



**LUCAS ALBERTH RIBEIRO DO VALLE**

**AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM  
FERTILIZANTES E CORRETIVOS**

**LAVRAS - MG  
2012**

**LUCAS ALBERTH RIBEIRO DO VALLE**

**AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM FERTILIZANTES E  
CORRETIVOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

Co-Orientadora

Dra. Veridiana Cardozo Gonçalves

**LAVRAS-MG**

**2012**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca da UFLA**

Valle, Lucas Alberth Ribeiro do.

Avaliação de elementos-traço em fertilizantes e corretivos /  
Lucas Alberth Ribeiro do Valle. – Lavras: UFLA, 2012.  
75 p.: il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2012.  
Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme.  
Bibliografia.

1. Adubos. 2. Metais pesados. 3. Metodologias. 4. Métodos de  
extração. I. Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.8

**LUCAS ALBERTH RIBEIRO DO VALLE**

**AVALIAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM FERTILIZANTES E  
CORRETIVOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Recursos Ambientais e Uso da Terra, para obtenção do título de Mestre.

APROVADA em

Dr. Giuliano Marchi

EMBRAPA CERRADOS

Dr<sup>a</sup>. Veridiana Cardozo Gonçalves

UFLA

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

Orientador

**LAVRAS-MG**

**2012**

*Aos meus pais: Márcio e Loyola, pela dedicação, pelos exemplos e pelo apoio e amor incondicional prestado em todas as etapas da minha vida.*

*Aos meus avós Julio (in memoriam) e Edna, Sebastião (in memoriam) e Loyola, pela sabedoria, experiência e humildade passadas.*

*À minha esposa Karoline, pela paciência e pelo companheirismo e amor dedicados.*

*Ao meu filho Rafael, que acaba de chegar, e já é minha maior alegria e incentivo para continuar a jornada.*

*Aos tios e tias, que de alguma forma contribuíram para que este trabalho fosse realizado.*

*Aos amigos, que sem os quais não seria possível conhecer o verdadeiro sentido da palavra amizade.*

DEDICO

## **AGRADECIMENTOS**

A Universidade Federal de Lavras, e ao Departamento de Ciência do Solo, pela oportunidade.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro (Edital CNPq/MAPA/SDA N° 064/2008, Processo 578647/2008-7).

Aos professores do Departamento de Ciência do Solo, pela colaboração e ensinamentos transmitidos.

Ao Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme pela orientação, pela oportunidade e pelos ensinamentos transmitidos, que foram fundamentais para execução deste trabalho.

À Dra. Veridiana Cardozo Gonçalves, pela co-orientação e preciosa ajuda na construção deste trabalho.

Aos funcionários do Departamento de Ciência do Solo, pela convivência.

Aos amigos e amigas, Henrique, Willian, Camila, Guilherme, Ana Paula, Fábio, Carlos, João Gualberto, Geila e Daniela pela amizade, e preciosa ajuda na condução das análises.

## RESUMO

Com o crescente aumento populacional, vem a necessidade de cada vez mais produzir alimentos em quantidade e qualidade para satisfazer a demanda mundial. Logo, investimentos em técnicas que permitam a melhoria da qualidade do solo, da produtividade e dos produtos agrícolas serão indispensáveis para uma produção agrícola eficiente e sustentável. Contudo, os fertilizantes e corretivos utilizados na agricultura podem ser fontes de contaminação do ambiente pela adição de elementos-traço. Alguns destes elementos quando presentes em altas concentrações podem causar vários impactos negativos à saúde humana e ao meio ambiente, principalmente em regiões de agricultura intensiva e em solos tropicais, onde há maior necessidade de uso de nutrientes, dado o avançado estágio de intemperismo dos solos. Neste trabalho foram analisados os teores de As, Cd e Pb em diferentes fertilizantes e corretivos agrícolas comercializados no Brasil, através de dois métodos distintos: o 3051A (considerado um método padrão) e o HCl. Os teores dos elementos-traço encontrados nas amostras estão dentro dos limites estabelecidos na legislação brasileira (IN 27) e variaram de <LD a 2536 mg kg<sup>-1</sup> para As, de 1 a 156 mg kg<sup>-1</sup> para Cd e de 3,9 a 4100 mg kg<sup>-1</sup> para Pb. O método 3051A foi cerca de 20% mais eficiente na extração dos elementos-traço do que o método HCl, porém o método HCl se mostrou potencialmente interessante principalmente para extração de Cd e Pb, devido a sua praticidade, a boa recuperação encontrada nas amostras padrão e a boa correlação para com o método padrão (3051A).

Palavras-chave: Elementos-traço. Fertilizantes e corretivos. Métodos de extração.

## ABSTRACT

With the growing population appears the need for increasing food production in quantity and quality to meet the global food demand. Therefore, investments in techniques for improving soil quality, productivity and agricultural products will be essential for an efficient and sustainable agricultural production. However, lime and fertilizers used in agriculture can be sources of environmental contamination with trace elements. Some of these elements can cause negative impacts on human health and the environment, especially in regions of intensive agriculture and in tropical soils, where there is possibility of high use of agrochemicals. In this work we analyzed the concentrations of As, Cd, and Pb in different fertilizers and agricultural limestones marketed in Brazil, by two different methods: the USEPA 3051A (considered a standard method) and HCl. The content of trace elements found in the samples are within the limits established by the Brazilian legislation, ranging from <LD to 2536 mg kg<sup>-1</sup> for As, 1 to 156 mg kg<sup>-1</sup> for Cd and from 3.9 to 4100 mg kg<sup>-1</sup> for Pb. The 3051A method was about 20% more efficient in the extraction of trace elements than the HCl method. However, using HCl is potentially interesting especially for the extraction of Cd and Pb, due to the practicality of the method, good recovery found in standard samples and a good correlation with the standard method (USEPA 3051A).

Keywords: Trace-elements. Fertilizers and Lime. Extraction procedures



## SUMÁRIO

	Página
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	9
<b>2 REFERÊNCIAL TEÓRICO</b> .....	12
2.1 Elementos-traço.....	12
2.2 Arsênio.....	13
2.3 Cádmio.....	14
2.4 Chumbo.....	15
2.5 Concentrações de elementos-traço em fertilizantes.....	16
2.6 Adições globais de elementos-traço via fertilizantes.....	18
2.7 Legislação mundial e brasileira sobre elementos-traço.....	19
2.8 Elementos-traço e seus impactos a saúde humana e ao meio ambiente.....	25
2.9 Produção mundial de adubos fosfatados, e concentrações de elementos-traço nas matérias-primas utilizadas na fabricação de fertilizantes.....	28
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	35
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	41
4.1 Método 3051A.....	41
4.1.1 Fertilizantes NPK.....	41
4.1.2 Fertilizantes com garantias de macronutrientes primários e micronutrientes.....	46
4.1.3 Fertilizantes fornecedores de micronutrientes.....	50
4.2 PCA- Relações entre as concentrações dos nutrientes contidos fertilizantes com teores de elementos-traço.....	54
4.2.1 Fertilizantes NPK.....	54
4.2.2 Fertilizantes com garantias de macronutrientes primários e micronutrientes.....	55
4.2.3 Fertilizantes fornecedores de micronutrientes.....	56
4.3 Comparação entre os métodos 3051A e HCl.....	57
4.4 Teores de Cd e Pb nos corretivos agrícolas.....	65
5. Conclusões.....	68
REFERÊNCIAS.....	69

## 1 INTRODUÇÃO

Com o já conhecido e crescente desenvolvimento populacional, vem a necessidade de cada vez mais produzir alimentos em quantidade e qualidade para satisfazer a demanda mundial. Logo, investimentos em técnicas que permitam a melhoria da qualidade do solo e dos produtos agrícolas serão indispensáveis para uma eficiente produção.

Os solos brasileiros apresentam fertilidade natural muito baixa, sendo fundamental a introdução de maiores quantidades de fertilizantes e insumos para obtenção de uma produção adequada. O uso dos fertilizantes promove o acréscimo de até 50% na produtividade das culturas (LOPES e GUILHERME, 2007).

Contudo atividades antrópicas, como a agricultura, podem resultar em aumento das concentrações de elementos-traço (ETs) no ambiente, elementos estes, metais catiônicos e aniônicos normalmente encontrados em baixas concentrações (normalmente menor que  $0,1 \text{ dag kg}^{-1}$ ) em qualquer corpo (SPARKS, 1995), que podem ser prejudiciais a saúde humana e ao meio ambiente, caso ocorram em níveis tóxicos no ambiente. Tais contaminantes podem ter origem tanto de processos naturais (vulcanismo terrestre, intemperismo de rochas e minerais e deposição atmosférica), quanto antropogênicos (efluentes domésticos e industriais, emissões atmosféricas, processos industriais, aplicação de fertilizantes e corretivos agrícolas) (GUILHERME et al., 2005).

Tradicionalmente, o enriquecimento do solo com estes elementos se relaciona com as atividades industriais e mineradoras (ALLOWAY, 1990). No entanto, vários trabalhos tem destacado a presença de ETs em materiais usados para melhoria das condições químicas e físicas dos solos (AMARAL SOBRINHO et al., 1992; LIMA, 2001; GONÇALVES E PESSOA, 2002;

MARÇAL et al., 2003; CHANG et al., 2004; CAMPOS et al., 2005; MALAVOLTA E MORAIS, 2006; BIZARRO, 2007; BIZARRO et al., 2008; CHEN et al., 2008; FREITAS et al., 2009, GONÇALVES, 2009). Além das atividades industriais e de mineração, a aplicação de fertilizantes também é uma prática que pode elevar a concentração de ETs no ambiente (ALLOWAY, 1990; KABATA-PENDIAS e PENDIAS, 2001; PIERANGELI et al., 2004; GUILHERME et al., 2005). Alguns destes elementos apresentam maior importância devido a suas maiores concentrações em fertilizantes e sua toxicidade em função do ambiente onde eles se encontram.

As concentrações de contaminantes em fertilizantes são derivadas das matérias-primas utilizadas para a produção do insumo ou são introduzidas durante o seu processo de fabricação, sendo as matérias-primas utilizadas na fabricação de adubos fosfatados e de micronutrientes as principais fontes de contaminação do fertilizante com ETs (HOODA, 2010).

Uma vez no solo, os ETs podem contaminar as águas superficiais, subsuperficiais e bacias hidrográficas, por erosão e lixiviação, ou se acumular nas plantas em concentrações tóxicas aos animais e seres humanos sem que haja alteração de crescimento ou aparecimento de algum sintoma de deficiência nos vegetais, facilitando assim a entrada destes elementos na cadeia alimentar (GIMENO-GARCIA et al., 1996; MARCHIORI Jr., 2003).

De modo geral, os ETs apresentam bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar. A bioacumulação é o processo através do qual os seres vivos absorvem e retêm substâncias químicas no seu organismo (NOLAN et al., 2003), enquanto a biomagnificação é o aumento da concentração de uma substância nos organismos vivos à medida que aumenta o nível trófico (VIEIRA, 2007).

Em alguns sistemas agrícolas, a entrada de ETs no solo pela aplicação de fertilizantes e insumos pode ser maior do que as saídas através da absorção pelas plantas e lixiviação, por isso o uso continuado destes insumos pode trazer

acúmulo de ETs no solo (MOLINA et al., 2009). Entretanto, McBride e Spiers (2001) relatam que um aumento significativo do teor de ETs nos solos pela aplicação de fertilizantes pode levar décadas.

As análises químicas de inspeção em fertilizantes feitas pelo Ministério de Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) até o ano de 2006 não incluíam a determinação de elementos-traço potencialmente tóxicos em fertilizantes inorgânicos, nem discutia sobre métodos para sua determinação ou seus limites de tolerância (BIZARRO et al., 2008). Atualmente a legislação vigente no Brasil, por meio da instrução normativa 27 (IN27), já estabelece limites máximos de ETs em fertilizantes para serem produzidos, importados ou comercializados no país (BRASIL, 2006). Tendo em vista que os fertilizantes são uma potencial fonte de introdução de ETs no ambiente, o conhecimento da concentração destes elementos em insumos agrícolas (fertilizantes e corretivos) e de métodos de extração eficientes é imprescindível para propiciar maior segurança à população, principalmente em regiões de agricultura intensiva e em solos tropicais onde há maior necessidade de uso de nutrientes, dado o avançado estágio de intemperismo dos solos. Neste estudo foram analisados os ETs As, Cd e Pb, pelos métodos 3051A e HCl.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Elementos-traço

Na química ambiental o termo elemento-traço ou, às vezes, metal pesado tem sido usado para tratar de alguns elementos (metais catiônicos e aniônicos) presentes em baixas concentrações (usualmente  $< 0,1\%$ ) em solos, plantas e animais, incluindo os seres humanos (PIERZYNSKI et al., 1994; SPARKS, 1995).

Alguns ETs são considerados essenciais do ponto de vista biológico, enquanto outros não o são. Entretanto, mesmo os essenciais podem, quando presentes em altas concentrações no ambiente e sob certas condições específicas, causar impactos negativos diversos a ecossistemas terrestres e à saúde humana, constituindo-se, assim, em um problema ambiental ou de saúde pública. Dentre os ETs para os quais não se conhece nenhuma função biológica estão arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg). Já aqueles considerados importantes para o homem e, ou, as plantas compreendem, dentre outros, cromo (Cr), ferro (Fe), níquel (Ni), selênio (Se) e zinco (Zn). Os ETs que são motivo de maior preocupação em fertilizantes inorgânicos são justamente aqueles para os quais não se conhece nenhuma função biológica, ou seja, As, Cd, Pb, Cr e Hg (BRASIL, 2006). Neste estudo a ênfase foi dada aos elementos: As, Cd e Pb.

## 2.2 Arsênio (As)

O As inorgânico possui concentração média na crosta terrestre estimada em  $1,8 \text{ mg kg}^{-1}$ . É encontrado geralmente em maiores concentrações em sedimentos argilosos ( $13 \text{ mg kg}^{-1}$ ), do que em rochas (KABATA-PENDIAS, 2011). Encontra-se distribuído em vários ecossistemas sendo considerado, segundo Rezanka e Sigler (2008), o vigésimo elemento mais abundante na crosta terrestre. Até a década de 1970, cerca de 80% do As era utilizado na fabricação de pesticidas. Devido à sua toxicidade, o uso de pesticidas com As diminuiu para cerca de 50%, entretanto compostos de As orgânico ainda são utilizados como pesticidas (MATSCHULLAT, 2000). As fontes antropogênicas de As estão relacionadas à atividades como processamento de metais, atividades de mineração, a combustão do carvão, uso de pesticidas e insumos agrícolas, sendo que a sua biodisponibilidade em solos contaminados pode chegar a concentrações de até  $960 \text{ mg kg}^{-1}$  (GAO et al., 1997).

Os óxidos de ferro e alumínio geralmente desempenham um papel importante no controle da concentração de As em solos, uma vez que as formas aniônicas,  $\text{AsO}_2^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , e  $\text{H}_2\text{AsO}_3^{2-}$ , predominam em soluções do solo, embora cátions ( $\text{As}^{3+}$  e  $\text{As}^{5+}$ ) também podem estar presentes, sendo que a mobilidade de As no solo é proporcional ao conteúdo do elemento adicionado e inversamente proporcional ao tempo e ao conteúdo de ferro e alumínio (KABATA-PENDIAS, 2011).

As principais rotas de absorção de arsênio para humanos são inalação e ingestão de partículas contaminadas, sendo que o As também pode ser facilmente absorvido por uma grande variedade de culturas e espécies de pastagens (BECKETT et al., 1979). Na forma trivalente é muito tóxico, pois interage com os grupos sulfidrilas das moléculas orgânicas, sendo ele considerado a substância mais perigosa na lista prioritária de substâncias

perigosas (The ATSDR 2011 Substance Priority List) da ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). A “Environmental Protection Agency” (EPA) cita que a toxicidade do As decresce da seguinte maneira: Compostos de  $\text{As}^{3+}$  inorgânico > Compostos de  $\text{As}^{5+}$  inorgânico > Compostos de  $\text{As}^{3+}$  orgânico > Compostos de  $\text{As}^{5+}$  orgânico, sendo o  $\text{As}^{3+}$  inorgânico cerca de 60 vezes mais tóxico que o  $\text{As}^{5+}$  inorgânico.

### 2.3 Cádmio (Cd)

O Cd apresenta concentração média na crosta terrestre de  $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ , dificilmente ocorre na sua forma elementar e sua abundância está correlacionada a rochas ígneas e sedimentares. Nos solos agrícolas, o Cd tende a se acumular na camada superficial, devido a aplicações de fertilizantes em longo prazo (LOGANATHAN et al., 1995), além de deposições atmosféricas e da reciclagem de plantas (ALLOWAY, 1990). Dentre os ETs, o Cd é considerado um dos principais contaminantes do ambiente (CHEN E KAO, 1995). O Cd é produzido, como subproduto, principalmente nas áreas de mineração e refino de minérios de Zn e Pb. Geralmente, 3 kg de Cd são produzidos para cada tonelada produzida na mineração e refinamento de Zn, podendo também ser encontrado em materiais reciclados, tais como as baterias de Zn-Cd (KABATA-PENDIAS, 2011).

