

SOLUBILIDADE E DISPONIBILIDADE DOS MICRONUTRIENTES EM FERTILIZANTES⁽¹⁾

F. VALE⁽²⁾ & J. C. ALCARDE⁽³⁾

RESUMO

A legislação brasileira exige que os micronutrientes nos fertilizantes sejam garantidos pelo teor total presente. Isto abre um precedente para a utilização de produtos não considerados como fontes de micronutrientes na fabricação dos fertilizantes. Todavia, a eficiência agronômica desses produtos é ainda duvidosa. Objetivou-se realizar um trabalho para caracterizar a solubilidade e a disponibilidade dos micronutrientes em trinta fertilizantes comerciais, por meio do uso de cinco extratores químicos: a água e soluções de ácido cítrico a 2%, de citrato neutro de amônio na diluição 1 + 9, de DTPA 0,005 mol L⁻¹ e de EDTA 0,005 mol L⁻¹. Os resultados mostraram a baixa solubilidade dos micronutrientes metálicos (cobre, ferro, manganês e zinco) dos fertilizantes tipo “fritas”. O ácido cítrico a 2% 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, tanto nos fertilizantes solúveis, como nos insolúveis em água, e a garantia pelo teor total mostrou-se bom indicativo da disponibilidade do elemento. Para o molibdênio a solubilidade foi maior para os fertilizantes com baixo teor do elemento. A garantia dos micronutrientes catiônicos pelo teor total, conforme exige a legislação, não indicou a sua real disponibilidade nos fertilizantes comerciais, mostrando a necessidade de uma definição de extratores para esse fim.

Termos de indexação: legislação, extratores.

⁽¹⁾ Parte da Dissertação de Mestrado do primeiro autor, apresentada à ESALQ/USP, em 1997. Com auxílio financeiro da FAPESP. Recebido para publicação em dezembro de 1997 e aprovado em dezembro de 1998.

⁽²⁾ Engenheiro-Agrônomo, aluno de pós-graduação da ESALQ/USP. Caixa Postal 9, CEP 13418-900 Piracicaba (SP). E-mail fvale@carpa.ciagri.usp.br . Bolsista da FAPESP.

⁽³⁾ Professor Titular do Departamento de Química, ESALQ/USP.

SUMMARY: MICRONUTRIENT SOLUBILITY AND AVAILABILITY IN FERTILIZERS

The Brazilian fertilizer legislation requires that the presence of micronutrients be guaranteed by their total amount. This makes possible to use different products as source of micronutrients for fertilizers, but their agronomic efficiency is still doubtful. The purpose of this work was to characterize the micronutrient solubility and availability of thirty commercial fertilizers through five extractors: water, 2% citric acid, neutral ammonium citrate (1 + 9), 0.005 mol L⁻¹ DTPA and 0.005 mol L⁻¹ EDTA solutions. The results showed low solubility of Cu, Fe, Mn and Zn in "fritted" fertilizers. The 2% citric acid has shown to be a good extractor to identify Cu, Mn and Zn availability for plants. The B solubility was suitable in all fertilizers and its total amount showed to be a good indication of B availability. The Mo solubility presented high values for fertilizers with low amount of total Mo, but lower values for fertilizers with high amount of total Mo. The guarantee of total amount of micronutrients in fertilizers did not indicate their availability: it is necessary to establish an extractor in order to quantify micronutrient availability.

Index terms: legislation, extractors.

INTRODUÇÃO

A legislação brasileira define algumas características para os fertilizantes usados como fontes de micronutrientes (Brasil, 1982). Esta mesma legislação, porém, abre um precedente que pode estar sendo usado por fabricantes inescrupulosos: a garantia e os métodos oficiais de análise contemplam o teor total dos micronutrientes (Brasil, 1983). Isto dá oportunidade de comercializar diversos subprodutos industriais que contenham micronutrientes, com teores totais mínimos exigidos, mas nas formas químicas diferentes com que se rotulam e previstas na legislação. Um exemplo dessa fraude é a comercialização de zinco metálico sob o rótulo de óxido de zinco.

Essas formas químicas não contempladas na legislação como fonte de micronutrientes, como o zinco metálico, silicato de zinco e sulfeto de zinco, são de eficiência agrônômica ainda duvidosa e, além disso, podem conter teores elevados de contaminantes os quais, com o passar do tempo, tornam-se grandes poluentes dos solos, afetando a produtividade e a qualidade dos produtos agrícolas.

Nos métodos de determinação de micronutrientes da AOAC – American Official Analytical Chemistry (Kane, 1995), são apresentados procedimentos para determinação de Fe e Zn solúveis em água e em EDTA 2,5%, e de Mn solúvel em água e em ácido, neste caso discriminando Mn²⁺ e Mn⁴⁺. A metodologia japonesa (Japão, 1982), por outro lado, apresenta procedimentos para determinação de teores solúveis em água de Mo, Cu, Fe, Hg, Mn, Cr, Zn, Cd e Pb. Inclui ainda método para extração de Mn em ácido cítrico.

A água é considerada como um extrator universal, cuja composição do extrato é uma excelente indicação da presença de elementos altamente solúveis e prontamente disponíveis às plantas, seja em solos ou fertilizantes.

Alcarde & Ponchio (1979) esclareceram a ação solubilizante dos extractores usados na determinação do fósforo solúvel dos fertilizantes. O citrato neutro de amônio (CNA) é uma solução tamponada relativamente concentrada, neutra (pH 7,0), enquanto a solução de ácido cítrico (AC) é relativamente diluída, mas de acidez elevada (pH 2,30). Demonstraram os autores, com base nas constantes de estabilidade do ânion citrato, que o CNA, no pH neutro, e o AC, em condições de acidez, tendem a formar complexos com cátions presentes e passíveis de serem disponíveis, entre eles o Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na e Zn. Fica clara a capacidade dos dois extractores em solubilizar os micronutrientes metálicos. Em contrapartida, são liberados para a solução os ânions acompanhantes, como os fosfatos, sulfatos, molibdatos e boratos. Os autores citaram, também, que as características físico-químicas dos fertilizantes, como estrutura cristalina, grau de pureza e porosidade, são de grande importância na solubilização.

