

**Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”**

Fontes de zinco e cobre de origem secundária: caracterização, solubilidade e disponibilidade a plantas de arroz

Thiago Augusto de Moura

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

**Piracicaba
2010**

Thiago Augusto de Moura
Engenheiro Agrônomo

**Fontes de zinco e cobre de origem secundária: caracterização, solubilidade e
disponibilidade à plantas de arroz**

Orientador:
Prof. Dr. **GODOFREDO CESAR VITTI**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em
Ciências. Área de concentração: Solos e Nutrição de Plantas

Piracicaba
2010

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - ESALQ/USP**

Moura, Thiago Augusto de

Fontes de zinco e cobre de origem secundária: caracterização, solubilidade e disponibilidade à plantas de arroz / Thiago Augusto de Moura. - - Piracicaba, 2010.
103 p. : il.

Dissertação (Mestrado) - - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", 2010.
Bibliografia.

1. Arroz 2. Cobre 3. Fertilizantes - Propriedades físico-químicas 4. Metais pesados 5
Micronutrientes 6. Solos 7. Zinco I. Título

CDD 633.18
M929f

"Permitida a cópia total ou parcial deste documento, desde que citada a fonte – O autor"

À Sociedade,

Ofereço

AGRADECIMENTOS

Nosso mais profundo reconhecimento a todos aqueles que, direta ou indiretamente, tornaram possível a realização deste trabalho. Seus nomes serão mencionados, mas a extensão e o significado de suas colaborações e lealdade são impossíveis de expressar:

A minha família, cujo apoio foi fundamental a toda minha formação e crescimento.

A minha companheira πnéia (Mariana Carvalho e Silva Bertolami) pela amizade, carinho e apoio nestes anos de convivência.

Ao Prof. Dr. Godofredo Cesar Vitti, o Mestre, o amigo, cuja orientação segura, liberalmente oferecida, jamais poderá ser recompensada. Meu reconhecimento pela sua participação fundamental na minha formação.

Ao Sr. Francisco Jose Cunha pelo empreendedorismo fundamental na realização deste trabalho, pelo fornecimento das amostras, fotos, artigos e conversas fundamentais para a realização deste trabalho.

À Silvia Helena de Carvalho pela amizade e disposição em sempre me ajudar nestes 7 anos de convivência.

À Cleusa Pereira Cabral pela amizade, apoio e dedicação.

Ao Dr. Felipe Alvarez Villanueva pela disposição e conselhos fundamentais no desenvolvimento do projeto.

Ao Dr. Milton Ferreira Moraes, pela experiência e orientação transmitida, fundamental na realização de todas as etapas deste experimento

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Tadeu dos Santos Dias, pela paciência e ajuda com as análises estatísticas.

Ao Prof. Cassio H. Abreu Junior, por me ajudar na condução deste estudo.

Ao CNPq (Proc. 574949-2008/2009) pelo auxílio financeiro, a CAPES e ao PPG em Solos e Nutrição de Plantas pela concessão da bolsa.

A ESALQ por ter sido tão importante no meu aprendizado profissional e moral sendo um lugar que sempre me trará as melhores lembranças.

Ao GAPE (Grupo de Apoio a Pesquisa e Extensão) que foi fundamental na minha formação profissional e pessoal, onde tive verdadeiros amigos e pude aprender com cada um deles. Pelo auxílio fundamental na condução deste experimento e sem ajuda dos quais nada seria feito.

Aos meus colegas de pós graduação pela convivência nestes anos.

Ao Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas do CENA, pela abertura necessária ao preparo e análise de minhas amostras.

Ao Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Minas, Energia e Petróleo (LCT/USP) pelo excelente programa multiusuário e aos técnicos e pesquisadores que foram fundamentais no ensino do preparo das amostras e interpretação dos resultados de difração e fluorescência de raios X.

A Fundação MT e IAC (Instituto Agrônomo de Campinas) pela eficiência e pró atividade em colaborar para realização do experimento.

A república Kantagalo que através das diferenças me ensinou tanto sobre convivência e respeito e por sempre me mostrar que realmente de perto ninguém é normal.

