

**MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE COBRE E ZINCO EM FERTILIZANTES
MINERAIS E ANÁLISE DE METAIS PESADOS COMO SUBSÍDIO
PARA A LEGISLAÇÃO BRASILEIRA**

GABRIELA M. V. ROMANI¹; CAMILA P. C. SOUZA²; CLEIDE A. ABREU³

Nº 11161

RESUMO

Há limites máximos de metais pesados estabelecidos pelo MAPA para fertilizantes minerais. Conduziu-se esta pesquisa para avaliar os teores totais de Cd, Cr, Ni e Pb em fertilizantes utilizando os métodos USEPA 3051A, HCl e, os teores disponíveis desses elementos com os extratores água e água quente. Os materiais usados como fontes de Cu e/ou Zn foram os minérios e subprodutos industriais. Para Cr, Ni e Pb, o extrator HCl extraiu teores elevados em relação ao método USEPA 3051A e, para Cd, a extração foi 24% menor. Para Cd, os maiores teores foram encontrados no material cinza de latão no método USEPA 3051A (589,390 mg/kg) ultrapassando o permitido, enquanto que para Cr, os teores estão dentro do limite estabelecido. Para Ni, os fertilizantes Zn Gr comercial e escória de fundição de latão 1 apresentaram teores próximos a 3.000 mg/kg em HCl, sendo estes muito superiores aos extraídos no método USEPA 3051A. Os materiais escória de fundição de latão 1 e cinza de latão apresentaram teores de Pb muito elevados e fora do tolerado, portanto, devem ser muito bem acompanhados. Concluiu-se que a extração de Cd, Pb, Ni e Cr em minérios e subprodutos industriais foi diferenciada entre os métodos HCl (MAPA) e USEPA, não podendo ser substituído um pelo outro. A capacidade extrativa da água e água quente foi baixa para a maioria dos metais nos diferentes materiais. O uso das escórias e cinzas de fundição de latão deve ser muito bem acompanhado em função dos elevados teores de Pb.

¹Bolsista CNPq: Graduação em Eng. Ambiental PUC-Campinas-SP, gmdvromani@yahoo.com.br.

²Colaborador: Mestranda bolsista FAPESP, IAC, Campinas-SP.

³Orientadora: Pesquisadora, IAC, Campinas-SP.

ABSTRACT

There are maximum limits for heavy metals established by the MAPA to mineral fertilizers. We conducted this study to evaluate the total contents of Cd, Cr, Ni and Pb in fertilizers using the USEPA methods 3051A, HCl, and the levels of these elements with the available water and hot water extractors. The materials used as sources of Cu and / or Zn were ores and industrial byproducts. For Cr, Ni and Pb, the extractor HCl extracted high levels compared to the USEPA method 3051A, and for Cd, the extraction was 24% lower. For Cd, the highest levels were found in gray material brass in the USEPA method 3051A (589.390 mg / kg) exceeding the permitted, while for Cr, the levels are within the limit. For Ni, Zn fertilizers Gr commercial and brass foundry slag levels showed a close to 3,000 mg / kg of HCl, which are much higher than those extracted in the USEPA method 3051A. Materials brass foundry slag and ash a brass showed very high levels of Pb and outside the tolerated, therefore, should be well monitored. It was concluded that the extraction of Cd, Pb, Ni and Cr in minerals and industrial by-products was different between the methods HCl (MAPA) and USEPA and may not be substituted for one another. The extraction capacity of water and hot water was low for most metals in different materials. The use of slag and ashes from a brass foundry must be carefully monitored due to the high levels of Pb

INTRODUÇÃO

O uso de fertilizantes na agricultura promove melhor qualidade nutricional das plantas e contribuem com o rendimento de grãos. No entanto, estes insumos podem conter metais pesados indesejáveis e trazer riscos ao ambiente e ao homem. O objetivo deste estudo foi avaliar os teores de Cd, Cr, Ni e Pb presentes em fertilizantes fornecedores de Cu e/ou Zn por meio da: (i) quantificação dos teores totais pelos métodos USEPA 3051 (padrão do MAPA) e pelo método HCl (utilizado para nutrientes metálicos não contaminantes pelo MAPA), (ii) quantificação dos teores disponíveis nos extratores água e água quente e (iii) avaliação se os materiais utilizados estão dentro das especificações exigidas pela legislação brasileira.

