

Teor de Chumbo em Fosfatos Naturais Extraídos pelos Métodos USEPA 3051A e MAPA⁽¹⁾

Allan Gabriel Yure Vieira Marques⁽²⁾; Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva⁽³⁾; Clístenes Williams Araújo do Nascimento⁽⁴⁾; Caroline Miranda Biondi⁽⁵⁾; William Ramos da Silva⁽⁶⁾

(1)Graduando em Engenharia Agrônoma, Bolsista PIBIC/CNPq, Departamento de Engenharia Agrônoma, UFRPE, Endereço: Rua Dom Manuel de Medeiros, S/N, Dois Irmãos - PE, E-mail: allan_yg@hotmail.com ; (2)Doutorando em Ciência do Solo, Departamento de Engenharia Agrônoma, UFRPE, Endereço: Rua Dom Manuel de Medeiros, S/N, Dois Irmãos; E-mail: ygorufrpe@yahoo.com.br; (3)Professor do Departamento de Engenharia Agrônoma, UFRPE, Endereço: Rua Dom Manuel de Medeiros, S/N, Dois Irmãos CEP: 52171-900 , Recife ,PE, E-mail: clistenes@depa.ufrpe.br ;(4)Professora do Departamento de Engenharia Agrônoma, UFRPE, Endereço: Rua Dom Manuel de Medeiros, S/N, Dois Irmãos CEP: 52171-900 , Recife ,PE, E-mail: carolinebiondi@yahoo.com; (6)Graduando em Engenharia Agrônoma, Bolsista PIBIC/CNPq, Departamento de Engenharia Agrônoma, UFRPE, Endereço: Rua Dom Manuel de Medeiros, S/N, Dois Irmãos, E-mail: williamramos_17@hotmail.com

RESUMO: A falta de normatização de um método padrão para extração de metais pesados em fertilizantes tem resultado em elevada variabilidade dos teores de metais para uma mesma amostra, dificultando a comparação de resultados. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi comparar a eficiência de dois métodos de digestão de fertilizante (USEPA 3051A e MAPA) para determinação do teor de chumbo em quatro fertilizantes fosfatados naturais. Foram utilizadas quatro amostras de fertilizantes fosfatos naturais comercializados no nordeste brasileiro, assim como um material certificado (NIST 695) e SPIKE, os quais foram digeridos pelos métodos do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2006) e USEPA 3051A. O método USEPA 3051A não diferiu significativamente do atual método usado no Brasil (MAPA, 2006), indicando que ambos podem ser utilizados na determinação dos teores biodisponíveis de chumbo. Porém o uso do método USEPA 3051A é o mais recomendado devido ao menor tempo de digestão, reduzir perdas por volatilização e riscos de contaminação, assim como devido a sua maior reprodutibilidade.

Termos de indexação: metais pesados, fertilizantes fosfatados e digestão ácida.

INTRODUÇÃO

No Brasil, o crescente uso de fertilizantes contribuíram para o aumento da produtividade das propriedades agrícolas, tornando possível obter maiores produções utilizando cada vez menos áreas, em menos tempo (Lopes & Guilherme, 2007). Este cenário transformou o Brasil como quarto maior consumidor de fertilizantes do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos, Índia e China (ANDA, 2009).

Esta excessiva aplicação de fertilizantes para suprir as exigências nutricionais das culturas e aumentar a produção de alimentos, tem gerado, em alguns casos, incrementos centenas de toneladas

de metais pesados aos solos, devido às impurezas presentes nos fertilizantes (Lottermoser, 2009). Metais pesados são elementos químicos com densidade superior a 6 g cm^{-3} (Alloway, 1990). Dentre esses metais, o chumbo (Pb) se destaca como um dos elementos tóxicos mais preocupantes no ambiente, isto devido ao Pb ocupar o segundo lugar dentre as 10 substâncias mais perigosas existentes (ATSDR, 2007). Entre os fertilizantes, os fosfatados destacam-se como principais aditivos de metais pesados no solo. Molina et al. (2009) avaliando as concentrações de metais pesados em 22 fertilizantes, observaram que os teores de metais nos fertilizantes nitrogenados e potássicos foram muito baixas obtendo maiores teores nos fertilizantes fosfatados. Os teores mais altos de metais pesados encontrados nos fertilizantes fosfatados é proveniente do seu material de origem que podem ser rochas ígneas ou sedimentares, sendo encontrado nas rochas sedimentares as maiores concentrações (Van Kauwenbergh, 2002).