SUMÁRIO

RESUMO	9
ABSTRACT	11
1 INTRODUÇÃO.....	11
Referências	15
2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIAIS SECUNDÁRIOS DA INDUSTRIA DE LATÃO E BRONZE COM FONTE DE ZINCO E COBRE PARA FERTILIZANTES.....	17
Resumo	17
Abstract.....	17
2.1 Introdução.....	18
2.2 Revisão bibliográfica.....	19
2.2.1 Materiais secundários como fonte de micronutrientes	19
2.2.2 Contaminantes, legislações e regulamentações para micronutrientes.....	22
2.2.3 Descrições do processo de produção dos materiais secundários utilizados.....	24
2.2.4 Avaliações químicas de materiais secundários por diferentes extratores.....	25
2.3 Material e métodos	28
2.3.1 Materiais utilizados	28
2.3.2 Métodos para caracterização física e química.....	28
2.3.2.1 Mineralogia.....	28
2.3.2.2 Análises química	29
2.3.3 Métodos de extração.....	29
2.3.3.1 Teor total	29
2.3.3.2 Teor solúvel em água.....	30
2.3.3.3 Teor solúvel em AC 20 g.L ⁻¹ e CNA (1:1).....	31
2.3.3.4 Análise estatística.....	31
2.4 Resultados e discussão	32
2.4.1 Composições minerais por difração de raios – X (DRX).....	32
2.4.2 Composição química por fluorescência de raios X (FRX).....	35
2.4.3 Elementos traço por ICP-MS.....	36
2.4.4 Solubilidades de zinco, cobre, cromo cádmio e chumbo nos materiais secundários em diferentes extratores.....	37

2.5 Considerações finais	42
Referências.....	42
3 DISPONIBILIDADE DE ZINCO, COBRE E METAIS PESADOS TÓXICOS A PLANTAS DE ARROZ DE TERRAS ALTAS.	49
Resumo.....	49
Abstract	49
3.1 Introdução	50
3.2 Revisão bibliográfica	51
3.2.1 Dinâmicas de zinco e cobre em solo e planta.	51
3.2.2 Solubilidade e eficiência de micronutrientes fornecidos na forma de óxidos.....	53
3.3 Material e Métodos	56
3.3.1 Local e Solo	56
3.3.2 Caracterização física e química do solo.....	56
3.3.3 Tratamentos e delineamento experimental	58
3.3.4 Desenvolvimento experimental.....	58
3.3.5 Análises químicas de planta e solo	59
3.3.6 Análises estatísticas.....	59
3.3.7 Índices de eficiência.....	60
3.4 Resultados e discussão	60
3.4.1 Avaliações agronômicas dos materiais secundários na produção de matéria seca, teor no solo e nas três partes da planta de arroz em função das doses e fontes.	60
3.4.2 Avaliações da disponibilidade de zinco e cobre nos materiais secundários em função dos diferentes extratores.	75
3.4.3 Eficiência agronômica das fontes secundárias e eficiência relativa das fontes.	78
3.5 Considerações finais	79
Referências.....	80
ANEXOS	85

RESUMO

Fontes de zinco e cobre de origem secundária: caracterização, solubilidade e disponibilidade à plantas de arroz

