

VINICIUS GEDEÃO BEZERRA DE CARVALHO

**TEORES DE ELEMENTOS TÓXICOS E MICRONUTRIENTES EM
FERTILIZANTES E CORRETIVOS COMERCIALIZADOS NO NORDESTE
DO BRASIL**

RECIFE - PE

2011

VINICIUS GEDEÃO BEZERRA DE CARVALHO

**TEORES DE ELEMENTOS TÓXICOS E MICRONUTRIENTES EM
FERTILIZANTES E CORRETIVOS COMERCIALIZADOS NO NORDESTE
DO BRASIL**

Dissertação apresentada a Universidade Federal Rural de Pernambuco como parte das exigências do programa de pós-graduação em ciência do solo, para obtenção do título de mestre.

RECIFE - PE

2011

Aos Meus Pais, Jurandir
Gedeão de Carvalho e Maria
Cristina Bezerra de Carvalho
por todo o amor e carinho que
me deram por todos esses anos.

VINICIUS GEDEÃO BEZERRA DE CARVALHO

Dissertação Intitulada: TEORES DE ELEMENTOS TÓXICOS E MICRONUTRIENTES EM FERTILIZANTES E CORRETIVOS COMERCIALIZADOS NO NORDESTE DO BRASIL apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como exigência para obtenção do título de Mestre, e aprovada em 03 de Março de 2011.

Clístenes Williams Araújo do Nascimento

**PRESIDENTE DA BANCA EXAMINADORA
(ORIENTADOR)**

Dra. Caroline Miranda Biondi

EXAMINADORA

Dr. Évio Eduardo Chaves de Melo

EXAMINADOR

Dr. Lindomário Barros de Oliveira

EXAMINADOR

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo que tem feito em minha vida, me guiando e me dando força e coragem para continuar minha jornada;

Aos meus Pais, Jurandir Gedeão de Carvalho e Maria Cristina Bezerra de Carvalho, pelo incentivo, carinho e amor que me deram, me transformando na pessoa que sou hoje;

Ao meu irmão, Júlio Cesar Bezerra de Carvalho, pelo carinho e a amizade, me apoiando quando necessário;

Aos amigos de Bezerros, pelo incentivo, amizade, e confusões partilhadas, proporcionando bons momentos durante essa caminhada;

A Universidade Federal Rural de Pernambuco por todo o conhecimento proporcionado durante todo o caminho percorrido no meu processo de formação profissional e pessoal;

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo pela oportunidade de realizar este trabalho e a Socorro, pelo apoio e carinho nas horas mais complicadas;

A Adriana Accioly, pela orientação inicial no curso, além do apoio e confiança depositados no início da minha jornada acadêmica;

Ao Professor Clístenes Williams Araújo do Nascimento, pelos ensinamentos, paciência, apoio, confiança, respeito e amizade construída por todo o caminho acadêmico, que proporcionaram e incentivaram meu crescimento profissional, assim como pessoal;

Aos Amigos do Laboratório de Fertilidade do Solo, por todo esse tempo de convivência e amizade, companheirismo, atividades realizadas, proporcionando momentos inesquecíveis;

Aos Amigos da Pós-Graduação pelos momentos inesquecíveis proporcionados pela amizade, apoio, confiança e carinho. Bons momentos compartilhados que ficarão eternamente guardados;

Ao Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento pelo apoio e fornecimento de material para análise, sem o qual este trabalho não existiria;

Ao CNPq pelo fornecimento de bolsa e apoio na execução deste projeto;

E finalmente a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, a conclusão de mais essa etapa da minha vida.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL	7
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	11
CAPITULO 1 – METAIS PESADOS EM FERTILIZANTES E CORRETIVOS COMERCIALIZADOS NOS ESTADOS DE PERNAMBUCO E BAHIA.	
RESUMO	14
ABSTRACT	15
INTRODUÇÃO	16
MATERIAL E MÉTODOS	19
RESULTADOS E DISCUSSÃO	23
CONCLUSÕES.....	38
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39
CAPITULO 2 – MICRONUTRIENTES COMO IMPUREZAS EM FERTILIZANTES E CORRETIVOS COMERCIALIZADOS NOS ESTADOS DE PERNAMBUCO E BAHIA.	
RESUMO	43
ABSTRACT	44
INTRODUÇÃO	45
MATERIAL E MÉTODOS	47
RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

INTRODUÇÃO GERAL

A população mundial cresce em ritmo sem precedentes. Nos últimos 200 anos, o número de habitantes do planeta passou de cerca de 1,8 bilhão para 6,8 bilhões de pessoas (FAO, 2009) e estima-se que deva chegar a 9,2 bilhões em 2050. Segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), a população brasileira em 1900 era de apenas 17,4 milhões de habitantes. Na década de 50 já atingia 52 milhões de habitantes, enquanto que em 2000 esse número atingiu 170 milhões. No censo 2010 chegamos a 190 milhões de habitantes e a estimativa é que em 2050 chegue a cerca de 250 milhões de habitantes (IBGE, 2011).

A produção de alimentos precisa suprir a demanda alimentícia dessa população atual e futura. Para tanto, os ecossistemas e recursos naturais, tais como os solos, água, fauna e flora, sofrerão crescentes pressões do meio agrícola para a produção de alimentos. A Revolução Verde, entre as décadas de 60 e 70, provocou avanços incontestáveis na produção de alimentos, inserindo no campo com maior intensidade o uso de tecnologias como variedades melhoradas, mecanização agrícola, agroquímicos, fertilizantes e corretivos (Albano, 2005). O Brasil beneficiou-se dessa revolução, gerou tecnologia própria através das universidades e da EMBRAPA e atualmente bate recordes de produção de diversos produtos agrícolas.

A utilização de fertilizantes e corretivos em grande escala contribuiu sensivelmente para o status brasileiro de "Celeiro do Mundo". A prática da calagem foi fundamental para a conquista do Cerrado brasileiro, onde predominam solos ácidos e com deficiência generalizada de nutrientes, principalmente o P, Ca e Mg (Sousa et al., 2007). O maior consumo e uso eficiente de fertilizantes contribuíram sensivelmente para o aumento da produtividade das propriedades agrícolas (Lopes & Guilherme, 2007).

Atualmente, o Brasil é o quarto maior consumidor de fertilizantes do mundo, atrás dos Estados Unidos, Índia e China. O consumo brasileiro de fertilizantes em 2008 foi de 22.439.232 toneladas, sendo que o potencial de crescimento do consumo de fertilizantes é enorme, pois diversas culturas e regiões brasileiras utilizam pouco ou nenhum insumo na sua produção (ANDA, 2009). Apesar disto, o Brasil utiliza muito pouco fertilizante quando comparados aos países do continente europeu ou Estados Unidos. Segundo Lopes e Guilherme (2007) há no Brasil o subconsumo de calcário e

fertilizantes, principalmente os nitrogenados, mesmo com a ampla difusão dos benefícios de sua aplicação.

A aplicação de fertilizantes e corretivos nos solos agrícolas pode prover, na forma de impurezas residuais de sua fabricação e origem, diversos metais pesados. Metais pesados são elementos químicos com densidade superior a 6 g cm^{-3} (Alloway, 1990). Dentre estes elementos, alguns são considerados micronutrientes das plantas, como Zn, Cu, Fe, Mn e Ni, participando de diversas atividades metabólicas nas plantas. Outros não possuem nenhuma função biológica conhecida, como Pb, Cd e o Cr. Mesmo os considerados micronutrientes podem torna-se tóxicos aos seres vivos quando em altas concentrações.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) relacionou 275 substâncias tóxicas existentes e dentre as 10 mais perigosas, o chumbo ocupa o segundo lugar e o cádmio ocupa a sétima posição (ATSDR, 2007). A contaminação humana por metais pesados via ingestão de alimentos contaminados, inalação ou contato dérmico, causa diversos malefícios à saúde do homem, por serem elementos que frequentemente provocam distúrbios renais, transtornos hepáticos, distúrbios neurológicos, carcinogênese, mutagênese e teratogênese.

Os metais pesados podem ter origem litogênica, ocorrendo naturalmente nos solos devido à liberação dos elementos constituintes do seu material de origem, através do intemperismo, ou origem antropogênica (Camargo et al., 2001), quando a atividade humana adiciona esses metais ao meio ambiente devido o seu uso para os mais diversos fins, como constituintes de computadores, baterias, eletroeletrônicos, tintas, entre outros. Em solos agrícolas, as principais fontes antrópicas de metais pesados são aplicação de resíduos urbano-industriais, defensivos agrícolas como herbicidas e fungicidas, além da aplicação de fertilizantes e corretivos.

Em geral, a concentração de metais pesados em fertilizantes nitrogenados é muito inferior a encontrada nos fertilizantes fosfatados, representando pequena possibilidade de contaminação ambiental. O mesmo pode ser aplicado aos fertilizantes potássicos (McBride & Spiers, 2001, Lottermoser, 2009). No Chile, Molina et al. (2009) avaliando a concentração de metais em 22 fertilizantes, entre nitrogenados, potássico, fosfatados e contendo micronutriente, relataram que, no caso dos fertilizantes nitrogenados e potássicos, a concentração dos metais estudados (As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V e Zn) foi muito baixa, inclusive, em alguns casos, abaixo dos limites de detecção. Por esta razão, no que concerne a introdução de metais pesados nos solos,

os fertilizantes fosfatados representam maior preocupação e necessidade de monitoramento.

Os fertilizantes fosfatados solúveis são obtidos a partir de fosfatos de rocha que naturalmente possuem em sua constituição metais pesados. Estes permanecem nos fertilizantes solúveis como impurezas após o processo de fabricação (Agbenin, 2002). Os fosfatos solúveis têm como matéria prima básica os fosfatos de rocha, de origem sedimentar ou ígnea. No mundo, cerca de 85% dos fosfatos utilizados são de origem sedimentar, enquanto que no Brasil predominam fosfatos de origem ígnea. Geralmente, metais pesados são encontrados em maiores concentrações em fosfato de rocha de origem sedimentar (Van Kauwenbergh, 2002).

O superfosfato simples é obtido por ataque sulfúrico da rocha fosfática. O concentrado apatítico moído, quando atacado por ácido fosfórico resulta na produção do superfosfato triplo (Brasil, 2007). Os ácidos utilizados no processo de obtenção dos fosfatos solúveis também constituem-se fonte de metais pesados no produto final (Van Kauwenbergh, 2002). É importante frisar que a utilização de fosfatos de rocha ou concentrados apatíticos com reduzidos teores de impurezas em sua composição, além de ácidos mais puros, gerará fertilizantes de elevada qualidade, mais purificados, atendendo os interesses da indústria e ambientais.

Diversos fatores devem ser levados em consideração na avaliação do risco potencial quanto a aplicação de fertilizantes e corretivos, entre eles, a composição química do material, a quantidade utilizada, a taxa de liberação dos elementos constitutivos e a mobilidade e toxicidade destes elementos quando liberados ao meio ambiente (Raven & Loeppert, 1997). A sustentabilidade agrícola é comprometida quando o solo é contaminado por metais pesados. Tanto a fauna quanto a flora podem ser afetados, assim como os corpos d'água superficiais e em subsuperfície, provocando a entrada destes metais na cadeia trófica via absorção radicular.

Nicholson et al. (2006) observaram que os fertilizantes fosfatados foram uma importante fonte de adição de Cd nos solos agrícolas. Estes autores verificaram a adição de 330 toneladas de Cr por ano aos solos agrícolas da Inglaterra e País de Gales, sendo os fertilizantes e corretivos responsáveis por 38% desse total. Nziguheba & Smolders (2008) avaliaram 196 amostras de fertilizantes fosfatados provenientes de diversos países europeus e relataram a existência dos metais As, Cd, Cr, Ni, Pb e Zn nos fertilizantes e também que sua adição aos solos agrícolas via fertilizantes fosfatados foi

inferior, similar ou superior aos teores estimados adicionados por deposição atmosférica, dependendo da região e do metal pesado.

Em face desta adição de metais decorrentes dos fertilizantes e corretivos empregados nos solos agrícolas, a sociedade demanda a criação de leis específicas direcionadas a regulamentação do aporte de contaminantes no meio agrícola, visando a proteção da população consumidora, assim como daqueles que trabalham diretamente no transporte e na aplicação destes produtos. Em todo mundo há diversas legislações que regulam os teores de metais em fertilizantes, variando a lista de metais verificados, como também a faixa de concentração de metais permitidos nos fertilizantes e corretivos (Mackey et al., 2007; Malavolta & Moraes, 2006). No Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) estabeleceu através da Instrução Normativa nº 27/2006 os limites máximos permitidos de metais pesados em fertilizantes minerais, orgânicos, condicionadores de solo, substratos, entre outros (Brasil, 2006).

Diante do exposto, torna-se imperativo conhecer a concentração dos metais pesados nos fertilizantes e corretivos comercializados no território nacional, pois assim podemos inferir sobre os seus possíveis impactos da sua aplicação nos solos agrícolas e proteger, de possíveis danos, a saúde dos que trabalham diretamente com estes produtos e da população em geral.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGBENIN, J.O. The distribution and dynamics of chromium and nickel in cultivated and uncultivated semi-arid soils from Nigeria. **The Science of Total Environment**, 300 p. 189-199, 2002.

ALBANO, G.P. **Globalização da Agricultura e Concentração Fundiária no Município de Ipanguaçu – RN**. 2005. Dissertação (Mestrado em Geografia) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. **J. wiley**, 339p. 1990.

ANDA – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DIFUSÃO DE ADUBOS. Disponível em: <www.anda.org.br> acessado em: 5 de outubro 2010.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES & DISEASE REGISTRY. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov> acessado em: 10 de setembro 2009.

BRASIL – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 27 2006. DISPONÍVEL EM: <www.agricultura.gov.br> acessado em: 20 de Junho 2009.

BRASIL – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Definições e normas sobre as especificações e as garantias, as tolerâncias, o registro, a embalagem e a rotulagem dos fertilizantes minerais destinados a agricultura. Instrução normativa nº 5 de 23 fevereiro 2007. Disponível em: <www.agricultura.gov.br> acessado em: 20 de Junho 2009.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.; ABREU, C.A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: Legis Summa, 2001. p.89-124

FAO – Organização das Nações Unidas Para Agricultura e Alimentação. **A Agricultura e o Desafio de ate 2050 Acabar com a Fome Mundial**. Disponível em: <www.fao.org.br> Acessado em: 9 Dezembro 2009.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Censo 2010**. Disponível em: <www.ibge.gov.br> Acessado em: 4 fevereiro 2011.

LOPES, A.S.; GUILHERME, L.R.G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: Novais, R.F.; Alvarez, V.; Barros, N.F.; Fontes, R.L.F.; Cantarutti, R.B.; Neves, J.C.L. **Fertilidade do Solo**. Viçosa: SBCS, 2007.

LOTTERMOSER, B.G. Trace metal enrichment in sugarcane soils due to the long-term application of fertilisers, North Queensland, Australia: Geochemical and Pb, Sr, and U isotopic compositions. **Australian Journal of Soil Research**, v. 47, p. 311-320, 2009.

MACKEY, E.A.; CRONISE, M.P.; FALES, C.N.; GREENBERG, R.R.; LEIGH, S.D.; LONG, S.E.; MARLOW, A.F.; MURPHY, K.E.; OFLAZ, R.; SIEBER, J.R.; REARICK, M.S.; WOOD, L.J.; YU, L.L.; WILSON, S.A.; BRIGGS, P.H.; BROWN, Z.A.; KANE, P.F., HALL JR, W.L. Development and Certification of the new SRM 695 trace elements in multi-nutrient fertilizer. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. v. 387, p. 2401-2409, 2007.