No Brasil o limite máximo permitido de Pb em fertilizantes foi regulamentado pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), por meio da Instrução Normativa n° 27/2006 (Brasil, 2006). Contudo, devido ainda não existir a normatização de um método padrão de consenso no país para extração de metais pesados em fertilizantes, tem-se utilizado diversos métodos de digestões ácidas. Este fato tem resultado em elevada variabilidade dos teores de metais pesados para uma mesma amostra (Kane & Hall, 2006), dificultando a comparação de resultados.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi comparar a eficiência de dois métodos de digestão de fertilizante (USEPA 3051A e MAPA) para determinação do teor de chumbo em 5 fertilizantes fosfatados naturais.

MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi realizado utilizando 5 amostras de fertilizantes fosfatos naturais comercializados no Nordeste do Brasil, fornecidos pelo MAPA por meio do Laboratório Nacional Agropecuário em Pernambuco (LANAGRO-PE). As amostras foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneiras de 0,3 mm de abertura (ABNT n° 50), com malha de aço inoxidável, visando evitar contaminações. Foram avaliados dois métodos de digestão ácida de fertilizantes, que são descritos abaixo. Todas as amostras foram feitas em duplicatas.

USEPA 3051A (USEPA, 1998): transferiu-se 0,5 g das amostras para tubos de teflon, onde foram adicionados 9 mL de HNO₃ e 3 mL de HCl. O conjunto foi mantido em sistema fechado, forno de microondas (Mars Xpress), por 8'40" na rampa de temperatura, tempo necessário para atingir 175°C, mantendo-se esta temperatura por mais 4'30".

MAPA (2006): Foi transferido 1g das amostras para béqueres de teflon e foram adicionados 10 mL de HCl concentrado. A solução foi aquecida em chapa aquecedora, deixando ferver até evaporação completa do ácido, porém sem a queima do resíduo. Posteriormente, adicionou-se 20 mL de HCl 2 mol L⁻¹ ao resíduo, mantendo-se na chapa aquecedora até a fervura.

Após a digestão, os extratos foram transferidos para balões certificados (NBR ISO/IEC) de 25 mL, cujo volume foi completando com água ultra-pura (Sistema Direct-Q Millipore), e filtrado em papel de filtro lento (Macherey Nagel®). As curvas de calibração para determinação do Pb foi preparada a partir de padrões TITRISOL®, e procedendo as análises apenas quando o r² da curva de calibração fosse superior a 0,999. O controle de qualidade das análises foi realizado utilizando uma amostra de fertilizante multielementar com teores de metais certificados (SRM 695) pelo National Institute of Standards and Technology (NIST) e soluções multielementares (Spikes) com concentrações conhecidas dos metais analisados, além de brancos.

A determinação dos teores Pb nos extratos foram feitas por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer). Os resultados foram submetidos a análises estatísticas por meio do programa SAS Learning Edition versão 2.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As recuperações no NIST SRM 695 foram significativamente semelhantes nos dois métodos

de extração analisados (**Tabela 1**), provando que ambos poderiam ser aplicados para extração de Pb.

Tabela 1. Recuperação média de Pb no NIST SRM 695, valores certificados e médias dos valores encontrados

Método	Valor certificado mg kg ⁻¹	Valor encontrado	Desvio Padrão %	Recuperação
Chumbo				
MAPA	256	188,00	48	73,43
3051A		195,40	51	76,32

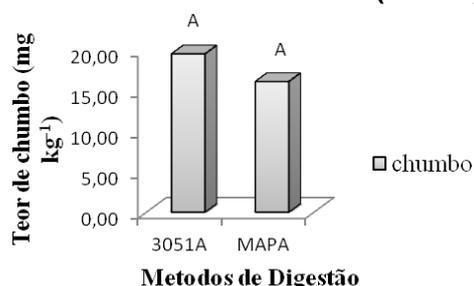
O controle de qualidade das análises foi por meio dos spikes, através das recuperações médias de chumbos, tendo uma recuperação de 100% no método da USEPA 3051A e de 107% no método do MAPA (2006), demonstrando que não houveram perdas significativas nos teores Pb por volatilização ao longo da digestão (**Tabela 2**).

