

SEÇÃO VIII - FERTILIZANTES E CORRETIVOS DO SOLO

AVALIAÇÃO QUÍMICA DE FERTILIZANTES COM MICRONUTRIENTES TIPO FRITAS⁽¹⁾

F. VALE⁽²⁾ & J. C. ALCARDE⁽³⁾

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi analisar fertilizantes tipo fritas comercializados no Brasil, utilizando o método prescrito para análise de fertilizantes minerais não-fritas, o que normalmente tem sido feito na rotina pelos laboratórios de análises de fertilizantes. Também foram analisados os teores de Cd, Ni e Pb nesses fertilizantes. Observou-se que o método utilizado foi adequado para a análise dos fertilizantes tipo fritas, o que indica que as fritas comercializadas no Brasil não são realmente fritas, isto é, silicatos fundidos com micronutrientes. A presença de micronutrientes metálicos nos produtos sem as respectivas garantias e a alta concentração de metais indesejáveis, principalmente Pb, são fortes indícios de utilização de resíduos industriais na fabricação desses fertilizantes. Sugere-se que sejam estudados e propostos extratores químicos para avaliar a eficiência agrícola desses produtos.

Termos de indexação: legislação, fritas, micronutrientes, metais pesados, silicatos.

SUMMARY: *CHEMICAL EVALUATION OF COMMERCIAL FERTILIZERS WITH MICRONUTRIENTS (FTE)*

The analysis of Brazilian commercial FTE fertilizers was the objective of this study, under application of routine laboratory methods used for the analysis of non-FTE fertilizers. Cd, Ni, and Pb contents were also determined. The methods proved to be adequate for the analysis of FTE fertilizers. This indicates that FTE fertilizers on the Brazilian market are not really FTE fertilizers; that is, they are not silicates founded with micronutrients. Uncontrolled contents of metal micronutrients in the products, as well as high concentrations of undesirable metals, mainly Pb, are strong indicators for the use of industrial by-products in the fabrication of these fertilizers. It is recommended further studies and suggestions for chemical extractants in order to evaluate the agronomic efficiency of these products.

Index terms: legislation, FTE, micronutrients, heavy metals, silicates.

⁽¹⁾ Recebido para publicação em agosto de 2000 e aprovado em outubro de 2002.

⁽²⁾ 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

⁽³⁾ Professor do Departamento de Ciências Exatas, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" – ESALQ. Caixa Postal 9, CEP 13418-900 Piracicaba (SP). E-mail: jcalcarde@esalq.usp.br

INTRODUÇÃO

A adubação com micronutrientes para as culturas é uma prática bastante comum e essencial para a obtenção de altas produtividades. Diversos produtos que contêm esses elementos são comercializados no Brasil; no entanto, alguns deles têm sido contestados quanto à capacidade de disponibilizar os micronutrientes às plantas.

A legislação brasileira de fertilizantes define as fontes de micronutrientes que podem ser utilizadas na agricultura, com suas respectivas garantias mínimas (Brasil, 1982). Dentre essas fontes, algumas são solúveis em água, como os sulfatos, cloretos e quelatos, enquanto outras são insolúveis em água, mas aproveitáveis pelas plantas quando aplicadas no solo: é o caso dos óxidos e fritas, dentre outros. O termo fritas, de acordo com Malavolta (1981), vem do inglês "fritted trace elements" (elementos traços fritados), sendo também conhecidas como FTE. Em sua produção, os micronutrientes, juntamente com sílica, são fundidos a 1.300 °C; ao sair do forno, o produto é resfriado rapidamente, gerando cristais borossilicatados, que, em seguida, são moídos finamente.