MALAVOLTA, E.; MORAES, M.F. Sobre a sugestão dos metais pesados tóxicos em fertilizantes e sobre a portaria 49 de 25/09/2005 da Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Informações Agronômicas**. n. 114, 2006.

MCBRIDE, M.B.; SPIERS, G. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. **Communications soil science and plant analysis**, v.32, p.139-156, 2001.

MOLINA, M.; ABURTO, F.; CALDERÓN, R.; CAZANGA, M.; ESCUDEY, M. Trace element composition of selected fertilizers used in Chile: phosphorus fertilizers as a

source of long-term soil contamination. **Soil and Sediment Contamination**. v 18, p 497-511, 2009.

NICHOLSON, F.A.; SMITH MCIWEM S.R.; ALLOWAY, B.J.; CARLTON-SMITH, C.; CHAMBERS, B.J. Quantifying heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. **Water and Environment Journal**. v. 20, p. 87-95, 2006.

NZIGUHEBA, G.; SMOLDERS, E. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizer in European countries. **Science of Total Environment**. v. 390, p. 53-57, 2008.

RAVEN, K.P.; LOEPPERT, R.H. Trace element composition of fertilizers and soil amendments. **Journal of Environmental Quality**. v 26, p. 551-557, 1997.

SOUSA, D.M.G.; MIRANDA, L.N.; OLIVEIRA, S.A. Acidez do solo e sua correção. In: Novais, R.F.; Alvarez, V.; Barros, N.F.; Fontes, R.L.F.; Cantarutti, R.B.; Neves, J.C.L. **Fertilidade do Solo**. Viçosa: SBCS, 2007.

VAN KAUWENBERGH, S. J. Cadmium content of phosphate rocks and fertilizers. **IFA Technical Conference**, p. 32 Chennai: IFA, 2002.

CAPITULO 1 – METAIS PESADOS EM FERTILIZANTES E CORRETIVOS COMERCIALIZADOS NOS ESTADOS DE PERNAMBUCO E BAHIA.

RESUMO

Metais pesados são elementos químicos com densidade superior a 6 g cm^{-3} (Alloway, 1990), e dentre estes metais, há os elementos tóxicos cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cromo (Cr). No solo, a aplicação de fertilizantes e corretivos pode adicionar metais pesados como impurezas constituintes destes insumos, contribuindo para a contaminação do solo. Diversos países, incluindo o Brasil, regulam os teores desses elementos em fertilizantes e corretivos, visando a proteção da saúde do consumidor final, e também dos que trabalham diretamente com este produto. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores dos metais Pb, Cd e Cr em diversos fertilizantes e corretivos comercializados no Nordeste Brasileiro e avaliar o seu potencial de contaminação dos solos agrícolas. Para isso, 24 amostras de fertilizantes e 26 amostras de corretivos foram digeridas pelo método 3051A (USEPA), usando um forno de microondas e após obtenção dos extratos, os metais Cd, Pb e Cr foram determinados por espectrofotômetro de absorção atômica, técnica da chama (ar-acetileno). Em adição, foram avaliadas amostras de fertilizante multielementar SRM 695 (National Institute of Standards and Technology - NIST), brancos e *spikes*. As recuperações dos *spikes* e amostras certificadas foram consideradas adequadas. Os resultados indicam que os fertilizantes fosfatados apresentam os maiores teores de Cd, Pb e Cr em relação aos corretivos e que seu uso adequado não oferece riscos ao meio agrícola e ao consumidor final, bastando apenas o monitoramento adequado nas aplicações sucessivas de fosfato naturais estudados, para fins de qualidade ambiental.

Palavras Chave: Elementos Traço, Fertilizantes Fosfatados, contaminação do solo, NIST, Calcário

ABSTRACT

Heavy metals are chemical elements with a density greater than 6 g cm^{-3} and among these metals, there are toxic elements cadmium (Cd), lead (Pb) and chromium (Cr). In soil, the application of fertilizers and heavy metals can add as impurities constituents of these inputs, contributing to soil contamination. Several countries, including Brazil, regulate the contents of these elements in fertilizers and in order to protecting the health of the consumer, and also those who work directly with this product. In this sense, the objective of this study was to determine the concentration of Pb, Cd and Cr in several fertilizers and limes marketed in the Brazilian Northeast and assess their potential for contamination of agricultural soils. Therefore, 24 samples of 26 samples of fertilizers and lime were digested by the method 3051A (USEPA), using a microwave oven and after obtaining the extracts, the metals Cd, Pb and Cr were determined by atomic absorption spectrophotometer, flame technique (air- acetylene). In addition, different samples of fertilizer multielement SRM 695 (National Institute of Standards and Technology - NIST), and white spikes. The recoveries of spikes and certified samples were considered suitable. Results indicate that phosphate fertilizers have higher contents Cd, Pb and Cr in relation to lime and that its use is not appropriate offers risks to the agricultural and consumer end, simply only adequate monitoring in successive applications of phosphate studied natural, for purposes of environmental quality.

Keywords: Trace Elements, Phosphate Fertilizers, soil contamination, NIST, Limestone

INTRODUÇÃO

A utilização de fertilizantes no suprimento de nutrientes às culturas provoca a transferência anual de centenas de toneladas de metais aos solos, como impurezas constituintes destes fertilizantes (Lottermoser, 2009). Avaliando as diversas fontes de contaminação antropogênica em solos da Inglaterra e País de Gales, dentre elas a contaminação por metais pesados via fertilizantes e corretivos, Nicholson et al. (2006) observaram que os fertilizantes fosfatados foram uma importante fonte de adição de Cd nos solos agrícolas. Foi constatada por estes autores a adição de 12 t de Cd e de 125,4 t de Cr por ano aos solos agrícolas provenientes de fertilizantes e corretivos. Por exemplo, do total de 330 t de Cr adicionado por ano aos solos agrícolas da Inglaterra e País de Gales, 38% foi introduzido via fertilizantes e corretivos.

Fertilizantes nitrogenados e potássicos representam pequena possibilidade de contaminação do solo. Na maioria dos casos, as concentrações de metais pesados são muito inferiores aos encontrados nos fertilizantes fosfatados (McBride & Spiers, 2001), inclusive estando abaixo do limite de detecção em vários fertilizantes (Molina et al., 2009). Por outro lado, devido a matéria prima utilizada na obtenção dos fosfatados solúveis (o fosfato de rocha) possuir metais pesados como impurezas em sua constituição, os quais permanecem após o processo de fabricação dos fosfatos solúveis (Agbenin, 2002), estes fertilizantes tornam-se uma importante fonte de contaminação ambiental que exige monitoramento.

Por exemplo, Campos et al. (2005), analisando a composição química de oito fosfatos comercializados no sul de Minas Gerais, constataram teores significativos dos metais Cd, Cr e Pb em nos fosfatos, dentre os quais o termofosfato apresentou o mais elevado teor de Cr de 514 mg kg⁻¹. Estudando dez fosfatos de rocha provenientes do Paquistão, Sabiha-javied et al. (2009) relataram a presença de Cr, Pb, Cd, Zn, Mn, Co, Cu e Ni em baixas concentrações quando comparados aos dados dos teores destes metais em fosfatos de rochas oriundos de diversos países, tais como Brasil, Rússia, EUA e Israel, recomendando assim sua utilização segura na produção de fertilizantes ou no campo. Mendes et al. (2006), analisando amostras de fosfato de rocha de Gafsa e fosfato de Araxá, reportaram teores médios de 238 e 51 mg kg⁻¹ de Pb, respectivamente. Esses valores são similares aos encontrados por Freitas et al. (2009), de 234 e 49 mg kg⁻¹ de Pb.

Outra importante via de entrada destes elementos nos solos agrícolas é a aplicação de corretivos. A maioria dos solos brasileiros sofre com os efeitos da acidez, apresentando limitações ao estabelecimento das culturas, assim como no desenvolvimento das mesmas, podendo restringir o crescimento radicular e a absorção de água e nutrientes. Para a correção da acidez do solo são utilizados principalmente os calcários (calcítico, magnésiano ou dolomítico), mas também podem ser utilizados óxidos e silicatos (cálcio e magnésio). Quando a acidez encontra-se em subsuperfície, associado ao calcário é aplicado o gesso, favorecendo o crescimento radicular em maior profundidade. Portanto, torna-se também necessário averiguar os teores de elementos contaminantes nesses insumos agrícolas.

Diversos países do mundo regulam a presença de elementos contaminantes em fertilizantes. No Japão há regulação para os teores de As, Cd, Cr, Hg e Pb, enquanto a Austrália fiscaliza os teores de Cd, Hg e Pb. A União Européia controla apenas a presença do Cd nos fertilizantes. A maior quantidade de elementos fiscalizados em fertilizantes é observada nos EUA e no Canadá, onde há o controle da presença dos metais As, Cd, Co, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn. Há também ampla variação nos teores permitidos em fertilizantes nos diversos países do mundo. A presença de mais de 8 mg kg⁻¹ de Cd em fertilizantes fosfatados não é aceita no Japão, enquanto que na Austrália permite-se valor muito mais elevado (300 mg kg⁻¹) (Mackey et al., 2007; Malavolta & Moraes, 2006).

No Brasil, a Instrução Normativa nº 27/2006 do Ministério da Agricultura, estabelece limites máximos de metais pesados tóxicos, tanto para os fertilizantes (Anexos I e II), quanto nos corretivos (Anexo III) utilizados nos solos agrícolas (Brasil, 2006). O teor de P₂O₅ nos fertilizantes fosfatados é um importante parâmetro para avaliar a adequação desses produtos perante as exigências de comercialização impostas pelo governo brasileiro, quanto ao teor de metais. Os limites máximos de elementos tóxicos admitidos em fertilizantes minerais que contenham o nutriente fósforo, para os metais Cd, Pb e Cr, correspondem a 4, 20 e 40 mg kg⁻¹, respectivamente, por ponto percentual de P₂O₅.

Para os fertilizantes minerais contendo nitrogênio, potássio ou outros macronutrientes secundários, os limites máximos dos metais Cd, Pb e Cr permitidos são de 20, 100 e 200 mg kg⁻¹ na massa total do fertilizante, respectivamente. Enquanto que para os corretivos do solo, apenas Cd e Pb são regulados, permitindo 20 e 1.000 mg kg⁻¹, respectivamente.

Em virtude da necessidade de monitoramento da entrada de metais pesados em solos agrícolas com fins de assegurar a qualidade dos alimentos consumidos, o presente trabalho objetivou determinar os teores dos metais chumbo, cádmio e cromo em diversos fertilizantes e corretivos comercializados nos estados de Pernambuco e Bahia bem como avaliar o potencial de contaminação dos solos agrícolas por estes insumos.

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção e Preparo das amostras

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Fertilidade do Solo, Departamento de Agronomia, Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), utilizando 24 amostras de fertilizantes e 26 amostras de corretivos comercializados nos estados de Pernambuco e Bahia (Quadro 1). As amostras de Fertilizantes e Corretivos foram fornecidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), através do Laboratório Nacional Agropecuário em Pernambuco (LANAGRO-PE). Essas amostras foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneiras de aço inoxidável, com malha de abertura de 0,3 mm e armazenadas em potes plásticos.

Quadro 1. Relação de fertilizantes fosfatados, mistos e corretivos avaliados com seus respectivos códigos (COD).

AMOSTRAS	UF	COD	AMOSTRAS	UF	COD
51 - Fosfato Natural	PE	FN1	10 - Calcário	PE	CA2
115 - Fosfato Natural	BA	FN2	12 - Calcário	PE	CA3
2 - Organomineral com Fosfato Natural	PE	OF1	13 - Calcário	PE	CA4
78 - Organomineral com Fosfato Natural	PE	OF2	22 - Calcário	BA	CA5
17 - MAP	BA	MP1	27 - Calcário	BA	CA6
19 - MAP	PE	MP2	35 - Calcário	BA	CA7
116 - MAP	BA	MP3	48 - Calcário	BA	CA8
117 -MAP	BA	MP4	54 - Calcário	PE	CA9
43 - Supersimples	BA	SS1	56 - Calcário	PE	CA10
57 - Supersimples	PE	SS2	90 - Calcário	PE	CA11
58 - Supersimples	PE	SS3	102 - Calcário	PE	CA12
59 - Supersimples	PE	SS4	103 - Calcário	PE	CA13
69 - Supersimples	BA	SS5	113 - Calcário	BA	CA14
76 - Supersimples	PE	SS6	29 - Gesso	PE	GE1
79 - Supersimples	PE	SS7	39 - Gesso	PE	GE2
80 - Supersimples	PE	SS8	41 - Gesso	PE	GE3
107 - Supersimples	BA	SS9	44 - Gesso	BA	GE4
63 - Supertriplo	BA	ST1	52 - Gesso	PE	GE5
61 - 10-10-10	PE	MI1	84 - Gesso	PE	GE6
67 - 20-10-20	PE	MI2	86 - Gesso	PE	GE7
68 - 06-24-12	PE	MI3	88 - Gesso	PE	GE8
96 - 16-16-16	PE	MI4	89 - Gesso	PE	GE9
111 - 10-10-10 +4%Ca +12%S	BA	MI5	120 - Gesso	PE	GE10
118 - 10-10-10 +6,19%Ca +14,2%S	PE	MI6	20 - Óxido de Magnésio	PE	OX1
3 - Calcário	PE	CA1	25 - Óxido de Magnésio	BA	OX2

UF = unidade da federação

Determinação do teor de Fósforo

Os fertilizantes fosfatados tiveram seus teores de P determinados na base de P_2O_5 , conforme legislação brasileira, seguindo a Instrução Normativa n° 5, de 23 de fevereiro de 2007 (Brasil, 2007).

O teor total de P_2O_5 dos fosfatos naturais e nos organominerais com fosfato natural foi determinado pelo método colorimétrico do ácido molibdovanadofosfórico (Brasil, 2006). Transferiu-se um grama da amostra para um béquer de Politetrafluoretileno (PTFE), adicionou-se 30 mL de HNO_3 e 5 mL de HCl , cobrindo com o vidro de relógio. Os béqueres foram colocados em chapa aquecedora e o material fervido até destruição total da matéria orgânica. Para os fertilizantes com maior teor de matéria orgânica, foram adicionados 20 mL de HNO_3 com fervura até a oxidação parcial da matéria orgânica. Após resfriamento, adicionou-se 10 mL de ácido perclórico P. A. ($HClO_4$) seguido de novo aquecimento até clareamento. Posteriormente a etapa de destruição da matéria orgânica, foi adicionada água ultrapura e os béqueres foram levados novamente a chapa aquecedora por 5 minutos de fervura. O extrato foi transferido para balões de 250 mL, completando-se o volume com água ultrapura. O extrato foi filtrado, desprezando-se os primeiros 30 ml do extrato.

Foi tomada uma alíquota do extrato, contendo entre 1-2 mg de P_2O_5 , transferido para um balão de 50mL. Foram adicionados 25 mL de água destilada e 15 mL de solução vanadomolíbica. Após dez minutos, o material foi submetido a determinação de P total por colorimetria.

