

Teor de cádmio em fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil

Cadmium contents of phosphate fertilizers marketed in Brazil

Veridiana Gonçalves Bizarro^I Egon José Meurer^{II}
Fernanda Roberta Pereira Tatsch^{III}

-NOTA-

RESUMO

*O Cd é tóxico ao homem, aos animais e às plantas. Os fertilizantes fosfatados contêm Cd, em concentrações variáveis, dependendo da rocha fosfática da qual foram obtidos. Adubações fosfatadas sucessivas podem acarretar acúmulo de Cd no solo, causando impactos ao ambiente devido a sua alta toxicidade. Os objetivos deste trabalho foram quantificar o teor de Cd em amostras de 19 fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil e comparar dois métodos de extração: nitroperclórico ($\text{HNO}_3 - \text{HClO}_4$) e USEPA 3050B ($\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$). O teor de Cd nas amostras foi determinado por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-AES). Seis amostras apresentaram teor de Cd maior do que 12mg kg^{-1} (nitroperclórico) e uma maior do que 43mg kg^{-1} . As demais continham menos do que 3mg kg^{-1} de Cd de fertilizante. A correlação entre as quantidades de Cd extraídas pelo método nitroperclórico e o USEPA 3050B foi significativa ($r=0,985^{**}$) porém, nas amostras em que o teor de Cd foi maior do que $6,0\text{mg kg}^{-1}$, a extração nitroperclórica extraiu mais Cd das amostras.*

Palavras-chave: metais pesados, fosfato natural, superfosfato triplo.

ABSTRACT

Cd is toxic to men, animals and plants. Phosphate fertilizers contain Cd in variable amounts depending on the phosphatic rock which they were obtained. Successive phosphate fertilizations can accumulate Cd in the soil, causing impacts to the environment due to its high toxicity. The purposes of this work were to quantify the Cd content in samples of 19 phosphate fertilizers used in Brazil and to compare two extraction methods: nitroperchloric ($\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$) and USEPA 3050B ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$). The content of Cd in the samples were

*determined by inductive spectrometric atomic emission coupled plasma (ICP-AES). Six samples presented Cd content higher than 12mg kg^{-1} (nitroperchloric) and one higher than 43mg kg^{-1} . The others contained less than 3mg kg^{-1} of Cd fertilizer. The correlation between the Cd amounts extracted by nitroperchloric and USEPA 3050B methods was significant ($r = 0,985^{**}$), however, in the samples in that the content of Cd was higher than $6,0\text{mg kg}^{-1}$, the nitroperchloric method extracted more Cd from the samples.*

Key words: heavy metals, phosphate rock, triple superphosphate.

Os fertilizantes fosfatados são utilizados intensamente na agricultura, pois o fósforo frequentemente limita a produtividade das culturas nas condições brasileiras. Além disso, em agroecossistemas, há perda constante deste nutriente pela exportação de alimentos e fibras, sendo necessária sua reposição via adubação (BOEIRA, 1995). As principais fontes de fósforo usadas na agricultura são os superfosfatos, os amoníofosfatos, os fosfatos parcialmente acidulados e os fosfatos naturais. A matéria-prima para a obtenção desses produtos são as rochas fosfatadas, que apresentam em sua composição, além do fósforo, diversos contaminantes, dentre eles o cádmio (Cd), em variadas concentrações (LAEGREID, 1999; GABE & RODELLA, 1999; McLAUGHLIN & SINGH, 1999; PROCHNOW et al., 2001).

^IPrograma de Pós-graduação em Ciência do Solo, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (FA-UFRGS). Porto Alegre, RS, Brasil.
E-mail: vericg79@yahoo.com.br. Autor para correspondência.