Alcarde & Rodella (1993) alertaram que a legislação em vigor, ao exigir a garantia pelo teor total, abre um precedente que permite a comercialização de fertilizantes com micronutrientes que não se apresentam nas formas químicas rotuladas e previstas na legislação (Brasil, 1982). Um exemplo disso seria a utilização de resíduos metálicos e subprodutos industriais de eficiência agrônômica ainda duvidosa como matéria-prima. Esses materiais provavelmente contêm grandes quantidades de metais pesados indesejáveis, os quais podem poluir os solos e afetar a qualidade dos produtos agrícolas. Malavolta (1994) cita exemplos da utilização de resíduos industriais na agricultura sem a preocupação com a disponibilidade de elementos químicos para as plantas.

Os métodos oficiais de análise de fertilizantes com micronutrientes levam em consideração a natureza do fertilizante para definir o procedimento a ser utilizado na extração do teor total desses elementos: se for material inorgânico diferente de frita, utiliza-se apenas um ataque com HCl concentrado. Porém, se o material a ser analisado for do tipo fritas, o ataque com este ácido não é suficiente para extrair os micronutrientes presentes, sendo necessário o ataque com os ácidos perclórico e fluorídrico (Brasil, 1983).

O objetivo do presente trabalho foi determinar os teores totais de micronutrientes em fertilizantes tipo fritas comercializados no Brasil, utilizando-se procedimento adotado para análise de fertilizantes minerais não-fritas, isto é, ataque com HCl concentrado. Essa extração é, normalmente, usada na rotina pelos laboratórios. Também foram

determinados os teores de elementos metálicos não garantidos pelos fabricantes, avaliando-se o potencial poluente desses fertilizantes.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi desenvolvido no laboratório de Química do Departamento de Ciências Exatas da ESALQ/USP. Foram utilizadas 23 amostras de fertilizantes comerciais que continham micronutrientes, sendo 21 fritas e dois sais, reconhecidos como fertilizantes, para servir como comparação. As amostras foram coletadas, segundo método oficial descrito em Brasil (1982), encaminhadas ao laboratório para serem preparadas, visando à homogeneização e quarteação até atingir aproximadamente 100 gramas de fertilizante por amostra. A seguir, as amostras foram moídas manualmente, em gral de porcelana, até que passassem por completo em peneira com abertura de malha de 0,84 mm (ABNT nº 20).

Deve ser ressaltado o fato de que na moagem e peneiragem das amostras, foram encontrados pedaços de metal que ficaram retidos na peneira, assim como impurezas de aparência metálica de diâmetro inferior ao da malha da peneira, que passaram para a amostra a ser analisada.

A determinação do teor total dos micronutrientes foi feita, submetendo-se 1 g da amostra a 10 mL de HCl concentrado, fervendo-se até quase à secura, seguindo-se de posterior diluição do resíduo com 20 mL de HCl 2 mol L⁻¹. Após filtragem, completou-se o volume para 100 mL, obtendo-se um extrato no qual foram determinados os teores totais de B (Kane, 1995) e os de Cu, Fe, Mn e Zn por espectrofotometria de absorção atômica (Brasil, 1983). Todas as análises foram efetuadas com três repetições. Foram avaliadas as correlações lineares entre os teores garantidos pelos fabricantes e os teores totais determinados, bem como o coeficiente angular da reta obtida, com vistas em confirmar a validade do método utilizado também para fertilizantes tipo fritas.

Vale destacar que, em todos os produtos, foram determinados os teores totais dos micronutrientes B, Cu, Fe, Mn e Zn, mesmo não estando garantidos, visando identificar possíveis impurezas presentes, indício de utilização de resíduos metálicos na fabricação dos fertilizantes. Também foram determinados, nos mesmos extratos, os teores totais de Cd, Ni e Pb, elementos considerados potencialmente tóxicos, por meio de espectrofotometria de absorção atômica.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para B, Cu, Mn e Zn, observou-se que o método utilizado foi adequado para a análise dos fertilizantes

tipo fritas, considerando os valores determinados e os coeficientes de correlação linear entre a garantia e o teor total determinado (Quadro 1). Os coeficientes angulares das retas mostraram que os teores estão, na média, próximos ou superiores aos garantidos pelos fabricantes. Esses valores encontrados contrariam as expectativas para esse tipo de fertilizante, pois produtos silicatados não são solubilizados pelo ácido clorídrico. Para o Fe, a correlação não foi significativa, porém se verifica que este elemento está presente em todos os fertilizantes, em teores bem mais elevados que o garantido pelos fabricantes, isto é, a solubilização com HCl também foi suficiente para determinar o seu teor total.