Para o teor de P_2O_5 nos fertilizantes superfosfato simples, superfosfato triplo e fosfato monoamônico (MAP), a metodologia utilizada foi a do Citrato de Amônio Neutro mais Água. Este método preconiza a utilização de 0,5g da amostra em um béquer PTFE com a adição de 25 mL de citrato neutro de amônio (CNA). O conjunto, coberto por vidro de relógio, foi colocado em fervura por 10 minutos. O extrato foi transferido para balões de 250 mL, completando-se o volume com água ultrapura. O extrato foi filtrado, desprezando-se os primeiros 30 ml do extrato. Em seguida, foram adicionados, em balão de 50 mL, uma alíquota de 2,5 mL do extrato contendo entre uma a duas miligramas de P_2O_5 . Neste balão foram adicionadas 20 mL de água destilada, 2,5 mL de solução CNA 1 + 9 e 15 mL da solução vanadomolíbica. Após dez minutos, o teor de P solúvel em CNA Foi determinado por colorimetria

Digestão de amostras para determinação de Pb, Cd e Cr

A abertura das amostras foi realizada pelo método 3051A (USEPA, 1998). Uma amostra de 0,5 g foi transferida para tubos de Politetrafluoretileno (PTFE). Foram 9 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 3 mL de ácido clorídrico (HCl) aos tubos, os quais foram mantidos em forno de microondas (Mars Xpress), a temperatura de 175°C por 4 min e 30 s. A temperatura foi alcançada após 10 minutos na rampa de aquecimento. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

Após o resfriamento das amostras, os conteúdos dos tubos foram transferidos para balões de 25 mL, lavando-se o tubo com água ultrapurificada. A operação de lavagem foi repetida três vezes, completando-se o volume dos balões. As amostras foram filtradas com papel de filtro faixa azul (Macherey-Nagel®). Os extratos das amostras foram acondicionados em potes plásticos, devidamente identificados e armazenados em geladeira para posterior análise.

Controle de qualidade das análises

Amostras de fertilizante multielementar com teores de metais certificados (SRM 695 do *National Institute of Standards and Technology – NIST*), além de brancos e soluções multielementares (*Spikes*) contendo os metais analisados, foram submetidas aos mesmos procedimentos de abertura e determinação de metais das amostras analisadas, visando o controle da qualidade das análises. Os spikes foram preparados utilizando soluções-estoque de 1.000 mg L⁻¹ (TITRISOL® Merck) na concentração equivalente ao ponto central das curvas de calibração do aparelho, para cada metal. Os ácidos utilizados na abertura das amostras possuíam elevado grau de pureza (Merck). Toda a água utilizada foi ultra purificada (sistema Direct-Q 3 MILLIPORE). Foi utilizada ainda vidraria com certificado de calibração rastreável (Hexis Científica).

Visando a descontaminação e limpeza do material utilizado nas análises, a mesma foi lavada, enxaguada e deixada em solução ácida, a 5% de HCl, por um período mínimo de 24 horas, sendo posteriormente retirada e enxaguada com água destilada e água ultrapura.

A determinação dos metais Pb, Cd e Cr nos extratos dos fertilizantes e corretivos foi realizada em espectrofotômetro de absorção atômica (AAAnalyst 800, Perkin Elmer), utilizando a técnica de chama (ar-acetileno), com as seguintes configurações:

Elemento	Lâmpada	Comprimento de onda -----nm-----	Slit	Curva de calibração mg L ⁻¹
Pb	HCL	283,3	0,7	0 - 20
Cd	HCL	228,8	0,7	0 - 2
Cr	HCL	357,9	0,7	0 - 5

Análise Estatística

De acordo com o tipo de trabalho desenvolvido, a análise dos dados obtidos foi realizada utilizando estatística descritiva (médias, valores máximo e mínimo, desvio-padrão).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Recuperação dos metais pesados no NIST SRM 695 e *Spikes*

Para todos os metais avaliados, a recuperação do material certificado NIST foi considerada satisfatória (Quadro 2). A recuperação do Cd foi a que mais se distanciou do valor certificado pelo NIST, ainda assim considerada adequada (109%). Quanto aos *spikes*, as recuperações médias também foram consideradas muito boas, obtendo-se recuperações de 95, 101 e 90% para o Pb, Cd e Cr, respectivamente.

Quadro 2. Recuperação dos metais Pb, Cd e Cr no SRM 695 e nos spikes, valores certificados e médias dos valores encontrados

Amostras	Valor esperado ----- mg kg ⁻¹ -----	Valor encontrado -----	Recuperação %
----- Chumbo -----			
NIST	273	276	101
SPIKE	10	9,52	95
----- Cádmio -----			
NIST	16,9	18,5	109
SPIKE	1	1,01	101
----- Cromo -----			
NIST	244	258	106
SPIKE	2,5	2,25	90

Teores de Chumbo nas amostras de Fertilizantes e Corretivos

Os maiores teores de Pb foram encontrados nas amostras de fertilizante organomineral, cuja a fonte de fósforo é o fosfato natural (Quadro 3). Como estes fertilizantes possuem teores de Pb cerca de 10 vezes superiores aos encontrados nos fosfatos naturais avaliados, é provável que o material orgânico utilizado na formulação dos fertilizantes organominerais seja a fonte predominante do Pb detectado.

Em geral, os fosfatos naturais analisados encontram-se com os teores médios do metal inferiores aos determinados por Campos et al (2005) em dois fosfatos naturais (81 e 215 mg kg⁻¹). Mendes et al. (2006), avaliando fosfato natural de Gafsa e de Araxá, encontraram teores médios de 238 e 51 mg kg⁻¹ de Pb, respectivamente. Conceição & Bonotto (2005), encontraram em amostras de fosfato natural de Tapira, teor médio de 41,5 mg kg⁻¹ de Pb, enquanto Freitas et al. (2009) relatam teor de 49 mg kg⁻¹ de Pb em

fosfato de Araxá. Estes resultados corroboram a afirmação de que fosfatos de rocha de origem ígnea podem conter maiores concentrações de Pb, quando comparados aos fosfatos de origem sedimentar (Van Kauwenbergh, 2002).

As amostras de fosfato monoamônico (MAP) apresentaram baixos teores de Pb em sua composição, corroborando os dados de Raven & Loeppert (1997), que encontraram teor médio máximo de Pb de 2,9 mg kg⁻¹ em fosfatos monoamônicos dos Estados Unidos.

Quadro 3. Teores médios, desvio padrão, valores máximo e mínimo de chumbo em fertilizantes comercializados no Nordeste do Brasil

COD	Pb	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
	----- mg kg ⁻¹ -----			
FN1	13,10	0,29	13,44	12,92
FN2	12,08	0,72	12,84	11,42
OF1	167,98	7,93	176,69	161,16
OF2	143,50	2,60	146,26	141,10
MP1	4,61	0,96	5,68	3,84
MP2	2,77	0,22	3,02	2,61
MP3	2,66	0,15	2,79	2,49
MP4	3,86	0,15	4,02	3,74
SS1	12,61	0,69	13,33	11,96
SS2	15,18	0,61	15,86	14,71
SS3	37,36	3,67	41,57	34,80
SS4	9,02	0,40	9,45	8,66
SS5	9,49	0,44	9,85	9,00
SS6	19,85	0,50	20,15	19,27
SS7	82,96	3,91	87,45	80,34
SS8	38,09	2,53	40,88	35,94
SS9	12,99	0,55	13,50	12,40
ST1	7,24	0,75	7,77	6,38
MI1	6,06	0,58	6,70	5,58
MI2	5,24	0,24	5,51	5,07
MI3	11,19	0,41	11,59	10,77
MI4	7,13	0,38	7,44	6,71
MI5	11,92	1,30	13,42	11,14
MI6	5,54	0,28	5,84	5,29
Média	26,76			

FN (Fosfato Natural); OF (Organomineral com Fosfato Natural); MP (Fosfato Monoamônico); SS (Superfosfato Simples); ST (Superfosfato Triplo); MI (Fertilizantes Mistos).

Avaliando o teor de Pb em fertilizantes comerciais da Austrália, Lottermoser (2009) relata teor médio de 5,43 mg kg⁻¹ em superfosfato simples. Portanto, os superfosfato simples comercializados no Nordeste (Quadro 3) possuem teores mais

elevados de Pb em sua composição, variando de 9,02 a 82,96 mg kg⁻¹. A amostra de superfosfato triplo avaliada apresentou teor médio de 7,24 mg kg⁻¹ de Pb, inferior ao encontrado por outros autores (Campos et al., 2005: 25 mg kg⁻¹ de Pb e Mendes et al., 2006: 45 mg kg⁻¹ de Pb). Este valor, por outro lado, foi próximo ao encontrado por Lottermoser, 2009 (6,68 mg kg⁻¹) e McBride & Spiers, 2001 (5,70 mg kg⁻¹).

Os fertilizantes mistos avaliados apresentaram baixos teores médios de Pb em sua composição (máximo de 11,9 mg kg⁻¹). Estes valores são muito baixos em relação aos encontrados por Amaral Sobrinho (1992) que, avaliando fertilizantes utilizados em Minas Gerais, determinou até 275 mg kg⁻¹ de Pb em um NPK + 0,5% Zn. É possível que fontes de P com alto teores de Pb ou o processo industrial à época, com reduzida eliminação de impurezas, sejam explicações para a discrepância de resultados. Valores de Pb em fertilizantes mistos da Austrália (Lottermoser, 2009) e dos EUA (McBride & Spiers, 2001) apresentaram-se mais próximos ao teor médio de Pb encontrado em nosso trabalho (2,78 mg kg⁻¹ e 4,76 mg kg⁻¹, respectivamente).

Kabata-Pendias & Pendias (2001) compilaram dados de diversos trabalhos que avaliaram os teores médios de metais em fertilizantes e indicam que os teores de Pb nos fertilizantes fosfatados variaram de 7 a 225 mg kg⁻¹. Portanto, a maioria dos fertilizantes avaliados neste trabalho (Quadro 3) encontram-se nessa faixa, excetuando-se as amostras de fosfato monoamônico (MAP), que possuem valores inferiores aos indicados por estes autores. Para os corretivos, esses autores indicam a presença de Pb na faixa de 20 a 1250 mg kg⁻¹. No entanto, todos os corretivos avaliados neste trabalho (Quadro 4) estão abaixo desta faixa indicada. Esta é mais uma evidência que os teores de Pb nos fertilizantes são dependentes da origem das fontes utilizados e métodos de produção industrial.

Avaliando calcários utilizados em Minas Gerais, Amaral Sobrinho et al (1992) encontraram valores médios de Pb superiores aos encontrados neste trabalho (Quadro 4) e dentro da faixa indicada por Kabata-Pendias & Pendias (2001). Enquanto que para Raven & Loeppert (1997), os calcários estudados apresentaram apenas 1,1 e 0,7 mg kg⁻¹, muito abaixo dos calcários avaliados em nosso estudo. As 10 amostras de gesso avaliadas apresentaram teores de Pb entre 5,2 e 8,31 mg kg⁻¹, próximo a 11 mg kg⁻¹ indicado pelo EPA (1999).

Quadro 4. Teores médios de Pb, desvio padrão, máximo e mínimo nos corretivos comercializados no Nordeste do Brasil

COD	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
----- mg kg ⁻¹ -----				
CA1	10,32	0,42	10,58	9,83
CA2	11,61	0,35	12,01	11,32
CA3	13,06	0,26	13,36	12,90
CA4	16,90	0,20	17,11	16,71
CA5	16,82	5,76	23,45	12,97
CA6	9,88	0,56	10,44	9,32
CA7	17,84	5,93	24,69	14,31
CA8	15,00	0,54	15,59	14,55
CA9	14,06	0,38	14,49	13,81
CA10	14,74	0,13	14,85	14,60
CA11	13,81	0,49	14,36	13,43
CA12	13,77	0,51	14,29	13,26
CA13	10,50	0,46	10,99	10,07
CA14	12,77	0,52	13,15	12,19
GE1	8,05	0,37	8,43	7,69
GE2	6,89	0,79	7,59	6,04
GE3	5,69	0,43	6,17	5,33
GE4	6,85	0,65	7,40	6,12
GE5	8,31	0,47	8,83	7,92
GE6	6,90	0,50	7,41	6,41
GE7	6,31	0,26	6,61	6,13
GE8	5,20	0,59	5,62	4,53
GE9	5,87	0,82	6,81	5,34
GE10	5,23	0,53	5,76	4,71
OX1	9,79	0,50	10,14	9,22
OX2	8,17	0,59	8,53	7,49
Médias	10,55			

CA (Calcário); GE (Gesso) e OX (Óxido de Magnésio)

Segundo a Instrução Normativa n° 27/2006 do MAPA, Os fertilizantes que contenham o nutriente fósforo podem ser comercializados contendo no máximo 20 mg kg⁻¹ de Pb por ponto percentual de P₂O₅. Todos os fertilizantes estudados (Quadro 5) atendem esta Instrução Normativa, portanto sendo permitida sua comercialização em todo território nacional. Para os corretivos e condicionadores do solo, o teor máximo de Pb permitido é de 1.000 mg kg⁻¹; portanto, como demonstrado no Quadro 4, todos os corretivos estudados contêm teores de Pb muito abaixo dos limites estabelecidos pelo BRASIL (2006), podendo ser comercializados sem problemas quanto ao limite de teores de metais pesados.

Quadro 5. Teores médios de chumbo nos fertilizantes, teores de P_2O_5 nos fertilizantes, relação Pb/P_2O_5 teores de Pb permitidos pelo MAPA

COD	Média mg kg⁻¹	P₂O₅ %	Pb/ P₂O₅ mg kg⁻¹/%
FN1	13,10	25	0,52
FN2	12,08	24	0,50
OF1	167,98	26	6,46
OF2	143,50	26	5,52
MP1	4,61	50	0,09
MP2	2,77	49	0,06
MP3	2,66	50	0,05
MP4	3,86	51	0,08
SS1	12,61	18	0,70
SS2	15,18	18	0,84
SS3	37,36	18	2,08
SS4	9,02	18	0,50
SS5	9,49	18	0,53
SS6	19,85	18	1,10
SS7	82,96	18	4,61
SS8	38,09	19	2,00
SS9	12,99	18	0,72
ST1	7,24	42	0,17
MI1	6,06	10	0,61
MI2	5,24	10	0,52
MI3	11,19	24	0,47
MI4	7,13	16	0,45
MI5	11,92	10	1,19
MI6	5,54	10	0,55

FN (Fosfato Natural); OF (.Organomineral com Fosfato Natural); MP (Fosfato Monoamônico); SS (Superfosfato Simples); ST (Superfosfato Triplo); MI (Fertilizantes Mistos).

Teores de Cádmio nas amostras de Fertilizantes e Corretivos

O fertilizante fosfato monoamônico (MP2) apresentou o maior teor de Cd em sua composição - 48,09 mg kg⁻¹ (Quadro 6), seguido pelos dois fosfatos naturais avaliados: FN2 (36,39 mg kg⁻¹) e FN1 (34,66 mg kg⁻¹). Bizarro et al (2008) e Gonçalves et al (2008) concordam ao afirmarem que dentre os fertilizantes estudados, os fosfatos naturais tiveram os maiores teores de Cd, em torno de 42 mg kg⁻¹, teor um pouco superior aos encontrados neste trabalho. Entretanto, Campos et al (2005) encontrou baixos teores de Cd nos fosfato nacionais estudados, em média 8,7 mg kg⁻¹, em comparação aos avaliados neste trabalho (Quadro 6), enquanto que para os fosfatos importados foi encontrado 77 mg kg⁻¹ de Cd. Essa diferença ocorre, provavelmente,

devido ao fato de que os fosfatos naturais importados têm origem sedimentar, conhecidos por apresentarem teores mais elevados de Cd na sua constituição em comparação com os fosfatos naturais de origem ígnea, predominantes no Brasil.

Foram avaliados quatro amostras de MAP (Quadro 6), e todos tiveram baixos teores de Cd em sua composição, exceto o MP2 com 48,09 mg kg⁻¹. Gonçalves et al. (2008) encontraram 31,05 mg kg⁻¹ no MAP estudado em seu trabalho. Raven & Loeppert (1997) indicam a presença de 4,4 mg kg⁻¹ no MAP estudado, se aproximando mais dos resultados encontrados referente as amostras MP1, MP3 e MP4, com os teores de 5,26, 6,6 e 6,8 mg kg⁻¹ de Cd, respectivamente. Além de ter origem na rocha fosfatada e nos ácidos utilizados na fabricação do fosfato monoamônico, procedimentos operacionais podem reduzir os teores de Cd no produto final, induzindo a precipitação do mesmo na forma anidra (Van Kauwenbergh, 2002).