Pouco se conhece sobre a origem dos materiais utilizados na fabricação de micronutrientes. Muitos fertilizantes podem conter em sua matéria prima nutrientes em formas indisponíveis para as plantas. Este fato pode limitar a produção, pois, até 2007 a legislação não contemplava parâmetros de solubilidade mínima e concentração máxima de metais pesados tóxicos. Atualmente estes parâmetros presumem que a solubilidade mínima de 60% nos extratores, ácido cítrico e citrato neutro de amônio para zinco e cobre respectivamente e a extração de metais pesados tóxicos pelo método 3050B da Agência de Proteção Ambiental Americana (EPA) são suficientes em garantir fertilizantes eficientes e de baixo impacto ambiental. Fontes secundárias de origem industrial vêm sendo utilizadas para fabricação de fertilizantes no Brasil há muitos anos. Recentemente, o mistério da agricultura e órgãos ambientais tem questionado a origem destas matérias primas como possível fonte de contaminação por metais pesados tóxicos e também sua eficiência como fonte de micronutrientes. A indústria por outro lado declara que o uso destes materiais é uma questão favorável ao ambiente, pois permite uso de materiais que seriam descartados. Outra alegação são os altos preços das matérias primas autorizadas para uso, e há escassez de minerais disponíveis. Nesse sentido foram instalados experimentos com dois materiais secundários, A e B, de origem industrial com concentrações variadas de Zn e Cu. As fontes foram caracterizadas desde sua origem, avaliando-se processos, mineralogia por difração de raios X, concentrações de nutrientes e metais pesados tóxicos por fluorescência de raios X e determinação nos extratores HF, HCl concentrado, água-régia, 3050B, ácido cítrico 20g.L⁻¹, citrato neutro de amônio (1:1). Após a caracterização conduziu-se experimento com a cultura do arroz, em casa de vegetação, para verificar os efeitos da aplicação destas fontes nas doses de (0;2,5;5;10;15 kg.ha⁻¹ Zn) em um Latossolo Vermelho distroférrico. A análise dos difratogramas de raios X dos materiais secundários A e B mostraram diferenças quanto à cristalinidade, sendo este fenômeno melhor compreendido com os maiores teores de silício no material B obtidos na fluorescência de raios X. A cristalinidade das amostras traduziu-se em diferença entre os teores obtidos pelo diferentes extratores. Embora o material B ser agronomicamente ineficiente (IEA=49%), foi o único a ter as garantias mínimas de 60% de Cu e Zn atingidas e concentrações baixas de metais pesados tóxicos. Por outro lado, o material A apresentou desempenho agrônômico satisfatório (IEA=94%) mas não atingiu solubilidade mínima em ácido cítrico 2% para Zn e citrato neutro de amônio (1:1) para Cu, porém, apresentou maiores teores de metais pesados tóxicos, principalmente chumbo. Diante do exposto sugere-se que as matérias primas tenham sua origem caracterizada e rastreada nos fertilizantes, as extrações sejam realizadas em função da origem do material e que os níveis de metais pesados tóxicos sejam mais limitantes.

Palavras-chave: Micronutrientes; Metais pesados tóxicos; Arroz; Eficiência agrônômica; Materiais secundários

ABSTRACT

Sources of zinc and copper from secondary origin: characterization, solubility and availability to rice plants

The origin of materials used in the manufacture of micronutrients is unexplored. Many fertilizers can contain nutrients in the raw material into unavailable forms to plants. This fact can limit the production because the legislation, until 2007, did not include parameters of minimum solubility and maximum concentration of toxic heavy metals. After that, these parameters assume that the minimum solubility of 60% in the extractors, citric acid, neutral ammonium citrate for zinc and copper respectively and the extraction of toxic heavy metals by the 3050B method of the U.S. Environmental Protection Agency (EPA) are enough to ensure efficient fertilizer and low environmental impact. Secondary materials from industrial have been used for the manufacture of fertilizers in Brazil for many years. Recently, the ministry of agriculture and environmental agencies have been questioned the origin of raw materials as possible source of contamination with toxic heavy metals and also its efficiency as a source of micronutrients. On the other hand, the industry, states that the use of these materials can be environmentally friendly because it allows using these materials that would be discarded. Moreover, the raw materials that are authorized for use are very expensive and there is scarcity of available minerals. Experiments in this direction have been realized with two secondary materials from industry, A and B, with several concentrations of Zn and Cu. The sources have been characterized since its origin, evaluating processes, mineralogy by x-ray diffraction, concentrations of nutrients and toxic heavy metals by x-ray fluorescence and analyzed by different extractants (HF, concentrated HCl, aqua regia, 3050B, 20 g L⁻¹ citric acid, neutral ammonium citrate (1:1)) determined by flame spectrometry coupled plasma (ICP - MS). After characterization, greenhouse experiment was conducted with rice crop to check the effects of applying these sources at rates of (0, 2.5, 5, 10, Zn 15 kg ha⁻¹) in an Oxisol. The analysis of X-ray diffraction patterns of secondary materials A and B showed differences in the crystallinity, this phenomenon was better understood with higher levels of silicon in material B, obtained by X-ray fluorescence analyzes. The crystallinity of the samples resulted in differences between the levels obtained by different extractants. Although material B be agronomically inefficient (AE=49%), was the only one with the minimum guarantees of 60% for Zn and Cu and low concentrations of toxic heavy metals. On the other hand, the material A had good agronomic performance (AE=94%) but did not reach minimum solubility in 2% citric acid for Zn and neutral ammonium citrate (1:1) for Cu. However, the levels of toxic heavy metals, mainly lead, were highest. To conclude, we suggest that the origins of raw materials needs to be characterized and traced in fertilizers, the extractions should be realized according to the origin of the material and the levels of toxic heavy metals should be more limitants.