MATERIAL E MÉTODOS

Neste estudo foram utilizadas fontes de Cu e/ou Zn para aplicação via solo, sendo que as fontes de Zn foram óxido, carbonato, sulfato e os produtos Zn Gr comercial e Zn pó comercial. Para Cu, os materiais foram carbonato, minério, sulfato, e os produtos Cu Gr comercial e Cu pó comercial. Os subprodutos industriais lama de

galvanização, escórias de fundição de latão 1 e 2 e cinzas de fundição de latão foram estudados como fonte de Cu e Zn. As amostras foram quarteadas, moídas e passadas em peneira ABNT 20, com malha 0,84 mm (Brasil, 2007), visando a padronização do tamanho das partículas. O delineamento experimental foi inteiramente ao acaso, em esquema fatorial, com 3 repetições. Os tratamentos foram constituídos de extratores (4) e fontes de fertilizantes, 9 para o Zn e 5 para o Cu. De cada amostra de fertilizante foram retiradas 3 sub-amostras e submetidas às análises químicas.

Teores totais de Cd, Cr, Ni e Pb.

Método oficial do MAPA USEPA 3051A (USEPA, 2008). Partiu-se de 0,5 g de fertilizante que foi adicionado em tubo de digestão acrescentando 10 mL de HNO₃, P.A, esperando 15 minutos. Após, os tubos contendo as amostras foram levados à digestão em forno de microondas durante 15 minutos, usando potência de 260 W, pressão de 415 kPa, TAP (tempo na pressão) igual a 10 minutos. Os extratos, quando frios, foram filtrados em papel de filtro faixa azul completando-se o volume a 50 mL.

Método HCl (Brasil, 2007) oficial para nutrientes metálicos não contaminantes. Partiu-se de 1,000 g de amostra e adicionou-se 10 mL de HCl, P.A, em béquer de 150 mL. Cobriu-se o béquer com vidro de relógio e colocou-se em chapa aquecedora a 160°C onde houve fervura e evaporação até próximo à secura (sem deixar queimar o resíduo). Em seguida, houve a dissolução do resíduo com 20 mL de HCl 1+5 e fervura branda na chapa aquecedora. Os extratos foram retirados da chapa, e quando frios foram filtrados em papel de filtro faixa azul e completou-se o volume a 100 mL.

Teores disponíveis de Cd, Cr, Ni e Pb.

Método com água (Vale & Alcarde, 1999). Transferiram-se 2,500 g da amostra de fertilizante para papel de filtro faixa azul, colocado em funil e sobre balão volumétrico de 250 mL. Lavou-se com porções sucessivas de água destilada, tendo o cuidado para promover a suspensão da amostra, até completar 250 mL.

Método com água quente (FDACS, 2008). Foram transferidos 2,000 g de amostra para frasco volumétrico de 250 mL, acrescentando 100 mL de água deionizada, seguindo-se de fervura por 30 minutos em chapa aquecedora, resfriamento a temperatura ambiente. Completou-se o volume de 250 mL com água deionizada. Em seguida, houve agitação vigorosa por 30 segundos e filtração em papel de filtro faixa azul.

Em todas as baterias foi colocada uma prova em branco. A leitura nos extratos dos metais Cd, Cr, Ni e Pb foi realizada por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e os teores extraídos pelos diferentes

métodos foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e as médias foram comparadas pelo teste Tukey, 95% de probabilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.1. Teores de Cádmio

Os maiores teores de Cd foram encontrados no método USEPA, seguido de HCl que extraiu 24% menos (Tabela 1) em relação ao método USEPA 3051A (oficial do MAPA para metais pesados). Os menores valores foram encontrados nos métodos água quente e água, que tem baixo poder de extração (Tabela 1), sendo que extraíram 47% e 2%, respectivamente, em relação ao método oficial.

Os materiais diferiram estatisticamente quanto aos teores de Cd, sendo os maiores teores encontrados no resíduo industrial cinza de latão no método USEPA 3051A (589,390 mg/kg) e no extrator água quente (558,285 mg/kg). Estes valores são preocupantes, principalmente, no que se refere à solubilidade em água quente, indicando pronta disponibilidade deste metal, além de estarem acima do máximo permitido (450 mg/kg). Os teores de Cd encontrados nos fertilizantes Cu Gr comercial e Zn Gr comercial no extrator água quente representaram 45% e 28%, respectivamente dos teores extraídos no método USEPA 3051A. Esta maior solubilidade deve-se ao processo de granulação com H_2SO_4 P.A que tem por objetivo solubilizar os nutrientes de interesse Zn ou Cu.