Quadro 6. Teores médios de Cd, desvio padrão, máximo e mínimo nos fertilizantes comercializados no Nordeste do Brasil

COD	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
	----- mg kg ⁻¹ -----			
FN1	34,66	1,16	35,93	33,66
FN2	36,39	1,04	37,53	35,48
OF1	4,79	0,13	4,88	4,64
OF2	5,61	0,17	5,80	5,48
MP1	5,26	0,12	5,39	5,16
MP2	48,09	0,20	48,27	47,88
MP3	6,60	0,08	6,67	6,52
MP4	6,83	0,11	6,95	6,72
SS1	19,76	0,44	20,27	19,50
SS2	15,78	0,56	16,43	15,44
SS3	27,07	0,66	27,83	26,66
SS4	17,10	0,59	17,79	16,75
SS5	12,05	0,09	12,15	11,98
SS6	5,73	0,14	5,89	5,64
SS7	11,92	0,26	12,15	11,64
SS8	15,80	0,51	16,40	15,49
SS9	11,48	1,59	12,73	9,68
ST1	23,26	0,21	23,43	23,02
MI1	9,36	0,21	9,60	9,22
MI2	10,81	0,08	10,87	10,72
MI3	17,57	0,20	17,69	17,34
MI4	7,36	0,17	7,48	7,17
MI5	10,69	0,27	10,99	10,47
MI6	12,15	0,17	12,25	11,95
Médias	15,67			

FN (Fosfato Natural); OF (.Organomineral com Fosfato Natural); MP (Fosfato Monoamônico); SS (Superfosfato Simples); ST (Superfosfato Triplo); MI (Fertilizantes Mistos).

O maior teor de Cd encontrado entre os superfosfatos simples estudados foi de 27,02 mg kg⁻¹ referente a amostra SS3. Gonçalves et al (2008) encontraram teores de Cd em superfosfatos simples entre 1,49 mg kg⁻¹ e 12,39 mg kg⁻¹. A única amostra de superfosfato triplo avaliada apresentou maiores teores de Cd (23,26 mg kg⁻¹) do que o encontrado por diversos autores, que detectaram máximo teor de Cd de 6,7 mg k⁻¹ (Amaral Sobrinho et al, 1992; Raven & Loeppert, 1997; Camargo et al., 2000; Atafar et al, 2008; Lottermoser, 2009; Freitas et al., 2009), mas próximo ao encontrado por Gonçalves et al (2008), de 25,9 mg kg⁻¹. Assim como o superfosfato simples, o superfosfato triplo é resultado direto da reação entre o ácido e a rocha fosfatada e todo elemento potencialmente perigoso, como o cádmio, presentes na rocha e no ácido pode estar presente no produto final (Van Kauwenbergh, 2002).

Os fertilizantes mistos estudados (Quadro 6) apresentaram teores de Cd muito superiores aos encontrados nos fertilizantes australianos estudados por Lottermoser (2009), com teor máximo de Cd encontrado de 0,89 mg kg⁻¹. McBride & Spiers (2001) determinaram, em fertilizantes mistos dos EUA, o teor máximo de 3,9 mg kg⁻¹ de Cd. É possível que essa diferença ocorra pelo uso, em maior concentração, de fosfatos solúveis nas formulações comercializadas no Brasil, dada a alta demanda de P dos solos do país.

Kabata-Pendias & Pendias (2001) relatam a presença de 0,1 a 170 mg kg⁻¹ de Cd em fertilizantes fosfatados. Todos os fertilizantes avaliados encontram-se dentro desta faixa de concentração (Quadro 6). Para os corretivos, a faixa indicada vai de 0,04 a 0,1 mg kg⁻¹. Neste caso, todos os corretivos avaliados estão com concentrações muito superiores aos indicados por estes autores. O corretivo com a maior concentração de Cd (Quadro 7) é o calcário amostra Ca14, com 8,21 mg kg⁻¹ do elemento. Raven & Loeppert (1997) relataram a presença de 0,4 mg kg⁻¹ de Cd no calcário estudado por eles, enquanto que os calcários avaliados neste trabalho, todos apresentaram teores de Cd superiores a 4 mg kg⁻¹. Calcários avaliados por Amaral Sobrinho et al (1992), apresentaram teores de Cd mais próximos aos encontrados neste trabalho (Quadro 7).

Quadro 7. Teores médios de Cd, desvio padrão, máximo e mínimo nos corretivos comercializados no Nordeste do Brasil

COD	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
----- mg kg ⁻¹ -----				
CA1	4,48	0,14	4,63	4,37
CA2	4,37	0,15	4,48	4,20
CA3	4,51	0,20	4,74	4,35
CA4	4,45	0,13	4,60	4,34
CA5	4,67	0,05	4,72	4,62
CA6	4,86	0,14	5,02	4,75
CA7	4,97	0,07	5,02	4,89
CA8	4,98	0,21	5,22	4,82
CA9	4,97	0,04	5,01	4,93
CA10	5,13	0,15	5,30	5,03
CA11	5,82	0,11	5,95	5,76
CA12	5,94	0,12	6,06	5,82
CA13	6,05	0,05	6,10	5,99
CA14	8,21	3,86	12,66	5,92
GE1	5,00	0,11	5,12	4,93
GE2	4,84	0,04	4,88	4,81
GE3	5,10	0,13	5,19	4,96
GE4	4,90	0,13	5,03	4,78
GE5	7,16	3,36	11,04	5,15
GE6	5,73	0,06	5,79	5,68
GE7	5,67	0,09	5,73	5,57
GE8	5,78	0,04	5,82	5,75
GE9	5,77	0,10	5,84	5,65
GE10	6,04	0,06	6,09	5,98
OX1	4,84	0,30	5,16	4,57
OX2	4,85	0,09	4,94	4,75
Médias	5,35			

CA (Calcário); GE (Gesso) e OX (Óxido de Magnésio)

À luz da Instrução Normativa, n° 27 de 2006 do MAPA, todos os fertilizantes avaliados (Quadro 8) estão de acordo com a exigência de no máximo 4 mg k⁻¹ de Cd por ponto percentual de P₂O₅. A maior relação (1,5) encontrada entre o teor de Cd e a percentagem de P₂O₅ foi para o superfosfato simples (amostra SS3). Para os corretivos, de acordo com a Anexo III da Instrução, o máximo permitido de cádmio é 20 mg kg⁻¹. Dessa maneira, todos os corretivos avaliados (Quadro 7) se encaixam nessa prerrogativa, tonando-os aptos a comercialização em território nacional.

Quadro 8. Teores médios de cádmio nos fertilizantes, teores de P₂O₅ nos fertilizantes, relação Cd/P₂O₅ teores de Cd permitidos pelo MAPA

COD	Médias mg kg⁻¹	P2O5 %	Cd/P2O5 mg kg⁻¹/%
FN1	34,66	25	1,39
FN2	36,39	24	1,52
OF1	4,79	26	0,18
OF2	5,61	26	0,22
MP1	5,26	50	0,11
MP2	48,09	49	0,98
MP3	6,60	50	0,13
MP4	6,83	51	0,13
SS1	19,76	18	1,10
SS2	15,78	18	0,88
SS3	27,07	18	1,50
SS4	17,10	18	0,95
SS5	12,05	18	0,67
SS6	5,73	18	0,32
SS7	11,92	18	0,66
SS8	15,80	19	0,83
SS9	11,48	18	0,64
ST1	23,26	42	0,55
MI1	9,36	10	0,94
MI2	10,81	10	1,08
MI3	17,57	24	0,73
MI4	7,36	16	0,46
MI5	10,69	10	1,07
MI6	12,15	10	1,21

FN (Fosfato Natural); OF (.Organomineral com Fosfato Natural); MP (Fosfato Monoamônico); SS (Superfosfato Simples); ST (Superfosfato Triplo); MI (Fertilizantes Mistos).

Avaliação dos Teores de Cromo nos Fertilizantes e Corretivos

O maior teor encontrado de Cr foi determinado na amostra de fosfato monoamônico MP2, onde o teor médio foi de 372,69 mg kg⁻¹ do elemento. Em seguida, o fosfato natural amostra FN2 e o fertilizante misto MI3, com os teores de 108,54 e 82,19 mg kg⁻¹ de Cr, respectivamente (Quadro 9). Com exceção da amostra MP2, todas as amostras de fosfato monoamônico tiveram baixos teores de Cr, não ultrapassando 12,46 mg kg⁻¹. Estes valores estão abaixo da faixa encontrada por Molina et al (2009) de 66,2 a 924 mg kg⁻¹ para fosfatos monoamônicos do Chile.

Os fosfatos naturais avaliados nesse trabalho apresentaram teores de Cr de 75,78 e 108,54 mg kg⁻¹, respectivamente. Estes resultados estão dentro da faixa dos valores encontrados por Campos et al (2005), que determinaram teores de Cr variando entre 80 e 514 mg kg⁻¹. Enquanto que Raven & Loeppert (1997) encontraram 33 mg kg⁻¹ de Cr em um fosfato de rocha tilemsi e 140 mg kg⁻¹ em um fosfato de rocha da Carolina do norte, ambos nos EUA.

Quadro 9. Teores médios de Cr, desvio padrão, máximo e mínimo nos fertilizantes fosfatados e mistos comercializados no Nordeste do Brasil

COD	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
	----- mg kg ⁻¹ -----			
FN1	75,78	6,16	79,37	68,67
FN2	108,54	4,64	113,76	104,90
OF1	52,94	0,54	53,37	52,33
OF2	58,85	0,76	59,71	58,27
MP1	12,46	0,83	13,40	11,85
MP2	372,69	4,07	376,89	368,75
MP3	2,23	0,26	2,52	2,02
MP4	5,17	0,15	5,30	5,01
SS1	64,51	0,60	64,97	63,83
SS2	61,34	5,92	65,19	54,52
SS3	51,75	1,79	52,87	49,69
SS4	66,83	4,82	70,49	61,36
SS5	75,50	1,93	77,35	73,49
SS6	28,84	0,91	29,71	27,90
SS7	60,43	0,60	60,83	59,73
SS8	49,59	2,74	52,38	46,90
SS9	53,07	2,84	56,33	51,12
ST1	79,61	3,52	83,54	76,75
MI1	31,79	2,43	34,21	29,34
MI2	52,84	2,18	55,35	51,42
MI3	82,19	2,66	85,06	79,80
MI4	27,35	2,64	30,05	24,77
MI5	32,69	3,05	35,77	29,66
MI6	8,89	5,68	13,37	2,49
Médias	63,16			

FN (Fosfato Natural); OF (.Organomineral com Fosfato Natural); MP (Fosfato Monoamônico); SS (Superfosfato Simples); ST (Superfosfato Triplo); MI (Fertilizantes Mistos).

O teor de Cr na amostra de superfosfato triplo foi de 79,61 mg kg⁻¹. Valor próximo ao teor médio de 84 mg kg⁻¹ encontrado por Franklin et al. (2005), mas muito superior ao valor de 0,9 mg kg⁻¹ reportado por Amaral Sobrinho et al. (1992). A média de Cr encontrada por Campos et al. (2005) foi de 173 mg kg⁻¹, enquanto que Camelo et

al. (1990) encontrou 25 mg kg^{-1} . Raven & Loeppert (1997) avaliando o teor de Cr em superfosfato triplo encontrou média de $88,9 \text{ mg kg}^{-1}$.

Os fertilizantes mistos apresentaram valores de Cr superiores aos reportados para fertilizantes mistos de Minas Gerais, os quais apresentaram teor máximo de $1,6 \text{ mg kg}^{-1}$ de Cr (Amaral Sobrinho et al., 1992). No nosso trabalho o maior valor de Cr entre os fertilizantes mistos avaliados foi de $82,19 \text{ mg kg}^{-1}$, (MI3), o que os situa mais próximos dos fertilizantes mistos comercializados nos EUA e avaliados por McBride & Spiers (2001), que encontraram teor máximo de 52 mg kg^{-1} . O MI3 é o fertilizante misto com maior participação de fertilizante fosfatado (06-24-12) dentre os NPK estudados. Na produção de fertilizantes NPK, diversas fontes de fósforo são utilizadas, tais como supersimples, supertriplo e MAP. Portanto, tal como para outros metais, os teores de Cr dependem do fertilizante fosfatado simples utilizado na mistura.

Cerca de um terço dos fertilizantes encontram-se na faixa média de teor de cromo compilado por Kabata-Pendias & Pendias (2001). As amostras FN1, FN2, SS4, SS5 e ST1 estão dentro da faixa, entre 66 e 245 mg kg^{-1} (Quadro 9). Os demais fertilizantes estão abaixo desta faixa, exceto a amostra MP2 que apresentou $372,69 \text{ mg kg}^{-1}$ de cromo. Entre os corretivos, esta faixa situa-se entre 10 e 15 mg kg^{-1} de cromo (Senesi et al., 1999; Kabata-Pendias & Pendias, 2001). Pouco menos da metade dos corretivos avaliados encontram-se nesta faixa de concentração e quatro calcários (amostras CA5, CA11, CA12 E CA13) encontram-se acima dessa faixa de concentração.

Apesar do calcário estudado por Raven & Loeppert (1997) ter concentração de Cr próxima ao encontrado na amostra de calcário CA11, a maior parte dos calcários estudados (Quadro 10) têm teores muito inferiores ao encontrado por estes autores. Amaral e Sobrinho et al (1992) relatam teores muito baixos de Cr nas amostras analisadas (inferiores a $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$).

Quadro 10. Teores médios de Cr, desvio padrão, máximo e mínimo nos corretivos comercializados no Nordeste do Brasil

COD	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
	----- mg kg ⁻¹ -----			
CA1	2,09	0,32	2,36	1,75
CA2	2,49	0,36	2,77	2,09
CA3	2,87	0,15	3,03	2,73
CA4	2,94	0,19	3,06	2,72
CA5	17,99	1,74	19,51	16,09
CA6	5,50	0,30	5,84	5,28
CA7	10,00	6,27	17,22	6,02
CA8	13,20	1,28	14,60	12,08
CA9	14,14	1,56	15,77	12,65
CA10	10,46	0,15	10,63	10,36
CA11	30,23	3,21	32,91	26,67
CA12	26,06	1,24	27,21	24,74
CA13	22,17	0,35	22,40	21,77
CA14	4,89	3,04	8,40	3,05
GE1	6,28	0,18	6,47	6,12
GE2	10,04	0,07	10,10	9,96
GE3	7,34	0,07	7,40	7,27
GE4	7,40	0,52	7,75	6,80
GE5	12,41	0,86	12,93	11,41
GE6	14,13	0,17	14,33	14,00
GE7	14,67	0,60	15,28	14,09
GE8	12,84	0,19	13,02	12,64
GE9	13,06	0,43	13,43	12,59
GE10	5,67	1,40	6,65	4,07
OX1	4,92	0,15	5,06	4,77
OX2	4,86	0,21	5,02	4,63
Médias	10,71			

CA (Calcário); GE (Gesso) e OX (Óxido de Magnésio)

Segundo Brasil (2006), o limite máximo admitido de Cr nos fertilizantes fosfatados é de 40 mg kg⁻¹ para cada ponto percentual do P₂O₅ garantido no fertilizante. Todos os fertilizantes avaliados possuem teores do elemento muito inferiores ao máximo permitido estando, portanto, aptos à comercialização (Quadro 11). Para o teor de Cr nos corretivos, não há nenhuma referência ao metal no Anexo III, o qual regula apenas os metais Pb e Cd em corretivos.