Keywords: Micronutrients; Toxic heavy metals; Rice; Agronomic efficiency; Secondary materials

1 INTRODUÇÃO

O consumo anual global de fertilizantes aumentou de 46, em 1960 para 157,3 milhões de toneladas em 2006, e precisará chegar a 260 até o ano de 2030, se mantida a corrente tendência de aumento de produção de cereais, a participação dos fertilizantes atingirá mais de 70% no aporte nutricional. (AYOUB, 1999; DAHER, 2008) apud Moraes (2009). Segundo informações da Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA), o consumo anual brasileiro de fertilizantes (NPK) aumentou de aproximadamente 100 mil toneladas no início dos anos 50 para 8,9 milhões de toneladas em 2006 (MALAVOLTA; MORAES, 2009). O consumo de fertilizantes com micronutrientes alcançou 215.00 toneladas (ANDA, 2009¹). Não há dados porem, da origem da matéria prima envolvida na produção destes micronutrientes.

Com a continua demanda por nutrientes, maior tem sido a demanda por matérias primas para produção de fertilizantes, excetuando se a problemática das fontes de macronutrientes primários, o uso de micronutrientes tem papel fundamental na obtenção de altas produtividades. Novas pesquisas voltadas a biofortificação dos alimentos, devem contribuir com a demanda de insumos eficientes. Estes fatores aliados a problemática ambiental de reciclagem pressiona a regulamentação de fontes alternativas diversas, como insumos fornecedores de nutrientes.

A incidência de deficiência nutricional em cultivos da região do Cerrado aumentou consideravelmente nos anos recentes devido ao intenso cultivo, perda de horizonte superficial por erosão, perdas por lixiviação da camada arável, decréscimo da proporção no uso de material orgânico em relação aos fertilizantes minerais, aumento do pH do solo pela calagem, aumento do uso de fórmulas N,P,K,S concentradas sem micronutrientes, alta demanda de micronutrientes pelas novas cultivares de alta produtividade, transformações naturais que cada nutriente sofre no meio e a ações antropogênicas que limitam a disponibilidade dos nutrientes (FAGERIA; STONE, 2008).

Muitos fertilizantes utilizados para correção de deficiências de micronutrientes são fontes inorgânicas solúveis em água ou produtos orgânicos solúveis, tais como quelatos sintéticos ou complexos orgânicos naturais, podendo ou não conter concentrações elevadas de metais pesados potencialmente tóxicos. Os nutrientes contidos nos fertilizantes podem reagir com o solo e,

¹ ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Comunicação pessoal**. São Paulo, 2009.

conseqüentemente, ter sua disponibilidade diminuída para as plantas. A velocidade de tais reações químicas pode diferir consideravelmente com o fertilizante utilizado, o ambiente solo, além do fator planta.

Empresas produtoras de micronutrientes compram matérias primas para fabricação de fertilizantes de fontes diversas, vários são os problemas envolvendo empresas, órgãos ambientais e ministério da agricultura no que envolve a origem da matéria prima usada na produção.