TABELA 1 - Teores de Cd extraídos nos extratores em cada fonte de fertilizante e teores médios de Cd por extrator.

FERTILIZANTE	Extratores									
	Garantia (%)		Máximo	Usepa		HCl		Água		Água
	Teor Total HCl		Legislação	3051A				Quente		
	Cu	Zn	mg/kg							
FONTES DE COBRE										
Carbonato de Cu	45	9	450	262,251	a	255,284	b	0,083	c	0
Minério de Cu	35	2	450	18,026	a	18,268	a	0,002	b	0,031
Sulfato de Cu	31		450	3,518	a	0	a	0,626	a	0,133
Cu Gr comercial	11	2	192	36,317	a	30,139	b	16,331	c	14,021
Cu Pó comercial	10	1	161	24,634	a	20,603	a	9,259	b	4,91
FONTES DE ZINCO										
Óxido de Zn		65	450	4,772	a	0	b	0,647	ab	0,162
Carbonato de Zn		59	450	5,392	a	0	b	0,054	b	0,107
Sulfato de Zn		36	450	3,848	a	0	a	1,570	a	0,269
Zn Gr comercial		15	226	93,911	a	67,849	b	26,201	c	1,002
Zn Pó comercial		41	450	104,535	a	94,27	b	0,206	c	0,176
FONTES DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS										
Lama de galvanização		21	319	3,388	a	0	a	0,056	a	0,008
Escoria de fundição de latão 1	17	27	450	8,298	a	4,340	ab	0,206	b	0,032
Escoria de fundição de latão 2	1	15	242	3,893	a	0	a	0,042	a	0
Cinzas de latão	1	72	450	589,380	a	387,511	c	558,285	b	5,925
Média extratores (mg/kg)				83,012	A	62,733	B	43,826	C	1,913

*Médias seguidas de mesma letra, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade.

1.2. Teores de Cromo

O teor médio de Cr no método HCl foi 325% superior (1135,236 mg/kg versus 349,627 mg/kg) ao método USEPA 3051A (Tabela 2), destacando-se este efeito para os materiais minério de Cu e Zn Gr comercial. Este último material apresentou os maiores teores totais de Cr (14.391,970 mg/kg) extraídos pelo HCl e 4.142,589 mg/kg pelo método USEPA 3051A (Tabela 2). Embora, o teor de Cr no método USEPA 3051A esteja elevado, ainda assim seria permitida a sua comercialização pelo MAPA, pois não ultrapassa o valor máximo de 7.500 mg/kg, permitido pela legislação brasileira (Brasil, 2006). Esta diferença no teor extraído entre estes métodos, ambos com ataque de ácidos fortes, pode estar relacionada a matriz do fertilizante. Neste caso, há também efeito do processo de granulação na maior disponibilidade de Cr. Os demais fertilizantes apresentam teores muito baixos de Cr, não tendo problemas na comercialização.

Os menores teores de Cr (Tabela 2) foram encontrados nos métodos água quente e água e não houve diferença estatística entre eles, extraíndo respectivamente 0,35% e 0,20% em relação ao teor total pelo método USEPA 3051A, evidenciando novamente a baixa solubilidade destes materiais em água.

TABELA 2 - Teores de Cr extraídos nos extratores em cada fonte de fertilizante e teores médios de Cr por extrator.

FERTILIZANTE	Extratores										
	Garantia (%)		Máximo	Usepa			HCl	Água	Água		
	Teor Total HCl		Legislação	3051A				Quente			
	Cu	Zn	mg/kg								
FONTES DE COBRE											
Carbonato de Cu	45	9	27.000	2,759	a	3,228	a	0,193	a	0,038	a
Minério de Cu	35	2	18.000	153,842	b	622,377	a	0,553	b	0,746	b
Sulfato de Cu penta	31		16.000	2,725	a	2,317	a	0,816	a	1,736	a
Cu Gr comercial	11	2	6.000	147,712	ab	337,254	a	1,337	b	0,358	b
Cu Pó comercial	10	1	5.000	180,435	ab	293,946	a	0,423	b	0,429	b
FONTES DE ZINCO											
Óxido de Zn		65	33.000	0,747	a	0	a	0,806	a	0	a
Carbonato de Zn		59	30.000	1,603	a	0	a	0,816	a	0,008	a
Sulfato de Zn hepta		36	18.000	6,936	a	5,900	a	1,071	a	0,513	a
Zn Gr comercial		15	7.500	4.172,589	b	14.391,970	a	0,936	c	12,921	c
Zn Pó comercial		41	21.000	37,112	a	23,908	a	0,983	a	0	a
FONTES DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS											
Lama de galvanização		21	11.000	90,257	a	27,495	a	0,223	a	0,083	a
Escoria de fundição de latão 1	17	27	22.000	43,062	a	122,433	a	0,346	a	0,142	a
Escoria de fundição de latão 2	1	15	8.000	41,091	a	52,849	a	0,391	a	0	a
Cinzas de latão	1	72	36.000	13,914	a	9,639	a	0,930	a	0	a
Média extratores (mg/kg)				349,627	B	1135,236	A	0,702	C	1,212	C

*Médias seguidas de mesma letra, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade.