Os agentes quelantes mostraram-se também promissores para avaliar a disponibilidade de micronutrientes catiônicos no solo, pois podem combinar com os metais livres em solução, formando complexos iônicos solúveis, reduzindo a atividade do metal no estado de máxima oxidação. Em resposta, os metais são solubilizados, desligando-se da fase sólida para reabastecer os metais livres na solução, até atingir o equilíbrio. A quantidade de metais

acumulados na solução durante a extração depende tanto da atividade do íon metálico, como da habilidade do solo em repor esses íons (Lindsay & Norvell, 1978). Esses mesmos autores utilizaram o ácido dietilenopentacético (DTPA) como extrator de Cu, Fe, Mn e Zn dos solos. Escolheram a solução de DTPA a pH 7,30 por ser a que apresentava a mais favorável combinação de constantes de estabilidade para complexações simultâneas dos micronutrientes metálicos, além de mostrar maior habilidade para complexar Cu, Fe, Mn e Zn, em competição com o Ca e Mg.

Outro agente quelante bastante citado e utilizado é o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). Ringbom (1963) relatou que os valores de pH em que as constantes de estabilidade do EDTA complexar Cu, Fe, Mn e Zn estão entre 9 e 10.

Em recente pesquisa, Alcarde & Rodella (1993) objetivaram estabelecer um procedimento analítico, viável de utilização em rotina, que permitisse reconhecer se um material contendo zinco pode ou não ser considerado fertilizante simples. Os resultados mostraram que a fervura da amostra com a solução de citrato de amônio na diluição (1 + 9) foi a que melhor caracterizou os fertilizantes simples que continham zinco insolúvel em água.

Em estudos de disponibilidade de nutrientes em fertilizantes são importantes as correlações entre os teores adicionados pelo fertilizante e os absorvidos por plantas. O método de Neubauer & Schneider, citado por Catani & Bergamin Filho (1961), pode ser utilizado para a avaliação da quantidade de nutrientes disponíveis no solo e baseia-se no conceito de que grande número de plantas cultivadas num pequeno volume de terra haverão de, em pouco tempo, exaurir os elementos disponíveis da amostra de terra.

Dada a carência de uma análise que possibilite caracterizar devidamente os produtos que contenham micronutrientes e reconhecidos como fertilizantes simples, desenvolveu-se o presente trabalho, com vistas em identificar a solubilidade e a disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes comerciais, por meio de extratores químicos, viáveis de utilização de rotina.

MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi desenvolvido no Departamento de Química da Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiróz" - ESALQ, da Universidade de São Paulo. Foram utilizadas 30 amostras de fertilizantes comerciais diferentes, sendo selecionados produtos considerados de solubilidade lenta, como as fritas e boratos, e produtos mais solúveis, como os sais e quelatos, para aplicação foliar, em que, teoricamente todo o micronutriente está prontamente disponível. As garantias desses fertilizantes encontram-se listadas no quadro 1. As amostras foram coletadas,

segundo método descrito em Brasil (1982), encaminhadas ao laboratório para serem preparadas, visando à homogeneização das amostras, sendo quarteadas em quarteador tipo "Jones" até se 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). Importante observação ocorrida nesta fase foi a presença de certa quantidade de impurezas metálicas de diâmetro superior a 0,84 mm que ficavam retidas na peneira, como fios de cobre, pontas de aço, etc. Visualmente, observaram-se muitas impurezas metálicas com diâmetro de partículas menores que o da malha da peneira utilizada, as quais passaram para a porção de fertilizante a ser analisada, provavelmente insolúveis no solo, mas com seu teor de micronutrientes contemplado numa análise pelo teor total.

Todos os produtos foram analisados quanto ao teor total de micronutrientes, o teor solúvel em água, e solúvel em soluções de ácido cítrico a 2%, de citrato neutro de amônio (1 + 9), de ácido dietilenopentacético (DTPA) 0,005 mol L⁻¹ e de ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) 0,005 mol L⁻¹. Com exceção do teor total, outros métodos são apresentados neste trabalho. A escolha desses extratores baseou-se no fato de a água ser considerada o extrator universal, o ácido cítrico e o citrato neutro de amônio, por já serem utilizados na rotina para determinação de fósforo solúvel em fertilizantes, e DTPA e EDTA, por serem utilizados na análise de solos para avaliar micronutrientes disponíveis.

Extrações

Teor total de micronutrientes - (Brasil, 1983)

Teor de micronutrientes solúveis em água - Foram transferidos 2,5000 g da amostra para papel de filtro faixa branca adaptado em funil e colocado sobre balão de 250 mL. O material foi lavado com porções sucessivas de água destilada, tendo o cuidado de promover a suspensão da amostra. Procedeu-se à extração até quase completar 250 mL. Nos filtrados que apresentaram turbidez, foram adicionados 2 mL de solução de HNO₃ (1 + 1). Completou-se o volume. Foi preparada uma prova em branco.

Teor de micronutrientes solúveis em solução de ácido cítrico a 2% (AC), em solução neutra de citrato de amônio (1 + 9) - (CNA), em solução de DTPA 0,005 mol L⁻¹ e em solução de EDTA 0,005 mol L⁻¹ - Para todas estas extrações, o método utilizado foi o mesmo, somente modificando-se o extrator.

Transferiram-se 1,0000 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL, adicionaram-se 100 mL do extrator e tampou-se com rolha de borracha. Colocou-se o material em agitador tipo Wagner e agitou-se por uma hora, a 30-40 rpm. Transferiu-se o conteúdo do

Quadro 1. Garantia de micronutrientes e forma física dos fertilizantes utilizados