^{II}Departamento de Solos, FA-UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

^{III}Curso de Agronomia, FA-UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

Aplicações sucessivas de fertilizantes fosfatados incrementam as quantidades de cádmio em solos e plantas (LOGANATHAN et al., 1997; RAVEN & LOEPPERT, 1997), causando impactos ao ambiente devido a sua alta toxicidade (MCLAUGHIN & SINGH, 1999). A determinação das concentrações de Cd nos fertilizantes e métodos adequados de extração são importantes para monitorar riscos de contaminação e poluição por Cd no ambiente e prevenir ou reduzir a entrada desse contaminante na cadeia alimentar. Este trabalho teve por objetivos determinar o teor de Cd em 19 amostras de fertilizantes fosfatados nacionais e importados comercializados no Brasil e comparar a eficiência de dois métodos para a sua extração em fertilizantes.

Amostras de 19 fertilizantes fosfatados (Tabela 1) foram trituradas em gral de ágata até passar por peneiras com 0,15mm de malha e submetidas a dois métodos de extração química. Na extração nitroperclórica, segundo TEDESCO et al. (1995), adaptada por SCOLMEISTER (1999), pesou-se 0,5g de amostra e adicionaram-se 3ml de HNO_3 concentrado. No dia seguinte, as amostras foram colocadas em bloco digestor à temperatura de 120°C, até restar aproximadamente 1 ml de ácido, quando adicionou-se 1ml de HClO_4 concentrado, mantendo-se as amostras no bloco digestor a 170–180°C por duas horas. Na extração com o método USEPA 3050B (USEPA, 1998), foram digeridos 2g de amostra com 10ml HNO_3 concentrado diluído com água destilada –

desmineralizada na relação 1:1, em bloco digestor, na temperatura entre 90–100°C, por duas horas. Posteriormente, adicionaram-se 3ml de H_2O_2 , mantendo-se a temperatura entre 90–100°C por mais duas horas. A seguir, as amostras foram resfriadas e adicionaram-se 5ml de HCl concentrado e 10ml de H_2O deionizada, aquecendo-se à temperatura de 90–100°C por 15 minutos.

A quantificação do teor de Cd nas amostras foi realizada por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP - AES). Todas as análises foram feitas em duplicata e cada bateria continha duas amostras em branco como controle. A análise estatística foi realizada com programa de análise estatística SANEST (ZONTA & MACHADO, 1984) e a comparação entre as médias pelo teste de Tukey a 1% de confiabilidade.

Os teores de Cd nos fertilizantes fosfatados diferiram significativamente (Figura 1), situando-se entre 0,67 e 42,93mg kg^{-1} . Os teores mais elevados de Cd foram encontrado nas amostras do fosfato natural FN3 importado de Marrocos (42,6mg kg^{-1}), do fosfato monoamoniado MP4 importado de Marrocos (31,0mg kg^{-1}), do fosfato natural FN4 de Israel (30,9mg kg^{-1}), do superfosfato triplo nacional ST2 de Uberaba (25,9mg kg^{-1}), do fosfato monoamoniado MP3 importado de Marrocos (25,0mg kg^{-1}), do fosfato natural FN5 de Marrocos (21,8mg kg^{-1}) e do superfosfato simples nacional SS2 de Uberaba (12,3mg kg^{-1}). Os teores do elemento nas demais amostras não diferiram

Tabela 1 - Fertilizantes fosfatados avaliados e comercializados no Brasil em amostras coletadas em 2006.

Fertilizante fosfatado	Sigla	Procedência	Localização	Composição N-P ₂ O ₅ -K ₂ O
Fosfato natural	FN1	Nacional	Patos de Minas	00-25-00
Fosfato natural	FN2	Nacional	Catalão	00-24-00
Fosfato natural	FN3	Importado	Marrocos	00-28-00
Fosfato natural	FN4	Importado	Israel	00-33-00
Fosfato natural	FN5	Importado	Marrocos	00-32-00
Superfosfato simples	SS1	Nacional	Araxá	00-20-00
Superfosfato simples	SS2	Nacional	Uberaba	00-20-00
Superfosfato simples	SS3	Nacional	Uberaba	00-20-00
Superfosfato triplo	ST1	Nacional	Uberaba	00-46-00
Superfosfato triplo	ST2	Nacional	Uberaba	00-46-00
Superfosfato triplo	ST3	Importado	Marrocos	00-46-00
Fosfato monoamoniado	MP1	Nacional	Uberaba	10-54-00
Fosfato monoamoniado	MP2	Nacional	Uberaba	10-54-00
Fosfato monoamoniado	MP3	Importado	Marrocos	11-52-00
Fosfato monoamoniado	MP4	Importado	Marrocos	11-52-00
Fosfato monoamoniado	MP5	Importado	Marrocos	11-52-00
Superfosfato amoniado	SA1	Nacional	Araxá	03-17-00
Superfosfato amoniado	SA2	Nacional	Araxá	03-17-00
Termofosfato	TF	Nacional	Poços de Caldas	00-16,5-00