Nos solos, o Cd está presente como cátion divalente ( $\text{Cd}^{2+}$ ), em associação com a fase orgânica ou na forma de complexos inorgânicos ( $\text{CdCl}_n^{2-n}$ ,  $\text{CdSO}_4^0$ ,  $\text{CdHCO}_3^+$ ). (HOODA, 2010).

Esse elemento normalmente se encontra biodisponível para as plantas, pois possui alta mobilidade, de acordo com Taylor e Percival (2001), entre 55%

e 90% do Cd na solução do solo está na forma livre de íons metálicos ( $\text{Cd}^{2+}$ ) e está prontamente disponível para plantas.

Sendo catiônico, o Cd tem sua disponibilidade, solubilidade aumentada em solos com pH mais ácidos, com baixa capacidade de troca de cátions e com ligantes aniônicos e frações da matéria orgânica mais solúveis (HOODA, 2010), sendo que para cada unidade de declínio de pH no solo, a absorção de Cd pela planta aumenta de 2 a 4 vezes, devido ao aumento nas concentrações de Cd na solução do solo (VAN DER SLOOT et al., 1996).

O Cd é disponibilizado naturalmente e antropicamente no ambiente, sendo essa última, ocasionada principalmente pelo descarte de baterias, atividades de mineração e aplicação de fertilizantes e resíduos orgânicos (CALABRESE et al., 1989).

Segundo a Agência de Controle de Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças dos EUA (ATSDR, 2011) o Cd ocupa a sétima posição na lista de substâncias perigosas aos seres humanos, portanto é considerado um dos metais mais ecotóxicos, que apresentam efeitos adversos sobre todos os processos biológicos dos seres humanos, animais e plantas (GUYTON e HALL, 2006).

## **2.4 Chumbo (Pb)**

O chumbo (Pb) ocorre em concentração média na crosta terrestre de 15  $\text{mg kg}^{-1}$ . Sua concentração em rochas ígneas e matrizes argilosas, varia de 10 a 25  $\text{mg kg}^{-1}$  e 14 a 40  $\text{mg kg}^{-1}$  (KABATA-PENDIAS, 2011). Na natureza este elemento ocorre principalmente na forma  $\text{Pb}^{2+}$ , embora seja conhecido também o  $\text{Pb}^{4+}$ . Tyler e Olsson (2001) citam que o chumbo é o metal mais estável



no solo, e que o tempo necessário para uma redução de 10% da sua concentração total por lixiviação em solos foi calculado em aproximadamente 200 anos. Kitagishi e Yamane (1981) calcularam que o período para que a quantidade total de Pb no solo diminua pela metade varia de 740 a 5900 anos.

Vários países relatam a contaminação do solo por Pb (BARON et al., 2006). Entretanto, apesar do Pb ocorrer naturalmente em todas as plantas, ainda não foi mostrado seu papel no metabolismo das mesmas. Sendo o Pb um metal muito estável no solo, sua transferência para cadeia alimentar é considerada pequena, portanto as duas vias principais de contaminação humana por Pb são inalação de poeira e ingestão de partículas contaminadas (KABATA-PENDIAS, 2011). O Pb também é considerado um dos metais mais perigosos devido a sua severidade tóxica. É classicamente uma substância acumulativa crônica, sendo que dos vários órgãos afetados, o grande prejudicado é o sistema nervoso central, podendo levar a morte dependendo da concentração no sangue (ATSDR, 2011).

## **2.5 Concentrações de ETs em fertilizantes**

As concentrações de ETs em fertilizantes variam muito, dependendo da matéria-prima utilizada e sua forma de produção. Nziguheba e Smolders (2008) analisaram 196 amostras de fertilizantes fosfatados provenientes de 12 países europeus, e citam que as concentrações de Cd variaram de 0,7 a 42 mg kg<sup>-1</sup>. Para As e Pb, os autores citam apenas os teores médios encontrados, que foram 7,6 e 2,9 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Hooda (2010) revela que as concentrações de As, Cd e Pb em rochas fosfatadas no mundo variam de 3 a 79 mg kg<sup>-1</sup> para As, de

0,5 a 150 mg kg<sup>-1</sup> para Cd e de <1 a 55 mg kg<sup>-1</sup> para Pb. Em Mazidag, na Turquia, as concentrações médias de Cd e Pb em rochas fosfatadas da região foram de 7,72 e 6,32 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (AYDIN et al., 2010). Sauerbeck (1984), em rochas fosfatadas da África, do Senegal e de Israel, encontrou teores de Cd variando de 3,0 a 75,0 mg kg<sup>-1</sup>. Alloway (1995) encontrou teores de Cd em fertilizantes fosfatados, variando entre 0,1 e 170 mg kg<sup>-1</sup>. Segundo Van Kauwenbergh (1995), os teores de Cd nos fertilizantes conhecidos como MAP e DAP e no sulfato de amônio podem variar de 1 mg kg<sup>-1</sup> a mais de 200 mg kg<sup>-1</sup>. Já Bizarro et al. (2008) citam teores de Cd nos fertilizantes fosfatados situando-se entre 0,67 e 42,93 mg kg<sup>-1</sup>.

Um estudo baseado em uma pesquisa realizada pelo Departamento de Alimentação e Agricultura da Califórnia (CDFA, 1998), citado por Chen et al. (2008), em fertilizantes fosfatados e fornecedores de micronutrientes comercializados no estado da Califórnia, revelou concentrações máximas de ETs de 85 mg kg<sup>-1</sup> para As, 5.000 mg kg<sup>-1</sup> para Cd e 73,5 mg kg<sup>-1</sup> para Pb. Rodella e Alcarde (2001), analisando fertilizantes fornecedores de Zn encontraram teores de até 2.054,1 e 87,2 mg kg<sup>-1</sup> para Pb e Cd, respectivamente. Em Minas Gerais, fertilizantes fosfatados e fertilizantes fosfatados com micronutrientes foram analisados por Amaral Sobrinho et al. (1992), e os teores máximos encontrados foram de 14,6 e 275 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente para Cd e Pb.

Enfim, no Brasil e no mundo alguns trabalhos vêm sendo realizados com o objetivo de determinar as concentrações de ETs em fertilizantes. Os resultados obtidos no Brasil são bastante variáveis. Para Cd, por exemplo, os valores encontrados oscilam entre <LD e 77 mg kg<sup>-1</sup>. As concentrações de Cd, Pb e Cr nos fertilizantes brasileiros estão descritos na tabela 1. Para As os resultados no Brasil ainda são escassos. É importante enfatizar que mesmo que os teores de ETs nos solos não alcancem valores alarmantes, estes elementos podem

permanecer em formas biodisponíveis e ou bioacessíveis por muitos anos (ALLOWAY, 1990).

Tabela 1 Teores de ETs tóxicos em fertilizantes brasileiros

Elemento	Teor em Fertilizante					
	Fosfatado		Micronutriente		Demais	
	Min.	Máx.	Min.	Máx.	Min.	Máx.
	----- mg kg <sup>-1</sup> -----					
Cd	<LD	77	<LD	563	0,4	146
Cr	<LD	1070	<LD	6000	<LD	102
Pb	<LD	239	<LD	26100	<LD	275

<LD: abaixo do limite de detecção. Fonte: Malavolta e Moraes (2006).

## 2.6 Adições globais de ETs via fertilizantes

As adições globais de elementos-traço em solos por fertilizantes seriam na ordem de 30.000–250.000 kg ano<sup>-1</sup> de Cd, 50.000–580.000 kg ano<sup>-1</sup> de Cu, 30.000–380.000 kg ano<sup>-1</sup> de Cr, 200.000–550.000 kg ano<sup>-1</sup> de Ni, 420.000–2.300.000 kg ano<sup>-1</sup> de Pb e 260.000–1.100.000 kg ano<sup>-1</sup> de Zn (NRIAGU E PACYNA, 1988). Nicholson et al. (2003) estimaram que a introdução anual de ETs em solos devido à utilização de fertilizantes fosfatados na Inglaterra e no País de Gales foi de 1,6 g ha<sup>-1</sup> de Cd, 0,5 g ha<sup>-1</sup> de Pb, e 1,1 g ha<sup>-1</sup> de As. Entretanto, Niziguheba e Smolders (2008), estudando a entrada de ETs no solo via adubos fosfatados em 12 diferentes países da Europa, encontraram valores semelhantes aos encontrados por Nriagu e Pacyna (1988) para Cd, mas para Pb e As os valores foram cerca de duas vezes maiores.

Nos Estados Unidos, a utilização de rochas fosfatadas da região oeste resultou em adição de  $100 \text{ g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  de Cd (MULLA et al., 1980). No Brasil, um estudo de Freitas et al. (2009) sobre alguns fertilizantes fosfatados revelou que para cada  $100 \text{ kg}$  de  $\text{P}_2\text{O}_5$  aplicados por hectare há uma adição de até  $1,5 \text{ g ha}^{-1}$  de Cd e de até  $23,75 \text{ g ha}^{-1}$  de Pb.

## 2.7 Legislação mundial e brasileira sobre ETs em fertilizantes e corretivos

A legislação internacional apresenta ampla faixa de variação em relação aos valores limites de metais em fertilizantes (Tabela 2). Nos Estados Unidos, os teores máximos permitidos de As, Cd e Pb em fertilizantes fosfatados são de 13, 10 e  $61 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente (DATTA et al., 2007), sendo que o limite de Cd é referente à concentração do elemento em  $\text{mg kg}^{-1}$  por ponto percentual de  $\text{P}_2\text{O}_5$  contido nos fertilizantes. Já no Japão e na Austrália, o valor limite de Cd na massa total dos fertilizantes fosfatados é de 343 e  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  respectivamente. (AFPC, 2011; HOODA, 2010).

Tabela 2 Teores máximos de elementos-traço tóxicos permitidos em fertilizantes fosfatados

Instituição	País	Teor			
		As	Cd	Pb	Hg
		----- $\text{mg kg}^{-1}$ -----			
OECD <sup>1</sup>	Suíça	-	50 <sup>#</sup>	-	-
	Finlândia	-	50 <sup>#</sup>	-	-
	Suécia	-	100 <sup>#</sup>	-	-
	Noruega	-	100 <sup>#</sup>	-	-
	Dinamarca	-	110 <sup>#</sup>	-	-
	Nova Zelândia	-	280 <sup>#</sup>	-	-

Tabela 2 Continua

	Bélgica	-	200 <sup>#</sup>	-	-
	Alemanha	-	200 <sup>#</sup>	-	-
	Áustria	-	120 <sup>#</sup>	-	-
AAPFCO <sup>2</sup>	EUA	13	10*	61	1
USEPA <sup>3</sup>	Califórnia	2	4*	20	-
	Washington <sup>4</sup>	13	165	61	1
	Austrália	-	300 <sup>#</sup>	-	5
	Japão	50	343 <sup>#</sup>	100	5

<sup>1</sup> Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico; <sup>2</sup> Associação Americana de Controle Oficial de Fertilizantes; <sup>3</sup> Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos; <sup>4</sup> Trevizam (2005); \* mg de ETs por 1% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. <sup>#</sup> mg kg<sup>-1</sup> P. Fonte: Adaptado de Hooda (2010) e Malavolta e Moraes (2006).

No Estado da Califórnia os limites máximos permitidos de ETs por ponto percentual de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sofreram modificações ao longo dos anos, sendo que no dia 1 de janeiro de 2002, os limites admissíveis eram 4 mg kg<sup>-1</sup> de arsênio, 6 mg kg<sup>-1</sup> de cádmio e 20 mg kg<sup>-1</sup> de chumbo. Já em 01 de janeiro de 2003, eram 3 mg kg<sup>-1</sup> de arsênio e 5 mg kg<sup>-1</sup> de cádmio, sendo que o chumbo permaneceu em 20 mg kg<sup>-1</sup>. Em 01 de janeiro de 2004, os limites foram reduzidos para níveis finais de 2 mg kg<sup>-1</sup> de arsênio, 4 mg kg<sup>-1</sup> de cádmio e 20 mg kg<sup>-1</sup> de chumbo. Estes valores finais corroboram com aqueles permitidos no Brasil na Instrução Normativa número 27 de 2006, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2006).

A American Association of Plant Food Control (AAPFCO) indica que a quantidade admissível de cádmio nos fertilizantes fosfatados é de 10 mg kg<sup>-1</sup> de Cd por cada 1 % de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os limites de cádmio em “The Heavy Metal Rule” da AAPFCO's Statement of Uniform Interpretation and Policy (SUIP) #25

(AAPFCO, 2011) foram desenvolvidos em conjunto com os estudos de avaliação de risco e contou com a colaboração da United States Environmental Protection Agency (USEPA), do departamento de Califórnia da Alimentação e Agricultura (CDFA) e do Instituto de Fertilizantes (TFI).

O regulamento de Washington propõe os valores de 13, 165, 61 e 1 mg kg<sup>-1</sup> de As, Cd, Pb e Hg, respectivamente, como limites máximos de ETs nos fertilizantes. A República Popular da China, em 2002, apresentou documentos à Organização Mundial do Comércio (OMC), indicando que os teores máximos permitidos de elementos-traço como arsênio, cádmio, chumbo, cromo e mercúrio em fertilizantes seriam estabelecidos. Estes limites seriam aplicados aos fertilizantes produzidos internamente e importados. O limite máximo de Cd em fertilizantes proposto foi de 8 mg kg<sup>-1</sup>, sendo este um limite absoluto, e não baseado no conteúdo de nutrientes. Essa norma para Cd afetaria alguns produtores de fertilizantes na China, pois, segundo Van Kauwenbergh (2009), algumas minas, incluindo as da província de Guangxi, possuem níveis elevados do ET, o que inviabilizaria a produção de fertilizantes fosfatados no país. Contudo, o TFI (The Fertilizer Institute) apresentou documentos para o Gabinete do Representante de Comércio dos Estados Unidos e ao Comitê da OMC sobre os obstáculos técnicos ao comércio protestando contra a aplicação dessa norma por várias razões, com isso a China retirou os limites propostos.

Os níveis máximos de cádmio em fertilizantes propostos para adoção pela UE são muito rigorosos, praticamente obrigando o uso de matérias-primas com os mais baixos teores de cádmio ou a implementação de estratégias para remoção do mesmo. Nos EUA, os valores de Cd permitidos são maiores e não restringem o uso das rochas fosfatadas mais comercialmente disponíveis para a produção de fertilizantes.

A legislação brasileira que regulamenta a utilização dos fertilizantes na agricultura estabelece que nos mesmos seja indicada a garantia mínima dos

nutrientes para as plantas (BRASIL, 2004). As análises químicas realizadas na inspeção dos fertilizantes inorgânicos não incluíam até o ano de 2006 a determinação de ETs potencialmente tóxicos, nem mencionavam sobre métodos para determinação ou limites de tolerância dos mesmos em fertilizantes (BIZARRO, 2007), o que levou o Ministério da Agricultura (MAPA) a propor limites máximos para alguns ETs tóxicos em fertilizantes e corretivos.

Na Instrução Normativa 27 (IN27), de junho de 2006, que dispõe sobre os fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados no Brasil, constam os limites estabelecidos referentes às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. Os limites máximos de contaminantes estão descritos nas tabelas 3, 4 e 5 (BRASIL, 2006).

Tabela 3 Limites máximos de elementos-traço tóxicos admitidos em fertilizantes minerais que contenham o nutriente fósforo, micronutrientes com fósforo e micronutrientes em mistura com os demais nutrientes

ET	Valor admitido mg kg <sup>-1</sup> por ponto % de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e por ponto % da somatória de micronutriente		Valor máx. admitido mg kg <sup>-1</sup> na massa total do fertilizante	
	Coluna A <sup>1</sup>	Coluna B <sup>2</sup>	Coluna C <sup>3</sup>	Coluna D <sup>4</sup>
As	2	500	250	4000
Cd	4	15	57	450
Cr	40	500	-	-
Hg	0,05	10	-	-
Pb	20	750	1000	10000

<sup>1</sup> Aplicável a P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; <sup>2</sup> Aplicável a somatório da garantia de micronutrientes; <sup>3</sup> Aplicável aos fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários

e micronutrientes; <sup>4</sup> Aplicável aos fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes e aos fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes

Tabela 4 Limites máximos de elementos-traço admitidos para os fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários, para os que têm até 5% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e para os demais não especificados

Elemento-traço	Valor máx. admitido em mg kg <sup>-1</sup> na massa total do fertilizante
As	10
Cd	20
Cr	200
Hg	0,20
Pb	100

Fonte: Brasil, 2006.

Tabela 5. Limites máximos de ETs admitidos nos corretivos de acidez

Elemento-traço	Valor máx. admitido em mg kg <sup>-1</sup> na massa total do fertilizante do fertilizante
Cd	20
Pb	1.000

Fonte: Brasil, 2006.

O valor máximo admitido de ETs em miligrama por quilograma por ponto percentual de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é de 2, 4 e 20 mg kg<sup>-1</sup> para As, Cd e Pb respectivamente. Já o valor admitido por ponto percentual de somatório de micronutrientes é de 500, 15 e 750 mg kg<sup>-1</sup>. A IN27 estabelece ainda teores máximos para cromo e mercúrio. Além de limites por ponto percentual de nutrientes, a legislação também apresenta valores limites de ETs na massa total



dos fertilizantes, sendo que, neste quesito são regulamentados apenas As, Cd, e Pb. Para fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes os valores são 250, 57 e 1000 mg kg<sup>-1</sup> para As, Cd e Pb. Já para os fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes e para os fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes, estes valores são 4.000, 450 e 10.000 mg kg<sup>-1</sup>. Para os corretivos de acidez apenas Cd e Pb são regulamentados na legislação, sendo que os teores máximos permitidos são de 20 e 1.000 mg kg<sup>-1</sup> para Cd e Pb.