Assim, há crescente pressão das indústrias de fertilizantes e fontes geradoras para regulamentação do uso destas fontes, assim como forte pressão do órgão ambiental em cobrar o MAPA para que este processo seja feito com base em procedimentos que visem avaliar de maneira adequada os impactos destes materiais no meio.

Atualmente o uso de matérias primas de origem secundária, por não estar regularizado pelo MAPA, deve ser feito com base na Decisão de Diretoria da CETESB 120 (2009), ainda não regulamentada, com os seguintes itens:

- a. Justificativa técnica da utilização pretendida,
- b. Manifestação do MAPA quanto ao benefício agrônômico do resíduo a ser utilizado,
- c. Caracterização dos seguintes parâmetros na massa bruta: alumínio, arsênio, bário, chumbo, cromo total, mercúrio, níquel, selênio, zinco, vanádio, ferro, cobre, manganês, cádmio, molibdênio, boro, dioxinas e furanos (para resíduos que na sua geração passarem por processo de queima) e no lixiviado: arsênio, bário, cádmio, chumbo, cromo total, selênio e mercúrio,
- d. Fluxograma do processo produtivo que deu origem ao resíduo, os pontos de geração de resíduo, bem como a composição química das matérias primas, aditivos e combustíveis utilizados,
- e. Fluxograma do processo produtivo a ser utilizado para remover contaminantes dos resíduos, caso necessário,
- f. Forma de identificação das empresas fornecedoras de resíduos.

As empresas que pretenderem utilizar/reprocessar qualquer tipo de resíduo ou material secundário, que no seu ponto de geração (origem) apresente concentrações de contaminantes, que o caracterizem como resíduo perigoso deverá submetê-los a tratamento baseado na melhor tecnologia prática disponível para enriquecer os compostos de interesse, e permitir a remoção/redução da concentração dos elementos indesejáveis, antes do seu reaproveitamento no processo de fabricação de micronutrientes ou matéria prima para produção de micronutrientes.

Muitos fertilizantes utilizados podem não conter o teor de nutrientes realmente disponíveis às plantas, não estando desta maneira, na forma em que esses nutrientes possam ser absorvidos quando a cultura necessitar. Assim a caracterização química e física do material se faz necessário. Este procedimento de avaliação visa à caracterização de produtos secundários gerados nas atividades indústrias e avaliar a sua eficiência agrônômica no fornecimento de micronutrientes bem como avaliação do potencial de acúmulo de metais pesados tóxicos em solo e na planta.

Referências

AYOUB, A.T. Fertilizers and the environment. **Nutrient Cycling in Agroecosystems**, Dordrecht, v. 55, n. 2, p. 117-121, 1999.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Decisão de Diretoria No 120- 2009-C, de 26 de maio de 2009. Dispõe sobre recomendações para o licenciamento de empresas produtoras de matérias primas para a produção de micronutrientes, empresas fabricantes de micronutrientes e de empresas produtoras de fertilizantes ou misturadoras que utilizam micronutrientes. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, SP, 29 de maio de 2009. Poder Executivo - Seção I, p.43.

DAHER, E. Uma crise de demanda. **DBO Agrotecnologia**, São Paulo, v. 5, n. 5, p. 27-27, 2008.

FAGERIA, N.K.; STONE, L.F. Micronutrient deficiency problems in South America. In: ALLOWAY, B.J. **Micronutrients deficiencies in global crop production**. Whiteknights: Springer, 2008. chap. 10, p. 245-266.

MALAVOLTA, E.; MORAES, M.F. Nutrição de plantas, fertilidade do solo, adubação e a economia brasileira. In: LAPIDO, F.; MELAMED, R.; FIGUEIREDO NETO, J. (Ed.). **Fertilizantes e sustentabilidade na agricultura**. Rio de Janeiro: CETEM, 2009. p. 1-26.