Quadro 11. Teores médios de cromo nos fertilizantes, teores de P₂O₅ nos fertilizantes, relação Cr/P₂O₅ teores de Cr permitidos pelo MAPA

COD	Cr mg kg⁻¹	P₂O₅ %	Cr/ P₂O₅ mg kg⁻¹/%
FN1	75,78	25	3,03
FN2	108,54	24	4,52
OF1	52,94	26	2,04
OF2	58,85	26	2,26
MP1	12,46	50	0,25
MP2	372,69	49	7,60
MP3	2,23	50	0,04
MP4	5,17	51	0,10
SS1	64,51	18	3,58
SS2	61,34	18	3,41
SS3	51,75	18	2,87
SS4	66,83	18	3,71
SS5	75,50	18	4,19
SS6	28,84	18	1,60
SS7	60,43	18	3,36
SS8	49,59	19	2,61
SS9	53,07	18	2,95
ST1	79,61	42	1,90
MI1	31,79	10	3,18
MI2	52,84	10	5,28
MI3	82,19	24	3,42
MI4	27,35	16	1,71
MI5	32,69	10	3,27
MI6	8,89	10	0,89

FN (Fosfato Natural); OF (.Organomineral com Fosfato Natural); MP (Fosfato Monoamônico); SS (Superfosfato Simples); ST (Superfosfato Triplo); MI (Fertilizantes Mistos).

Considerando a aplicação de uma dose agrônômica de 100 kg ha⁻¹ de P₂O₅ da amostra SS7 do superfosfato simples (fertilizante mais comumente utilizado nas adubações fosfatadas), seriam necessárias 17.357 aplicações para elevar os teores no solo ao nível de prevenção do metal em solos agrícolas (72 mg kg⁻¹) estabelecido pela Resolução 420, de dezembro de 2009 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009). Mesmo utilizando o fertilizante com o maior teor de Pb em sua composição, a amostra de organomineral com fosfato natural OF1, apenas 16,8 g ha⁻¹ de Pb seriam adicionados ao solo (Quadro 12), com a concentração final no solo de 0,008 mg kg⁻¹ de Pb. Para este fertilizante organomineral, seriam necessárias 8.571 aplicações para se atingir o nível de prevenção para o Pb em solos agrícolas indicado pelo CONAMA (2009). Portanto, nenhum fertilizante analisado representaria adição substancial de Pb nos solos agrícolas.

O incremento do teor de Cr no solo por uma aplicação a lanço de uma dose de 100 kg ha⁻¹ de P₂O₅ da amostra MP2 seria equivalente a 37,27 g ha⁻¹ (Quadro 12). Como o valor de prevenção de Cr para solos agrícolas é de 75 mg kg⁻¹, 4.024 aplicações do fertilizante em questão conduziria a necessidade de constante monitoramento da área receptora.

Quadro 12. Teores médios de Pb, Cd e Cr e Valor médio de aplicação a lanço de uma dose de 100 kg ha⁻¹ de P₂O₅

COD	Chumbo		Cádmio		Cromo	
	mg kg ⁻¹	g ha ⁻¹	mg kg ⁻¹	g ha ⁻¹	mg kg ⁻¹	g ha ⁻¹
FN1	13,10	1,31	34,66	3,47	75,78	7,58
FN2	12,08	1,21	36,39	3,64	108,54	10,85
OF1	167,98	16,80	4,79	0,48	52,94	5,29
OF2	143,50	14,35	5,61	0,56	58,85	5,88
MP2	2,77	0,28	48,09	4,81	372,69	37,27
SS7	82,96	8,30	11,92	1,19	60,43	6,04

FN (Fosfato Natural); OF (.Organomineral com Fosfato Natural); MP (Fosfato Monoamônico) e SS (Superfosfato Simples).

Considerando a mesma dose agrônômica (100 kg ha⁻¹ de P₂O₅), seriam adicionados ao solo o equivalente a 4,81 g do MP2, 3,64 g de FN2 e 3,47 g de FN1 de Cd (Quadro 12). O valor de prevenção do CONAMA (2009) para solos agrícolas é de 1,3 mg kg⁻¹ de Cd. Portanto, ao utilizar o fosfato monoamônio MP2, seria necessário repetir-se 540 vezes a aplicação do fertilizante na dose indicada para alcançar o valor de prevenção. Quando se considera os fosfatos naturais, os quais são aplicados em maiores quantidades que os fosfatos solúveis, cerca de 40 aplicações de 4 t/ha dos fosfatos avaliados poderia elevar a concentração de Cd no solo ao Valor de Intervenção do CONAMA (3 mg kg⁻¹), e 19 aplicações para atingir o valor de prevenção. Neste caso, o cenário seria mais preocupante, e a contaminação ocorreria mais rapidamente que para os outros metais (Pb e Cr).

Evidentemente, diversos fatores não estão sendo levados em consideração ao estimarmos os valores. Por exemplo, parte do metal adicionado será absorvido pelas plantas e outra parte será perdida por lixiviação. Características físicas, químicas e mineralógicas dos solos, assim como a mobilidade dos metais no solo são também fatores importantes a serem considerados em uma avaliação do risco que estes metais, adicionados via fertilizantes, poderiam representar ao sistema. Os dados sugerem que a

aplicação dos fertilizantes estudados em doses agronômicas adequadas é segura. No entanto, o monitoramento dos teores desses elementos é essencial para assegurar a qualidade do solo.

Quadro 13. Teores médios de Pb, Cd e Cr em Fertilizantes e corretivos comercializados no Nordeste do Brasil

Fertilizantes	Chumbo		Cádmio		Cromo	
	Médias ----- mg kg ⁻¹ -----	Intervalo	Médias ----- mg kg ⁻¹ -----	Intervalo	Médias ----- mg kg ⁻¹ -----	Intervalo
FN	12,59	12,1 – 13,1	35,52	34,6 – 36,3	92,16	75,7 – 108,5
OF	155,74	143,5 – 167,9	5,20	4,7 – 5,6	55,89	52,9 – 58,8
MP	3,47	2,6 – 4,6	16,70	5,2 – 48,0	168,02	2,2 – 372,7
SS	26,39	9,0 – 82,9	15,19	5,7 – 27,0	56,87	28,8 – 75,5
ST	7,24	7,2	23,26	23,2	79,61	79,6
MI	7,85	5,2 – 11,9	11,32	7,3 – 17,5	39,29	8,8 – 82,1
Corretivos						
CA	13,65	9,9 – 17,8	5,24	4,3 – 8,2	11,79	2,1 – 30,2
GE	6,53	5,2 – 8,3	5,50	4,8 – 7,1	10,38	5,6 – 14,6
OX	8,98	8,1 – 9,8	4,85	4,8 – 4,9	4,89	4,9 – 4,8

FN (Fosfato Natural); OF (.Organomineral com Fosfato Natural); MP (Fosfato Monoamônico); SS (Superfosfato Simples); ST (Superfosfato Triplo); MI (Fertilizantes Mistos); CA (Calcário); GE (Gesso) e OX (Oxido de Magnésio).

As concentrações de cada metal diminuem obedecendo a seguinte ordem: Para o chumbo OF>>SS>CA>FN>OX>MI>ST>GE>MP. Os teores de Pb encontrados nos fertilizantes organominerais com fosfato natural foram muito superiores aos encontrados nos demais fertilizantes e corretivos avaliados (Quadro13). Para o cádmio FN>ST>MP>SS>MI>GE>OF=CA>OX. Muitos estudos relatam relação do cádmio e os fosfatos naturais (Bizarro et al., 2009; Campos et al., 2005; Gonçalves et al., 2008). Para o cromo MP>>FN>ST>SS>OF>MI>CA>GE>OX. De um modo geral, os corretivos possuem menos metais do que os fertilizantes estudados, corroborando os resultados encontrados por Raven & Loeppert (1997).

CONCLUSÕES

De acordo com o estabelecido pela Instrução Normativa nº 27/2006 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, todas as amostras de fertilizantes e corretivos analisadas foram aprovadas quanto aos limites máximos dos metais pesados tóxicos chumbo, cádmio e cromo.

Dentre os fertilizantes e corretivos avaliados, os fertilizantes fosfatados apresentaram os maiores teores de Pb, Cd e Cr. No entanto, o uso de doses agronômicas destes insumos não representa risco de elevação da contaminação para o Valor de Intervenção em solos agrícolas (CONAMA, 2009), especialmente quando o monitoramento dos teores de metais no solo for efetuado.

O constante monitoramento dos teores de Cd em solos recebendo aplicações sucessivas de doses elevadas (fosfatagem) das amostras de fosfato natural analisadas neste trabalho é essencial para garantia da qualidade do solo e dos alimentos produzidos.

Maiores aplicações de fertilizante organomineral com fosfato de rocha devem ser monitoradas pela maior presença de Pb em sua constituição

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. **J. wiley**, 339p. 1990.

ANDA – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DIFUSÃO DE ADUBOS. Disponível em: <www.anda.org.br> acessado em: outubro 2009.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES & DISEASE REGISTRY. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov> acessado em: setembro 2009.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. DE; VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira Ciência do Solo**. v. 16, p. 271-276, 1992.

ATAFAR, Z.; MESDAGHINIA, A.; NOURI, J.; HOMAEE, M.; YUNESIAN, M.; AHMADIMOGHADDAM, M.; MAHVI, A.H. Effect of fertilizer application on soil heavy metal concentration. **Environmental Monitoring and Assessment**. 2008.

BIZARRO, V.G.; MEURER, E.J.; TATSCH, F.R.P. Teor de cádmio em fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil. **Ciência Rural**, v. 38, p. 247-250, 2008.

BRASIL – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Método Físico-Químicos e Físicos Oficiais de Fertilizantes Orgânicos, Organo-Minerais, Minerais e Corretivos. 2006. Disponível em: <www.agricultura.gov.br> acessado em: 20 de Junho 2009.

BRASIL – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa nº 27/ 2006. DISPONÍVEL EM: <www.agricultura.gov.br> acessado em: 20 de Junho 2009.

BRASIL – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Definições e Normas Sobre as Especificações e as Garantias, as Tolerâncias, O Registro, a Embalagem e a Rotulagem dos Fertilizantes Minerais, Destinados a Agricultura. Instrução normativa nº

5 de 23 fevereiro 2007. Disponível em: <www.agricultura.gov.br> acessado em: 20 de Junho 2009.

CAMARGO, M.S.; ANJOS, A.R.M.; ROSSI, C.; MALAVOLTA, E. Adubação Fosfatada e Metais Pesados em Latossolo Cultivado com Arroz. **Scientia Agrícola**. v. 57, n. 3, p. 513-518, 2000.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.; ABREU, C.A. **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: Legis Summa, 2001. p.89-124

CAMELO, L.G.L.; MIGUEZ, S.R.; MÁRBAN, L. Heavy Metals Inputs with Phosphate Fertilizers Used in Argentina. **The Science of the Total Environment**. v. 204 p. 245-250, 1997.

CAMPOS, M.L.; SILVA, F.N. DA; FURTINI NETO, A.E.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; ANTUNES, A.S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, n. 4, p. 361-367, 2005.

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 420 de 28 de dezembro 2009. Disponível em: <www.mma.gov.br/conama> acessado em: janeiro 2011.

CONCEIÇÃO, F.T.; BONOTTO, D.M. Radionuclides, Heavy Metals and Fluorine Incidence at Tapira Phosphate Rocks, Brasil, and Their Industrial (By) Products. **Environmental Pollution**, v.139, p. 232-243, 2006.

EPA – ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY. Background Report Fertilizer use, Contaminants and Regulations. 1999

FRANKLIN, R.E.; DUIS, L.; BROW, R. Trace Element content of Select Fertilizers and Micronutrients Sources Materials. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. V. 36, p. 1591-1609, 2005.

FREITAS, E.V.S.; NASCIMENTO, C.W.A.; GOULART, D.F.; SILVA, J.P.S. Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 33, p. 1899-1907, 2009.

GONÇALVES, V.C.; MEURER, E.J.; TATSCH, F.R.P.; CARVALHO, S.A.; SANTOS NETO, O. A DOS. Biodisponibilidade de cádmio em fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira em ciência do solo**. v. 32, p. 2871-2875, 2008.

LOTTERMOSER, B.G. Trace metal enrichment in sugarcane soils due to the long-term application of fertilisers, North Queensland, Australia: Geochemical and Pb, Sr, and U isotopic compositions. **Australian Journal of Soil Research**, v. 47, p. 311-320, 2009.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soil and Plants**. 3^o ed. CRC Press p.331 2001.

MACKAY, E.A.; CRONISE, M.P.; FALES, C.N.; GREENBERG, R.R.; LEIGH, S.D.; LONG, S.E.; MARLOW, A.F.; MURPHY, K.E.; OFLAZ, R.; SIEBER, J.R.; REARICK, M.S.; WOOD, L.J.; YU, L.L.; WILSON, S.A.; BRIGGS, P.H.; BROWN, Z.A.; KANE, P.F., HALL JR, W.L. Development and certification of the new SRM 695 trace elements in multi-nutrient fertilizer. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. v. 387, p. 2401-2409, 2007.

MALAVOLTA, E.; MORAES, M.F. Sobre a sugestão dos metais pesados tóxicos em fertilizantes e sobre a portaria 49 de 25/09/2005 da Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Informações Agronômicas**. n. 114, 2006.

MCBRIDE, M.B.; SPIERS, G. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. **Communications soil science and plant analysis**, v.32, p.139-156, 2001.

MENDES, A. M. S.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, M. O. Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. **Scientia Agrícola**, v.63, p.328-332, 2006.

MOLINA, M.; ABURTO, F.; CALDERÓN, R.; CAZANGA, M.; ESCUDEY, M. Trace element composition of selected fertilizers used in Chile: phosphorus fertilizers as a source of long-term soil contamination. **Soil and Sediment Contamination**. v 18, p 497-511, 2009.

NICHOLSON, F.A.; SMITH MCIWEM S.R.; ALLOWAY, B.J.; CARLTON-SMITH, C.; CHAMBERS, B.J. Quantifying heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. **Water and Environment Journal**. v. 20, p. 87-95, 2006.

NZIGUHEBA, G.; SMOLDERS, E. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizer in European countries. **Science of Total Environment**. v. 390, p. 53-57, 2008.

RAVEN, K.P.; LOEPPERT, R.H. Trace element composition of fertilizers and soil amendments. **Journal of Environmental Quality**. v 26, p. 551-557, 1997.

SABIHA-JAVIED; MEHMOOD, T.; CHAUDHRY, M.M.; TUFAIL, M.; IRFAN, N. Heavy metal pollution from phosphate rock used for the production of fertilizer in Pakistan. **Microchemical Journal**, v. 91, p. 94-99, 2009.

SENESI, G.S.; BALDASARRE, G.; SENESI, N.; RADINA, B. Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. **Chemosphere**, v. 39 n. 2 p. 343-377, 1999.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY USEPA . Method 3051a microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils. 30 p. 1998

CAPITULO 2 – MICRONUTRIENTES COMO IMPUREZAS EM FERTILIZANTES E CORRETIVOS COMERCIALIZADOS NOS ESTADOS DE PERNAMBUCO E BAHIA.

RESUMO

Solos tropicais são pobres em micronutrientes e seu fornecimento é essencial para produzir alimentos com teores adequados de micronutrientes para a saúde humana. Fertilizantes e corretivos ao serem aplicados nos campos agrícolas levam consigo diversos micronutrientes constituintes como impureza residual da fabricação destes, tornando-se importantes fontes para as culturas. Em decorrência disto, o objetivo deste trabalho foi quantificar os teores dos micronutrientes zinco (Zn), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e níquel (Ni) em fertilizantes e corretivos comercializados no Nordeste Brasileiro, visando avaliar o potencial destes insumos no fornecimento indireto de micronutrientes às culturas agrícolas. Extratos foram obtidos de 24 amostras de fertilizantes e 26 amostras de corretivos utilizando o método 3051A (USEPA), em forno de microondas e leituras dos mesmos em espectrofotômetro de absorção atômica, técnica da chama (ar-acetileno). Amostras de fertilizante multielementar SRM 695 (National Institute of Standards and Technology - NIST), brancos e *spikes* foram adicionados para controle de qualidade das análises. Todas as recuperações, do *spike* e do SRM 695, foram consideradas satisfatórias. Os fertilizantes fosfatados, em geral, apresentaram maiores teores de micronutrientes do que os demais produtos testados. Os fertilizantes e corretivos representam importante fonte secundária de aporte de micronutrientes ao solo e devem ser considerados tanto no manejo da fertilidade do solo para estes elementos quanto em estudos que visem à avaliação da resposta de culturas a doses primárias de micronutrientes.