A Instrução Normativa 24 de junho de 2007 (BRASIL, 2007) trata dos métodos reconhecidos para determinação de elementos tóxicos em fertilizantes, corretivos agrícolas, condicionadores de solo e substratos para plantas. Tais métodos estão descritos na Agência de Proteção Ambiental dos EUA (USEPA, 1998) e na Divisão de Serviços de Agricultura e Ambiente – Divisão da AES, Flórida em Métodos para fertilizantes (<http://www.flaes.org/aes-fsflab/methodsanalysis>) e têm como princípio, extrair os ETs das amostras.

Desse modo, é importante estar atento a estes valores regulamentados na legislação brasileira, bem como às metodologias analíticas utilizadas para obtenção destes valores, tendo em vista que o estudo de metodologias confiáveis na extração de substâncias potencialmente tóxicas é imprescindível para a verificação de métodos mais eficazes, propiciando uma maior segurança no método e conseqüentemente na legislação vigente. É de suma importância no âmbito de verificar como está a qualidade desses insumos aplicados e traçar uma perspectiva futura em relação à segurança ambiental e saúde humana.

## **2.8 Elementos-traço e seus impactos ao ambiente e a saúde humana**

Dentre os problemas ambientais, a presença de ETs e outros elementos potencialmente perigosos tanto em fertilizantes quanto em corretivos tem ganhado destaque. Existem 16 elementos associados à rocha fosfatada e aos fertilizantes que são potencialmente perigosos para a saúde humana, sendo os mais comuns As, Cd, Pb, Cr, Hg, U, V e Se (VAN KAUWENBERGH, 2009).

Quando as rochas fosfatadas são usadas como fertilizantes (aplicação direta) ou como matéria-prima para produzir fertilizantes, os ETs podem ser introduzidos e redistribuídos em produtos e subprodutos comercializados. Tais elementos reagem com ligantes difusores, com macromoléculas e com ligantes presentes em membranas o que, muitas vezes, lhes conferem as propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, persistência no ambiente e distúrbios nos processos metabólicos dos seres vivos (HUTTON e MEEUS, 2001). Os processos de bioacumulação e biomagnificação fazem com que concentrações de ETs consideradas normais possam se tornar concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota e para o homem (NOLAN et al., 2003).

O Cd tem sido o elemento de maior preocupação em fertilizantes, principalmente nos fosfatados (LANDER e HELLSTRAND, 2000), porém vários outros elementos potencialmente tóxicos a animais e seres humanos podem estar presentes em diversos adubos e insumos agrícolas.

O Cd não tem nenhuma função biológica conhecida em animais e plantas, sendo que seus sintomas de toxicidade crônica incluem problemas respiratórios, disfunção renal, distúrbios do metabolismo do cálcio e doenças ósseas, como osteoporose e fratura óssea espontânea, o ET pode acumular nos rins com uma meia-vida de 10-35 anos (WHO, 2010).

Um exemplo sobre os efeitos causados em função da exposição prolongada ao Cd é a doença conhecida como Itai-itai. Esta doença foi provocada pela ingestão de alimentos e água contaminados pelo Cd em áreas da Bacia do Rio Jinzu em Toyama no Japão. O consumo de arroz e de água nas áreas com concentrações elevadas de Cd provocou a contaminação de vários cidadãos japoneses (VAN KAUWENBERGH, 2001).

A exposição dessas pessoas às fontes de contaminação de ETs começou no início do século 20, e a doença não era atribuída à exposição a ETs. As principais características clínicas da doença de Itai-itai são osteomalacia acompanhados por osteoporose e disfunções renais múltiplas. O Cd também é citado como uma substância que causa alterações endócrinas devido à sua capacidade de se ligar em receptores dos estrogênios celulares e, portanto, “imitar” as suas funções (DARBRE, 2006). Há também algumas evidências de que a exposição a Cd possa levar ao desenvolvimento de câncer de próstata e de mama (WAALKES, 2003). Muitos casos de intoxicação crônica por Cd também têm sido relatados em alguns países como os Estados Unidos, Inglaterra e França (HOODA, 2010).

O Pb também tem causado intoxicação humana em vários países. Van Kauwenbergh (2009) cita que a intoxicação por Pb também é conhecida em ambientes industriais, principalmente associada à exploração do mineral de zinco, tanto na Europa como na América do Norte. O Pb atravessa a barreira sanguínea cerebral, fazendo com que o sistema nervoso central seja o órgão mais afetado nos humanos, causando ataxia, convulsões, coma, e até mesmo a morte (CALABRESE et al., 1989).

A intoxicação por As também é um motivo de preocupação mundial, o As é o elemento mais perigoso dos ETs a saúde humana segundo a ATSDR (ATSDR, 2011). A exposição a este ET resulta em diversos danos a diferentes órgãos podendo desativar centenas de enzimas envolvidas em diversos processos

biológicos celulares. O efeito mais característico de exposição crônica é hiperqueratose das mãos e pés, aliada a hiperpigmentação. Outros efeitos são distúrbios vasculares periféricos, o que pode resultar em gangrena e consequente amputação de membros. O As é altamente cancerígeno, sendo que uma forma rara de câncer no fígado tem sido associada a exposições prolongadas de As.

A Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA), através da EPA's Integrated Risk Information System (IRIS), faz uma revisão sobre a exposição humana aos ETs. Foi verificado um aumento da mortalidade por câncer de pulmão em várias populações expostas ao As principalmente por inalação (em atividades de mineração, produção de pesticidas e insumos agrícolas), além disso, um aumento da mortalidade humana devido ao câncer em órgãos internos (fígado, rim, pulmão e bexiga) e uma alta incidência de câncer de pele foram observados em populações que estavam consumindo água com teores de arsênio inorgânico que variavam de 0,010 a 1,82 mg kg<sup>-1</sup>. Com base nesses e outros estudos foram desenvolvidas algumas estimativas de concentrações de As que apresentam riscos a saúde humana: a concentração estimada de As na água que causa risco de câncer a 1 pessoa dentre 10.000 (R1) é estimada em 2 µg L<sup>-1</sup>, já para risco de 1 dentre 100.000 (R2) o valor é de 2x10<sup>-1</sup> µg L<sup>-1</sup>, e para risco de 1 em 1.000.000 (R3) a concentração é de 2x10<sup>-2</sup> µg L<sup>-1</sup>; para a via de exposição a As por inalação as concentrações estimadas são de : 2x10<sup>-2</sup> mg m<sup>-3</sup> para R1, 2x10<sup>-3</sup> mg m<sup>-3</sup> para R2 e 2x10<sup>-3</sup> mg m<sup>-3</sup> para R3. A IRIS ainda cita o valor de 1,5 mg kg<sup>-1</sup> de As por dia como quantidade estimada do ET que causa risco de câncer via exposição oral.

Para Cd, a IRIS, evidencia que houve aumento da incidência de câncer em populações que foram expostas a variadas concentrações do ET, no entanto, devido à falta de evidências da ausência de outros cancerígenos nos estudos, apenas a estimativa quantitativa do risco carcinogênico de exposição via inalação foi desenvolvida, esses valores são de: 6x10<sup>-3</sup> mg m<sup>-3</sup> para o R1; 6x10<sup>-4</sup>

mg m<sup>-3</sup> para R2 e 6x10<sup>-5</sup> mg m<sup>-3</sup> para R3. Portanto, segundo a IRIS, os estudos avaliados sobre ingestão de Cd por humanos são considerados inadequados para avaliar quantitativamente o seu efeito carcinogênico. Para Pb, a IRIS cita que os estudos disponíveis não tinham informações suficientes sobre a exposição de humanos ao ET e nem sobre a possível contribuição do tabagismo, além de que todos os estudos também incluíam exposições a outros metais, assim a evidência da exposição dos humanos a Pb é considerada inadequada para demonstrar qualquer potencial cancerígeno do ET em humanos.

### **2.9 Produção mundial de adubos fosfatados, e concentrações de elementos - traço nas matérias-primas utilizadas na fabricação de fertilizantes**

A produção mundial de adubos fosfatados industrializados e de fosfato não beneficiado em processamento químico (aplicação direta da rocha) em 2011 foi estimado em cerca de 191 milhões de toneladas (USGS, 2012). Vinte países dominam a produção mundial de rocha fosfática, sendo que os demais países não atingem 5,74% da produção mundial (USGS, 2012).

Em 2011, no Brasil, o consumo de fertilizantes foi de 28,3 milhões de toneladas, cerca de 4 milhões de toneladas a mais do que o consumo de 2010. A produção interna de fertilizantes em 2011 foi de 9,3 milhões de toneladas, sendo o restante oriundo da importação (ANDA, 2012).

O fósforo ocorre em pequenas quantidades em quase todos os tipos de rochas, mas está concentrado em associação com certas rochas básicas e ultrabásicas, intrusões ígneas, carbonatos ígneos, e depósitos de fosforitos (LEFOND, 1983). Rochas fosfatadas que são produzidas comercialmente são em sua grande maioria da família da apatita. Em depósitos de rochas ígneas de fosfato, as três espécies primárias de apatitas encontradas são: hidroxiapatita, fluorapatita e clorapatita (LAPIDO-LOUREIRO e MELAMED, 2006).

As hidroxiapatitas contendo apatitas sedimentares ou hidroxi-fluor-carbonato são tipicamente associadas a depósitos insulares ou cavernas onde o guano de aves ou de morcego pode ter contribuído para sua formação (VAN KAUWENBERGH, 1995). Seja qual for origem, ígnea ou sedimentar, apatitas podem ter alto grau de substituição isomórfica, e, por isso, possuem composições variáveis e diferentes concentrações de ETs. Mais de 25 elementos conhecidos podem fazer parte desta substituição na estrutura da apatita (MCCLELLAN, 1980).

O raio iônico de cádmio no estado 2+ é de 0,97Å. Este raio iônico é muito semelhante ao cálcio, na valência 2+ (o raio iônico do cálcio é de 0,99 Å), e portanto o cádmio pode substituir o cálcio em vários compostos. O cálcio na sua valência 2+ pode ser substituído na estrutura das apatitas por mercúrio, chumbo e outros minerais também. O fósforo pode ser substituído por arsênio, vanádio e cromo, se ocorrerem substituições de compensação. Sery et al. (1996), utilizando o Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS), indicam que os átomos de cádmio estão localizados dentro da estrutura da apatita em ambos os sítios cristalográficos do Ca e não são adsorvidos em superfícies minerais ou em torno dos grânulos.

Lucas et al. (1980) observaram aumentos das concentrações de vanádio, cromo, zinco e chumbo em jazidas de fósforo no Marrocos com a evolução da exploração. O estudo de Van Kauwenbergh (1995) indica que as rochas sedimentares de fosfato possuem teores relevantes de arsênio, cádmio, selênio e urânio. Oitenta e cinco por cento dos depósitos de fosfato de rocha sedimentar avaliados por este pesquisador apresentam concentrações de arsênio abaixo de 20 mg kg<sup>-1</sup>. Já as concentrações de cromo são geralmente inferiores a 300 mg kg<sup>-1</sup>. Os dados sobre mercúrio indicam que 90% dos depósitos de fosfato de rocha sedimentar pesquisados têm concentrações <400 µg kg<sup>-1</sup>.

Atualmente há a preocupação com a radiação na produção de

fertilizantes fosfatados, principalmente pelo fato de que muitos dos depósitos de rocha fosfática podem conter concentração de urânio natural elevada. O urânio e elementos associados são redistribuídos na mineração, beneficiamento e processamento químico. As áreas específicas de preocupação em relação à radiação incluem o uso futuro das terras de mineração reabilitada, alienação de armazenamento de gesso agrícola, o uso de produtos fosfatados e exposição do trabalhador durante várias fases da produção (VAN KAUWENBERGH, 2009).

Granitos e basaltos são as duas das rochas ígneas mais comuns que formam a crosta terrestre. Os teores de mercúrio e chumbo são considerados normais e não prejudiciais na maioria das rochas ígneas de fosfato. O cromo e o vanádio são encontrados com menores frequências em rochas ígneas quando comparado com suas abundâncias na crosta terrestre, já arsênio, cádmio, selênio e urânio são encontrados mais frequentemente em rochas fosfatadas do que em rochas graníticas e basálticas.

Segundo Van Kauwenbergh (2009), algumas generalizações podem ser feitas sobre as reservas mundiais de fosfato e sobre o futuro da produção mundial de rocha fosfática, com relação a teores de elementos potencialmente perigosos. Dos 20 principais países produtores de rocha fosfática atuais, a maioria produz a partir de depósitos sedimentares. O autor cita que essa grande maioria de países produtores de fertilizantes fosfatados a partir de rochas sedimentares é função de alguns fatores como: a rocha sedimentar ser mais abundante do que a rocha ígnea; muitos dos depósitos sedimentares podem ser extraídos por métodos de superfície de baixo custo; os grandes depósitos de rochas fosfatadas sedimentares são geralmente localizados perto do litoral, aumentando a viabilidade econômica de exportação e o desenvolvimento de depósitos sedimentares perto dos litorais continuarão a ser mais favoráveis do que os depósitos que se encontram localizados distantes do litoral como é o caso de muitas jazidas de rocha fosfatada ígnea.

Os baixos teores de cádmio e de outros elementos potencialmente perigosos podem ser um fator a estimular o aumento da produção e, ou, desenvolvimento de jazidas de rochas fosfatadas ígneas. No entanto, os produtores possuem vantagens em termos de investimento de capital e experiência, com relação às rochas sedimentares. Atualmente, quase todos os fertilizantes fosfatados são fabricados de rochas fosfáticas sedimentares, e estas geralmente devem ser tratadas de forma a converter o fósforo para formas solúveis em água ou disponível para as plantas (LOTTERMOSE et al., 2009).

Dentre os fertilizantes produzidos que possuem maior teor de fósforo solúvel destacam-se (VAN KAUWENBERGH, 2009):

a) **Superfosfato simples (SS)**: é o mais simples e o mais velho dos fertilizantes fosfatados industrializados. A rocha fosfática é tratada com ácido sulfúrico e desta reação se produz uma substância que geralmente contém cerca de 18% de  $P_2O_5$ . O ácido sulfúrico geralmente não é uma matéria-prima que traz elementos-traço ou metais pesados. Se o ácido sulfúrico é reaproveitado da fundição de zinco ou sulfeto de chumbo e é usado para a fabricação de fertilizantes SS, há a possibilidade de introdução de chumbo, cádmio e outros ETs no processo. O SS tem perdido espaço para os fosfatos de amônio e para o superfosfato triplo (ST) na produção mundial devido à vantagem comparativa dos custos do transporte de fertilizantes com teores mais elevados de  $P_2O_5$ .

O fosfato é digerido (reagido) com uma mistura de ácido sulfúrico em tanques de reação múltipla ou em um tanque compartimentado único. Um subproduto desta reação é filtrado e deste pode-se extrair o sulfato de cálcio. Outros processos podem ser operados com temperaturas mais altas, resultando em precipitação de sulfato de cálcio na forma de hemihidrato ou anidrita. A torta de filtro é lavada para recuperar o  $P_2O_5$  na forma de ácido fosfórico e este se encontra em uma concentração que varia geralmente de 28-30% de  $P_2O_5$ . Este ácido fosfórico é aproveitado na produção de fertilizantes fosfatados com teores



mais elevados de  $P_2O_5$ , quando se tem a produção de ácido fosfórico, a partir de uma rocha fosfatada. Pode ocorrer de 55-90% do cádmio inicialmente contido na rocha ser transmitido para o ácido fosfórico e cerca de 80% do cádmio contido na rocha fosfática, encontra-se no filtro ácido quando se utiliza o processo hidratado e 50% do cádmio original encontra-se no filtro ácido quando se utiliza sistemas hemihidrato (ALTSCHULER, 1980). As concentrações de cádmio são também um problema no aproveitamento do subproduto da produção de fertilizantes fosfatados, no caso o gesso, já que muitos países possuem normas e valores limitantes de cádmio para utilização do referido insumo (HUTTON E MEEUS, 2001).

Dependendo do processo utilizado e da utilização final prevista para o ácido fosfórico, o ácido pode ou não ser clarificado e concentrado (ou concentrado e clarificado). As clarificações podem remover quantidades significativas de cádmio. Hooda (2010) cita que as concentrações mais elevadas de cádmio são encontradas no lodo precipitado a partir de ácido com 30% de  $P_2O_5$ . Dependendo da fonte de fosfato, do grau de concentração, do tipo e da quantidade das clarificações e utilização de processos de purificação do ácido fosfórico, este pode ter conteúdo de cádmio variando de 1 a 130  $mg\ kg^{-1}$ . Em geral, o uso de rochas com alto teor de cádmio resultará em concentrações elevadas de cádmio nos produtos de ácido fosfórico (VAN KAUWENBERGH, 2009).