Nº	Identificação	Empresa	Tipo	%						Forma
				B	Cu	Fe	Mn	Mo	Zn	
1	FTE BR-12	Nutriplant	Frita	1,8	0,8	3,0	2,0	0,1	9,0	Granulado
2	FTE Sementes	Nutriplant	Frita	2,5	-	-	2,0	6,0	25,0	Pó
3	FTE JCO 2M	Nutriplant	Frita	2,0	5,0	5,0	8,0	-	5,0	Pó
4	FTE Centro Oeste	Nutriplant	Frita	2,0	2,0	-	10,0	-	15,0	Granulado
5	Nutricitro 224	Nutriplant	Frita	2,0	-	-	4,0	-	20,0	Pó
6	Borogran - 10	Nutriplant	Frita	10,0	-	-	-	-	-	Granulado
7	Hidrozinco Frit 20	Nutriplant	Frita	-	-	-	-	-	20,0	Granulado
8	FTE Cerrado S	Nutriplant	Frita	0,5	1,06	-	6,0	0,01	13,0	Pó
9	Zincogran 20	Nutriplant	Frita	-	-	-	-	-	20,0	Granulado
10	FTE BR - 18	Nutriplant	Frita	3,6	1,6	-	-	0,2	18,0	Granulado
11	FTE BR - 8	Nutriplant	Frita	2,5	1,0	5,0	10,0	0,1	7,0	Pó
12	Zincoman	Nutriplant	Frita	-	7,0	-	15,0	-	7,0	Granulado
13	Mib - 4	Produquímica	Frita	4,0	-	-	-	-	20,0	Granulado
14	Mib - 3	Produquímica	Frita	1,8	0,8	3,0	2,0	0,1	9,0	Granulado
15	Mib - 3	Produquímica	Frita	1,8	0,8	3,0	2,0	0,1	9,0	Pó
16	Mib - 16A	Produquímica	Frita	2,5	-	-	-	1,3	25,0	Granulado
17	Mib - 28	Produquímica	Frita	2,0	2,0	-	10,0	-	15,0	Granulado
18	Agrimax-12	Fertibrás	Frita	1,8	0,8	3,0	2,0	0,1	9,0	Granulado
19	Gran-o-zinc 20	Fertibrás	Frita	-	-	1,0	-	-	20,0	Granulado
20	Gran-o-bor 10	Fertibrás	Frita	10,0	-	-	-	-	-	Granulado
21	Agrimax CO 150	Fertibrás	Frita	2,0	2,0	-	10,0	-	15,0	Granulado
22	HGB 12	-	Frita	2,0	2,0	-	10,0	-	15,0	Pó
23	Plantzinco F IV	Agroplanta	Frita	-	-	1,0	-	-	40,0	Farelado
24	Plantzinco F II	Agroplanta	Frita	-	-	-	-	-	20,0	Farelado
25	Ulexita	Produquímica	Borato	12,0	-	-	-	-	-	Farelado
26	Boro Importado	Argentina	Borato	15,0	-	-	-	-	-	Granulado
27	Nitrex MS - 2	Fertibrás	Sais	1,5	1,0	-	8,0	-	10,0	Pó
28	Copas - 8 (café)	Copas	Sais	3,0	-	-	-	-	8,0	Pó
29	Copas - 9 (citrus)	Copas	Sais	2,0	-	-	9,0	-	11,0	Pó
30	Nutri Oxi-Zn "C"	Oxiquímica	Quelato	-	-	-	-	-	21,5	Líquido

erlenmeyer para balão de 250 mL, completando-se o volume com água destilada, deixando em repouso para decantar. Usou-se o sobrenadante para as determinações. Foi preparada uma prova em branco.

As soluções de ácido cítrico a 2% e de citrato de amônio (1 + 9) foram preparadas baseando-se em Brasil (1983).

A solução de DTPA foi a mesma proposta por Lindsay & Norvell (1978) e que é utilizada hoje para a extração de micronutrientes metálicos disponíveis de solos, pelo princípio da quelação, com a única diferença que, no método adotado, a relação entre a massa da amostra e o extrator foi de 1:100, e não 1:2, conforme encontrado no referido trabalho, pelo fato de os fertilizantes apresentarem uma concentração maior de micronutrientes que o solo.

A solução de EDTA foi preparada substituindo-se o DTPA por 1,86 g de EDTA e corrigindo-se o pH da solução para 9,3 por meio do uso de hidróxido de sódio concentrado.

As determinações de Cu, Fe, Mn e Zn nos extratos foram feitas por espectrofotometria de absorção

atômica, as de B, segundo método proposto pela AOAC (Kane, 1995), e as de Mo, segundo Brasil (1983), todas após convenientes diluições com água destilada.

Com base nos resultados das análises, foram realizadas correlações lineares entre o teor total de micronutrientes em cada fertilizante e os teores extraídos pelos diferentes extratores, visando identificar a coerência entre os teores presentes e a quantidade extraída. Esse procedimento é importante, visto que correlações baixas podem indicar presenças de micronutrientes em forma não-disponível, assim como correlações altas podem indicar extração de formas não-solúveis. Essas correlações foram feitas separadamente nos fertilizantes considerados solúveis e nos insolúveis, para se ter uma tendência geral de como é a extração realizada por cada extrator perante o grupo de fertilizantes.

Avaliação do aproveitamento dos micronutrientes pelas plantas

Realizou-se uma avaliação do aproveitamento dos micronutrientes pelas plantas, utilizando-se o método de Neubauer & Schneider (Catani &

Bergamin Filho, 1961). Em placas de Petri foram adicionadas camadas de sílica pré-lavadas com HCl (1 + 2), para eliminar possíveis impurezas. O motivo da utilização da sílica foi que o solo poderia fornecer micronutrientes para as plantas, o que dificultaria determinar se o micronutriente veio do solo ou do fertilizante. Cada placa recebeu uma dose de 1 mg do fertilizante, de modo a fornecer a quantidade de cada elemento, conforme mostrado no quadro 2. Estas quantidades foram baseadas nos teores totais de micronutrientes, determinados neste trabalho.

Foram realizadas três repetições para cada fertilizante. Plantaram-se 40 sementes de arroz cv. IAC 201, em cada placa, cobrindo-se com uma fina camada de sílica. As placas foram irrigadas diariamente com 5 mL da solução nutritiva de Hogland & Arnon (1950), isenta dos micronutrientes que estavam em cada fertilizante. Após 20-22 dias, as plantas foram colhidas por inteiro, lavadas, secas em estufa, pesadas, moídas e submetidas à determinação dos teores de micronutrientes, segundo Malavolta et al. (1989). Determinaram-se, em cada amostra, apenas os micronutrientes garantidos pelos fabricantes. O molibdênio não foi determinado, pois para sua análise são necessários 5,0 g de matéria seca, não obtidos no teste. Com os valores da matéria seca produzida e os teores absorvidos, calcularam-se as quantidades de cada micronutriente acumulado pelas plantas em cada tratamento. As correlações entre os teores de cada micronutriente extraído pelos diferentes extratores e os teores encontrados nas plantas foram usados como indicação da eficiência do extrator para cada micronutriente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Zinco - Na figura 1a, encontram-se as correlações realizadas entre o teor total e os teores solubilizados

pelos diferentes extratores, para os fertilizantes solúveis. Observa-se que todos os extratores extraíram praticamente todo o zinco dos fertilizantes, podendo-se considerar que este se encontrava na forma solúvel. Tal comportamento só não foi observado na presença do EDTA. Essa alta extração pode ser caracterizada pelos elevados coeficientes angulares das retas apresentadas, pois, quanto mais próximo de 1,0 esse valor, maior a quantidade extraída em relação ao teor total. A alta solubilização pela água é indicativo da utilização de fontes solúveis na adição do zinco aos fertilizantes.