1.3. Teores de Níquel

Os maiores teores de Ni foram encontrados no método HCl (739,576 mg/kg), seguido pelos métodos USEPA 3051A (374,434 mg/kg), água e água quente (Tabela 3). A percentagem extraída nos métodos HCl, água e água quente em relação ao método oficial do MAPA USEPA 3051A foi de 197%, 13% e 6%, respectivamente.

Para os fertilizantes Zn pó comercial e lama de galvanização, os teores extraídos pelo método USEPA 3051A foram superiores aos teores extraídos em HCl. Já para os fertilizantes minério de Cu, Cu Gr comercial, Cu pó comercial, Zn Gr comercial e escória de fundição de latão 1, os teores extraídos por HCl foram bem superiores aos teores extraídos pelo método USEPA 3051A. Neste contexto, destacam-se os fertilizantes Zn Gr comercial e a escória de fundição de latão 1 com teores de Ni extraídos pelo HCl de 2.997,661 mg/kg e 1.055,863 mg/kg, respectivamente e pelo método USEPA 3051A de 2.478,239 mg/kg e 449,968 mg/kg, respectivamente. O Ni é considerado micronutriente na legislação brasileira atual e, portanto, não existem níveis máximos tolerados.

TABELA 3 - Teores de Ni extraídos nos extratores em cada fonte de fertilizante e teores médios de Ni por extrator.

FERTILIZANTE	Extratores									
	Garantia (%)		Usepa		HCl	Água		Água		
	Teor Total HCl		3051A			Quente				
	Cu (%)	Zn (%)	mg/kg							
FONTES DE COBRE										
Carbonato de Cu	45	9	422,226	a	403,497	a	0,310	b	0,191	b
Minério de Cu	35	2	315,701	b	597,295	a	0,396	c	0,033	c
Sulfato de Cu	31		37,190	a	36,443	a	2,379	a	33,474	a
Cu Gr comercial	11	2	307,562	b	562,996	a	152,209	c	155,553	c
Cu Pó comercial	10	1	1.428,015	b	2.494,211	a	85,863	d	507,614	c
FONTES DE ZINCO										
Óxido de Zn		65	4,312	a	2,659	a	1,717	a	0,142	a
Carbonato de Zn		59	37,398	a	25,100	a	2,197	a	0,100	a
Sulfato de Zn		36	11,874	a	11,461	a	2,375	a	8,796	a
Zn Gr comercial		15	1.055,836	b	2.997,661	a	1,856	c	4,820	c
Zn Pó comercial		41	460,556	a	402,848	b	0,706	c	0,811	c
FONTES DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS										
Lama de galvanização		21	642,761	a	279,303	b	0,000	c	0,430	c
Escoria de fundição de latão 1	17	27	449,968	b	2.478,239	a	2,709	c	11,480	c
Escoria de fundição de latão 2	1	15	39,018	ab	46,501	a	0,000	b	0,000	b
Cinzas de latão	1	72	29,678	a	15,858	a	1,278	a	2,381	a
Média extratores (mg/kg)			374,434	B	739,576	A	48,267	C	21,719	D

*Médias seguidas de mesma letra, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade.

1.4. Teores de Pb

Os maiores teores de Pb foram encontrados no método HCl (6118,373 mg/kg) que apresentou extração muito superior ao método USEPA 3051A (2364,157 mg/kg), superando-o em 259% e os menores teores encontrados nos métodos água quente e água, sendo de 12% e 1% em relação ao método USEPA 3051A (Tabela 4). Para os fertilizantes minério de Cu, Zn Gr comercial, Zn pó comercial, escória de fundição de latão 1 e 2 e cinza de latão, os teores extraídos em HCl foram bem superiores aos valores encontrados pelo uso do método USEPA 3051A, sendo esses, respectivamente 277%, 173%, 148%, 250% e 280%. É importante considerar a possibilidade da utilização do método HCl para determinação do teor total ao invés do método USEPA 3051A nestes materiais, visto que o método oficial parece subestimar os reais teores destes contaminantes podendo levar ao enriquecimento do solo e trazer possíveis danos ambientais.