MORAES, M.F. **Micronutrientes e metais pesados tóxicos: do fertilizante ao produto agrícola**. 2009. 108 p. Tese (Doutorado em Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DE MATERIAIS SECUNDÁRIOS DA INDÚSTRIA DE LATÃO E BRONZE COM FONTE DE ZINCO E COBRE EM FERTILIZANTES

Resumo

O presente trabalho foi conduzido, a fim de caracterizar dois materiais de origem secundária, subprodutos, da indústria de transformação de metais em relação a sua composição mineralógica e elemental (macronutrientes, micronutrientes e metais pesados tóxicos). O objetivo principal foi obter informações básicas do processo de produção destes materiais, identificar o comportamento de suas matrizes em diferentes extratores ácidos (HCl+HNO₃, HF, HCl, ácido cítrico e citrato neutro de amônio) para se determinar o potencial de aplicação destes subprodutos na agricultura como matéria prima na fabricação de fertilizante ou mesmo sua aplicação direta. A composição mineralógica foi determinada pela técnica de difratometria de raios X (DRX); a concentração da maioria dos elementos determinadas semi-quantitativamente por fluorescência de raios X (FRX) e os micronutrientes e metais pesados tóxicos nos diferentes extratores determinados por espectrômetro de chama com plasma acoplado (ICP – MS). Como conclusão principal, é possível observar forte efeito de matriz nas amostras. As extrações ácidas foram diretamente influenciadas por esta característica.

Palavras-chave: Materiais secundários; Metais pesados tóxicos; Micronutrientes

Abstract

The proposal of this study is to characterize two secondary source material, byproducts, from industrial processing of metals in relation to their mineralogy and elemental composition (macronutrients, micronutrients and toxic heavy metals). The purpose was to obtain basic information about the production process of these materials, identify the behavior of their matrix in different acid extractants (HCl + HNO₃, HF, HCl, citric acid and neutral ammonium citrate) to determine the potential application of these products in agriculture as feedstock in the manufacture of fertilizer or even its direct application. The mineralogical composition was determined by the technique of X-ray diffraction (XRD), the concentration of most elements determined semi-quantitatively by X-ray fluorescence (XRF) and micronutrients and toxic heavy metals in different extractants determined by flame spectrometry coupled plasma (ICP - MS). As main conclusion, it is possible to observe strong matrix effect in the samples. The acid extractions were deeply influenced by this fact.

Keywords: Secondary materials; Toxic heavy metals; Micronutrients

2.1 Introdução

Metais pesados, contaminantes, elementos potencialmente tóxicos ou elementos não nutrientes? Não há correta definição, segundo a IUPAC a uma ampla tentativa de conceituar e definir o termo “metal pesado”, porém cada “metal” deve ser estudado separadamente de acordo com suas características químicas, biológicas e propriedade toxicológicas (DUFFUS, 2004). Assim, neste trabalho o termo metal pesado será adotado para os elementos com massa superior 5 g.cm^{-3} ou possuir número atômico maior que 20 (MALAVOLTA et al., 2006) e para os até então sem função conhecida para as plantas, tais como: cádmio (Cd), cromo (Cr) e chumbo (Pb), será usado o termo “metais pesados tóxicos”, vale ressaltar que qualquer macro, micronutriente ou elemento benéfico pode tornar-se tóxico quando em concentração excessiva no meio, ou seja, “a dose faz o veneno” (MORAES, 2009).

Materiais secundários de processos industriais contendo micronutrientes são utilizados há tempos como matéria prima fornecedora de micronutrientes, visando diminuir os custos de aquisição de matérias primas, porém estas fontes são realmente eficientes e seguras para serem utilizadas com este propósito?

Micronutrientes como zinco e cobre são obtidos de produtos secundários de vários processos industriais. Esses produtos secundários contêm vários contaminantes, mas considerando as doses de aplicação dos micronutrientes as dosagens de contaminantes são baixas assim como a absorção pelas plantas. (MORTVEDT, 1991).

Algumas indústrias brasileiras usam subprodutos na fabricação de fertilizantes à base de micronutrientes, por causa do seu custo mais baixo. Como as doses de aplicação de micronutrientes são baixas, as absorções de contaminantes inorgânicos oriundos deste tipo de fertilizantes são mínimas (RAIJ, 2001).