É muito importante notar que os muitos processos de purificação do ácido irão produzir duas vias. A “via limpa”, em que o ácido será normalmente usado para produzir diamônio fosfato (DAP), adubos líquidos ou outros produtos químicos, e a “via suja”, em que o ácido pouco contaminado ou com maior teor de impureza será utilizado na produção em que se tolera maior grau de contaminação, como é o caso do fosfato monoamônico (MAP). Estes precipitados podem conter alto teor de  $P_2O_5$  que podem ser recuperados e se

tornarem essenciais para a viabilidade econômica do sistema completo de tratamento (LOTTERMOSER et al., 2009);

b) O **superfosfato triplo (ST)**: Normalmente apresenta 46% de  $P_2O_5$ , sendo produzido por acidulação de rocha fosfática com ácido fosfórico. O ácido fosfórico é geralmente produzido a partir da rocha de fosfato. Como SS, o ST é um produto direto da reação entre o ácido e a rocha onde nenhum subproduto é retirado do processo (com exceção do gesso quando não contaminado). Dependendo da fonte de rocha fosfática, o ST pode ter 10 mg  $kg^{-1}$  a mais de cádmio em relação ao SS;

c) **Fosfatos de amônio (DAP, MAP)**: Estes fosfatos de amônio foram os primeiros produzidos em quantidades significativas durante o início da década de 60 e se tornaram a principal forma de fertilizantes fosfatados nos Estados Unidos em 1971 e do mundo em 1977 (USEPA 1998). Os principais fertilizantes fosfatados de amônio são MAP e DAP, produzidos pela reação de WPA (Wet-Process Phosphoric Acid) e amônia. A classe DAP padrão para o comércio internacional é 46-18-0 (18%  $P_2O_5$ , 46% N e 0% K).

Alto teor de impurezas no ácido fosfórico pode levar à formação de fertilizantes impuros, uma vez que o fosfato não está totalmente disponível para a reação com a amônia. Portanto, a purificação e clarificação de ácido fosfórico pode ser necessária para atingir o padrão de concentração de nitrogênio exigido.

MAP é produzido em uma variedade de classes. Ao contrário do DAP não há fórmula padrão para o comércio internacional. Uma classe MAP típica é 52-11-0. A produção de MAP é parecida com a produção do DAP, porém possui algumas variações, já que o teor de fósforo é mais elevado neste fertilizante.

Na fabricação de fosfatos de amônio, impurezas metálicas e precipitados na fase da amonização podem causar problemas, sendo esta a fase mais crítica da produção (VAN KAUWENBERGH, 1995). A composição e abundância destas impurezas depende da composição dos ácidos e parâmetros de

processamento durante a amonização e granulação. O cádmio é propenso a precipitar junto com outros metais bivalentes como compostos anidro ( $M^{2+} + NH_4PO_4^{2-}$ ).

A maior parte do fosfato extraído no mundo é usado na produção de fertilizantes. A produção mundial de rocha fosfática é principalmente baseada em fosfato de rocha sedimentar. As reservas mundiais de rocha fosfática são predominantemente sedimentares. A produção mundial e os recursos de fosfato de rocha ígnea estão localizados principalmente na Rússia, no Brasil e na África do Sul (VAN KAUWENBERGH, 2009).

Em geral, rochas sedimentares de fosfato contêm concentrações elevadas de cádmio, arsênio, chumbo e vários outros elementos potencialmente perigosos. As rochas ígneas são também ricas em cádmio, entretanto, o teor médio de cádmio é muito menor do que aqueles encontrados em rochas sedimentares (MUNKSGAARD e LOTTERMOSER, 2010).

O ácido fosfórico é uma matéria-prima intermediária para a produção de muitos fertilizantes fosfatados e uma fonte de elementos potencialmente perigosos. Quando o ácido fosfórico é tratado, menores teores de cádmio podem ser encontrados nos produtos finais (LOTTERMOSER et al., 2009). Produtos NPK e diversos formulados fosfatados e, ou, intermediários geralmente contêm todos os elementos potencialmente perigosos que são introduzidos com as matérias-primas ou produzidos por processos nitrofosfatagem (MUNKSGAARD e LOTTERMOSER, 2010).

A questão dos elementos-traço deve continuar a ser debatida, tendo como principais fundamentos e recursos: pesquisa fundamental médica, e as avaliações de risco a saúde humana, a partir da perspectiva de incorporação e contaminação de ETs nos alimentos; atualização e modificação das legislações vigentes de forma que estas sejam seguras a saúde humana e a questão da poluição ambiental e que não afetem a produção e comercialização mundial de

fertilizantes, principalmente os fosfatados, uma vez que os níveis de cádmio permitidos em diversos países são muito rigorosos, o que obriga a produção de fertilizantes com as matérias-primas de baixíssimo teor de contaminantes, o que nem sempre pode ser viável (VAN KAUWENBERGH, 2009).

Portanto, as análises dos teores dos ETs, bem como a de métodos eficazes, é uma questão governamental e de saúde pública que pode afetar também várias empresas e produtores mundiais de fertilizantes, atingindo a economia principalmente de países em desenvolvimento, de agricultura intensiva e tropical onde se sabe que a quantidade de insumos agropecuários aplicados é muito grande.

### **3 MATERIAL E MÉTODOS**

O trabalho foi desenvolvido no laboratório de Geoquímica Ambiental do Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras, com amostras que incluem fertilizantes contendo variados teores de nutrientes, que foram fornecidos pelo controle de qualidade do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, sendo 36 fertilizantes com teores variados de nitrogênio, fósforo e potássio (N:P:K) (Tabela 6), 29 fertilizantes com teores de N:P:K + micronutrientes (Tabela 7) e mais 16 amostras contendo apenas micronutrientes (Tabela 8). Foram avaliadas, adicionalmente, 65 amostras de corretivos agrícolas provenientes de várias empresas.

Tabela 6 Garantia de macronutrientes em fertilizantes fornecedores de NPK

Fertilizante (Sigla)	N:P:K	%Ca	%S	Fertilizante (Sigla)	N:P:K	%Ca	%S
NPK 1	4:12:8	10.3	5.2	NPK 19	6:24:12	6	6
NPK 2	4:12:8		4	NPK 20	10:20:10	3	9
NPK 3	6:10:8		4	NPK 21	6:24:16	4,28	4.83
NPK 4	4:14:8	12	10	NPK 22	7:18:18	3,7	6.26
NPK 5	4:14:8	14	12	NPK 23	8:28:16	1,7	4.3
NPK 6	10:10:10	9	5	NPK 24	2:18:18	6,5	6.1
NPK 7	4:14:8	12	7	NPK 25	4:24:12	8,8	5.6
NPK 8	3:17:6	13	10	NPK 26	0:20:10	13	7
NPK 9	4:14:8	12	10	NPK 27	4:24:12	8,9	5.7
NPK 10	4:14:8	12.4	10.4	NPK 28	4:24:10	9,8	6.7
NPK 11	4:14:8	12	11	NPK 29	5:36:0	9	5
NPK 12	4:14:8	12	11	NPK 30	17:44:0		
NPK 13	2:16:8	15	12	NPK 31	12:60:0		
NPK 14	4:14:8	12	11.6	NPK 32	10:30:10	1,9	6.3
NPK 15	0:18:18	11.6	6	NPK 33	1:32:0	12,17	5.6
NPK 16	6:15:15	8.2	9.8	NPK 34	19:0:3		22.8
NPK 17	4:14:8	12.4	11.4	NPK 35	15:6:0	5,5	18
NPK 18	2:20:20	8	4	NPK 36	12:5:0	1,4	12,1

Tabela 7 Garantia de macro e micronutrientes em fertilizantes fornecedores de NPK e micronutrientes

Fertilizantes (Siglas)	N:P:K	Teores				
		Zn	Cu	Mn	B	Mo
		-----%-----				
NPKM 1	4:14:8	0,3	0,05	0,1	0,1	
NPKM 2	4:14:8	0,1		0,1	0,05	
NPKM 3	4:14:8	0,3				
NPKM 4	3:13:6	0,1			0,03	
NPKM 5	0:17:0				0,4	
NPKM 6	4:14:7				0,06	
NPKM 7	8:20:10	0,3				
NPKM 8	4:14:8	0,27		0,6	0,05	
NPKM 9	2:16:6	0,2		0,1	0,1	0,01
NPKM 10	4:14:8	0,27		0,06	0,05	
NPKM 11	3:18:6				0,1	
NPKM 12	8:20:10	0,3	0,05			
NPKM 13	8:24:8	0,16			0,1	
NPKM 14	5:25:15	0,4	0,14		0,2	
NPKM 15	2:19:0	0,24	0,1	0,2	0,13	
NPKM 16	2:25:15	0,2		0,2	0,1	
NPKM 17	7:28:16	0,3				
NPKM 18	8:24:16	0,3			0,1	
NPKM 19	8:20:20	0,3				
NPKM 20	4:30:20	0,3				
NPKM 21	2:30:10	0,18			0,3	
NPKM 22	0:30:0	0,3			0,1	
NPKM 23	8:28:16	0,2	0,7		0,3	
NPKM 24	6:30:6	0,8	0,05		0,6	
NPKM 25	4:30:5	0,1	0,05	0,1	0,05	
NPKM 26	4:30:5	0,1		0,1	0,05	

Tabela 7 Continua

NPKM 27	8:28:16	0,2	1		0,2
NPKM 28	6:30:6	0,5	0,1		
NPKM 29	9:48:0	0,2	0,05	0,2	0,1

Tabela 8 Garantia de macro e micronutrientes em fertilizantes fornecedores de micronutrientes

Fertilizante (Sigla)	Nutrientes
FM 1	Zn-75%
FM 2	S-3% + Zn-10%
FM 3	B-2, 5% + Fe-1%
FM 4	B-1, 8% + Cu- 0,8% + Fe- 3% + Mn- 2% + Zn-9%
FM 5	S-18% + Mn 31%
FM 6	S-21% + Mn 31%
FM 7	S-3% + B-5% + Cu-5% + Mn-10% + Zn-10%
FM 8	S-3% + B-4, 3 % + Zn-6,6%
FM 9	S- 3% + Zn-10%
FM 10	S-3% + Zn-15%
FM 11	S-3, 8% + Zn-15%
FM 12	B-1. 6% + Cu-1,6% + Mn-8% + Zn-12%
FM 13	S-5, 6% + B-8% + Cu-4,5% + Zn-12%
FM 14	S-18, 5% + B-0, 5% + Cu-1% + Mn-25% + Zn-4%
FM 15	S-8, 5% + B-4, 5% + Co-0,1% + Cu-2% + Fe 1% + Mo-0,1% + Mn-1% + Zn-13%
FM 16	S-11, 2% + B-4, 5% + Cu-3,5% + Mn-10% + Zn-8%

A extração dos ETs das amostras foi realizada segundo dois métodos: o método 3051A (USEPA, 1998), previsto na Legislação Brasileira descrito na Instrução Normativa 24 junho de 2007 (IN24), e o método espectrométrico por absorção atômica (método HCl), não recomendado para ETs e sim para cálcio, magnésio e micronutrientes previsto na Instrução Normativa 28, julho de 2007 (IN 28), este último método foi escolhido com intuito de verificar a sua eficiência na extração dos ETs, uma vez que é um método prático e que utiliza equipamentos simples e de rotina em laboratório.

A digestão pelo método 3051A foi feita usando-se  $0,5 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$  de amostra (maceradas em gral e pistilo de ágata, sendo peneirados em malha com diâmetro de 0,15 mm) em 10 mL de  $\text{HNO}_3$  (Sigma-Aldrich®) concentrado e previamente destilado em tubos de Teflon® (Politetrafluoretileno -  $\text{C}_2\text{F}_4$ ), a uma pressão de 0,76 MPa por 10 minutos, com temperatura de  $175^\circ\text{C}$ , em forno de microondas marca CEM modelo MARS-5. O extrato obtido após a digestão foi filtrado em papel filtro de porosidade média, adicionando-se, posteriormente, 10 mL de água deionizada para facilitar à remoção de eventuais resíduos que tenham ficado retidos nas paredes do tubo de Teflon® (BRASIL, 2007; USEPA, 1998).

A extração pelo método HCl consiste na digestão das amostras em meio ácido e com alta temperatura. Nessa digestão, uma massa de  $0,5 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$  de amostra (macerada em gral e pistilo ambos de ágata até passarem em uma malha de diâmetro de 0,15 mm) foi adicionada a um béquer (50 mL) com 10 mL de HCl (37% P.A). Cobriram-se os béqueres com vidro de relógio, deixando-se ferver e evaporar o ácido em chapa aquecedora até próximo à secura, sem que houvesse queima do resíduo. Posteriormente, o resíduo foi dissolvido em 20 mL de solução HCl (1:5), filtrou-se o extrato em papel de filtro de porosidade média e após, transferiu-se o digerido para balão volumétrico de 100 mL, completando o volume com água deionizada (IN 28, BRASIL, 2007).



Após a obtenção dos extratos, foram quantificados os teores de As, Cd e Pb por espectrofotometria de absorção atômica, usando o equipamento Perkin Elmer Analyst 800 com atomizador tipo forno de grafite (GF-AAS). Os teores mais elevados foram determinados por espectrofotometria de absorção atômica com atomizador tipo chama (F-AAS).

Todas as análises foram feitas em duplicata e cada bateria continha uma amostra padrão com concentração conhecida dos ETs em análise. Para ambos os métodos foi usado o padrão BCR<sup>®</sup>032 - Natural Moroccan Phosphate Rock (European Commission) para As e Cd, além do padrão NIST - SRM695 (National Institute of Standard Reference Materials - US) para análise de Pb, uma vez que o padrão BCR<sup>®</sup>032 não contém teor certificado de tal elemento. Para fins de qualidade analítica, uma amostra em branco também foi adicionada a cada bateria para detectar e corrigir desvios condicionais do aparelho.

Para avaliar a relação existente entre os nutrientes e os ETs presentes nas diferentes classes de fertilizantes avaliadas, foi empregada a análise multivariada de dados (PCA), utilizando-se o programa Octave. Este método permite correlacionar as concentrações dos nutrientes contidos nos fertilizantes com os teores de elementos-traço presentes nas amostras. O método consiste em converter um conjunto de observações variáveis possivelmente correlacionadas em um conjunto de valores independentes, correspondente ao componente principal de análise (PCA). Para a elaboração das demais figuras utilizou-se o programa Sigmaplot 11.0. Nas figuras 4 e 5 foi realizado um teste de médias (ANAVA) através do programa estatístico SISVAR, para verificar se havia relação entre os teores de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e de ETs contidos nas amostras, para isso os fertilizantes foram divididos em diferentes classes de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0-10; 11-15; 16-20; > 20% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Método 3051A

As amostras dos fertilizantes analisadas pelo método 3051A apresentaram os resultados seguintes:

#### 4.1.1 Fertilizantes NPK

Os resultados obtidos pelo método 3051A para os fertilizantes fosfatados são apresentados nas figuras 1, 2 e 3. As concentrações dos ETs nas amostras diferiram significativamente variando de 1,32 a 19,64 mg kg<sup>-1</sup> para Cd (Figura 1), de 3,88 a 103,3 mg kg<sup>-1</sup> para Pb (Figura 2) e de <1 a 7,5 mg kg<sup>-1</sup> para As (Figura 3).