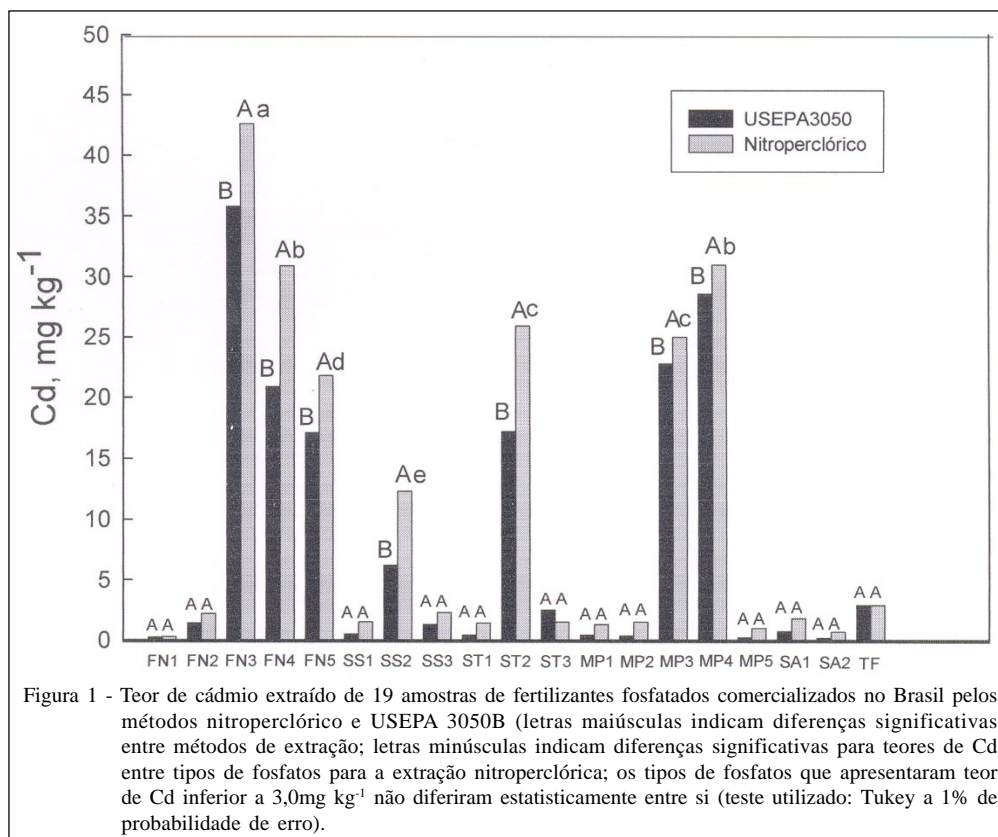


Figura 1 - Teor de cádmio extraído de 19 amostras de fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil pelos métodos nitroperclórico e USEPA 3050B (letras maiúsculas indicam diferenças significativas entre métodos de extração; letras minúsculas indicam diferenças significativas para teores de Cd entre tipos de fosfatos para a extração nitroperclórica; os tipos de fosfatos que apresentaram teor de Cd inferior a 3,0mg kg⁻¹ não diferiram estatisticamente entre si (teste utilizado: Tukey a 1% de probabilidade de erro).

significativamente entre si e foram menores do que 3mg Cd kg⁻¹, em ambos os métodos. AMARAL SOBRINHO et al. (1992) encontraram em fertilizantes contendo fósforo, em Minas Gerais, teores de Cd entre 2,7 e 14,6mg kg⁻¹. ALLOWAY (1995), em fertilizantes fosfatados, encontrou teores de Cd variando entre 0,1 e 170mg kg⁻¹. SAUERBECK (1984), em rochas fosfatadas da África, do Senegal e de Israel, encontrou teores de Cd variando de 3,0 a 75,0mg kg⁻¹.