A caracterização das matérias primas utilizadas para fabricação de fertilizantes contendo micronutrientes deve ser vista como uma relação comercial com atribuições a fonte geradora e a respectiva empresa, a fim de, ao final do processo obter um material fonte de nutriente, que atenda as normas da legislação brasileira.

A questão envolvida no processo de produção destes materiais secundários envolve a caracterização das mesmas, ou seja, em que forma química o elemento de interesse se encontra no material, qual a eficiência desta forma em fornecer nutrientes as plantas e quais os níveis de contaminação por metais pesados tóxicos.

Um dos grandes problemas envolvendo este setor é o uso de materiais metálicos, silicatados e/ou ligas metálicas, como fonte de óxidos. A caracterização química, neste caso, deixa margem a dúvida quanto à origem do material e sua eficiência como fonte de nutriente. A análise por difração de raios X exerce função importante no reconhecimento destas formas.

A Instrução Normativa SDA Nº 27, 05 de junho de 2006 determina os valores máximos de contaminantes admitidos para a produção, importação e comercialização de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. Portanto, existem parâmetros definidos e seguros para utilização destes materiais.

Conforme a legislação atual de fiscalização e do comércio de fertilizantes como o Decreto Nº 4.954 de 14 de janeiro de 2004, tem-se:

Art. 16. Não estará sujeito ao registro o material secundário obtido em processo industrial, que contenha nutrientes de plantas e cujas especificações e garantias mínimas não atendam às normas deste Regulamento e de atos administrativos próprios.

§ 1o. Para a sua comercialização, será necessária autorização do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, devendo o requerente, para este efeito, apresentar pareceres conclusivos do órgão de meio ambiente, e de uma instituição oficial ou credenciada de pesquisa sobre a viabilidade de seu uso, respectivamente em termos ambiental e agrícola.

Assim, este capítulo tem como objetivo central caracterizar dois materiais secundários quanto a seus atributos físicos, químicos e seu comportamento em diferentes extratores.

2.2 Revisão bibliográfica

2.2.1 Materiais secundários como fonte de micronutrientes

Esses resíduos industriais também apresentam outros elementos químicos inorgânicos que não estão envolvidos diretamente no metabolismo das plantas, como arsênio, mercúrio, chumbo, cádmio e cromo, que acabam se acumulando na planta, solo e sedimentos dos recursos hídricos, tornando-se perigo latente ao meio ambiente e à saúde pública.

A reciclagem de resíduos produzidos na maioria dos processos de produção industrial é o tema de mais e mais pesquisas por várias razões. A proteção à saúde e ao ambiente é de grande importância, assim como os benefícios econômicos gerados deste processo não podem ser negligenciados. Além do produto principal, a correta utilização/disposição do material secundário,

pode levar a geração de produtos com valor agregado. Obviamente, o ambiente e impacto na saúde destes subprodutos devem obedecer às regulamentações existentes em nível nacional e internacional (GÁZQUEZ et al., 2009).

Existe preocupação crescente em matéria ambiental relacionados aos fertilizantes, e como eles podem ser importantes fontes de poluição não pontual nos solos e águas. Eutrofização, contaminação por nitrato (NO_3^-) das águas subterrâneas e o acúmulo de metais pesados no solo e sua liberação nas águas, juntamente com o seu potencial de bioacumulação na cadeia alimentar, estão entre os principais problemas, (OTERO et al., 2005).

Embora haja preocupação com o uso destes materiais na agricultura, trabalhos têm demonstrado potencial destes resíduos como corretivos e fertilizantes (ACCIOLY, 1996; AMARAL-SOBRINHO et al., 1997; ANDERSON; PARKPIAN, 1998; SILVA, 1999; VALE; ALCARDE, 2002; BASTOS et al., 2007a; 2007b; MORAES, 2009), alguns deles no entanto relatam que a concentração de metais pesados tóxicos excederia as legislações vigentes (MORAES, 2009)

Micronutrientes como zinco, cobre e manganês são obtidos de produtos secundários de vários processos industriais. Esses produtos secundários contêm vários contaminantes como chumbo, cádmio e cromo, mas considerando as doses de aplicação dos micronutrientes as dosagens de contaminantes são baixas assim como a absorção pelas plantas. (MORTVEDT, 1991).