Os maiores teores de Pb no extrator HCl e método USEPA 3051A foram encontrados na escória de fundição de latão 1 com 35.260,624 mg/kg e 14.113,043, respectivamente e na cinza de latão com 32.981,618 mg/kg e 9.568,724 mg/kg, respectivamente. Estes teores são elevadíssimos e fora do tolerado pela legislação brasileira (IN 27, Brasil 2006) de 10.000 mg/kg. Para a cinza de latão, preocupa ainda mais o teor de 3.817,652 mg/kg solúvel em água quente em função do potencial de absorção pelas plantas e entrada na cadeia alimentar.

TABELA 4 - Teores de Pb extraídos nos extratores em cada fonte de fertilizante e teores médios de Pb por extrator.

FERTILIZANTE	Extratores										
	Garantia (%)		Máximo Legislação	Usepa 3051A		HCl		Água Quente		Água	
	Teor Total HCl										
	Cu (%)	Zn (%)									
mg/kg											
FONTES DE COBRE											
Carbonato de Cu	45	9	10.000	48,09	a	52,965	a	0,057	a	0,310	a
Minério de Cu	35	2	10.000	1.820,09	b	5.036,667	a	0	c	4,512	c
Sulfato de Cu	31		10.000	14,969	a	16,115	a	13,670	a	3,624	a
Cu Gr comercial	11	2	10.000	999,156	a	1.257,768	a	3,030	b	0	b
Cu Pó comercial	10	1	8.000	570,904	a	772,080	a	0,936	b	0	b
FONTES DE ZINCO											
Óxido de Zn		65	10.000	273,626	a	274,465	a	61,706	a	1,196	a
Carbonato de Zn		59	10.000	30,470	a	30,804	a	0,393	a	3,801	a
Sulfato de Zn		36	10.000	17,701	a	15,504	a	6,872	a	0	a
Zn Gr comercial		15	10.000	2.463,097	b	4.263,105	a	0,999	c	2,063	c
Zn Pó comercial		41	10.000	2.403,420	b	3.563,124	a	0,944	c	2,036	c
FONTES DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS											
Lama de galvanização		21	10.000	18,693	a	10,938	a	0,182	a	2,240	a
Escoria de fundição de latão 1	17	27	10.000	14.113,043	b	35.260,624	a	128,234	c	306,118	c
Escoria de fundição de latão 2	1	15	10.000	756,229	b	2.121,464	a	0,779	c	2,476	c
Cinzas de latão	1	72	10.000	9.568,724	b	32.981,613	a	3.817,652	c	19,418	d
Média extratores (mg/kg)				2.364,157	B	6.118,373	A	288,247	C	24,842	D

*Médias seguidas de mesma letra, na linha, não diferem entre si pelo teste de Tukey com 95% de probabilidade.

CONCLUSÃO

- ✓ A capacidade extrativa de extração de Cd, Pb, Ni e Cr em minérios e subprodutos industriais foi diferenciada entre os métodos HCl (MAPA) e USEPA, não podendo ser substituído um pelo outro.
- ✓ A capacidade extrativa da água e água quente foi baixa para a maioria dos metais nos diferentes materiais.
- ✓ O uso das escórias e cinzas de fundição de latão deve ser muito bem acompanhado em função dos elevados teores de Pb.

AGRADECIMENTOS



REFERÊNCIAS

- BRASIL. **Instrução Normativa n. 27**, de 05 de junho de 2006. Diário Oficial da União de 09/06/2006, Seção 1, Página 15.
- BRASIL. **Instrução Normativa n.5**, de 23 de fevereiro de 2007.. Diário Oficial da União de 01/03/2007a. Página 10.
- FDACS - Florida Department of Agriculture and Consumer Services / Division of Agricultural and Environmental Services. Secondary/Micronutrient analysis. Copper – Soluble FM-831. Disponível via: <http://www.flaes.org/pdf/FM-831.pdf>. Arquivo capturado em 17 de novembro de 2008.
- USEPA, 2008. EPA-3051A. Disponível em:
<<<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>> Acesso em 20 nov. 2008.
- VALE, F.; ALCARDE, J.C. **Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes**. Revista Brasileira de Ciência do Solo, v.23, p.441-451, 1999.