Quanto aos coeficientes de correlação altamente significativos apresentados pelos extratores água, AC, CNA e DTPA, pode-se dizer que a extração por eles foi proporcional ao aumento do teor total de zinco; para o EDTA, no entanto, o valor não foi significativo, e isto, associado à baixa solubilização de zinco, constitui provável indicativo de sua baixa eficiência na determinação de zinco solúvel, nesta concentração e no pH utilizado. Isto pode ser atribuído a precipitação causada pelo valor do alto pH da solução, apesar de Ringbom (1963) demonstrar boa complexação de zinco pelo EDTA na faixa de pH utilizado no trabalho.

Analisando as comparações entre os teores totais de zinco e os teores extraídos pelos diferentes extratores, para as fritas (Figura 1b), nota-se, pelos baixos coeficientes lineares das retas, que todos os extratores solubilizaram menos zinco em relação ao teor total presente. Observam-se, ainda, três tendências diferenciadas de extração: o AC tendeu a extrair mais, seguido do CNA e DTPA, e com o EDTA e água extraído menos. Quanto aos coeficientes de correlação, somente o AC e o CNA foram significativos, isto é, aumentavam a extração à medida que aumentava o teor de zinco nos fertilizantes. Isto pode indicar que o extrator extraiu também formas insolúveis presentes. Uma explicação que pode ser dada ao valor $r = 0,91$ do

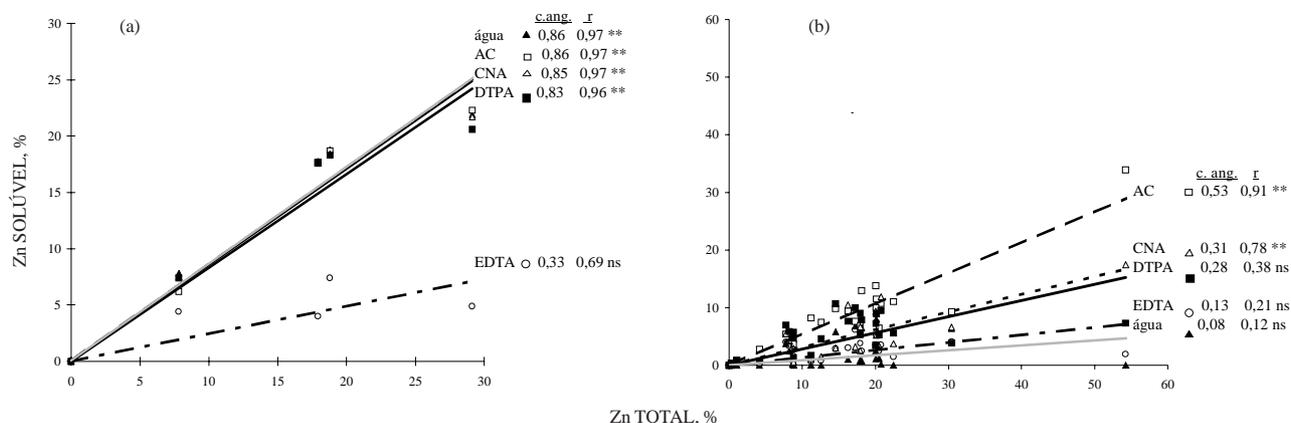


Figura 1. Solubilidade do zinco presente em fertilizantes comerciais solúveis (a) e insolúveis em água (b), nos diversos extratores utilizados, e respectivos coeficientes angulares das retas (c.ang.) e coeficientes de correlação (r). ** e ns significativo a 1% e não-significativo, respectivamente.

extrator AC é que a acidez elevada apresentada por ele, com pH em torno de 2,3 (Alcarde & Ponchio, 1979), pode estar solubilizando formas pouco solúveis de zinco. Da mesma forma, o coeficiente de correlação não-significativo apresentado pelo DTPA, por exemplo, pode ser devido aos diferentes materiais utilizados na fabricação dos fertilizantes, fazendo com que cada um tenha um teor diferente de zinco disponível.

Ferro - No estudo deste elemento, não se utilizou nenhum fertilizante com presença de ferro considerado solúvel, pois não foi encontrado no mercado nenhum produto com essa característica.

A baixa solubilização do ferro presente nas fritas por todos os extratores, em relação aos teores totais, é mostrada na figura 2. Consta-se que os extratores água, DTPA e EDTA não conseguiram solubilizar ferro. Ringbom (1963) e Lindsay & Norvell (1978) demonstraram a capacidade de quelatação do ferro disponível em solução pelo DTPA e EDTA. A solubilidade igual a zero em água é indicativo da utilização de produtos com ferro insolúvel na produção dos fertilizantes. O extrator AC foi o que mais solubilizou ferro; sua acidez (Alcarde & Ponchio, 1979) provavelmente favoreceu a liberação de ferro insolúvel à solução. A quantidade solubilizada, porém, foi muito baixa em relação ao teor total. O extrator CNA extraiu quantidade muito pequena de ferro. É interessante observar que a correlação entre o teor total presente nos fertilizantes e o extraído por esses dois últimos extratores foi significativa, isto é, à medida que aumentava o teor total de ferro presente, aumentava a solubilização.

Manganês - Considerando o teor extraído dos fertilizantes solúveis (Figura 3a), observa-se que o DTPA tendeu a extrair mais, seguido do AC, CNA e

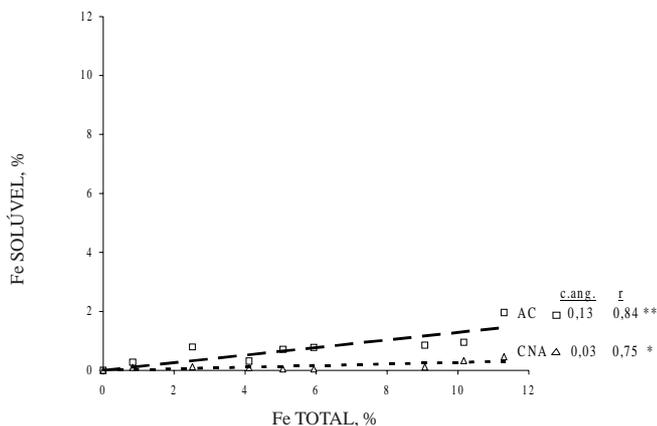


Figura 2. Solubilidade do ferro presente em fertilizantes insolúveis em água, nos diversos extratores utilizados, e respectivos coeficientes angulares das retas (c.ang.) e coeficientes de correlação (r). ** e * significativos a 5 e 1%.