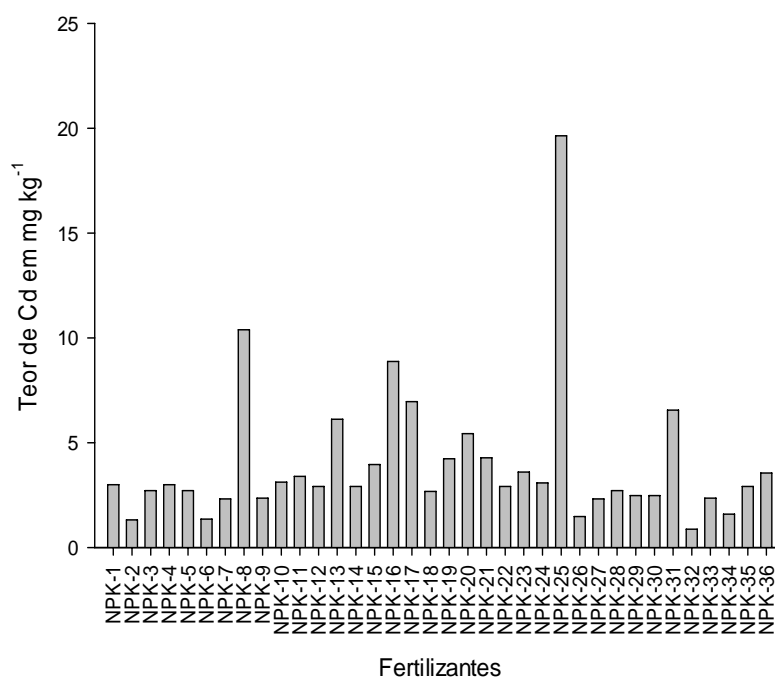


Figura 1 Teor de Cd nos fertilizantes NPK

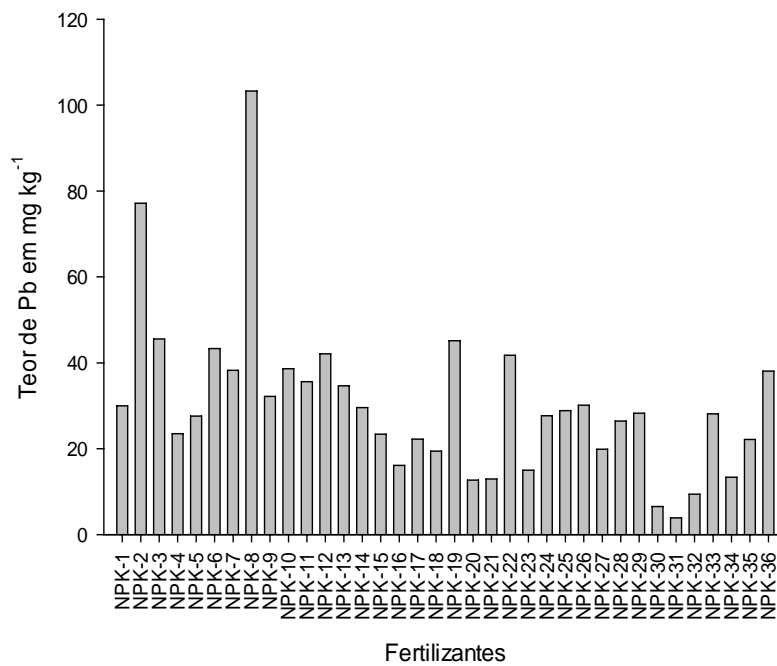


Figura 2 Teor de Pb nos fertilizantes NPK

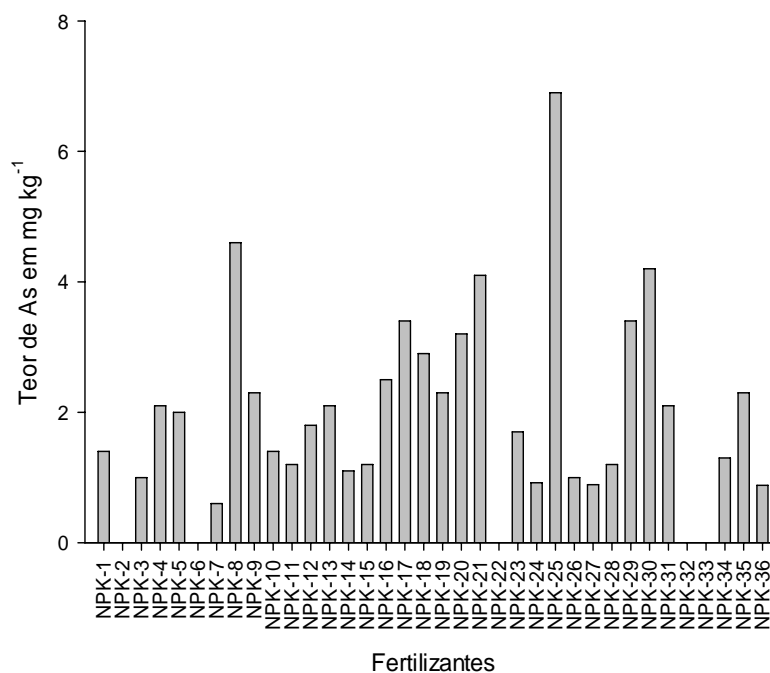


Figura 3 Teor de As nos fertilizantes NPK

Os teores máximos obtidos de As e Cd foram apresentados pela amostra NPK 25, já para Pb a amostra NPK 8 foi a que apresentou maior teor do elemento. Nziguheba e Smolders (2008), analisando 196 amostras de fertilizantes fosfatados provenientes de 12 países europeus, encontraram teores semelhantes. Os autores encontraram concentrações de Cd que variaram de 0,7 mg kg<sup>-1</sup> a 42 mg kg<sup>-1</sup>. Para As e Pb, os autores citam apenas os teores médios encontrados, 7,6 e 2,9 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. As médias de As e Pb encontradas nas amostras dos fertilizantes fosfatados (NPK) do presente estudo foram de 1,9 e 30,2 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Para As, a média obtida foi menor do que no estudo de Nziguheba e Smolders (2008), sendo de 1,9 mg kg<sup>-1</sup>. Já para Pb ocorreu o contrário, a média obtida supera a dos autores, sendo 30,2 mg kg<sup>-1</sup>.

Hooda (2010) revela que as concentrações de As, Cd e Pb em rochas fosfatadas no mundo variam de 0 a 79 mg kg<sup>-1</sup> para As, de 0,5 a 150 mg kg<sup>-1</sup> para Cd e de <1 a 55 mg kg<sup>-1</sup> para Pb. Todos as concentrações dos ETs analisados estão dentro destas faixas citadas pelo autor. Em Mazidag, na Turquia, um trabalho recente revela que as concentrações médias de Cd e Pb em rochas fosfatadas da região foram de 7,72 e 6,32 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (AYDIN et al., 2010). Sauerbeck (1984), em rochas fosfatadas da África, do Senegal e de Israel, encontrou teores de Cd variando de 3,0 a 75,0 mg kg<sup>-1</sup>. Alloway (1995) encontrou teores de Cd em fertilizantes fosfatados, variando entre 0,1 e 170 mg kg<sup>-1</sup>. Já Bizarro (2008) cita teores de Cd nos fertilizantes fosfatados situando-se entre 0,67 e 42,93 mg kg<sup>-1</sup>.

A legislação brasileira estabelece limites máximos de ETs que podem ser admitidos em fertilizantes fosfatados pela IN 27 (BRASIL 2006). Conforme tal norma os teores máximos (mg kg<sup>-1</sup>) de As, Cd e Pb permitidos por ponto porcentual (%) de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> são de 2, 4 e 20, respectivamente. Analisando os fertilizantes NPK por este quesito, observa-se que nenhuma das amostras supera os limites estabelecidos em tal legislação. Como exemplo, se um fertilizante possui 5% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ele poderia conter no máximo 10, 20, 100 mg kg<sup>-1</sup> de As, Cd e Pb respectivamente. Ainda nessas alíquotas, foi realizada uma separação de ETs (Cd e Pb) em relação às classes de percentagem de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> contidas nas amostras. Observa-se que a média do teor de Cd sofreu acréscimo com o aumento das porcentagens de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sendo que para a menor classe (0-10% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) o teor médio de Cd foi de 2,75 mg kg<sup>-1</sup> e para a maior classe (>20% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) este valor foi de 4,75 mg kg<sup>-1</sup> (Figura 4). No entanto, estatisticamente, os resultados não apresentaram diferença significativa. Resultado similar foi encontrado por Nziguheba e Smolders (2008), que estudando Cd e Ni em adubos fosfatados observaram esta mesma tendência de aumento das concentrações de Cd com o aumento das concentrações de P no adubo. Os resultados obtidos para Pb

mostram que com o aumento das porcentagens de  $P_2O_5$ , há um decréscimo na média dos teores do elemento (Figura 5), sendo que na classe 0-10%  $P_2O_5$  o valor encontrado foi de  $33,6 \text{ mg kg}^{-1}$  e na classe  $>20\%$   $P_2O_5$  este valor foi de  $23,78 \text{ mg kg}^{-1}$ . Novamente não foi verificada diferença significativa entre as classes de  $P_2O_5$  e os teores do ET.

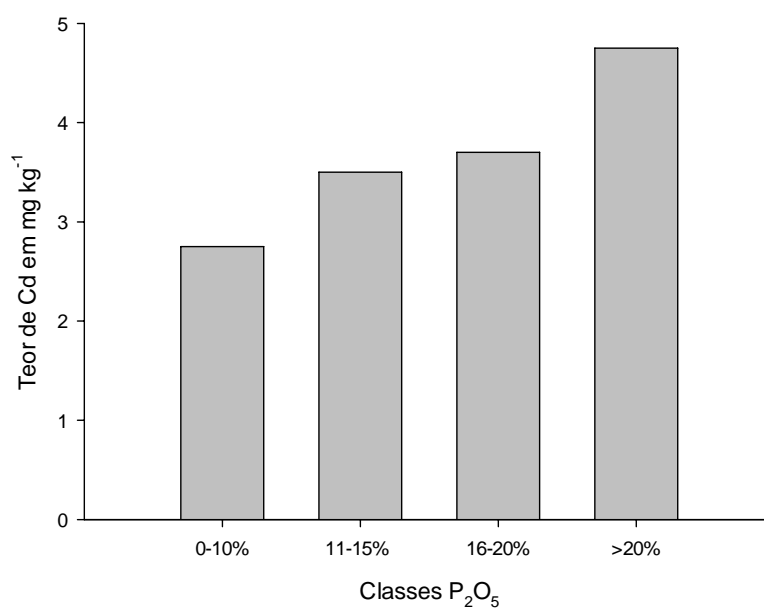


Figura 4 Teor de Cd nas classes de %  $P_2O_5$

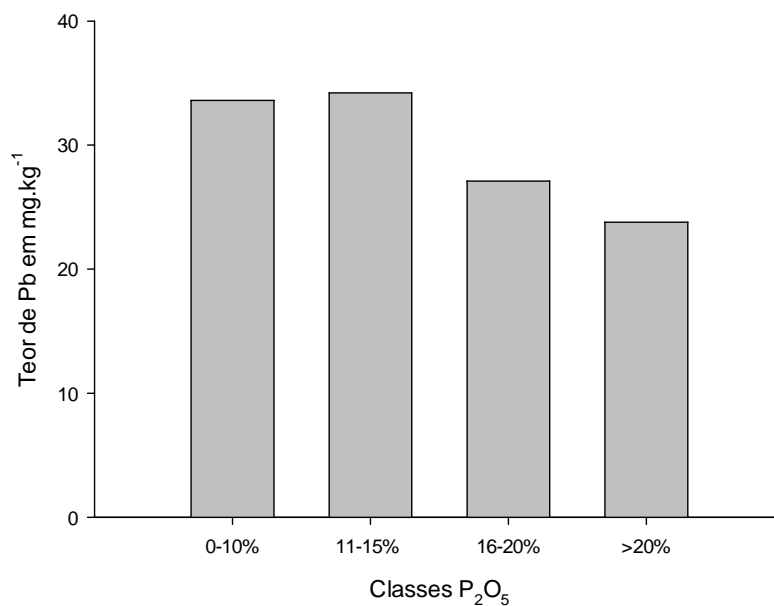


Figura 5 Teor de Pb nas classes de % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### 4.1.2 Fertilizantes fornecedores de macronutrientes primários e micronutrientes

Os resultados obtidos nas amostras dos fertilizantes fornecedores de macronutrientes primários e micronutrientes (NPKM) estão apresentados nas figuras 6, 7 e 8.

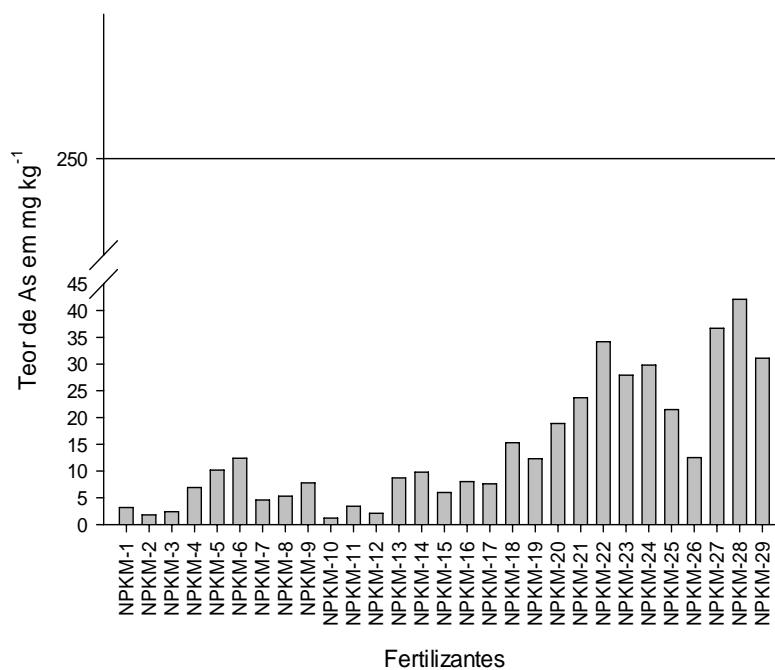


Figura 6 Teor de As nos fertilizantes com garantias de macronutrientes primários e micronutrientes



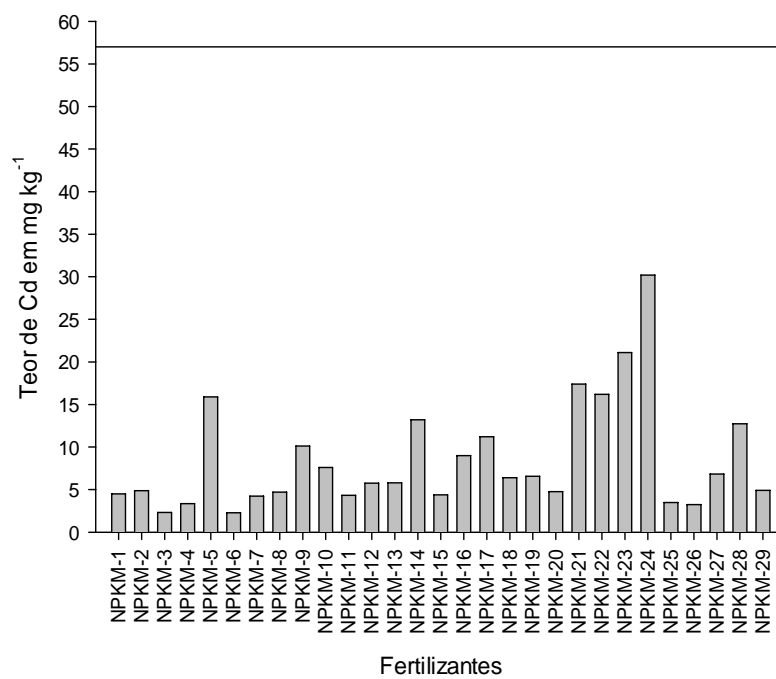


Figura 7 Teor de Cd nos fertilizantes com garantias de macronutrientes primários e micronutrientes

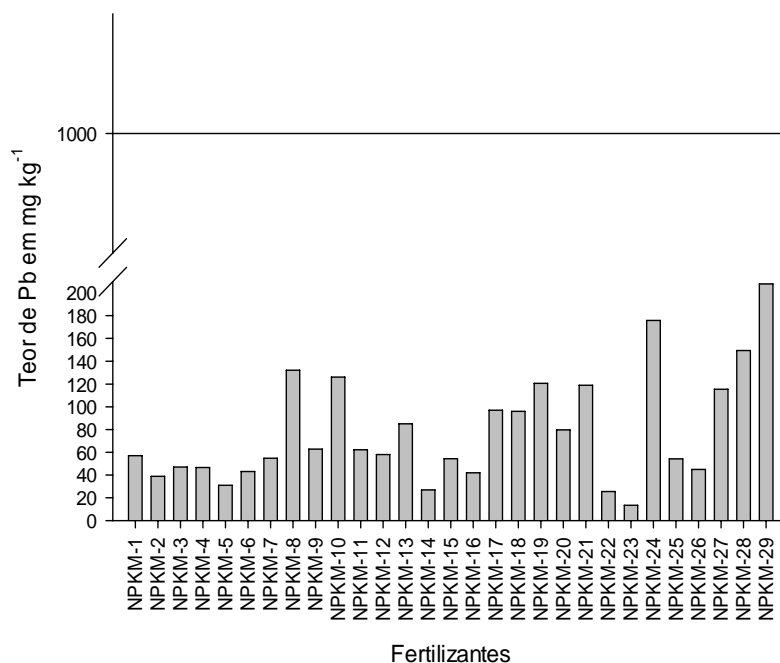


Figura 8 Teor de Pb nos fertilizantes com garantias de macronutrientes primários e micronutrientes

As concentrações dos ETs obtidas nos fertilizantes fornecedores de macronutrientes primários e micronutrientes variaram de 1,8 a 42,1 mg kg<sup>-1</sup> para As, de 2,28 a 30,2 mg kg<sup>-1</sup> para Cd e de 25,6 a 207,8 mg kg<sup>-1</sup> para Pb. Os maiores teores foram encontrados nas amostras NPKM 24 (para Cd), NPKM 28 (para As) e NPKM 29 (para Pb). Fertilizantes fosfatados com micronutrientes foram analisados por Amaral Sobrinho et al. (1992), e os teores máximos encontrados pelos autores foram de 14,6 e 275 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente para Cd e Pb. Os autores não comentam sobre as concentrações de As. Os resultados encontrados no presente estudo para Cd e Pb são semelhantes aos encontrados por Amaral Sobrinho et al. (1992). A legislação brasileira vigente cita que os valores máximos admitidos de ETs em mg kg<sup>-1</sup> na massa total de fertilizantes

minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes são de 250, 57 e 1000 para As, Cd e Pb respectivamente. Portanto pode-se inferir que as amostras de fertilizantes NPKM aqui analisadas possuem concentração de ETs que estão dentro dos limites estabelecidos na legislação.

#### 4.1.3 Fertilizantes fornecedores de micronutrientes

Os resultados obtidos pelo método 3051A são apresentados a seguir. Os teores dos elementos em estudo diferiram significativamente situando entre 1,74 a 2536,5 mg kg<sup>-1</sup> para As (Figura 9) 1,04 a 155,6 mg kg<sup>-1</sup>, para Cd (Figura 10) e de 11,52 a 4100 mg kg<sup>-1</sup> para Pb (Figura 11).