Tabela 2. Recuperação média de chumbo nos

Método	Valor certificado mg kg ⁻¹	Valor encontrado	Desvio Padrão %	Recuperação
Chumbo				
MAPA	6,00	6,41	1,00	107
3051A		6,04	0,58	100

spikes

As concentrações médias de Pb extraídas pelos métodos 3051A e MAPA (2006) em quatro amostras de fosfatos naturais, não diferiram significativamente entre os métodos (**Figura 1**).



UMO

Figura 1 - Teor média de Pb extraído pelos métodos USEPA 3051A e MAPA (2006) em quatro amostras de fosfatos naturais. Médias com letras iguais são significativamente iguais pelo teste de Tukey (P<0,05).

Os métodos de extração estudados tem por finalidade determinar o potencial de disponibilidade e de mobilidade dos metais pesados no ambiente, utilizando no procedimento de extração ácidos fortes como o HNO₃ e /ou HCl.



Os métodos MAPA (2006) e USEPA 3051A, apresentaram alta correlação na extração do Pb ($0,99 < p < 0,01$) em todos os fertilizantes fosfatados utilizados, indicando que ambos podem ser utilizados na determinação dos teores biodisponíveis. Todavia, o método 3051A é o mais recomendado por ter menor tempo de digestão para extrair Pb dos fertilizantes fosfatados, como também diminuir a perda por volatilização e por reduzir os riscos de liberar gases tóxicos no laboratório. Estes resultados corroboram os de Campos et al., (2005), que também evidenciaram que tanto o método 3051A quanto métodos convencionais são viáveis para determinar metais pesados em fertilizantes. Contudo, esses autores também destacaram o método conduzido em microondas como mais vantajoso.

CONCLUSÕES

O método USEPA 3051A não diferiu significativamente do atual método usado no Brasil (MAPA, 2006), porém o uso do método USEPA 3051A é o mais aconselhado devido ao menor tempo de digestão, maior reprodutibilidade e diminuição dos custos com ácidos

REFERÊNCIAS

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

ANDA – ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE DIFUSÃO DE ADUBOS. Disponível em: <www.anda.org.br> acessado em: janeiro 2013, às 20:00h.

ATSDR – AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES & DISEASE REGISTRY. Disponível em: <www.atsdr.cdc.gov> acessado em: janeiro 2013 às 22:20h.

BRASIL – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Método Físico-Químicos e Físicos Oficiais de Fertilizantes Orgânicos, Organo-Minerais, Minerais e Corretivos. 2006. Disponível em: <www.agricultura.gov.br> acessado em: janeiro 2013.

Campos, M.L.; Silva, F.N.; Furtini Neto, A.E.; Guilherme, L.R.G.; Marques, J.J.; Antunes, A.S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. Pesquisa Agropecuária Brasileira, v.40, p.361-367, 2005.

Kane, P.F. and Hall, W.L.Jr. Determination of Arsenic, Cadmium, Cobalt, Chromium, Lead, Molybdenum, Nickel, and Selenium in Fertilizers by Microwave 37 Digestion and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry Detection: Collaborative Study, Journal of AOAC International, v.89, p.1447- 1466, 2006.

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

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

MOLINA, M.; ABURTO, F.; CALDERÓN, R.; CAZANGA, M.; ESCUDEY, M. Trace element composition of selected fertilizers used in Chile: Phosphorus 13 fertilizers as a source of long-term soil contamination. Soil and Sediment Contamination. v.18, p 497-511, 2009.

VAN KAUWENBERGH, S. J. Cadmium Content of Phosphate Rocks and Fertilizers. IFA Technical Conference, Chennai: IFA, 2002. p.32.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY USEPA. Method 3051a Microwave assisted acid digestion of sediments, Sludges, Soils and Oils. p.30,199



XXXIV CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO

28 de julho a 2 de agosto de 2013 | Costão do Santinho Resort | Florianópolis | SC