Os métodos de extração utilizados, embora tenham apresentado correlação significativa ($r=0,985^{**}$), apresentaram capacidade diferenciada de extrair o Cd das amostras: o nitroperclórico extraiu mais Cd do que o USEPA3050B nas amostras que continham mais do que 6,0mg de Cd kg⁻¹, extraíndo quantidades não significativamente diferentes quando o teor do metal nas amostras foi baixo, menor do que 3,0mg de Cd kg⁻¹. Ambos os métodos devem ser testados para se verificar se as quantidades extraídas dos fertilizantes relacionam-se com as quantidades absorvidas por plantas, o que pode ser um indicativo de biodisponibilidade deste metal pesado. Internacionalmente, não existe uma orientação uniforme para estabelecer limites toleráveis do Cd em

fertilizantes. Enquanto o Japão aceita no máximo 8mg de Cd para os fertilizantes fosfatados, na Austrália o valor é de 300mg kg⁻¹. No Brasil, ainda não existe uma legislação que regulamente os teores de metais pesados admissíveis em fertilizantes. O Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2005) fez uma proposta, submetendo-a à consulta pública, propondo que o limite máximo de Cd em fertilizantes minerais que contenham fósforo não exceda a 0,75mg kg⁻¹ por ponto percentual (%) de P₂O₅ presente no fertilizante calculado sobre o maior teor de P₂O₅ garantido ou declarado.

REFERÊNCIAS

- ALLOWAY, B.J. The origin of heavy metals in soils. In: _____. (Ed). **Heavy metals in soils**. 2.ed. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. p.38 57.
- AMARAL SOBRINHO, N.M.B. et al. Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.16, p.271-276, 1992
- BOEIRA, R.C. **Impacto do uso de fertilizantes fosfatados sobre o teor de cádmio em solos**. 1995. Capturado em 25 set., 2005. Online. Disponível na internet <http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=/>

agropecuario/index.html&conteudo=../agropecuario/artigos/impacto.html

GABE, U.; RODELLA, A. Trace elements in Brazilian agricultural limestones and mineral fertilizers. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.30, n.5/6, p.605-620, 1999.

LAEGREID, M. et al. **Agriculture fertilizers and environment**. Wallingford: CAB, 1999. 294p.

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

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Projeto de instrução normativa SDA** – limites máximos de agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas admitidos nos fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. Secretaria de Defesa Agropecuária, Portaria nº 49, de 25 de abril de 2005.

McLAUGHLIN, M.J.; SINGH, B.R. Cadmium in soils and plants: a global perspective. In: McLAUGHLIN, M.J.; SINGH, B.R. (Ed). **Cadmium in soils and plants**. Dordrecht: Kluwer

Academic, 1999. p.269.

PROCHNOW, L.I. et al. Bioavailability of cadmium contained in single superphosphates produced from different brazilian raw materials. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.32, n.1&2, p.283-294, 2001.

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

SCOLMEISTER, D. **Biodisponibilidade de metais pesados em solos do Rio Grande do Sul**. 1999. 78f. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Programa de Pós-graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

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

TEDESCO, M.J. et al. **Análise de solo, plantas e outros materiais**. 2.ed. Porto Alegre: Departamento de Solos da UFRGS, 1995. 174p. (Boletim técnico, 5).

ZONTA, E.P.; MACHADO, A.A. SANEST – Sistema de análise estatística para microcomputadores. Pelotas: DMEC/IFM/UFPel, 1984. 138p.