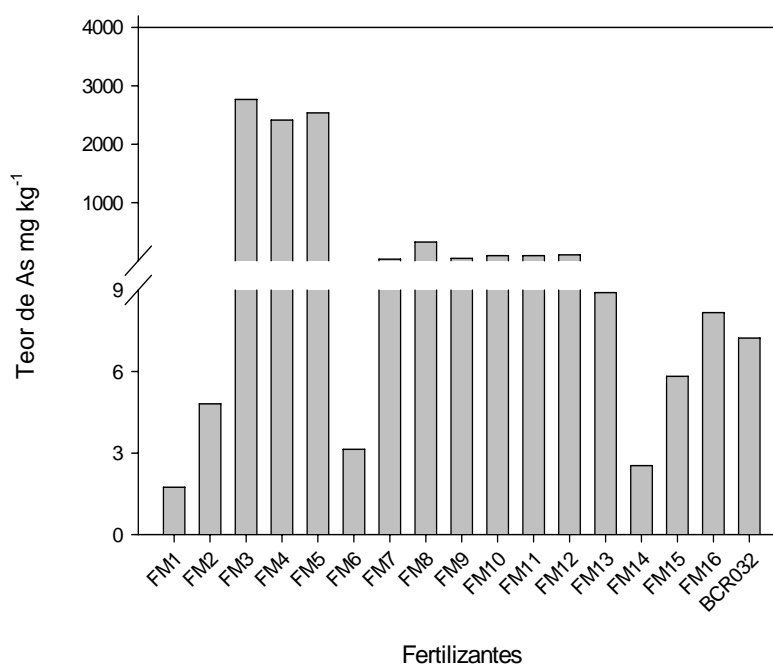


Figura 9 Teor de As nos fertilizantes fornecedores de micronutrientes

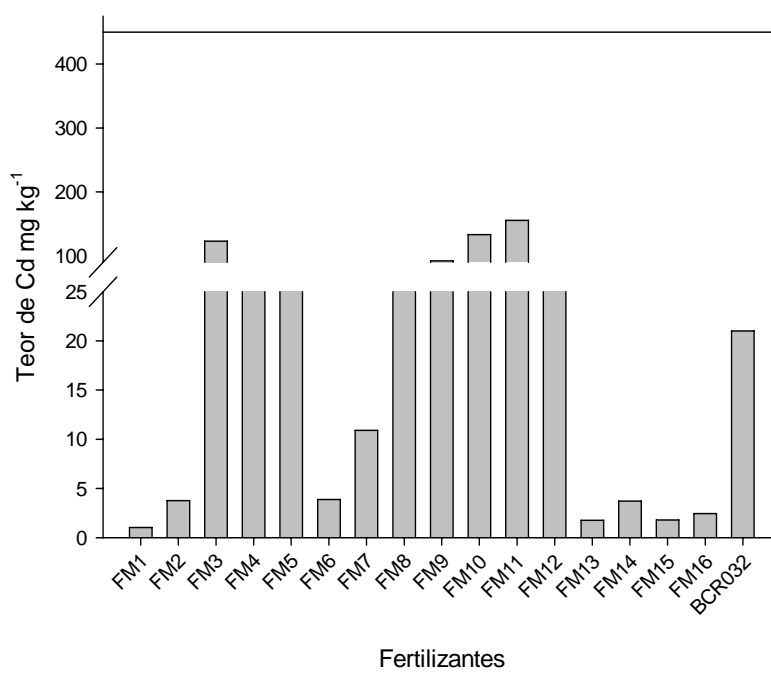


Figura 10 Teor de Cd nos fertilizantes fornecedores de micronutrientes

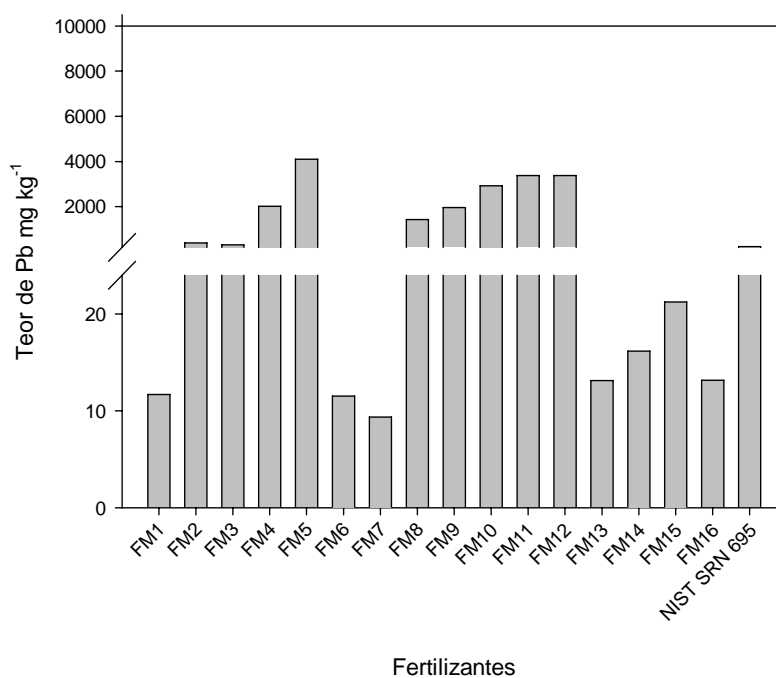


Figura 11 Teor de Pb nos fertilizantes fornecedores de micronutrientes

Estudos que verificaram o teor de As em fertilizantes fornecedores de micronutrientes provenientes da Califórnia (EUA) revelaram que as concentrações deste elemento variaram de 0,2 a 85 mg kg<sup>-1</sup> (CHANG ET AL., 2004; CHEN ET AL., 2008), sendo esta faixa de valores encontrada na maioria das amostras analisadas neste estudo, com exceção dos fertilizantes FM3, FM4 e FM5, que superaram o valor de 85 mg kg<sup>-1</sup> (2767,5; 2415,5 e 2536,5 mg kg<sup>-1</sup>).

A IN 27 traz alguns valores limites de concentração (mg kg<sup>-1</sup>) de ETs em fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes e fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes (Tabela 3). Para As a concentração máxima permitida é 4000 mg kg<sup>-1</sup> na massa total do fertilizante.

Sendo assim, as amostras avaliadas não superaram os valores estabelecidos na legislação para este ET.

Para Cd as concentrações encontradas nas amostras em estudo variaram de 1,04 a 155,6 mg kg<sup>-1</sup>. Para Pb esses valores foram de 3,96 a 3375 mg kg<sup>-1</sup>. Os teores de Cd e Pb encontrados nas amostras avaliadas corroboram com os resultados encontrados por outros autores, uma vez que estudos em fertilizantes brasileiros com micronutrientes revelam teores variando de zero (< LD) a 563 mg kg<sup>-1</sup> para Cd, e de zero (< LD) a 26.100 para Pb. (CAMARGO et al., 2001; CAMPOS et al., 2005; MALAVOLTA e MORAIS, 2006).

Considerando os valores máximos permitidos em mg kg<sup>-1</sup> de ETs na massa total de fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes e aos fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes (Tabela 3), observa-se que nenhuma das amostras avaliadas superou os valores de 450 mg kg<sup>-1</sup> para Cd e 10000 mg kg<sup>-1</sup> para Pb estabelecidos na legislação (IN 27). Porém a amostra FM3 apresentou concentração de Cd de 123 mg kg<sup>-1</sup>, superando o limite de 52,5 mg kg<sup>-1</sup> calculado por ponto percentual do somatório de micronutrientes (Tabela 3). O referido fertilizante possui 2,5% de B e 1% Fe, portanto seu somatório percentual de micronutrientes equivale a 3,5%. Sendo assim, o valor máximo admitido de Cd para este quesito é de 15 mg kg<sup>-1</sup>. Desta forma, este fertilizante poderia conter no máximo 52,5 mg kg<sup>-1</sup> (3,5 x 15).

## **4.2 PCA - Relações entre as concentrações dos nutrientes nos fertilizantes com os teores de ETs**

Um dos métodos mais importantes para a redução do número de variáveis a serem considerados quando se quer estudar a presença de ETs em fertilizantes é a análise de componentes principais (PCA, do inglês Principal Components Analysis), que pode ser usada para qualquer matriz de dados em que os elementos individuais são uma soma linear de fatores. Em síntese o PCA é um método que tem por finalidade básica, a redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais. Através do programa (Octave<sup>®</sup>) foram obtidos gráficos de escores, que correlacionam informações das amostras e de pesos, ressaltando as características que evidenciam semelhanças das amostras.

### **4.2.1 Fertilizantes NPK**

A figura 14 mostra as relações dos nutrientes contidos nos fertilizantes NPK com os teores dos ETs encontrados. É possível observar uma correlação direta de fósforo com as mais altas concentrações dos ETs (principalmente o Cd). Niziguhueba e Smolders (2008), como já citado anteriormente, relatam que os teores de Cd e Ni tendem a crescer com o aumento das concentrações de fósforo nos fertilizantes. O nitrogênio, potássio e enxofre não apresentaram relação com os teores de arsênio, cádmio e chumbo nos fertilizantes. Tais informações são possíveis através da sobreposição dos gráficos de escores (informa o comportamento das amostras), e pesos (informa o comportamento das variáveis - ETs) onde se verifica uma aglomeração de dados transpostos geometricamente entre as amostras e os elementos químicos.

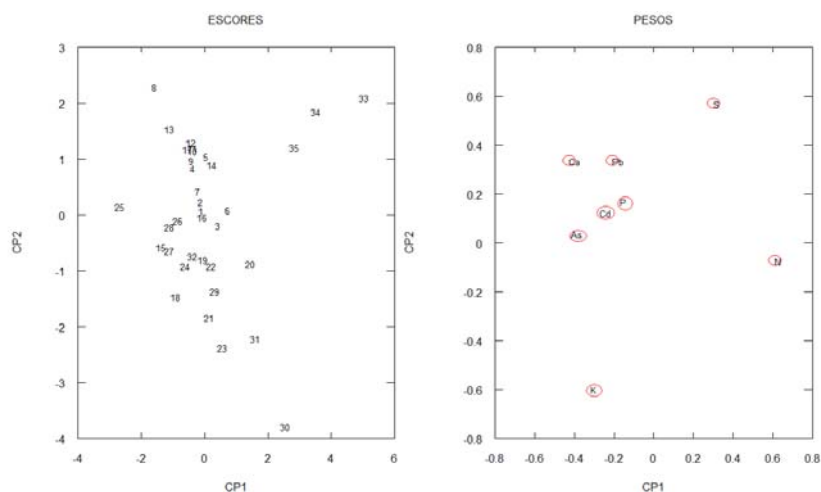


Figura 14 Relação dos teores de NPK com ETs

#### 4.2.2 Fertilizantes fornecedores de macronutrientes primários e micronutrientes

As relações encontradas para os fertilizantes NPKM são apresentadas na figura 15. No caso dos fertilizantes NPKM é possível notar através da sobreposição das figuras que os teores dos micronutrientes e fósforo contidos nos fertilizantes têm influência nas concentrações dos ETs. Observa-se correlação direta entre boro e as altas concentrações de cádmio. O cobre também apresentou relação direta nos teores de cádmio, assim como Zn apresentou relação direta com o Pb. Mo e Mn apresentaram uma relação menos intensa com os teores dos ETs. Novamente as concentrações de nitrogênio e potássio não influíram de forma significativa nos teores dos ETs em estudo.



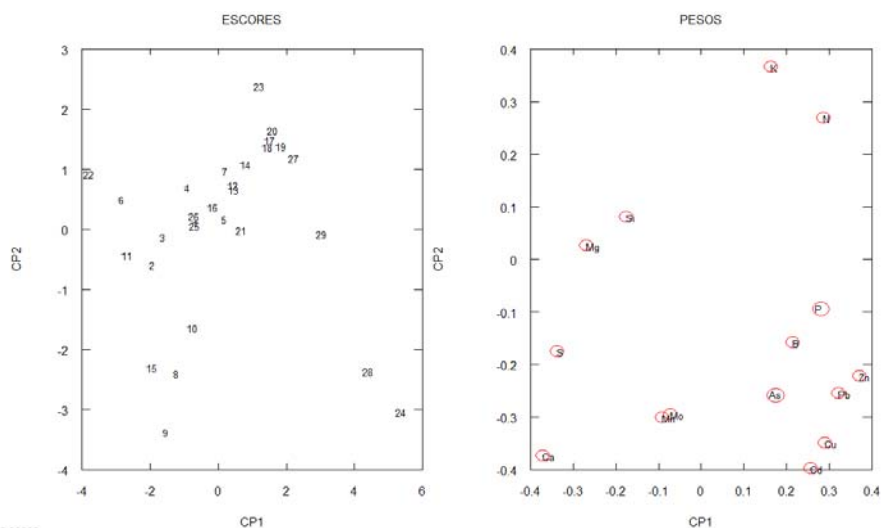


Figura 15 Relações entre as concentrações dos nutrientes nos fertilizantes NPKM com os teores de ETs.

#### 4.2.3 Fertilizantes fornecedores de micronutrientes

Observa-se na figura 16 correlação entre as concentrações de Mn, Zn e S com os teores de As, Cd e Pb contidos nos fertilizantes fornecedores de micronutrientes. Verifica-se também que existe uma relação menos intensa dos altos teores dos ETs com a concentração de Fe. Também é possível observar que as concentrações de Cu e Mo não influenciaram tanto nos teores dos ETs nos fertilizantes FM.

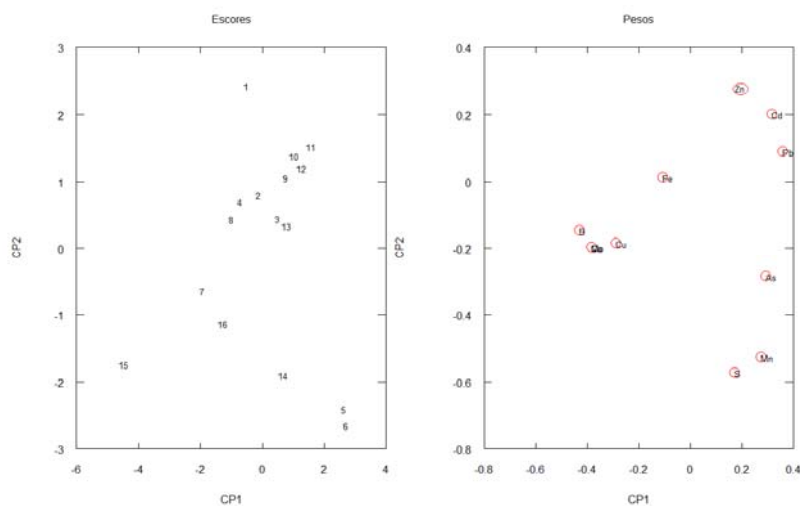


Figura 16 Relação entre as concentrações dos micronutrientes contidos nos fertilizantes FM com os teores dos ETs.

#### 4.3 Comparação entre os métodos 3051A e HCl

Há poucos trabalhos na literatura comparando a eficiência de métodos para extração de elementos-traço em fertilizantes no Brasil. A maioria dos estudos está voltada para fertilizantes fosfatados. Na literatura é possível encontrar um estudo que compara a eficiência na extração de Cd dos métodos nitroperclórico e USEPA 3050B para fertilizantes fosfatados. Os autores concluíram que os métodos apresentaram capacidades diferenciadas em extrair Cd das amostras, sendo o nitroperclórico mais eficiente na extração do elemento quando comparado ao USEPA 3050B em amostras que continham mais do que  $6,0 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cd. Quando as amostras apresentaram concentrações menores do que  $3,0 \text{ mg kg}^{-1}$  de Cd, os métodos não apresentaram diferenças no poder de extração do ET (BIZARRO et al., 2008). Outro trabalho compara a eficiência de extração de três métodos distintos: 3051A, 3050B e método da Embrapa, para os elementos Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn. Os autores citam que não houve diferença

entre os métodos para a extração de Cu. Para Pb, os métodos 3051A e Embrapa não diferiram estatisticamente e extraíram cerca de 30% mais Pb do que método 3050B. O método 3050B extraiu maior quantidade de Cd que os outros métodos, enquanto para Cr, o método que mais extraiu foi o Embrapa (CAMPOS et al., 2005).

No presente estudo a eficiência de extração do método 3051A foi maior em relação ao método HCl para os três elementos analisados. Desta forma, o método é mais adequado na quantificação destes metais e metalóide presentes nos insumos. Essa argumentação pode ser explicada pelo fato que o método 3051A consiste de uma extração onde se tem controle de temperatura e pressão dos tubos em digestão. Tais parâmetros termodinâmicos influenciam na solubilização dos elementos na solução, o qual serão quantificados por absorção atômica. Outro fator importante a ressaltar é que os ácidos usados nas extrações foram diferentes. Na extração pelo método 3051A foi usado o HNO<sub>3</sub> na forma concentrada, um ácido que além de redutor, possui sua base conjugada fortemente oxidante (NO<sub>2(g)</sub>). No método de extração por HCl, o ácido apresenta características não tão oxidantes (Cl<sub>(g)</sub>) em relação ao HNO<sub>3</sub>, podendo ser uma possível justificativa no baixo rendimento na extração dos elementos em estudo.

