCARDE, J.C. & VALE, F. Avaliação química de fertilizantes com micronutrientes comercializados no Brasil. In: CONGRESO LATINOAMERICANO DE LA CIENCIA DEL SUELO, 14., Pucon, Anais. Temuco, Universidade de La Frontera, 1999. CD-ROM

AMARAL SOBRINHO, N.B.; COSTA, L.; OLIVEIRA, C. & VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. *R. Bras. Ci. Solo*, 16:271-276, 1992.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes e biofertilizantes destinados à agricultura - Legislação e Fiscalização. Brasília, Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, Divisão de Corretivos e Fertilizantes, 1982. 88p.

BRASIL. Ministério da Agricultura. Análises de corretivos, fertilizantes e inoculantes - Métodos oficiais. Brasília, Laboratório Nacional de Referência Vegetal (LANARV)/Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 1983. 104p.

CATANI, R.A. & BERGAMIN FILHO, H. Sobre uma modificação no método de Neubauer. *An. ESALQ*, 18:287-299, 1961.

MALAVOLTA, E. Elementos de nutrição mineral de plantas. São Paulo, Agronômica Ceres, 1980. 210p.

MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. São Paulo, Produquímica, 1994. 153p.

RAIJ, B. van. Fertilidade do solo e adubação. Piracicaba, Potafós, 1991. 343p.

SILVA, A.M.M. & GRANER, C.A.F. Determinação de boro em fertilizantes pela colorimetria de azometina-H modificada. *Eclética Química*, 21:61-69, 1996.

VALE, F. Avaliação e caracterização da disponibilidade do boro e zinco contidos em fertilizantes. Piracicaba, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2001. 91p. (Tese de Doutorado)

VALE, F. & ALCARDE, J.C. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. *R. Bras. Ci. Solo*, 23:441-451, 1999.