Palavras Chave: elementos traço, fertilizantes fosfatados, calcário, NIST

ABSTRACT

Tropical soils are poor in micronutrients and their supply is essential to produce foods with adequate levels of micronutrients for human health. Fertilizer and lime to be applied in agricultural fields can take several micronutrients constituents as residual impurities from the manufacture of these, becoming important sources for crops. In consequence, the objective was to quantify the levels of micronutrients zinc (Zn), copper (Cu), iron (Fe), manganese (Mn) and nickel (Ni) in fertilizers and limestones marketed in northeastern Brazil, to evaluate the potential of these inputs in the indirect supply of micronutrients to crops. Extracts were obtained from 24 samples of fertilizers and 26 samples of lime, using the method 3051A (USEPA), in a microwave oven and readings in the same atomic absorption spectrophotometer, flame technique (air-acetylene). Multielement samples fertilizer SRM 695 (National Institute of Standards and Technology - NIST), whites and spikes were added to control the quality of analysis. All recoveries of the spike and the SRM 695, were considered satisfactory. Phosphate fertilizers in general, showed higher levels of micronutrients than the other products tested. The fertilizers and represent an important secondary source of supply of micronutrients to the soil and should be considered both in the management of soil fertility for these elements as in studies aimed at evaluating the response of crops to primary doses of micronutrients.

Keywords: trace elements, phosphate fertilizers, lime, NIST

INTRODUÇÃO

Micronutrientes são elementos essenciais ao desenvolvimento e a sobrevivência de vegetais e animais. Dentre estes elementos, o zinco (Zn), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e níquel (Ni), que participam direta ou indiretamente de diversas atividades metabólicas nos seres vivos. Estes micronutrientes têm como fonte primária o solo, de onde são absorvidos pelas plantas e são transferidos para os animais e o homem via ingestão de alimentos.

Estimativas indicam que mais de dois bilhões de pessoas sofrem de deficiências nutricionais relacionadas à carência de vitaminas e minerais na dieta. Estas deficiências, dependendo da sua magnitude, afetam especialmente gestantes e crianças, ocasionando retardos no crescimento fetal e infantil, no desenvolvimento cognitivo e diminuindo a resistência a infecções (Allen et al., 2006). No Brasil, por exemplo, a deficiência de ferro atinge 20% da população feminina e 5% da população masculina, ocorrendo principalmente nas regiões mais pobres do Norte e Nordeste do País (Cançado et al, 2001). O suprimento destes micronutrientes pode ocorrer através da alimentação, com aumento dos teores dos mesmos via adição direta nos alimentos ou mediante adubação das culturas agrícolas. Portanto, a baixa disponibilidade dos micronutrientes nos solos brasileiros, e conseqüente redução dos teores dos mesmos nos alimentos, são fontes de preocupação das autoridades devido a produção de alimentos com níveis inadequados de micronutrientes, o que tem reflexos diretos na saúde pública.

Solos tropicais são pobres em micronutrientes e seu cultivo pode gerar alimentos com baixos teores de elementos essenciais à nutrição humana (Alloway, 1990). O cultivo de variedades altamente produtivas, promovendo altas taxas de exportação de micronutrientes pelas culturas, além de cultivos sucessivos em uma mesma área, exigem o fornecimento destes micronutrientes através de fertilizantes (EMBRAPA, 2003).

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

houve uma adição anual, via fertilizantes e corretivos, de 36 toneladas aos solos daqueles países.

Devido as impurezas residuais de sua fabricação, fertilizantes fosfatados são a principal fonte indireta de micronutrientes. Fosfatos de rocha, principalmente os de origem sedimentar, são utilizados na fabricação de fosfatos mais solúveis e durante o seu processamento, a maior parte dos micronutrientes permanece nos fertilizantes solúveis (Agbenin, 2002). Os ácidos utilizados na fabricação dos fosfatos solúveis também podem constituir rota de entrada destes elementos no produto final. Nos fertilizantes nitrogenados e potássicos, na maioria dos casos, as concentrações de micronutrientes são muito inferiores aos encontrados nos fertilizantes fosfatados (McBride & Spiers, 2001), inclusive estando abaixo do limite de detecção em vários fertilizantes (Molina et al., 2009).

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

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

MATERIAL E MÉTODOS

Obtenção e Preparo das amostras

O trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Fertilidade do solo, Departamento de Agronomia, Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), com amostras fornecidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), através do Laboratório Nacional Agropecuário em Pernambuco (LANAGRO-PE). Ao todo, foram utilizadas 24 amostras de fertilizantes e 26 amostras de corretivos (Quadro 1) comercializados nos estados de Pernambuco e Bahia. Estas As amostras foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneiras de aço inoxidável, com malha de abertura de 0,3mm e armazenadas em potes plásticos.

Quadro 1. Relação de fertilizantes fosfatados, mistos e corretivos avaliados com seus respectivos códigos (COD).

AMOSTRAS	UF	COD	AMOSTRAS	UF	COD
51 - Fosfato Natural	PE	FN1	10 - Calcário	PE	CA2
115 - Fosfato Natural	BA	FN2	12 - Calcário	PE	CA3
2 - Organomineral com Fosfato Natural	PE	OF1	13 - Calcário	PE	CA4
78 - Organomineral com Fosfato Natural	PE	OF2	22 - Calcário	BA	CA5
17 - MAP	BA	MP1	27 - Calcário	BA	CA6
19 - MAP	PE	MP2	35 - Calcário	BA	CA7
116 - MAP	BA	MP3	48 - Calcário	BA	CA8
117 -MAP	BA	MP4	54 - Calcário	PE	CA9
43 - Supersimples	BA	SS1	56 - Calcário	PE	CA10
57 - Supersimples	PE	SS2	90 - Calcário	PE	CA11
58 - Supersimples	PE	SS3	102 -Calcário	PE	CA12
59 - Supersimples	PE	SS4	103 - Calcário	PE	CA13
69 - Supersimples	BA	SS5	113 – Calcário	BA	CA14
76 - Supersimples	PE	SS6	29 – Gesso	PE	GE1
79 - Supersimples	PE	SS7	39 – Gesso	PE	GE2
80 - Supersimples	PE	SS8	41 – Gesso	PE	GE3
107 - Supersimples	BA	SS9	44 – Gesso	BA	GE4
63 - Supertriplo	BA	ST1	52 – Gesso	PE	GE5
61 - 10-10-10	PE	MI1	84 – Gesso	PE	GE6
67 -20-10-20	PE	MI2	86 – Gesso	PE	GE7
68 - 06-24-12	PE	MI3	88 – Gesso	PE	GE8
96 - 16-16-16	PE	MI4	89 – Gesso	PE	GE9
111 - 10-10-10 +4%Ca +12%S	BA	MI5	120 – Gesso	PE	GE10
118 - 10-10-10 +6,19%Ca +14,2%S	PE	MI6	20 - Óxido de Magnésio	PE	OX1
3 - Calcário	PE	CA1	25 - Óxido de Magnésio	BA	OX2

UF = unidade da federação.

Digestão de amostras para determinação de Zn, Cu, Fe, Mn e Ni

A abertura das amostras foi realizada pelo método 3051A (USEPA, 1998). Em tubos de Politetrafluoretileno (PTFE) foram adicionadas 0,500 g das amostras, pesada em balança de precisão, 9 mL de ácido nítrico (HNO₃) e 3 mL de ácido clorídrico (HCl). Em forno de microondas (Mars Xpress), os tubos foram mantidos a temperatura de 175°C durante 4 minutos e 30 segundos. Esta temperatura foi alcançada após 10 minutos na rampa de aquecimento. Em conjunto com as amostras foram adicionadas amostras em branco. Todas as amostras foram analisadas em triplicata.

Após as amostras esfriarem, os extratos foram transferidos para balões de 25 mL, lavando-se os tubos por 3 vezes e completando-se o volume dos balões com água ultrapura. Em seguida, as amostras foram filtradas, filtro faixa azul (Macherey-Nagel®), acondicionadas em potes plásticos devidamente identificados e armazenados em geladeira para análise posterior.

Controle de qualidade das análises

Para o controle de qualidade das análises, foram adicionalmente avaliadas amostras de fertilizante multielementar com teores de metais certificados, SRM 695 (National Institute of Standards and Technology – NIST) e soluções multielementares (Spikes). Os spikes foram feitos utilizando soluções-estoque de 1000 mg L⁻¹ (TITRISOL® MERCK) nas concentrações equivalente ao ponto central das curvas de calibração do aparelho, para cada metal

Objetivando reduzir a contaminação, durante o processo analítico os ácidos utilizados na abertura das amostras possuíam elevado grau de pureza (MERCK), bem como água ultrapura sistema Direct-Q 3 (MILLIPORE). Para maior exatidão dos resultados utilizou-se vidraria com certificado de calibração rastreável (Hexis Científica).

A descontaminação e limpeza do material utilizado nas análises foi realizada com lavagem e enxágüe dos mesmos. Em seguida, foram deixadas em solução ácida, a 5% de HCl, por um período mínimo de 24 horas, e posteriormente retiradas e enxaguadas com água destilada e água ultrapura.

A determinação dos metais Zn, Cu, Fe, Mn, e Ni nos extratos dos fertilizantes e corretivos foi realizada por espectrofotômetro de absorção atômica (AAAnalyst 800, Perkin Elmer), utilizando a técnica de chama (ar-acetileno).

Elemento	Lâmpada	Comprimento de onda -----nm-----	Slit	Curva de calibração mg L ⁻¹
Cu	HCL	324,8	0,7	0 - 5
Fe	HCL	248,3	0,2	0 - 5
Mn	HCL	279,5	0,2	0 - 2
Ni	HCL	232	0,2	0 - 2
Zn	HCL	213,9	0,7	0 - 1

Estatística

De acordo com o tipo de trabalho desenvolvido, a análise dos dados obtidos foi realizado utilizando estatística descritiva, através de médias, valores máximo e mínimo, desvio-padrão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

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

Amostras	Valor esperado ----- mg kg ⁻¹ -----	Valor encontrado ----- mg kg ⁻¹ -----	Recuperação %
----- Zinco -----			
NIST	3250	3098	95
SPIKE	0,5	0,45	90
----- Cobre -----			
NIST	1225	1249,50	102
SPIKE	2,5	2,42	97
----- Ferro -----			
NIST	39900	38422,13	96
SPIKE	3	2,94	98
----- Manganês -----			
NIST	3050	3233	106
SPIKE	1	0,99	99
----- Níquel -----			
NIST	135	132,89	97
SPIKE	1	0,95	95

Analisando o teor de Zn nas amostras de fertilizante, foi constatado que o fosfato natural (amostra FN1) possui o mais alto teor de Zn entre os fertilizantes analisados (164,59 mg kg⁻¹). Os demais fertilizantes apresentaram concentrações inferiores a 47,19 mg kg⁻¹, sendo que em uma amostra de fosfato monoamônico (MP3), o Zn esteve abaixo do limite de detecção do aparelho de absorção atômica na técnica chama (Quadro 3). Campos et al (2005) observaram variação de 20 a 1.013 mg kg⁻¹ de Zn em fosfatos naturais nacionais e importados comercializados no sul de Minas Gerais, enquanto Raven & Loeppert (1997) relatam teores médios de 382 mg kg⁻¹ de Zn em um fosfato natural da Carolina do Norte. A apatita de Araxá analisada por Amaral Sobrinho et al (1992) apresentou 740,5 mg kg⁻¹ de Zn, cerca de 4,5 vezes o maior teor de Zn encontrado em nas amostras. Mesmo sendo originária de rocha ígnea, a apatita de Araxá, aparentemente, sofreu diversas substituições isomórficas do Ca com o Zn, acarretando no enriquecimento da rocha por este micronutriente.

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

Quadro 3. Teores médios, desvio padrão e valores máximo e mínimo de zinco nos fertilizantes fosfatados e mistos comercializados no Nordeste

COD	Médias	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
	----- mg kg ⁻¹ -----			
FN1	164,59	1,37	166,12	163,47
FN2	42,56	0,26	42,81	42,29
OF1	38,81	0,43	39,10	38,32
OF2	45,93	0,95	46,73	44,87
MP1	5,91	1,14	7,23	5,22
MP2	40,31	1,03	41,03	39,13
MP3	<LD	-	-	-
MP4	33,22	0,87	33,91	32,24
SS1	6,30	0,11	6,42	6,21
SS2	46,73	0,45	47,19	46,29
SS3	47,19	0,76	47,99	46,47
SS4	43,99	0,85	44,70	43,04
SS5	43,66	0,56	44,29	43,22
SS6	40,43	0,67	41,14	39,80
SS7	44,69	0,21	44,87	44,46
SS8	3,93	0,63	4,42	3,22
SS9	38,30	0,61	39,01	37,94
ST1	43,04	0,32	43,27	42,68
MI1	41,67	0,56	42,17	41,07
MI2	41,88	0,34	42,18	41,51
MI3	44,32	0,43	44,60	43,83
MI4	3,20	0,49	3,72	2,76
MI5	38,57	0,55	39,09	37,99
MI6	26,75	2,43	29,51	24,92
Médias	38,58			

<LD – abaixo do limite de detecção (LD = 0,22 mg kg⁻¹).

FN (Fosfato Natural); OF (Organomineral com Fosfato Natural); MP (Fosfato Monoamônico); SS (Superfosfato Simples); ST (Superfosfato Triplo); MI (Fertilizantes Mistos).

Fertilizantes mistos geralmente apresentam menor concentração de micronutrientes devido à diluição com fertilizantes nitrogenados e potássicos. Deste modo, o maior teor de Zn encontrado em uma amostra de fertilizante misto (MI3) foi de 44,32 mg kg⁻¹. Teores similares foram encontrados nas amostras de McBride & Spiers (2001) e Lottermoser (2009). Estes dados corroboram a observação de que os fertilizantes fosfatados são a principal fonte secundária de Zn na adubação.

A maioria dos corretivos analisados apresentaram teores baixos de Zn (Quadro 4), inferiores aos encontrados por Amaral Sobrinho et al. (1992) para calcários de Minas Gerais.

Quadro 4. Teores médios, desvio padrão e valores máximo e mínimo de zinco nos corretivos comercializados no Nordeste

COD	Médias	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
	----- mg kg ⁻¹ -----			
CA1	7,97	0,42	8,24	7,49
CA2	2,36	0,04	2,39	2,32
CA3	2,82	0,44	3,11	2,31
CA4	1,68	0,25	1,86	1,39
CA5	18,37	2,59	20,40	15,44
CA6	20,53	1,11	21,67	19,47
CA7	3,28	0,54	3,87	2,82
CA8	24,20	1,42	25,83	23,23
CA9	2,81	0,11	2,92	2,70
CA10	3,65	0,27	3,92	3,37
CA11	18,00	0,64	18,64	17,37
CA12	0,46	0,10	0,55	0,35
CA13	36,42	0,66	37,15	35,87
CA14	6,70	0,50	7,23	6,24
GE1	2,93	0,24	3,19	2,73
GE2	0,84	0,22	1,07	0,62
GE3	25,80	1,29	27,29	24,97
GE4	5,86	0,46	6,19	5,33
GE5	18,92	1,26	20,31	17,86
GE6	5,29	0,83	6,14	4,48
GE7	<LD	-	-	-
GE8	<LD	-	-	-
GE9	8,31	0,08	8,38	8,23
GE10	4,27	0,48	4,62	3,72
OX1	6,92	0,67	7,68	6,43
OX2	0,98	0,09	1,07	0,90
Médias	9,55			

<LD – abaixo do limite de detecção. (LD = 0,20 mg kg⁻¹)

CA (Calcário); GE (Gesso) e OX (Óxido de Magnésio)

Abdel-Haleem et al. (2001) relataram teor de 37,9 mg kg⁻¹ de Zn em calcários, bem próximo ao maior teor encontrado na amostra CA13 de 36,42 mg kg⁻¹ de Zn (Quadro 4). Raven & Loeppert (1997) também encontraram baixos teores de Zn em calcários dos EUA.