A literatura nacional cita os fertilizantes tipo fritas como um produto há muito tempo comercializado no Brasil (Malavolta, 1981; Raij, 1991). São a principal matéria-prima utilizada atualmente pelas indústrias de fertilizantes formulados, visando ao fornecimento dos micronutrientes. Todavia, os

resultados obtidos mostraram que as fritas comercializadas no Brasil não são realmente fritas: são somente uma forma granulada de mistura de micronutrientes. Torna-se necessário corrigir essa distorção, isto é, esses produtos não podem ser comercializados com o nome de frita. Sugere-se a adoção do termo mistura de micronutrientes, que pode ser comercializada em pó ou granulada.

Analisando a presença de micronutrientes sem garantia nos fertilizantes, observaram-se concentrações consideráveis de Cu, Fe e Mn. O Fe estava presente como contaminante em todas as fritas, não aparecendo nos fertilizantes solúveis. O Mn apareceu também em algumas fritas, o mesmo ocorrendo com o Cu. Isto reforça os indícios de utilização de resíduos metálicos como matérias-primas na fabricação desses fertilizantes. Na análise das amostras 5 e 7, que são fontes exclusivas de Zn, foram encontrados teores elevados de Fe. Da mesma maneira, a amostra 13, fonte de B e Zn, apresentou altos teores de Mn e Fe.

Quadro 1. Fertilizantes comerciais analisados, suas respectivas garantias, teores totais determinados e coeficientes de correlação linear (r) e angular da reta (Ang.) entre garantia e teores determinados para cada micronutriente

Amostra ⁽¹⁾	Tipo	B		Cu		Fe		Mn		Zn	
		Garantia	Total	Garantia	Total	Garantia	Total	Garantia	Total	Garantia	Total
%											
01	Frita	1,8	1,9	0,8	0,9	3,0	10,1	2,0	6,8	9,0	20,5
02	Frita	2,0	1,9	5,0	5,1	5,0	5,1	8,0	8,7	5,0	4,1
03	Frita	2,0	2,2	-	2,0	-	4,2	4,0	4,8	20,0	22,4
04	Frita	10,0	9,4	-	0,2	-	1,8	-	0,2	-	0,0
05	Frita	-	0,1	-	0,0	-	15,9	-	0,0	20,0	20,1
06	Frita	0,5	0,6	1,06	2,0	-	5,9	6,0	5,5	13,0	11,2
07	Frita	-	0,1	-	0,5	-	24,6	-	1,1	20,0	20,0
08	Frita	3,6	3,1	1,6	2,5	-	7,8	-	2,2	18,0	17,9
09	Frita	2,5	2,2	1,0	1,5	5,0	5,9	10,0	10,3	7,0	8,8
10	Frita	-	0,2	7,0	6,8	-	9,8	15,0	11,8	7,0	8,2
11	Frita	4,0	3,1	-	0,5	-	2,2	-	3,0	20,0	17,2
12	Frita	1,8	1,7	0,8	0,8	3,0	4,1	2,0	2,1	9,0	8,8
13	Frita	2,5	3,0	-	0,3	-	4,7	-	26,4	25,0	30,4
14	Frita	2,0	2,1	2,0	1,4	-	4,0	10,0	8,0	15,0	14,5
15	Frita	1,8	1,7	0,8	1,0	3,0	9,0	2,0	2,0	9,0	8,7
16	Frita	-	0,07	-	2,7	1,0	11,3	-	0,5	20,0	18,1
17	Frita	10,0	9,4	-	0,0	-	0,5	-	0,1	-	0,2
18	Frita	2,0	2,1	2,0	2,1	-	3,5	10,0	6,9	15,0	16,2
19	Frita	2,0	1,9	2,0	2,3	-	2,4	10,0	8,2	15,0	12,6
20	Frita	-	0,0	-	2,2	1,0	0,9	-	0,4	40,0	54,2
21	Frita	-	0,1	-	2,1	-	8,1	-	3,6	20,0	20,0
22	Sais	1,5	1,5	1,0	0,9	-	0,3	8,0	9,1	10,0	17,9
23	Sais	3,0	2,9	-	0,0	-	0,1	-	0,0	8,0	7,8
r		0,99*		0,97*		0,15 ^{ns}		0,86*		0,92*	
Ang.		0,94		1,02		1,73		0,89		1,13	