água, com valores praticamente idênticos, e com o EDTA extraindo bem menos. Tais fatos podem ser comprovados pelos valores do coeficiente angular obtidos. A efetividade do AC, CNA e DTPA em solubilizar manganês é demonstrada em Ringbom (1963). A alta extração realizada pela água comprova que foram usadas fontes bastante solúveis no fornecimento de manganês aos fertilizantes. Os altos e significativos coeficientes de correlação apresentados pelos extratores DTPA e água indicam uma coerência na extração do manganês, isto é, aumentando o teor total, aumenta a extração. Para o AC, CNA e EDTA, a correlação não foi significativa. O pequeno número de amostras testadas deixam em dúvida a validade desse fato, para o AC e CNA. Porém, para o EDTA, a baixa eficácia na extração por si só já desqualifica o extrator como eficiente na determinação de manganês disponível em fertilizantes, no pH e concentração testados.

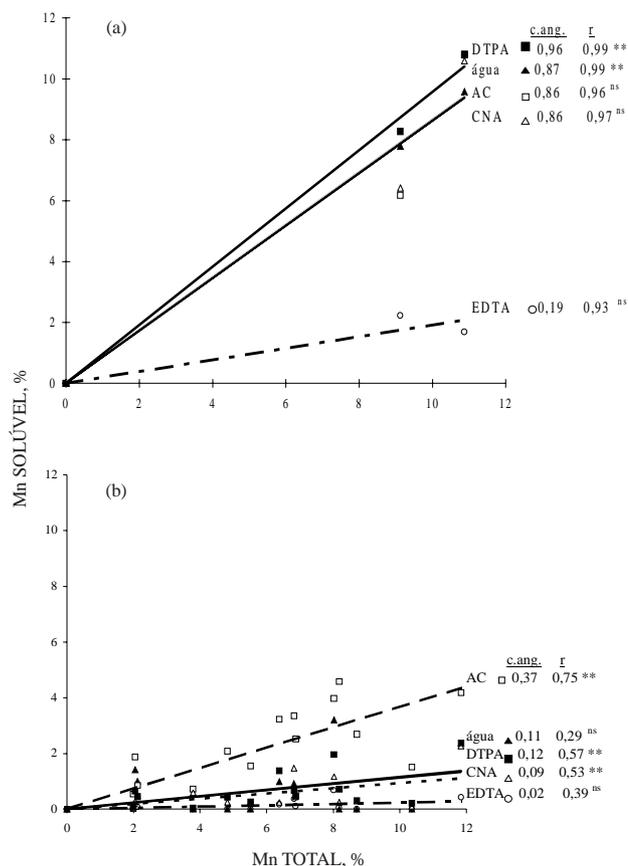


Figura 3. Solubilidade do manganês presente em fertilizantes comerciais solúveis (a) e insolúveis em água (b), nos diversos extratores utilizados, e respectivos coeficientes angulares das retas (c.ang.) e coeficientes de correlação (r). ** e ns significativos a 5% e não-significativo, respectivamente.

Na figura 3b, observa-se que o manganês foi pouco solubilizado nos fertilizantes tipo “fritas” por todos os extratores testados, fato evidenciado pelos baixos coeficientes angulares, o que indica utilização de fontes de baixa solubilidade. Houve tendência semelhante de extração por parte dos extratores água, CNA e DTPA, em média extraindo 11% do manganês total. Também os coeficientes de correlação para esses três extratores foram baixos e não-significativos, indicando extração não coerente das diferentes fontes. Essa é outra evidência à adição de produtos não contemplados como fonte de manganês pela legislação. Com a maior extração realizada pelo AC e com coeficiente de correlação também superior e significativo, fica novamente a suspeita se a acidez elevada do extrator (Alcarde & Ponchio, 1979) não estaria favorecendo a liberação de manganês insolúvel à solução. A extração praticamente nula por parte do EDTA reforça a baixa eficiência desse extrator na solubilização do manganês dos fertilizantes.

Cobre - Para avaliar a solubilidade de cobre presente em fertilizantes solúveis, foi utilizada apenas uma amostra encontrada no mercado (Nitrex MS - 2), garantindo 1% do elemento. Observou-se que apresentou teor total de cobre ao redor de 91% do garantido. As extrações com água, CNA e DTPA foram semelhantes (85% do garantido) e próximas do teor total encontrado, ficando o AC um pouco abaixo (77%). O EDTA foi o extrator que menos solubilizou cobre (63%), como também ocorreu para todos os outros micronutrientes metálicos testados, praticamente desqualificando este extrator, no pH e na concentração utilizados. Esses dados dão uma visão geral de que foi adicionado produto altamente solúvel na fabricação do fertilizante, fato evidenciado pela alta solubilidade em água. Porém, seria necessário o uso de mais fontes para comprovar esses fatos.

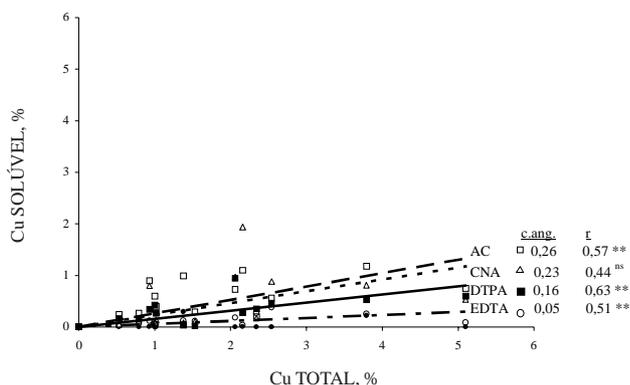


Figura 4. Solubilidade do cobre presente em fertilizantes insolúveis em água, nos diversos extratores utilizados, e respectivos coeficientes angulares das retas (c.ang.) e coeficientes de correlação (r). ** e ns significativos a 5% e não-significativo, respectivamente.