A amostra de superfosfato simples SS7 apresentou elevado teor de Cu (4.196,08 mg kg⁻¹) (Quadro 5). Outros dois superfosfatos simples também se destacaram (SS8 e SS3), com teores de 374,45 e 130,81 mg kg⁻¹ de Cu, respectivamente. O fosfato de rocha, principalmente se tiver origem sedimentar, pode ser a principal fonte deste elemento no supersimples. Além disso, o ácido sulfúrico utilizado na fabricação deste fertilizante também pode ter contribuído para o teor deste elemento no produto final (Van Kauwenbergh, 2002).

Quadro 5. Teores médios, desvio padrão e valores máximo e mínimo de cobre nos fertilizantes fosfatados e mistos comercializados no Nordeste

COD	Médias	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
	----- mg kg ⁻¹ -----			
FN1	41,54	1,24	42,74	40,26
FN2	10,51	1,29	11,89	9,33
OF1	31,50	0,86	32,28	30,57
OF2	29,50	2,78	31,21	26,29
MP1	30,32	0,33	30,57	29,94
MP2	4,49	0,48	4,97	4,01
MP3	4,80	0,30	5,13	4,55
MP4	11,45	1,63	12,63	9,59
SS1	72,36	2,36	74,32	69,74
SS2	50,47	1,86	52,18	48,49
SS3	130,81	2,22	132,64	128,34
SS4	46,56	4,47	51,03	42,08
SS5	28,70	2,30	30,79	26,24
SS6	12,51	0,92	13,54	11,78
SS7	4196,08	331,35	4558,56	3908,80
SS8	374,45	57,60	407,77	307,94
SS9	48,61	8,89	58,41	41,06
ST1	29,50	3,27	33,25	27,26
MI1	48,42	3,34	50,84	44,61
MI2	18,54	0,39	18,91	18,14
MI3	50,56	2,54	53,36	48,43
MI4	12,29	1,02	13,47	11,66
MI5	45,78	5,08	51,52	41,87
MI6	14,32	2,03	16,52	12,52
Médias	222,66			

FN (Fosfato Natural); OF (.Organomineral com Fosfato Natural); MP (Fosfato Monoamônico); SS (Superfosfato Simples); ST (Superfosfato Triplo); MI (Fertilizantes Mistos).

Os teores de Cu nos fosfatos naturais (máximo 41,54 mg kg⁻¹) estão abaixo dos relatados por Campos et al. (2005), que encontraram no máximo 115 mg kg⁻¹ de Cu, mas acima do encontrado por Raven & Loeppert (1997) no fosfato da Carolina do Norte (9,6 mg kg⁻¹). Fertilizantes mistos avaliados na Austrália, apresentaram teores de Cu que variaram de 1,22 a 50,4 mg kg⁻¹ (Lottermoser, 2009). Os teores de Cu dos fertilizantes mistos estudados por McBride & Spiers (2001) foram muito baixos (1 a 7 mg kg⁻¹). Para os nossos dados, os teores médios de Cu nos fertilizantes mistos são mais elevados. Isto indica que, provavelmente, os fertilizantes utilizados na fabricação de NPK no Brasil possuem mais impurezas ou, alternativamente, os processos de purificação dos fertilizantes são menos eficientes em relação ao cobre.

Quadro 6. Teores médios, desvio padrão e valores máximo e mínimo de cobre nos corretivos comercializados no Nordeste

COD	Médias	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
	----- mg kg ⁻¹ -----			
CA1	6,56	0,34	6,95	6,30
CA2	7,23	0,16	7,34	7,05
CA3	6,78	0,10	6,89	6,69
CA4	7,41	0,31	7,76	7,14
CA5	31,96	0,36	32,26	31,56
CA6	6,61	0,52	7,09	6,07
CA7	7,71	0,35	7,99	7,32
CA8	8,87	0,69	9,66	8,36
CA9	6,28	0,42	6,62	5,81
CA10	6,12	0,17	6,29	5,95
CA11	9,88	0,64	10,25	9,13
CA12	8,36	0,43	8,73	7,89
CA13	6,50	0,64	7,18	5,93
CA14	6,61	0,05	6,66	6,56
GE1	18,76	0,84	19,31	17,80
GE2	8,04	0,64	8,59	7,33
GE3	5,84	0,37	6,23	5,49
GE4	5,86	0,65	6,56	5,28
GE5	8,54	0,04	8,58	8,50
GE6	7,02	0,39	7,46	6,72
GE7	8,01	0,17	8,11	7,81
GE8	4,84	0,17	5,03	4,70
GE9	5,32	0,12	5,39	5,18
GE10	7,73	0,41	8,19	7,41
OX1	5,18	0,27	5,44	4,90
OX2	3,88	0,09	3,97	3,81
Médias	8,30			

CA (Calcário); GE (Gesso) e OX (Óxido de Magnésio)

Todos os corretivos avaliados situam-se entre 2 – 125 mg kg⁻¹ de Cu, faixa indicada por Kabata-Pendias & Pendias (2001) como normal para calcários. McBride & Spiers (2001) relatam teores médios de Cu em calcários variando entre 1 e 8 mg kg⁻¹. Em geral, os teores do elemento nos calcários comercializados no Nordeste (Quadro 6) estão acima dos calcários de Minas Gerais avaliados por Amaral Sobrinho (1992), e podem ter contribuição significativa, dada as elevadas quantidades utilizadas (base de tonelada) no suprimento de Cu para as plantas. Com exceção da amostra de Gesso GE1, todos os demais gessos tem teores próximos a média de 7,2 mg kg⁻¹ reportados para calcários dos Estados Unidos (EPA,1999).

O maior teor de Fe encontrado em fertilizantes (amostra OF1 de fertilizante organomineral) foi de 5.147,5 mg kg⁻¹, seguido pelas amostras MP2 e MP3, com 3.851,71 e 3.414,18 mg kg⁻¹, respectivamente (Quadro 7). Molina et al (2009), avaliando fertilizantes no Chile encontrou teores médios de 6.000 e 8.515 mg kg⁻¹ de Fe nas amostras de superfosfato triplo e fosfato monoamônico, respectivamente. Encontrado em altos teores na crosta terrestre, e também nos fosfatos de rocha, como fosfatos de ferro-alumínio e fosfatos de cálcio-ferro-alumínio (Kaminski & Peruzzo, 1997), que são utilizados na fabricação de fertilizantes fosfatados mais solúveis, o ferro permanece em grandes quantidades no produto final.

Quadro 7. Teores médios, desvio padrão e valores máximo e mínimo de ferro nos fertilizantes fosfatados e mistos comercializados no Nordeste

COD	Médias	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
	----- mg kg ⁻¹ -----			
FN1	1406,81	20,25	1423,09	1384,13
FN2	1060,67	19,16	1071,95	1038,54
OF1	5147,50	31,05	5182,86	5124,66
OF2	1023,26	37,44	1055,76	982,32
MP1	3414,18	116,44	3543,75	3318,28
MP2	3851,71	24,56	3873,16	3824,92
MP3	42,52	8,76	48,12	32,42
MP4	1088,88	14,86	1105,56	1077,08
SS1	3305,45	8,90	3311,97	3295,31
SS2	1720,01	24,38	1742,15	1693,88
SS3	2457,79	124,94	2598,82	2360,96
SS4	744,46	7,27	752,38	738,10
SS5	1007,95	20,15	1021,24	984,77
SS6	131,07	29,40	157,92	99,65
SS7	2827,58	12,38	2841,85	2819,66
SS8	1366,58	120,60	1451,31	1228,51
SS9	1284,12	70,45	1363,34	1228,51
ST1	717,21	9,95	726,45	706,68
MI1	385,50	11,51	392,34	372,22
MI2	380,16	1,79	382,22	378,91
MI3	1275,39	17,51	1294,15	1259,48
MI4	546,08	30,47	578,35	517,80
MI5	920,31	18,77	935,22	899,24
MI6	1162,10	12,24	1172,64	1148,68
Médias	1552,8			

FN (Fosfato Natural); OF (.Organomineral com Fosfato Natural); MP (Fosfato Monoamônico); SS (Superfosfato Simples); ST (Superfosfato Triplo); MI (Fertilizantes Mistos).

Entre os corretivos avaliados, os dois óxidos de magnésio (OX1 e OX2) se destacaram com os maiores teores de Fe, com 0,4% de Fe em sua composição (Quadro 8). De acordo com Senesi et al (1999), calcários possuem entre 100 e 31.100 mg kg⁻¹ de Fe. Assim, todos os calcários estudados estão dentro desse intervalo de concentração. O maior teor de Fe entre as amostras de calcários estudados (3.389,9 mg kg⁻¹) é similar ao teor de 3.282 mg kg⁻¹ apontado por Abdel-Haleem et al. (2001). Altos teores de Fe em corretivos podem ser explicados pela presença de minerais carbonatados como a Siderita (FeCO₃) e Ankerita (Ca₂MgFe(CO₃)₄), além de outros minerais como impureza, como a Limonita (Fe(OH)₃.nH₂O) e a Pirita (FeS₂) (Sampaio & Almeida, 2008).

Quadro 8. Teores médios, desvio padrão e valores máximo e mínimo de ferro nos corretivos comercializados no Nordeste

COD	Médias	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
----- mg kg ⁻¹ -----				
CA1	1432,45	37,96	1476,27	1409,91
CA2	1364,18	13,75	1377,88	1350,37
CA3	1296,74	3,92	1301,23	1294,09
CA4	1431,67	21,26	1446,10	1407,25
CA5	2996,55	20,62	3017,54	2976,32
CA6	1943,21	4,15	1947,96	1940,31
CA7	1069,01	58,72	1136,81	1034,37
CA8	2147,15	17,16	2161,86	2128,29
CA9	694,96	15,86	708,31	677,44
CA10	959,94	41,21	1006,09	926,81
CA11	3389,90	235,01	3552,10	3120,40
CA12	2349,83	109,45	2442,53	2229,09
CA13	1105,21	41,19	1138,61	1059,19
CA14	803,09	23,43	817,61	776,06
GE1	1462,57	53,37	1494,64	1400,97
GE2	2347,35	15,05	2359,89	2330,66
GE3	941,90	18,05	961,44	925,86
GE4	528,80	5,28	534,83	525,00
GE5	1278,96	63,52	1336,86	1211,02
GE6	951,87	13,12	966,94	942,95
GE7	1285,03	32,32	1321,24	1259,10
GE8	366,18	13,30	377,87	351,71
GE9	266,61	60,22	305,06	197,20
GE10	1196,15	15,66	1209,89	1179,10
OX1	4037,86	26,67	4066,60	4013,91
OX2	4118,39	16,95	4129,26	4098,86
Médias	1606,36			

CA (Calcário); GE (Gesso) e OX (Óxido de Magnésio)

Nas amostras de fertilizantes SS7, OF1 e OF2 foram encontrados os maiores teores de Mn entre os fertilizantes avaliados (Quadro 9). Os fosfatos naturais (FN1 e FN2) avaliados apresentaram teores de Mn de 42,27 e 8,9 mg kg⁻¹. Entretanto, nas amostras de fertilizantes organominerais, cuja fonte de P é um fosfato natural, os teores médios de Mn foram de 214,08 e 209,08 mg kg⁻¹, para as amostras OF1 e OF2, respectivamente, representando a diferença de 5 vezes em relação ao maior teor encontrado em um fosfato natural (FN1). É provável que a fonte orgânica utilizada na fabricação dessa amostra contenha altas concentrações de Mn. Outra fonte possível de Mn, juntamente com essa fonte orgânica, é a rocha fosfatada utilizada na mesma contendo altos teores de Mn. Ao compararmos o teor médio de Mn da amostra OF1 em

relação ao fosfato de rocha Tilemsi estudado por Raven & Loeppert (1997) nos EUA, cujo teor médio de Mn é de 6.700 mg kg⁻¹, a diferença entre estes fertilizantes chega a mais de 30 vezes. O fosfato de rocha Tilemsi, proveniente do Mali, tem origem sedimentar, enquanto que o fosfato (amostra OF1) tem provável origem ígnea. Rochas sedimentares têm, geralmente, maiores teores de impurezas constituintes, devido a sua rede cristalina frágil e alta substituição isomórfica (Van Kauwenbergh, 2002).

Quadro 9. Teores médios, desvio padrão e valores máximo e mínimo de manganês nos fertilizantes fosfatados e mistos comercializados no Nordeste

COD	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
----- mg kg ⁻¹ -----				
FN1	42,27	4,00	46,68	38,87
FN2	8,90	0,38	9,26	8,51
OF1	214,08	0,69	214,76	213,39
OF2	209,14	0,49	209,71	208,82
MP1	169,74	1,03	170,94	169,11
MP2	66,47	0,36	66,88	66,22
MP3	<LD	-	-	-
MP4	115,41	1,14	116,68	114,48
SS1	88,03	4,96	93,66	84,28
SS2	111,18	5,95	117,02	105,13
SS3	159,48	5,13	164,38	154,15
SS4	38,89	1,45	39,87	37,22
SS5	78,83	0,32	79,10	78,48
SS6	185,29	1,92	187,05	183,25
SS7	214,39	1,48	215,94	213,00
SS8	170,72	7,66	178,34	163,02
SS9	37,02	1,16	38,19	35,87
ST1	20,55	0,73	21,38	20,04
MI1	60,23	1,79	62,02	58,44
MI2	12,18	0,54	12,80	11,83
MI3	60,21	2,90	63,31	57,56
MI4	37,00	1,51	38,73	36,02
MI5	151,96	1,88	153,23	149,79
MI6	50,77	3,47	54,77	48,54
Médias	100,12			

. <LD – abaixo do limite de detecção (LD = 0,27 mg kg⁻¹).

FN (Fosfato Natural); OF (.Organomineral com Fosfato Natural); MP (Fosfato Monoamônico); SS (Superfosfato Simples); ST (Superfosfato Triplo); MI (Fertilizantes Mistos).

Amaral Sobrinho et al (1992) relatam o teor médio de 3.915 mg k⁻¹ de Mn em amostra de apatita de Araxá, mais de 18 vezes o relatado para a amostra OF1. Provavelmente a rocha fosfatada utilizada no manufatura deste fertilizante (OF1),

contenham menos impurezas constituintes do que a apatita de Araxá. Aliada a isso, a fonte orgânica utilizada pode ser pobre neste micronutriente e, por consequência, tenha reduzindo teor total deste elemento presente no produto final.

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

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

Entre os corretivos avaliados, as amostras OX1 e OX2 apresentaram teores médios de 198,21 e 215,34 mg kg⁻¹ de Mn, respectivamente (Quadro 10). Amaral Sobrinho et al (1992) determinaram teores de Mn similares em calcários de Minas Gerais, não ultrapassando o teor de 221 mg kg⁻¹. Raven & Loeppert (1997) encontraram em calcários teores similares ao deste trabalho, variando entre 36,7 e 49,7 mg kg⁻¹.