⁽¹⁾ Amostras com mesma garantia são de diferentes empresas produtoras.

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

É importante salientar que esses teores de Mn não garantidos, dependendo do pH do solo e manejo empregado, poderão até causar toxidez às plantas. Deve-se esclarecer que o B, por não ser um elemento metálico, não está presente em nenhum subproduto de metalurgia. 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.

Os teores totais de Cd, Ni e Pb presentes somente nos fertilizantes tipo fritas, não aparecendo nos solúveis (Quadro 2), também indicam a utilização de resíduos metálicos industriais na fabricação desses fertilizantes. Quanto aos teores, observou-se que os valores são condizentes com os encontrados em algumas fritas comercializadas no Brasil (Gabe & Rodella, 1999). O Pb, porém, apresenta valores muito elevados em alguns fertilizantes, em comparação aos valores citados pela literatura nacional e internacional (Alloway, 1990; Amaral Sobrinho et al., 1992; Malavolta, 1994). Berton (1992) cita que teores deste elemento em quantidades inferiores a 1 mg kg⁻¹ nos solos já podem ser considerados como muito tóxicos.

Amaral Sobrinho et al. (1992) calcularam o número de aplicações necessárias de alguns corretivos e fertilizantes utilizados em Minas Gerais, para que se atingisse o nível tóxico, no solo, dos

metais pesados contidos nesses produtos. Semelhantemente ao que foi realizado por esses autores e com base em uma suposta aplicação de 4 kg ha⁻¹ de Zn numa cultura de milho, em um solo argiloso com densidade aparente igual a 1,2 g cm⁻³, calculou-se a quantidade de cada metal pesado adicionado por hectare (Quadro 3), bem como o número de aplicações necessárias de cada fertilizante para se atingir o nível tóxico desses elementos no solo (Quadro 4).

Para efetuar esses cálculos, foram consideradas as quantidades médias de Cd, Ni e Pb normalmente encontradas nos solos agrícolas de, respectivamente, 0,25; 50 e 20 µg g⁻¹ (Alloway, 1990), bem como as concentrações que indicam possibilidade de toxidez desses elementos, respectivamente, de 3; 100 e 100 µg g⁻¹ de solo (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

Observou-se uma variação muito grande de possibilidade de contaminação dos solos em Cd, Ni e Pb pela utilização desses produtos. Existe, porém, um fertilizante, número 12, que com apenas quatro aplicações atingiria o nível de toxidez de Pb.

Pode-se inferir que, dependendo do subproduto que a indústria utilizar como matéria-prima para a incorporação dos micronutrientes aos fertilizantes, a problemática dos metais pesados pode apresentar maior ou menor impacto. Entende-se que esses valores encontrados são meramente matemáticos, visto não serem consideradas aplicações anuais dos produtos nestas doses e não serem levadas em conta as propriedades químicas, físicas e mineralógicas dos solos, tampouco a mobilidade dos metais e as possíveis perdas por erosão, lixiviação e absorção por plantas.

Mortvedt (1985), avaliando a disponibilidade para plantas dos metais pesados contidos em fertilizantes com Zn fabricados com subprodutos industriais, concluiu que, mesmo com altas doses dos fertilizantes no solo, não houve concentração significativa dos metais pesados para plantas de milho; porém encontrou aumento da concentração de Cd quando cultivou beterraba.