Na figura 4, são apresentadas as tendências de solubilização do cobre pelos diferentes extratores, dos fertilizantes de baixa solubilidade e com garantia do elemento. A primeira constatação é a solubilidade zero do cobre em água, indicando a utilização de fontes bastante insolúveis na fabricação desses fertilizantes, já que, como visto anteriormente, a água revela grande capacidade de solubilizar cobre em formas solúveis presentes. Entre os outros extratores, o AC, que foi um dos que menos extraiu o cobre da fonte solúvel, foi o que mais extraiu, seguido bem próximo pelo CNA, e mais abaixo pelo DTPA e pelo EDTA. Os teores extraídos, porém, foram baixos, de acordo com os valores dos coeficientes angulares apresentados. Esses valores são mais uma indicação da utilização de fontes não consideradas pela legislação para o fornecimento de cobre.

Boro - Na figura 5a, observam-se as extrações de boro de todos os fertilizantes considerados solúveis. O extrator DTPA foi o que mais extraiu, fato evidenciado pelo maior coeficiente angular, seguido da água e EDTA, praticamente iguais, e mais abaixo pelo AC e pelo CNA. O valor do coeficiente angular da reta pode ser considerado, grosso modo, como a porcentagem de solubilização média de boro por parte do extrator considerado; por exemplo, o valor de 0,92 para o DTPA indica que houve extração de aproximadamente 92% do boro total pelo extrator. Levando em conta o nível de significância das correlações e considerando que, quanto mais significativas, mais coerentes as extrações, isto é, aumentando o teor total, aumenta o teor extraído, observa-se que o DTPA obteve coeficiente de correlação próximo de 1,0, altamente significativo a 1%; água e EDTA tiveram significância a 5%, enquanto para AC e CNA as correlações não foram significativas. O boro, pela legislação, é adicionado aos fertilizantes em formas de boratos de sódio e boratos de cálcio, considerados insolúveis em água, mas solubilizados por ácidos e, como ácido bórico, solúvel em água. Considerando que, teoricamente, todo o boro nesses fertilizantes teria de estar prontamente disponível, fica uma evidência de que o extrator DTPA foi o que mais eficientemente extraiu o boro disponível dos fertilizantes.

O comportamento dos extratores perante as fontes insolúveis em água (Figura 5b) mostrou que o DTPA foi o extrator mais eficiente, evidenciado pelo alto coeficiente angular. Em seguida, posicionaram-se, pela ordem, CNA, AC, EDTA e água. A menor extração desse último extrator é lógica, pela própria característica dos fertilizantes insolúveis em água. Os altos e significativos coeficientes de correlação apresentados por todos os extratores mostram que todos estão extraído coerentemente o boro solúvel de todas as amostras, isto é, estão extraído somente formas químicas semelhantes presentes nos diferentes fertilizantes. Isto provavelmente está indicando que foram usadas fontes com boro bastante solúvel na fabricação desses produtos.

Levando em conta os dados da figura 5, em conjunto, pode-se chegar à conclusão de que o DTPA foi o extrator que melhor caracterizou a solubilidade de boro nos fertilizantes.

Molibdênio - O molibdênio é um micronutriente que, considerando a pequena quantidade requerida pelas plantas, é adicionado em quantidades totais muito baixas aos fertilizantes, conforme se observa no quadro 1. Com exceção das amostras 2 e 16, que garantem, respectivamente, 6 e 1,3% do elemento, os demais fertilizantes garantem de 0,01 a 0,2%, teores muito baixos que, com pequenas variações, ocasionam diferenças percentuais muito significativas de molibdênio. Somente por essa constatação, já se prevê uma dificuldade muito grande na avaliação da disponibilidade do elemento nos fertilizantes.

A caracterização da solubilidade do molibdênio pelos diferentes extratores é apresentada na figura 6a, para todos os fertilizantes, e figura 6b, para os fertilizantes com baixo teor do elemento. Pelas figuras, observa-se grande incoerência de resultados. Em cada caso, ocorreu uma tendência diferenciada de extração pelos extratores, por causa da grande diferença de teores apresentada pelos fertilizantes; a presença de mais fertilizantes em doses intermediárias favoreceria melhor estudo. Também o estudo com produtos com doses muito baixas compromete a exatidão dos dados, como já. A boa solubilidade em água da maioria dos produtos com baixo teor de molibdênio leva à indicação de que o micronutriente foi fornecido em formas solúveis aos fertilizantes. As amostras com teor elevado apresentaram baixa solubilidade em água, o que indica produtos mais insolúveis em sua composição; porém foram solubilizados pelos extratores químicos.

Disponibilidade dos micronutrientes para as plantas pelo método de Neubauer & Schneider - No quadro 2, encontram-se as quantidades de boro,

cobre, ferro, manganês e zinco acumuladas pelas plantas de arroz, após a realização do teste de Neubauer & Schneider.

No quadro 3, são apresentados os coeficientes de correlação obtidos entre a quantidade de boro, cobre, ferro, manganês e zinco acumulados pelas plantas de arroz e as quantidades fornecidas pelos fertilizantes, baseando-se no teor total e nos teores solúveis nos diferentes extratores. Para o elemento boro, observa-se que a correlação foi altamente significativa a 1% para todos os extratores utilizados.

Isto demonstra ainda mais que todos extratores solubilizaram coerentemente o boro solúvel de todas amostras, isto é, estão extraíndo somente formas químicas semelhantes presentes nos diferentes fertilizantes. Isto provavelmente está indicando que foram usadas, na fabricação desses produtos, fontes com boro passível de ser liberado às plantas. E o maior valor de correlação apresentado entre a quantidade acumulada e a fornecida baseando-se no teor total constitui indicativo de que a garantia de boro nos fertilizantes por esse parâmetro, como contemplado pela legislação, é válida. É interessante lembrar que, na fabricação de fertilizantes com boro, não existe um produto alternativo para o fornecimento do elemento: têm de ser usadas fontes reconhecidamente solúveis pela legislação, como ácido bórico ou ulexita, por exemplo.