A eficiência dos métodos foi avaliada pela extração dos ETs nas amostras padrão BCR 032 e NIST - SRM695. Desta forma, na extração de As, o padrão (BCR032) teve uma recuperação média de 72% no método 3051A e 39% no HCl (Figura 17).

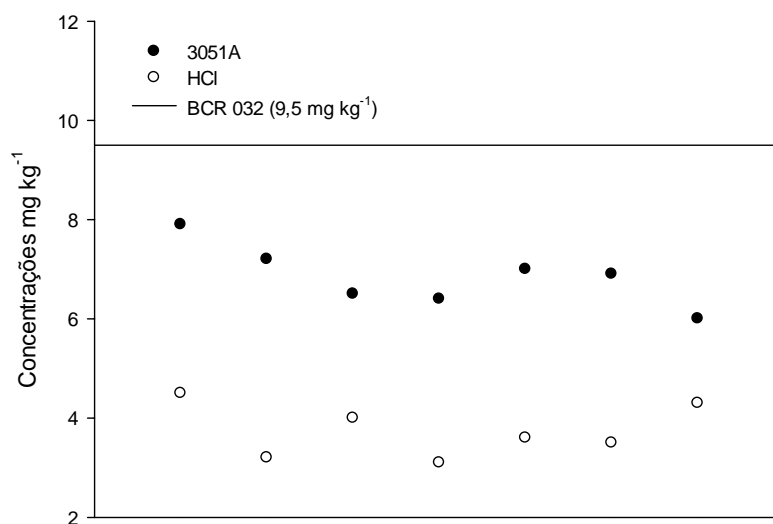


Figura 17 Concentrações de As encontradas no padrão BCR 032

Isso pode ser explicado pelo fato do As ser uma substância volátil (COTTON et al., 1999; WELCH et al., 1998) e em função do método com HCl ser realizado em sistema aberto, o que justifica o baixo rendimento do método, devido à perda do elemento na forma gasosa para o meio externo.

Assim como para o As, o método 3051A teve maior eficiência na extração de Cd e Pb nas amostras em relação ao HCl, verificado pelo percentual de recuperação dos ETs nas amostras padrão (98% e 87%) para Cd e Pb, respectivamente, no método 3051A e 85 e 75% para Cd e Pb, respectivamente, no método HCl (Figura 18 e 19).

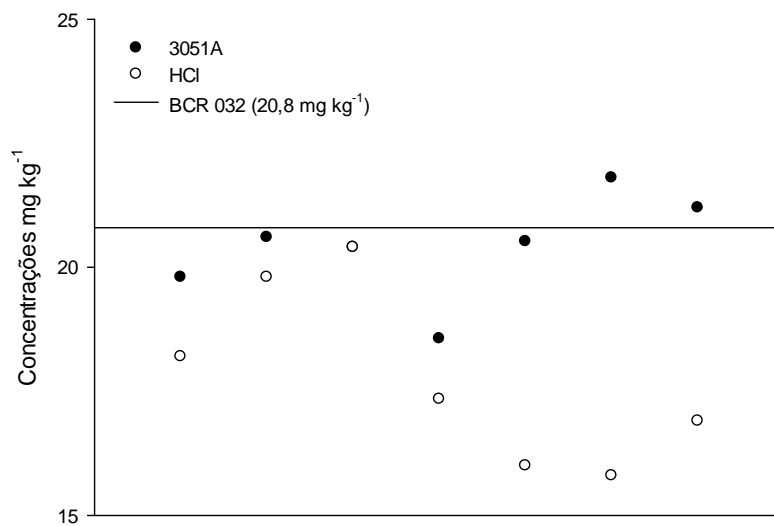


Figura 18 Concentrações de Cd na amostra padrão BCR 032.

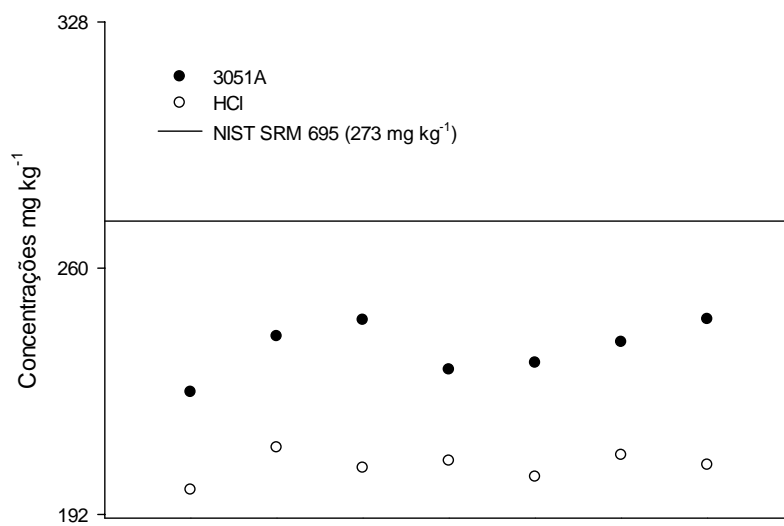


Figura 19 Concentrações de Pb encontradas no padrão NIST SRM 695.

Esse fato pode ser justificado já que o ácido ( $\text{HNO}_3$ ) aplicado tem o poder de oxidação acoplada à característica de reduzir os metais  $\{(\text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+})\text{M}\}$  em estudo pela suposta reação:  $\text{MO}_{2(s)} + 4\text{H}^+_{(aq)} \leftrightarrow \text{M}^{2+}_{(aq)} + 4\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ .  $\text{M}^{2+}$  representa genericamente  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  dispostos na solução, no qual será levada ao aparelho para posteriormente leitura.

Os resultados obtidos pelos métodos 3051A e HCl nas amostras padrão foram semelhantes aos resultados obtidos nos fertilizantes. Analisando-se todos os teores encontrados nas amostras ( $n=81$ ), obteve-se uma média para Cd e Pb, podendo-se notar que esta é muito próxima entre os dois métodos. Para o primeiro elemento, o método HCl alcançou em torno de 86% do valor obtido pelo método 3051A. Já para Pb, o valor médio chega a 81% do valor do método 3051A. As figuras 20, 21 e 22 mostram a boa correlação linear entre os métodos na extração dos ETs, a exceção do As.

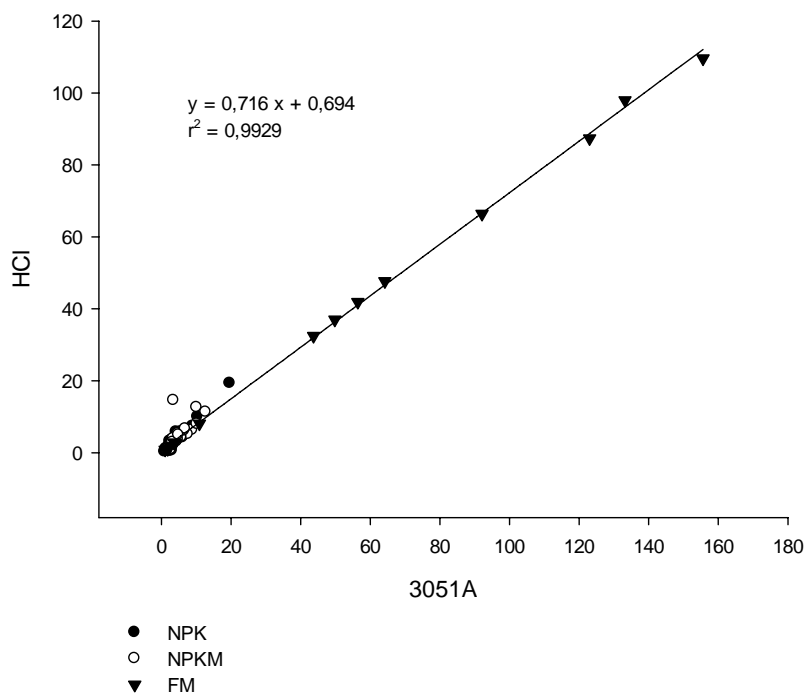


Figura 20 Correlação entre os métodos 3051A e HCl para Cd

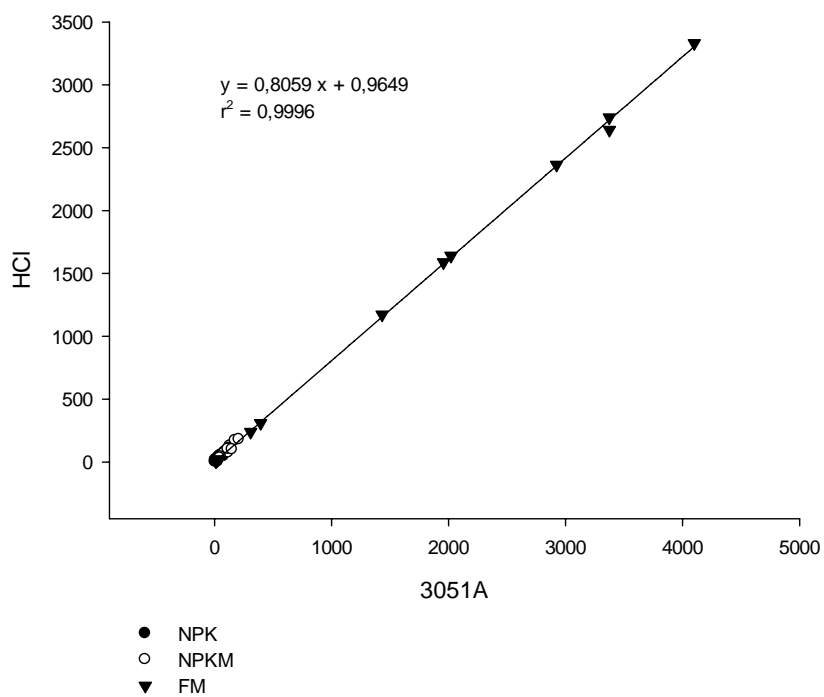


Figura 21 Correlação entre os métodos 3051A e HCl para Pb



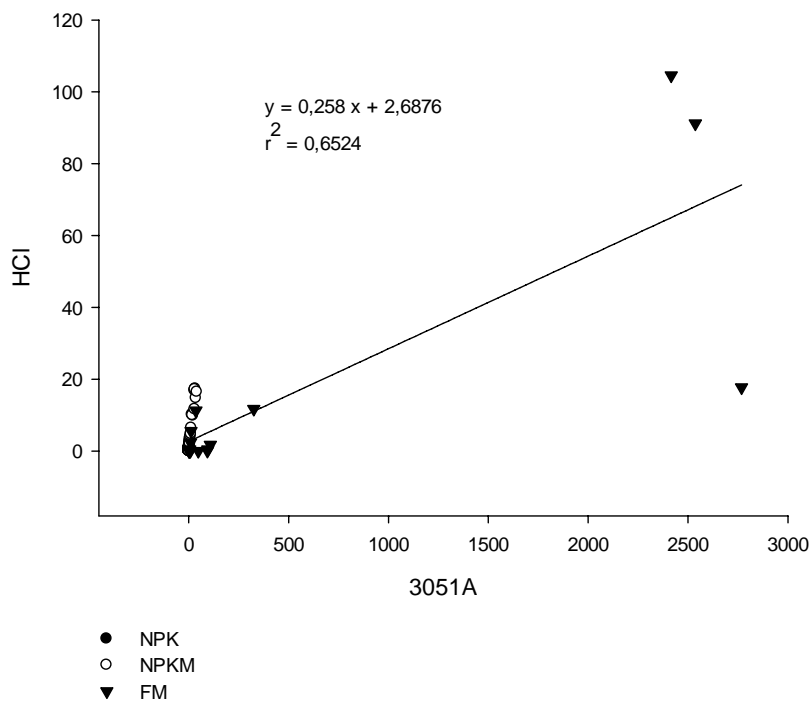


Figura 22 Correlação entre os métodos 3051A e HCl para As

Levando-se em consideração que o método HCl é um método mais barato e prático, sem necessidade de equipamentos modernos nem treinamento avançado dos técnicos, pode-se dizer que o método de extração por HCl foi satisfatório na dimensão dos resultados para extração de cádmio e chumbo. Para o arsênio, ainda existe a necessidade de reformular a metodologia, alterando o sistema aberto de béquer para um sistema de refluxo, pois, assim a supõe-se que a volatilização do metalóide será contornada, o que nos leva a esperar que o rendimento da extração do elemento por este método aumente. Estudos futuros são interessantes de serem realizados, pois o método HCl poderá ser melhorado em função dos resultados positivos que foram obtidos para cádmio e chumbo neste estudo.

#### 4.4 Teores de Cd e Pb nos corretivos agrícolas

Para corretivos agrícolas, os teores dos elementos Cd e Pb encontrados estão representados na figura 23 e 24.

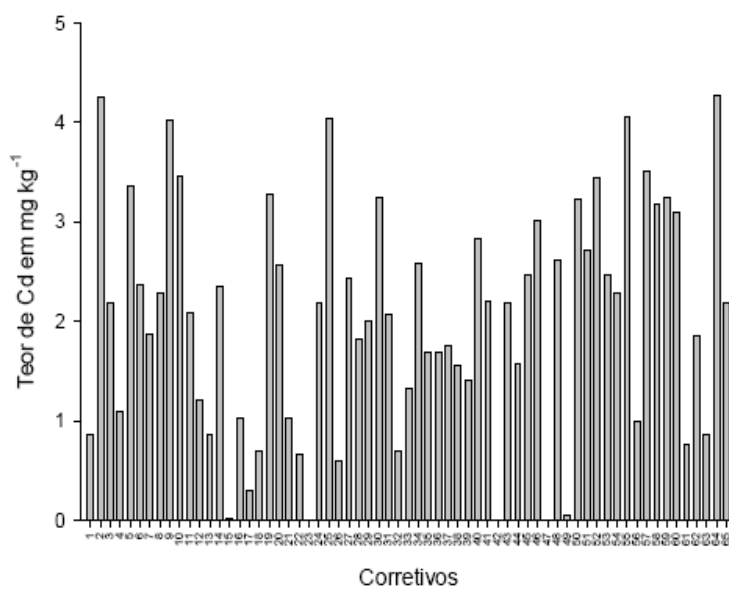


Figura 23 Teor de Cd nos corretivos agrícolas

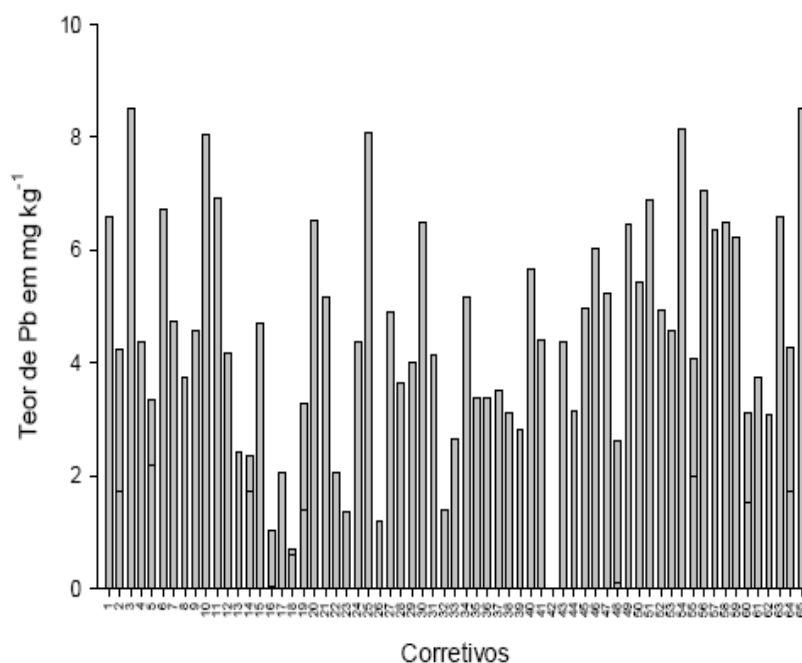


Figura 24 Teor de Pb nos corretivos agrícolas

Para corretivos de acidez a legislação brasileira regulamenta apenas Cd e Pb (Tabela 5). Nas amostras de corretivos agrícolas foi possível verificar que as concentrações máximas de Cd e Pb obtidas foram de 4,25 e 8,51 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente. Amaral Sobrinho et al. (1992) analisaram alguns corretivos agrícolas no estado de Minas Gerais e encontraram teores de ETs variando de 3,2 a 51,9 mg kg<sup>-1</sup> para Cd e de 23,3 a 2.817 mg kg<sup>-1</sup> para Pb. No entanto, apenas uma amostra apresentou teores elevados de Cd e Pb (51,9 e 2.817 mg kg<sup>-1</sup>), sendo que o restante das amostras possuiu valores semelhantes aos encontrados no presente estudo. Estes valores podem ser considerados baixos, uma vez que os limites máximos de metais pesados tóxicos admitidos em corretivos de acidez, de alcalinidade, de sodicidade e para silicato de cálcio, silicato de

magnésio, carbonato de cálcio e magnésio e escória silicatada são de  $20 \text{ mg kg}^{-1}$  para Cd e  $1.000 \text{ mg kg}^{-1}$  para Pb. Portanto verifica-se que as amostras de corretivos avaliadas neste estudo estão dentro dos limites da legislação vigente no Brasil.