Amrani et al. (1999) não encontraram significância entre a absorção de Cd e Pb por plantas de milho e o teor total destes elementos presentes em subprodutos utilizados como fonte de Zn. Segundo os autores, isto deveu-se à baixíssima solubilidade em água desses metais nos subprodutos, o que, todavia, não justifica a incorporação excessiva desses elementos ao solo, uma vez que, com o passar do tempo, essas formas metálicas de baixa disponibilidade podem se tornar disponíveis.

A utilização de resíduos industriais como fertilizantes é uma prática que vem crescendo e se tornando de grande importância, sobretudo quando se pensa na necessidade de eliminação destes subprodutos do ambiente. A legislação brasileira, entretanto, ainda não permite que se reconheçam

Quadro 2. Resultados das análises de teores totais de Cd, Ni e Pb em fertilizantes comerciais com micronutrientes

Amostra	Tipo	mg kg ⁻¹		
		Cd	Ni	Pb
01	Frita	272	940	3.120
02	Frita	0	40	0
03	Frita	158	245	14.125
04	Frita	54	100	4985
05	Frita	148	425	15.100
06	Frita	9	21	312
07	Frita	313	118	6.985
08	Frita	118	255	4.035
09	Frita	50	566	5.990
10	Frita	40	436	4.500
11	Frita	10	42	810
12	Frita	60	758	25.200
13	Frita	70	113	1.600
14	Frita	0	34	0
15	Frita	20	848	4.980
16	Frita	60	36	4.055
17	Frita	0	568	5.100
18	Frita	271	284	16.120
19	Frita	147	177	5.865
20	Frita	0	330	4.100
21	Frita	20	204	8.070
22	Sais	0	0	0
23	Sais	0	35	0

Quadro 3. Quantidades de Cd, Ni e Pb que seriam adicionados, pela aplicação de 4 kg ha⁻¹ de Zn, utilizando-se os fertilizantes analisados

Amostra ⁽¹⁾	Tipo	Garantia de Zn	Quantidade de fertilizante	Cd	Ni	Pb
		%	kg ha ⁻¹	g ha ⁻¹		
01	Frita	9	44,4	12,09	41,78	138,67
02	Frita	5	80,0	0,00	3,20	0,00
03	Frita	20	20,0	3,16	4,90	282,50
05	Frita	20	20,0	2,96	8,50	302,00
06	Frita	13	30,8	0,28	0,65	9,60
07	Frita	20	20,0	6,26	2,36	139,70
08	Frita	18	22,2	2,62	5,67	89,67
09	Frita	7	57,1	2,86	32,34	342,29
10	Frita	7	57,1	2,29	24,91	257,14
11	Frita	20	20,0	0,20	0,84	16,20
12	Frita	9	44,4	2,67	33,69	1.120,00
13	Frita	25	16,0	1,12	1,81	25,60
14	Frita	15	26,7	0,00	0,91	0,00
15	Frita	9	44,4	0,89	37,69	221,33
16	Frita	20	20,0	1,20	0,72	81,10
18	Frita	15	26,7	7,23	7,57	429,87
19	Frita	15	26,7	3,92	4,72	156,40
20	Frita	40	10,0	0,00	3,30	41,00
21	Frita	20	20,0	0,40	4,08	161,40
22	Sais	10	40,0	0,00	0,00	0,00
23	Sais	8	50,0	0,00	1,75	0,00

⁽¹⁾ Não foram feitos os cálculos para os fertilizantes 4 e 17, pois estes são fontes exclusivas de boro.