As maiores e mais significativas correlações entre a quantidade acumulada de cobre e as fornecidas ocorreram quando foram utilizados os extratores AC e CNA; para os agentes quelantes DTPA e EDTA, assim como para a água, as correlações não foram significativas, comprovando a pouca efetividade desses extratores na avaliação da disponibilidade do cobre. Associando as pequenas quantidades de cobre solubilizadas pelos extratores (Figura 4) com a pequena recuperação do elemento pelas plantas, em

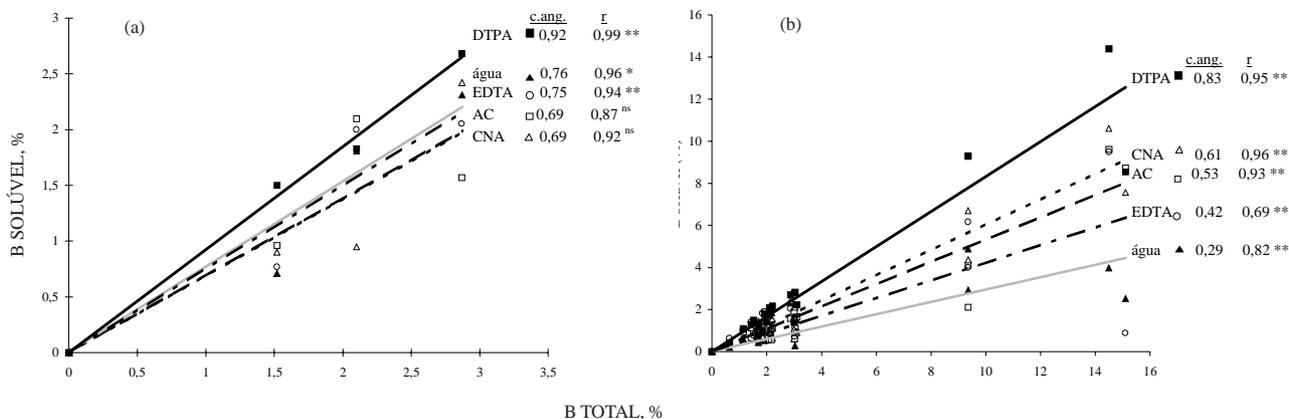


Figura 5. Solubilidade do boro presente em fertilizantes comerciais solúveis (a) e insolúveis em água (b), nos diversos extratores utilizados, e respectivos coeficientes angulares das retas (c.ang.) e coeficientes de correlação (r). ** e ns significativo a 5% e não-significativo, respectivamente.

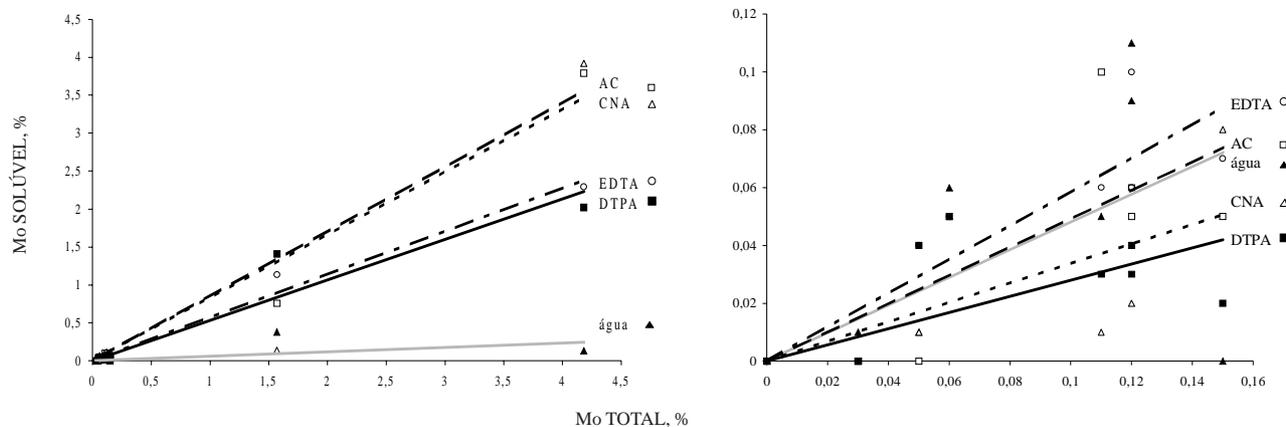


Figura 6. Solubilidade do molibdênio presente em fertilizantes comerciais, nos diferentes extratores, considerando todas as amostras (a) e somente nas amostras com baixo teor do elemento (b).

Quadro 2. Dose de cada micronutriente fornecido e teores acumulados por plantas de arroz, pelo método de Neubauer & Schneider

Nº	Identificação	B		Cu		Fe		Mn		Zn	
		Dose	Planta	Dose	Planta	Dose	Planta	Dose	Planta	Dose	Planta
µg											
1	FTE BR-12	19,8	12,1	9,3	1,30	101,6	3,20	68,2	9,50	205,3	18,7
2	FTE Sementes	10,5	10,9	-	-	-	-	37,9	3,40	207,7	30,1
3	FTE JCO 2M	19,2	13,6	51,0	2,50	50,7	8,40	87,0	12,8	41,4	20,9
4	FTE Centro Oeste	30,0	20,8	10,0	0,80	-	-	63,8	3,50	179,3	28,2
5	Nutricitro 224	22,0	11,3	-	-	-	-	48,2	4,70	224,8	93,0
6	Borogran - 10	93,6	33,4	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Hidrozinco Frit 20	-	-	-	-	-	-	-	-	201,3	119,0
8	FTE Cerrado S	6,40	2,50	20,6	2,30	-	-	55,1	9,80	112,0	76,2
9	Zincogran 20	-	-	-	-	-	-	-	-	200,5	97,0
10	FTE BR - 18	30,3	14,4	25,4	3,80	-	-	-	-	179,2	85,0
11	FTE BR - 8	21,8	15,0	15,3	1,00	59,4	0,50	103,6	2,50	88,1	14,8
12	Zincoman	-	-	37,9	3,60	-	-	118,3	22,0	82,6	61,3
13	Mib - 4	31,0	18,9	-	-	-	-	-	-	172,7	67,0
14	Mib - 3	14,4	3,80	5,30	0,70	25,1	5,30	20,5	6,30	77,8	12,0
15	Mib - 3	16,8	9,70	7,90	0,90	41,1	1,50	21,2	4,40	88,1	51,4
16	Mib - 16A	30,2	6,90	-	-	-	-	-	-	304,0	99,0
17	Mib - 28	21,3	11,0	13,8	2,50	-	-	80,2	19,2	145,6	89,4
18	Agrimax-12	17,0	12,9	10,2	0,40	90,6	1,50	19,9	1,50	86,8	12,0
19	Gran-o-zinc 20	-	-	-	-	113,0	8,50	-	-	181,1	48,4
20	Gran-o-bor 10	93,5	32,9	-	-	-	-	-	-	-	-
21	Agrimax CO 150	21,0	6,10	21,6	4,20	-	-	68,7	12,3	162,4	33,9
22	HGB 12	18,4	6,30	23,4	2,30	-	-	81,8	16,7	125,7	91,8
23	Plantzinco F IV	-	-	-	-	8,30	0,50	-	-	542,5	103,0
24	Plantzinco F II	-	-	-	-	-	-	-	-	200,8	102,8
25	Ulexita	144,9	32,8	-	-	-	-	-	-	-	-
26	Boro Importado	151,0	35,1	-	-	-	-	-	-	-	-
27	Nitrex MS - 2	15,2	8,90	9,10	3,00	-	-	91,2	20,0	179,3	64,6
28	Copas - 8 (café)	28,7	2,90	-	-	-	-	-	-	78,3	80,7
29	Copas - 9 (citrus)	21,0	4,20	-	-	-	-	108,7	67,4	188,0	122,8
30	Nutri Oxi-Zn "C"	-	-	-	-	-	-	-	-	107,5	78,6