## 5 CONCLUSÕES

Os teores de As, Cd e Pb encontrados nas amostras estão dentro dos limites estabelecidos na legislação brasileira (IN27).

Nos fertilizantes fosfatados os teores máximos obtidos de As e Cd (4,6 e 19,64 mg kg<sup>-1</sup>) foram apresentados pela amostra NPK 25, já para Pb a amostra NPK 8 apresentou maior concentração do elemento (103,3 mg kg<sup>-1</sup>). Para os fertilizantes com garantias de macronutrientes primários e micronutrientes os teores máximos dos ETs encontrados nas amostras foram de 42,1, 30,2 e 207, 8 mg kg<sup>-1</sup> (NPKM 28; NPKM 24 e NPKM 29) respectivamente para As, Cd e Pb. Para os fertilizantes fornecedores de micronutrientes, a amostra FM11 foi a que apresentou o teor mais alto de Cd (155, 6 mg kg<sup>-1</sup>), já para As e Pb os teores mais elevados foram encontrados na amostras FM3 e FM5 (2536,5 e 4100 mg kg<sup>-1</sup>) respectivamente. Nas amostras de corretivos agrícolas foi possível verificar que as concentrações máximas de Cd e Pb obtidas foram de 4,25 e 8,51 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente.

Os teores de fósforo e de alguns micronutrientes influenciaram diretamente nas concentrações dos ETs encontradas nas amostras.

O método 3051A foi mais eficiente na extração dos ETs, levando-se em conta a recuperação obtida nas amostras com teores certificados de ETs, entretanto, o método HCl apesar de menos eficiente, se mostrou promissor para estudos de ETs em fertilizantes à exceção do As, contudo o método pode ser modificado (sistema de refluxo) a fim de minimizar a volatilização e maximizar a extração de tal elemento.

## REFERÊNCIAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Priority list of hazardous substances**. Disponível em: <<http://www.atsdr.cdc.gov/spl/>>. Acesso em: 18 fev. 2012.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soil**. New York: J. Wiley, 1990. 339 p.

ALLOWAY, B. J.; AYERS, D. C. **Chemical principles of environmental pollution**. 2<sup>nd</sup> ed. Boca Raton: CRC, 1995. 395 p.

ALTSCHULER, Z. S. **The geochemistry of trace elements in marine phosphorites**. Tulsa: SEPM, 1980. 30 p.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B. et al. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 16, n. 2, p. 271-276, 1992.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Estatística**. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/estatisticas.aspx>>. Acesso em: 13 jan. 2012.

ASSOCIATION OF AMERICAN PLANT FOOD CONTROL. **AAPFCO's Statement of Uniform Interpretation and Policy (SUIP) #25: the heavy metal rule**. Disponível em: <<http://www.aapfco.org/aapfcorules.html>>. Acesso em: 11 fev. 2011.

ASSOCIATION OF FERTILIZER AND PHOSPHATE CHEMISTS. **Latest metal regulations in fertilizers**. Disponível em: <<http://afpc.net/Metal%20Regulations>>. Acesso em: 22 out. 2011.

AYDIN, I. et al. Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazıdag, SE Anatolia, Turkey). **Microchemical Journal**, London, v. 90, n. 2, p. 247-251, Apr. 2010.

BARON, S.; CARIGNAN, J.; PLOQUIN, A. Dispersion of heavy metals (metalloids) in soils from 800-years-old pollution (Mont-Lozere, France). **Environmental Science & Technology**, Easton, v. 40, n. 17, p. 5319-5326, July 2006.

BECKETT, P. H. T. et al. The disposal of sewage sludge onto farmland: the scope of the problem of toxic elements. **Water and Pollution Control**, London, v. 78, p. 419-420, 1979.

BIZARRO, V. G. **Teor e biodisponibilidade de cádmio em fertilizantes fosfatados**. 2007. 65 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

BIZARRO, V. G.; MEURER, E. J.; TATSCH, F. R. P. Teor de cádmio em fertilizantes comercializados no Brasil. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 2, p. 247-250, mar./abr. 2008.

BRASIL. Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004. Dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes e biofertilizantes destinados à Agricultura. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 15 jan. 2004. Seção 1, p. 2.

\_\_\_\_\_. Instrução Normativa nº 24, de 20 de junho de 2007. Reconhece os métodos constantes do anexo desta Instrução Normativa, conforme o art. 71 do anexo do Decreto nº4954, de 14 de janeiro de 2004. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 21 jun. 2007a. Seção 1, p. 23.

\_\_\_\_\_. Instrução Normativa nº 27, de 05 de junho de 2006. Dispõe fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender aos limites estabelecidos nos Anexos I, II, III, IV e V desta Instrução Normativa no que se refere às concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados, pragas e ervas daninhas. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 9 jun. 2006. Seção 1, p. 15.

\_\_\_\_\_. Instrução Normativa nº 28, de 27 de julho de 2007. Aprova os Métodos Analíticos Oficiais para Fertilizantes Minerais, Orgânicos, Organo-Minerais e Corretivos, disponíveis na Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial - CGAL/SDA/MAPA, na Biblioteca Nacional de Agricultura – BINAGRI e no sítio do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, 31 jul. 2007b. Seção 1, p. 11.

CALABRESE, E.; BARNES, R.; STANEK, E. J. How much soil do young children ingest: an epidemiologic study. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, Duluth, v. 10, n. 1, p. 123-137, 1989.

CALIFORNIA DEPARTMENT OF FOOD AND AGRICULTURE.

**Development of risk-based concentrations for arsenic, cadmium, and lead in inorganic commercial fertilizers:** prepared by foster wheeler environmental corp. Sacramento, 1998. Disponível em: <<http://www.cdfa.ca.gov/>>. Acesso em: 10 nov. 2011.

CAMARGO, O. A. de; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos no solo. In: FERREIRA, M. E. et al. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura.** Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. p. 89-124.

CAMPOS, M. L. et al. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 40, n. 2, p. 361-367, fev. 2005.

CHANG, A. C.; PAGE, A. L.; KRAGE, N. J. **Role of fertilizer and micronutrient applications on arsenic, cadmium, and lead accumulation in California cropland soils.** Davis: California Department of Food and Agriculture, 2004. 143 p.

CHEN, S. L.; KAO, C. H. Glutathione reduces the inhibition of rice seedlings root growth caused by cadmium. **Plant Growth regulation**, Dordrecht, v. 16, p. 249-252, July 1995.

CHEN, W. et al. Arsenic, cadmium, and lead in California cropland soils: role of phosphate and micronutrient fertilizers. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 37, n. 2, p. 689-695, Mar./Apr. 2008.

COTTON, F. et al. **Advanced inorganic chemistry.** 6<sup>th</sup> ed. New York: Wiley, 1999. 311 p.

DARBRE, P. D. Metalloestrogens: an emerging class of inorganic xenoestrogens with potential to add to the oestrogenic burden of the human breast. **Journal of Applied Toxicology**, Chichester, v. 26, n. 1, p. 191-197, Feb. 2006.

DATTA, R.; MAKRIS, K. C.; SARKAR, D. Arsenic fractionation and bioaccessibility in two alkaline Texas soils incubated with sodium arsenate. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 52, n. 4, p. 475-482, May 2007.



FLORIDA DEPARTMENT OF AGRICULTURE AND CONSUMER SERVICES. **Métodos para fertilizantes**. Disponível em: <<http://www.flaes.org/aes-fsflab/methodsanalysis>>. Acesso em: 15 nov. 2010.

FREITAS, E. V. S. et al. Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solos adubados com fertilizantes fosfatados. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 33, n. 6, p. 1889-1907, nov./dez. 2009.

GAO, S. et al. Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb, and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 93, n. 1/4, p. 331-345, Mar. 1997.

GIMENO-GARCIA, E.; ABREU, V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticide to rice farming soils. **Environmental Pollution**, London, v. 92, n. 1, p. 19-25, Mar. 1996.

GONÇALVES, V. C. **Cádmio, chumbo e níquel: teores em fertilizantes fosfatados e fracionamento e sorção em solos do Rio Grande do Sul**. 2009. 133 p. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

GONÇALVES JÚNIOR, A. C.; PESSOA, A. C. S. Fitodisponibilidade de cádmio, chumbo e cromo, em soja cultivada em Argissolo Vermelho eutrófico a partir de adubos comerciais. **Scientia Agraria**, Curitiba, v. 3, n. 1, p. 19-23, 2002.

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 4, n. 4, p. 345-390, jul. 2005.

GUYTON, A. C.; HALL, J. E. **Tratado de fisiologia médica**. 11. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2006. 1264 p.

HOODA, S. P. **Trace elements in soils**. London: Wiley, 2010. 618 p.

HUTTON, C.; MEEUS, C. **Final report, analysis and conclusions from member states' assessment of the risk to health and the environment from cadmium in fertilizers, contract no. ETD/00/503201, reference 7440**. London: Environmental Resources Management, 2001. Disponível em: <[http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/reports/erm\\_503201\\_en.pdf](http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/reports/erm_503201_en.pdf)>. Acesso em: 12 dez. 2011.

KABATA-PENDIAS, A. **Trace elements in soils and plants**. 4<sup>th</sup> ed. Boca Raton: CRC, 2011. 534 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3<sup>rd</sup> ed. Boca Raton: CRC, 2001. 413 p.

KAUWENBERGH, S. J. van. Cadmium and other potential hazards. **Fertilizer International**, London, v. 380, n. 1, p. 51-69, Jan. 2001.

\_\_\_\_\_. Heavy metals and radioactive elements in phosphate rock and fertilizer processing. In: PHOSPHATE FERTILIZER PRODUCTION TECHNOLOGY WORKSHOP, 11., 2009, Rabat. **Proceedings...** Rabat: Institutional Fertilizer Industry Association, 2009. p. 1-58.

\_\_\_\_\_. Mineralogy and characterization of phosphate rock. In: DAHANAYAKE, K.; KAUWENBERGH, S. J. van; HELLUMS, D. T. (Ed.). **Direct application of phosphate rock and appropriate technology fertilizers in Asia: what hinders acceptance and growth**. Kandy: Institute of Fundamental Studies, 1995. p. 15-28.

KITAGISHI, K.; YAMANE, I. **Heavy metal pollution in soils of Japan**. Tokyo: Japan Science Society, 1981. 302 p.

LANDER, L.; HELLSTRAND, S.; MIKAELSSON, H. **Cadmium in phosphate fertilizers: consequences of an eventual European standard limit**. Leiden: IMPHOS, 2000. 139 p.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. V.; MELAMED, R. **O fósforo na agricultura brasileira: uma abordagem minero-metalúrgica**. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral, 2006. 75 p.

LEFOND, S. J. **Industrial minerals and rocks**. 5<sup>th</sup> ed. New York: AIME, 1983. 1497 p.

LIMA, G. J. E. O. **Biodisponibilidade de cádmio, zinco e chumbo presentes em calcário comercial para o feijoeiro cultivado em três solos do Noroeste de Minas Gerais**. 2001. 148 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2001.

LOGANATHAN, P. et al. Effect of phosphate fertilizer type on the accumulation and plant availability of cadmium in grassland soils. **Nutrient Cycling in Agroecosystem**, Dordrecht, v. 47, n. 3, p. 169-178, June 1997.

LOPES, A. S.; GUILHERME, L. R. G. **Fertilidade do solo e produtividade agrícola**. Viçosa, MG: UFV, 2007. 64 p.

LOTTERMOSER, B. G.; MUNKSGAARD, C. N.; DANIELL, M. Trace element uptake by Mitchell grasses grown on mine wastes, Cannington Ag-Pb-Zn Mine, Australia: implications for mined land reclamation. **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 203, n. 1/4, p. 243-259, Oct. 2009.

LUCAS, J.; FLICOTEAUX, J.; PREVÔT, L. **Different aspects of phosphorite weathering**. Tulsa: SEPM, 1980. 51 p.

MALAVOLTA, E.; MORAIS, M. F. Sobre a sugestão dos metais pesados tóxicos em fertilizantes e sobre a portaria 49 de 25/04/2005 da Secretaria de Defesa Agropecuária do Ministério da Agricultura, Pecuária e abastecimento. **Informações Agrônomicas**, Piracicaba, v. 114, p. 10-14, 2006.

MARÇAL, W. S. et al. Avaliação de fontes de fósforo para nutrição mineral de bovinos. **Arquivos do Instituto Biológico**, São Paulo, v. 70, n. 3, p. 255-258, jul. 2003.

MARCHIORI JÚNIOR, M. **Levantamento inicial de chumbo, cádmio, níquel, cromo e cobre em pomares de produção comercial no Estado de São Paulo**. 2003. 138 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, 2003.

MATSCHULLAT, J. Arsenic in the geosphere: a review. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 249, n. 1/3, p. 297-312, Apr. 2000.

MCBRIDE, M. B.; SPIERS, G. Trace elements content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 32, n. 1/2, p. 139-156, Oct. 2001.

MCCLELLAN, G. H. Mineralogy of carbonate fluorapatites. **Journal of the Geological Society**, London, v. 137, p. 675-680, 1980.

MOLINA, M. et al. Trace element composition of selected fertilizers used in Chile: phosphorus fertilizers as a source of long-term soil contamination. **Soil and Sediment Contamination**, Boca Raton, v. 18, n. 4, p. 497-511, July 2009.

MULLA, D. J.; PAGE, A. L.; GANGE, T. J. Cadmium accumulations and bioavailability in soils from long-term phosphorus fertilization. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 9, p. 408-412, 1980.

MUNKSGAARD, C. N.; LOTTERMOSER, B. G. Fertilizer amendment of mining-impacted soils from Broken Hill, Australia: fixation or release of contaminants? **Water, Air and Soil Pollution**, Dordrecht, v. 215, n. 1/4, p. 373-397, Dec. 2010.

NICHOLSON, F. A. et al. An inventory of heavy metal traces metal inputs to agricultural soils in England and Wales. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 311, n. 1/3, p. 205-219, July 2003.

NOLAN, A. L.; LOMLI, E.; MCLAUGHLIN, M. J. Metal bioaccumulation and toxicity in soils: why bother with speciation? **Australian Journal of Chemistry**, Oxford, v. 56, n. 1, p. 77-91, Jan. 2003.

NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. **Nature**, London, v. 333, p. 134-139, May 1988.

NZIGUHEBA, G.; SMOLDERS, E. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 390, n. 1, p. 53-57, Jan. 2008.

PIERANGELI, M. A. P. et al. Adsorção e dessorção de cádmio, cobre e chumbo por amostras de Latossolos pré-tratadas com fósforo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 28, n. 2, p. 377-384, 2004.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soils and environmental quality**. Boca Raton: Lewis, 1994. 429 p.

REZANKA, T.; SIGLER, K. Biologically active compounds of metals. **Phytochemistry**, Saint Paul, v. 69, p. 585-606, 2008.

RODELLA, A. A.; ALCARDE, J. C. Legislação sobre micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M. E. et al. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: POTAFOS, 2001. p. 555-576.

SAUERBECK, D. The environmental significance of the cadmium content in phosphorus fertilizers. **Plant Research and Development**, Tubingen, v. 19, n. 1, p. 23-25, Apr. 1984.

SERY, A.; MANCEAU, A.; GREAVES, G. N. Chemical state of Cd in apatite phosphate ores as determined by EXAFS spectroscopy. **American Mineralogist**, Washington, v. 81, p. 864-873, Aug. 1996.

SLOOT, H. A. van der; COMANS, R. N. J.; HJELMAR, O. Similarities in the leaching behaviour of trace contaminants from waste, stabilized waste, construction materials and soils. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 178, n. 1, p. 111-126, Mar. 1996.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic, 1995. 352 p.

TAYLOR, M. D.; PERCIVAL, H. J. Cadmium in soil solutions from a transect of soils away from a fertilizer bin. **Environmental Pollution**, Barking, v. 113, n. 1, p. 35-40, Jan. 2001.

TREVIZAM, A. R. **Solubilidade e disponibilidade de micronutrientes e elementos contaminantes em fertilizantes**. 2005. 132 f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2005.

TYLER, G.; OLSSON, T. Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to the soil acidity. **Soil Science**, Baltimore, v. 52, n. 1, p. 151-165, Jan. 2001.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Integrated risk information system**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/IRIS/>>. Acesso em: 20 mar. 2012.

\_\_\_\_\_. **Method 3051A**. Washington, 1998. Disponível em: <<http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: 21 ago. 2011.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral commodity summaries**. Disponível em: <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2012/mcs2012.pdf>>. Acesso em: 24 fev. 2012.

VIEIRA, L. M. **Penas de aves como indicadores de mercúrio no Pantanal**. Corumbá: EMBRAPA Pantanal, 2007. Disponível em: <<http://www.cpap.embrapa.br/publicacoes/online/ADM097.pdf>>. Acesso em: 22 ago. 2010.

WAALKES, M. P. Cadmium carcinogenesis. **Mutation Research**, Amsterdam, v. 533, n. 1, p. 107-120, June 2003.

WELCH, A. H.; LICO, M. S. Factors controlling As and U in shallow groundwater, southern Carson Desert, Nevada. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 13, p. 521-539, June 1998.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Chemical fact sheets, guidelines for drinking-water quality**. Disponível em:  
<[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/GDWQ2004web.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/GDWQ2004web.pdf)>.  
Acesso em: 25 out. 2010.