Quadro 4. Número de aplicações de cada fertilizante analisado para se atingir o nível tóxico dos metais pesados no solo, por meio da adubação de 4 kg ha⁻¹ de Zn

Amostra ⁽¹⁾	Tipo	Cd	Ni	Pb
— Número de aplicação ⁽²⁾ —				
01	Frita	14	72	36
02	Frita	-	938	-
03	Frita	52	612	17
05	Frita	56	353	16
06	Frita	596	4.643	500
07	Frita	26	1.271	34
08	Frita	63	529	54
09	Frita	58	93	14
10	Frita	72	120	19
11	Frita	825	3.571	296
12	Frita	62	89	4
13	Frita	147	1.659	188
14	Frita	-	3.309	-
15	Frita	186	80	22
16	Frita	138	4.167	59
18	Frita	23	396	11
19	Frita	42	636	31
20	Frita	-	909	117
21	Frita	413	735	30
22	Sais	-	-	-
23	Sais	-	1.714	-

⁽¹⁾ Não foram feitos os cálculos para os fertilizantes 4 e 17, pois estes são fontes exclusivas de boro. ⁽²⁾ Calculadas considerando o valor comum (Alloway, 1990) e o valor crítico das concentrações dos metais pesados no solo (Kabata-Pendias & Pendias, 1984).

os resíduos como fertilizantes. Vale & Alcarde (1999), avaliando a disponibilidade dos micronutrientes presentes em fritas comerciais, observaram baixa disponibilidade do Cu, Fe, Mn e Zn para plantas de arroz e não ser o teor total extraído com HCl concentrado um bom indicativo para avaliá-los nos fertilizantes, razão por que propuseram a busca de novos extratores para esse fim.

É necessário que sejam realizados estudos com esses subprodutos, visando à sua inclusão como possíveis fontes de micronutrientes. É fundamental caracterizá-los corretamente, definir critérios para sua utilização com base, principalmente, na solubilidade dos micronutrientes em extratores que avaliem a sua disponibilidade para as plantas (Vale & Alcarde, 1999). Deve-se dar atenção à potencialidade de contaminação dos solos pelos metais pesados indesejáveis contidos nos produtos, definindo-se tolerâncias máximas de cada elemento por produto.

CONCLUSÕES

1. Há fortes indícios de que as fritas comercializadas no País, como fontes de micronutrientes, não correspondem aos clássicos produtos conhecidos por essa denominação, isto é, silicatos de micronutrientes fundidos e moídos.

2. Sugere-se que sejam estudados e propostos extratores químicos para avaliar a eficiência agrícola desses produtos.

LITERATURA CITADA

- ALCARDE, J.C. & RODELLA, A.A. Caracterização de fertilizantes simples contendo zinco. *Sci. Agric.*, 50:121-126, 1993.
- ALLOWAY, B.J. The origins of heavy metals in soils. In: *Heavy metals in soils*. New York, John Wiley, 1990. p.29-39.
- AMRANI, M.; WESTFALL, D.G. & PETERSON, G.A. Influence of water solubility of granular zinc fertilizers on plant uptake and growth. *J. Plant Nutr.*, 22:1815-1827, 1999.
- 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.
- BERTON, R.S. Fertilizantes e poluição. In: DECHEN, A.R., ed. *Adubação, produtividade e ecologia*. Campinas, Fundação Cargill, 1992. p.299-313.
- BRASIL, Ministério da Agricultura. *Inspecção 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.
- GABE, U. & RODELLA, A.A. Trace elements in brazilian agricultural limestones and mineral fertilizers. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 30:605-620, 1999.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton, CRC Press, 1984. 315p.
- KANE, P.F. Fertilizers. In: CUNNIFF, P., ed. *Official methods of analysis*. 16.ed. Arlington: AOAC International, 1995. p.1-39.
- MALAVOLTA, E. *Manual de química agrícola: adubos e adubação*. 3.ed. São Paulo, Agronômica Ceres, 1981. 596p.
- MALAVOLTA, E. *Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos*. São Paulo, Produquímica, 1994. 153p.
- MORTVEDT, J.J. Plant uptake of heavy metals in zinc fertilizers made from industrial by-products. *J. Environ. Qual.*, 14:424-427, 1985.
- RAIJ, B. van. *Fertilidade do solo e adubação*. Piracicaba, Potafós, 1991. 343p.
- VALE, F. & ALCARDE, J.C. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. *R. Bras. Ci. Solo*, 23:441-451, 1999.