Quadro 3. Coeficientes de correlação encontrados entre a quantidade de cada micronutriente acumulado pelas plantas de arroz, após realização do teste de Neubauer e Schneider, e as quantidades fornecidas pelos fertilizantes, baseando-se no teor total e nos teores solúveis nos diferentes extratores

Extração	B	Cu	Fe	Mn	Zn
Teor total	0,88**	0,56**	0,31 ^{ns}	0,57**	0,44**
Água	0,56**	0,32 ^{ns}	0,20 ^{ns}	0,83**	0,41**
A.C. 2%	0,75**	0,64**	0,63 ^{ns}	0,93**	0,51**
C.N.A. (1 + 9)	0,80**	0,73**	0,46 ^{ns}	0,90**	0,40*
DTPA	0,84**	0,39 ^{ns}	0,16 ^{ns}	0,85**	0,35 ^{ns}
EDTA	0,61**	0,49 ^{ns}	0,05 ^{ns}	0,69**	0,26 ^{ns}

*, **, ^{ns} significativo a 5 e 1% e não-significativo, respectivamente.

relação ao teor total (Quadro 2), conclui-se que a garantia de cobre pelo teor total não foi um bom parâmetro: os extratores AC e CNA mostraram-se mais efetivos.

As baixíssimas extrações de ferro pelos extratores (Figura 2), associadas à recuperação do elemento pelas plantas de arroz (Quadro 2), provavelmente acabaram refletindo na não-significância de todas as correlações apresentadas entre as quantidades acumuladas e as fornecidas. Nenhum extrator na solubilização do ferro mostrou-se realmente indicativo do disponível às plantas. Uma conclusão geral foi de que o teor total de ferro é um parâmetro inadequado para definir disponibilidade do elemento.

Para o manganês, observa-se (Quadro 3), que o teor total apresentou a menor correlação com o acumulado pelas plantas; novamente, esse parâmetro mostrou-se inadequado para caracterizar a disponibilidade para as plantas. Para os demais extratores, as correlações foram significativas, indicando que extraíram coerentemente as mesmas formas químicas presentes. O AC é o extrator que parece estar indicando melhor a solubilização do manganês para as plantas, seguido pelo CNA e pelo DTPA.

O extrator que melhor caracterizou a disponibilidade de zinco foi o AC, com correlação significativa a 1%. Todavia, os valores dessas correlações foram bem baixos, quando comparados com os das correlações encontradas para os outros micronutrientes estudados. Isto pode ser um reflexo das altas doses de zinco fornecidas pelos fertilizantes.

Observou-se coerência entre o boro absorvido pelas plantas e o extraído dos fertilizantes pelos extratores. O mesmo ocorreu para os micronutrientes metálicos. Porém, esses resultados não são definitivos. Uma concordância geral para cobre, ferro, manganês e zinco foi que o teor total realmente não

está caracterizando a disponibilidade desses micronutrientes nos fertilizantes. Recomenda-se estudo mais aprofundado com esses extratores mais promissores e com outros.

CONCLUSÕES

1. Os fertilizantes tipo "fritas" apresentaram baixa solubilidade dos micronutrientes catiônicos (cobre, ferro, manganês e zinco) em todos os extratores utilizados.

2. O ácido cítrico a 2% mostrou-se promissor na caracterização da disponibilidade de cobre, manganês e zinco para as plantas.

3. O boro teve boa solubilidade, tanto nos fertilizantes solúveis como nos insolúveis em água. A garantia pelo teor total mostrou-se bom indicativo da disponibilidade do elemento.

4. Para o molibdênio, produtos mais solúveis foram utilizados nos fertilizantes com baixo teor do elemento, enquanto os com teor mais elevado tenderam a uma menor solubilidade em água, mas solúveis nos extratores, indicando disponibilidade.

5. A garantia dos micronutrientes catiônicos pelo teor total, conforme exige a legislação, não indicou a real disponibilidade dos micronutrientes nos fertilizantes. Recomenda-se a definição de extratores para esse fim.

LITERATURA CITADA

- ALCARDE, J.C. & PONCHIO, C.O. A ação solubilizante das soluções de citrato de amônio e de ácido cítrico sobre fertilizantes fosfatados. R. Bras. Ci. Solo, 3:173-178, 1979.
- ALCARDE, J.C. & RODELLA, A.A.. Caracterização de fertilizantes simples contendo zinco. Sci. Agríc., 50:121-126, 1993.
- 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, Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, Laboratório Nacional de Referência Vegetal (LANARV), 1983. 104p.
- CATANI, R.A. & BERGAMIN FILHO, H. Sobre uma modificação no método de Neubauer. An. ESALQ, Piracicaba, 18:287-299, 1961.
- HOAGLAND, D.R. & ARNON, D.I. The water culture methods of growing plants without soil. Berkeley: University of California., 1950. p?.
- JAPÃO. National Institute of Agricultura Sciences. Official methods of analysis of fertilizers. Yatabe-Machi, 1982. 130p.

- KANE, P.F. Fertilizers. In: CUNNIFF, P., ed. Official Methods of Analysis, 16 ed. Arlington: AOAC International, 1995. p.1-39.
- LINDSAY, W.L. & NORVELL, W.A. Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. Soil Sci. Soc. Am. J., 42:421-428, 1978.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C. & OLIVEIRA, S.A. Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações. Piracicaba: Potafós, 1989. 201p.
- RINGBOM, A. Complexation in analytical chemistry. New York, Interscience Publishers, 1963. 395p.