Quadro 10. Teores médios, desvio padrão e valores máximo e mínimo de manganês nos corretivos comercializados no Nordeste

COD	Média	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
----- mg kg ⁻¹ -----				
CA1	59,51	3,58	63,05	55,88
CA2	41,86	1,56	43,66	40,90
CA3	35,85	0,91	36,40	34,80
CA4	30,25	0,21	30,38	30,00
CA5	170,06	1,44	171,58	168,71
CA6	23,37	1,99	25,67	22,06
CA7	71,90	2,01	73,91	69,89
CA8	165,82	0,40	166,28	165,56
CA9	24,33	0,65	24,72	23,57
CA10	29,72	0,59	30,32	29,13
CA11	105,87	1,50	107,27	104,29
CA12	48,41	2,59	50,62	45,56
CA13	20,08	0,98	21,20	19,34
CA14	32,65	2,88	35,19	29,52
GE1	76,13	1,44	77,44	74,59
GE2	67,10	1,16	68,38	66,13
GE3	39,03	0,91	40,07	38,45
GE4	60,15	2,29	62,65	58,16
GE5	56,29	1,25	57,08	54,85
GE6	61,68	0,23	61,93	61,49
GE7	65,28	3,14	68,88	63,09
GE8	47,64	3,96	52,18	44,94
GE9	25,20	2,78	28,34	23,09
GE10	73,15	0,37	73,49	72,75
OX1	198,21	1,75	200,18	196,87
OX2	215,34	1,14	216,49	214,20
Médias	70,95			

CA (Calcário); GE (Gesso) e OX (Óxido de Magnésio)

Os teores médios de Ni nos fosfatos naturais FN1 e FN2 foram de 22,24 e 21,8 mg kg⁻¹ e, para os organominerais com fosfatos naturais (OF1 e OF2), foram de 33,36 e 32,48 mg kg⁻¹, respectivamente (Quadro 11). Na apatita de Araxá estudada por Amaral Sobrinho et al (1992), o teor de Ni é de 117 mg kg⁻¹, enquanto que Raven & Loeppert (1997) encontraram teores médios de Ni variando entre 16,8 e 50,4 mg kg⁻¹ em fosfato de rocha da Carolina do Norte e fosfato de rocha Tilemsi, respectivamente. Um dos fosfatos de rocha avaliados por Campos et al (2005) continha cerca de 220 mg kg⁻¹ de Ni, cerca de 10 vezes mais concentrado que os fosfatos analisados neste estudo.

Foram encontrados valores entre 20,8 e 38,8 mg kg⁻¹ de Ni para superfosfatos simples (Quadro 11). Estes valores são superiores aos encontrados por McBride &

Spiers (2001) e Franklin et al (2005), com valores máximos de 11 mg kg⁻¹ de Ni, e por Lottermoser (2009), que relataram teor de Ni de 16,6 mg kg⁻¹ para esta classe de fertilizantes. Molina et al (2009) avaliaram amostras de fosfato monoamônico e encontraram teores de Ni máximos de 11,1 mg kg⁻¹ (Quadro 11). Raven & Loeppert (1997) encontraram valores entre 7 e 22 mg kg⁻¹. Estes teores estão abaixo do teor de Ni de 52,02 mg kg⁻¹ encontrada na amostra MP2. Os teores de níquel nos fertilizantes mistos estudados variaram de 15 a 30 mg kg⁻¹, bem próximo ao encontrado por Amaral Sobrinho et al (1992), que variou de 13 a 30 mg kg⁻¹. McBride & Spiers (2001), encontraram, em fertilizantes NPK, teores de Ni inferiores a 11 mg kg⁻¹. Lottermoser (2009) encontrou, entre diversos fertilizantes mistos, teores de Ni que variaram de 2 a 35,5 mg kg⁻¹.

Quadro 11. Teores médios, desvio padrão e valores máximo e mínimo de níquel nos fertilizantes fosfatados e mistos comercializados no Nordeste

COD	Médias	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
	----- mg kg ⁻¹ -----			
FN1	22,24	0,36	22,54	21,84
FN2	21,80	0,13	21,90	21,65
OF1	33,36	0,16	33,50	33,18
OF2	32,48	0,85	33,37	31,68
MP1	16,10	0,19	16,30	15,92
MP2	52,02	0,57	52,66	51,55
MP3	14,03	0,06	14,10	13,98
MP4	16,27	0,17	16,46	16,13
SS1	28,57	0,27	28,82	28,29
SS2	21,51	0,40	21,84	21,07
SS3	26,04	0,22	26,28	25,85
SS4	38,81	2,16	41,13	36,87
SS5	20,23	0,25	20,51	20,02
SS6	26,59	0,56	26,98	25,95
SS7	34,03	2,09	35,69	31,68
SS8	31,21	4,65	36,51	27,83
SS9	20,83	0,52	21,34	20,31
ST1	41,01	0,37	41,37	40,63
MI1	21,61	0,44	22,06	21,17
MI2	21,04	0,38	21,27	20,60
MI3	30,87	0,12	31,00	30,75
MI4	15,29	0,28	15,51	14,97
MI5	23,35	0,65	24,10	22,91
MI6	19,12	0,13	19,26	19,01
Médias	26,18	9,19	52,66	13,98

FN (Fosfato Natural); OF (.Organomineral com Fosfato Natural); MP (Fosfato Monoamônico); SS (Superfosfato Simples); ST (Superfosfato Triplo); MI (Fertilizantes Mistos).

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

Quadro 12. Teores médios de níquel nos corretivos avaliados, desvio padrão, máximo e comercializados no Nordeste

COD	Médias	Desvio Padrão	Máximo	Mínimo
----- mg kg ⁻¹ -----				
CA1	11,11	0,26	11,38	10,85
CA2	11,86	0,24	12,06	11,59
CA3	11,86	0,16	11,99	11,68
CA4	11,94	0,13	12,06	11,80
CA5	33,14	0,53	33,70	32,64
CA6	12,73	0,05	12,78	12,68
CA7	12,14	0,09	12,24	12,07
CA8	19,31	0,74	20,17	18,83
CA9	16,43	0,72	17,06	15,64
CA10	13,18	0,06	13,25	13,14
CA11	28,25	1,23	29,09	26,83
CA12	20,95	0,76	21,50	20,08
CA13	18,31	0,45	18,71	17,83
CA14	15,03	0,13	15,13	14,89
GE1	13,53	0,31	13,89	13,31
GE2	14,10	0,25	14,31	13,83
GE3	12,42	0,07	12,46	12,34
GE4	12,23	0,07	12,28	12,15
GE5	14,29	0,05	14,34	14,25
GE6	13,17	0,13	13,31	13,06
GE7	13,56	0,16	13,74	13,42
GE8	12,20	0,12	12,34	12,12
GE9	11,99	0,05	12,03	11,94
GE10	16,51	0,13	16,63	16,37
OX1	14,18	0,13	14,27	14,04
OX2	16,29	0,15	16,45	16,14
Médias	15,41	5,19	33,7	10,85

CA (Calcário); GE (Gesso) e OX (Óxido de Magnésio)

Para Zn, a aplicação de 100 kg ha⁻¹ de P₂O₅ do fosfato natural FN1 representaria a adição de 16,46 g de Zn, com concentração final de Zn no solo de 0,008 mg kg⁻¹. No entanto, uma fosfatagem de 4 t (situação mais comum) utilizando a mesma amostra, adicionaria ao solo cerca de 658,36 g ha⁻¹ de Zn, incrementando a concentração do micronutriente no solo em 0,33 mg kg⁻¹. Com cerca de apenas 3 aplicações desta dose, o nível crítico (teor do nutriente no solo necessário para máxima produtividade) de Zn determinado por Mehlich-1 (1,0 mg kg⁻¹) seria atingido. Este resultado demonstra o potencial deste fosfato como fonte secundária de adição de Zn aos solos.

O incremento do teor de Cu no solo por uma aplicação a lanço de uma dose de 100 kg ha⁻¹ de P₂O₅ da amostra SS7 seria de 419,61 g ha⁻¹ (Quadro 13). Esta aplicação conduziria a uma concentração de 0,21 mg kg⁻¹ de Cu no solo. Considerando um nível crítico de 1 mg kg⁻¹, seriam necessária apenas a aplicação de 500 kg ha⁻¹ de P₂O₅ da amostra SS7 para que o solo atingisse o teor de Cu suficiente para o ótimo desenvolvimento das culturas, dispensando, portanto, a aplicação de qualquer fonte primária de Cu (fertilizante cúpricos).

Quadro 13. Teores médios de Zn, Cu, Fe, Mn e Ni em fertilizantes valor médio do micronutriente adicionado ao solo via aplicação a lanço de uma dose de 100 kg ha⁻¹ de P₂O₅

COD	Zinco		Cobre		Ferro		Manganês		Níquel	
	mg kg ⁻¹	g ha ⁻¹	mg kg ⁻¹	g ha ⁻¹	mg kg ⁻¹	g ha ⁻¹	mg kg ⁻¹	g ha ⁻¹	mg kg ⁻¹	g ha ⁻¹
FN1	164,59	16,46	41,54	4,15	1406,81	140,62	42,27	4,23	22,24	2,22
OF1	38,81	3,88	31,50	3,15	5147,50	514,75	214,08	21,41	33,36	3,34
MP2	40,31	4,03	4,49	0,45	3851,71	385,17	66,47	6,65	52,02	5,20
SS3	47,19	4,72	130,81	13,08	2457,79	245,78	159,48	15,95	26,04	2,60
SS7	44,69	4,47	4196,08	419,61	2827,58	282,76	214,39	21,44	34,03	3,40
SS8	3,93	0,39	374,45	37,44	1366,58	136,66	170,72	17,07	31,21	3,12

FN (Fosfato Natural); OF (.Organomineral com Fosfato Natural); MP (Fosfato Monoamônico) e SS (Superfosfato Simples)

Corretivos de solo também apresentam potencial para o fornecimento de micronutrientes as culturas. Por exemplo, o aporte de Cu e Ni no solo pela aplicação de 3 t da amostra de calcário CA5 seria de 95,88 g ha⁻¹ e 99,42 g ha⁻¹, respectivamente (Quadro 14). Neste caso, a aplicação acumulada de 63 t/ha deste calcário elevaria o teor de Cu no solo ao nível crítico. Raciocínio semelhante pode ser feito para o Zn com a

amostra CA13. Neste caso, o nível crítico de Zn seria atingido com 20 aplicações de 3 t/ha deste calcário.

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

Quadro 14. Teores médios de Zn, Cu, Fe, Mn e Ni em corretivos e valor médio de aplicação de uma dose de 3 toneladas por hectare

COD	Zinco		Cobre		Ferro		Manganês		Níquel	
	mg kg ⁻¹	g ha ⁻¹	mg kg ⁻¹	g ha ⁻¹	mg kg ⁻¹	g ha ⁻¹	mg kg ⁻¹	g ha ⁻¹	mg kg ⁻¹	g ha ⁻¹
CA5	18,37	55,10	31,96	95,88	2996,55	8989,66	170,06	510,19	33,14	99,42
CA13	36,42	109,2	6,50	19,50	1105,21	3315,63	20,08	60,25	18,31	54,93
OX1	6,92	20,76	5,18	15,53	4037,86	12113,59	198,21	594,63	14,18	42,55
OX2	0,98	2,94	3,88	11,63	4118,39	12355,17	215,34	646,02	16,29	48,87

CA (Calcário) e OX (Óxido de Magnésio)

CONCLUSÕES

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

Os fertilizantes e corretivos avaliados, em geral, representam importante fonte secundária de aporte de micronutrientes ao solo e devem ser considerados tanto no manejo da fertilidade do solo para estes elementos quanto em estudos que visem à avaliação da resposta de culturas a doses primárias de micronutrientes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-HALEEM, A.S.; SROOR, A.; EL-BAHI, S.M.; ZOHNHY, E. Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis. **Applied Radiation and Isotops**. V. 55 p. 569-563. 2001

AGBENIN, J.O. The distribution and dynamics of chromium and nickel in cultivated and uncultivated semi-arid soils from Nigeria. **The Science of Total Environment**, 300 p. 189-199, 2002

ALLEN, L.; BENOIST, B.; DARY, O.; HURREL, R. Guidelines on foods fortification with micronutrients. WHO/FAO. P.376, 2006.

ALLOWAY, B.J. Heavy metals in soils. **J. wiley**, 339p. 1990.

AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; COSTA, L.M.; OLIVEIRA, C. DE; VELLOSO, A.C.X. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira Ciência do Solo**. v. 16, p. 271-276, 1992.

CAMPOS, M.L.; SILVA, F.N. DA; FURTINI NETO, A.E.; GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; ANTUNES, A.S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 40, n. 4, p. 361-367, 2005.

CANÇADO, R.D.; CHIATTONE, C.S.; LANGHI, D.M. Deficiência de ferro em doadores de sangue. **Revista Brasileira de Hematologia e Hemoterapia**. V. 23 n. 2 p. 2001.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Adubação com Micronutrientes no Cerrado**. p. 41 2003

EPA – ENVIRONMENT PROTECTION AGENCY. **Background report fertilizer use, contaminants and regulations**. 1999.

FRANKLIN, R.E.; DUIS, L.; BROW, R. Trace element content of select fertilizers and micronutrients sources materials. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**. V. 36, p. 1591-1609, 2005

LOTTERMOSER, B.G. Trace metal enrichment in sugarcane soils due to the long-term application os fertilisers, North Queensland, Australia: Geochemical and Pb, Sr, and U isotopic compositions. **Australian Journal of Soil Research**, v. 47, p. 311-320, 2009.

LOPES, A.S.; GUILHERME, L.R.G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: Novais, R.F.; Alvarez, V.; Barros, N.F.; Fontes, R.L.F.; Cantarutti, R.B.; Neves, J.C.L. **Fertilidade do Solo**. Viçosa: SBCS, 2007.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace Elements in Soil and Plants**. 3° ed. CRC Press p.331 2001.

KAMINSKI, J.; PERUZZO, G. Eficácia de fosfatos naturais reativos em sistemas de cultivo. Nucleo Regional Sul da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, Santa Maria, Boletim Tecnico n° 3, p. 31, 1997

MCBRIDE, M.B.; SPIERS, G. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. **Communications soil science and plant analisys**, v.32, p.139-156, 2001.

MOLINA, M.; ABURTO, F.; CALDERÓN, R.; CAZANGA, M.; ESCUDEY, M. Trace element composition of selected fertilizers used in Chile: phosphorus fertilizers as a source of long-term soil contamination. **Soil and Sediment Contamination**. v 18, p 497-511, 2009.

NICHOLSON, F.A.; SMITH MCIWEM S.R.; ALLOWAY, B.J.; CARLTON-SMITH, C.; CHAMBERS, B.J. Quantifying heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales. **Water and Environment Journal**. v. 20, p. 87-95, 2006.

OTERO, N. VITÓRIA, L.; SOLER, A.; CANALS, A. Fertiliser characterization: major, trace and rare earth elements. **Applied Geochemistry**. V. 20 p. 1473-1488. 2005.

RAVEN, K.P.; LOEPPERT, R.H. Trace element composition of fertilizers and soil amendments. **Journal of Environmental Quality**. v 26, p. 551-557, 1997.

SAMPAIO, J.A.; ALMEIDA, S. L.M. Calcário e dolomito In: CETEM: **Rochas e Minerais Industriais**. Rio de Janeiro, 2008.

SENESI, G.S.; BALDASARRE, G.; SENESI, N.; RADINA, B. Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. **Chemosphere**, v. 39 n. 2 p. 343-377, 1999.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY USEPA .
Method 3051a microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils.
30 p. 1998

VAN KAUWENBERGH, S. J. Cadmium content of phosphate rocks and fertilizers.
IFA Technical Conference, p. 32 Chennai: IFA, 2002.