Estes materiais têm sido usados como fonte de zinco em fertilizantes nos Estados Unidos desde a década de 50. A maioria destes materiais é proveniente da indústria de galvanização. Geralmente os materiais secundários contendo ZnO , estão na forma de pó ou particulados finos de difícil manuseio, na indústria eles são parcialmente acidulados com H_2SO_4 para formação de produtos granulados chamados oxissulfatos (WESTAFALL; MORTVEDT; GANGLOFF, 2005).

O uso de materiais secundários vem sendo usados no Brasil como fonte de fertilizantes, no passado denominado “Fritas” eram comercializados com se tivessem passado pelo processo de fusão com silicatos (FTE), mas após trabalhos realizados por Vale e Alcarde (2002) ficou constatado que eram resíduos solubilizados com ácido sulfúrico ou simplesmente misturas de micronutrientes, razão pelo uso do termo entre aspas.

Em proposta apresentada a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) justificando os benefícios do uso destes materiais os autores comentam que para atender as

necessidades para produção de micronutrientes, os materiais secundários devem atender as seguintes condições (CUNHA; GOMIDE; MILTON, 2009²):

- Apresentar em sua composição teores de nutrientes em quantidades significativas;
- Apresentar uma composição definida;
- Ser gerado em um processo industrial bem definido (matéria prima, tecnologia, concentração, etc.), ou apresente possibilidade de segregação dentro do estabelecimento gerador;
- Existência de controles no gerador e manipulador;
- Não apresentar, na sua geração, a possibilidade de geração conjunta de contaminantes orgânicos. Caso contrário será necessário a remoção destes contaminantes previamente;
- A forma química do nutriente contido deve estar numa forma disponível para a planta, caso contrário será necessário um processamento para torná-lo disponível;
- Apresentar viabilidade técnica de utilização na indústria de micronutrientes como matéria prima de forma segura e possibilitar a rastreabilidade;
- Apresentar vantagem econômica na sua utilização como matéria prima, quer seja na redução de custo do produto final, quer na economia de recursos naturais não renováveis.

A utilização de resíduos pode ser encarada como uma diversificação das matérias primas, não influenciando nas instalações e procedimentos já adotados. Além da necessidade de uma adequação no sistema de armazenagem, tendo em vista a necessidade de segregação dos materiais utilizados no processo de fabricação.

Os procedimentos já regulamentados e implantados para o controle de produção já permitem a rastreabilidade de todos os produtos fabricados (CUNHA; GOMIDE; MILTON 2009).

De acordo com Cotrin³ (2009), o uso de materiais secundários apresentam viabilidade ambiental de uso, uma vez que para a obtenção de uma tonelada de zinco é necessário

² CUNHA, J.F.; GOMIDE, I.; MILTON, S. **Proposta preliminar para o aproveitamento de resíduos industriais como fonte de micronutrientes**. São Paulo: ANDA, 2009. 78 p. Não publicado.

³ COTRIN, R.A. Materiais secundários com potencial de utilização na produção de fertilizantes micronutrientes. Apresentação no Encontro Técnico, 4ª REUNIÃO ORDINÁRIA DO GRUPO DE TRABALHO INTERINSTITUCIONAL SOBRE USO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS INDICADOS COMO MATÉRIA PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE PRODUTOS FORNECEDORES DE MICRONUTRIENTES UTILIZADOS COMO INSUMO AGRÍCOLA In: CETESB. **Proposta preliminar para o aproveitamento de resíduos industriais como fonte de micronutrientes**. São Paulo, 2009. 180 p. Não publicado.

movimentar nove toneladas de terra, gasto energético de 3000 kWh para Zn e 0,2 toneladas de ácido sulfúrico. Para uma tonelada de Cu há gasto energético de 6 a 12 mil kWh, 30% gastos para minerar e 50% para se chegar ao concentrado de 25% de cobre. O autor ainda comenta que os materiais secundários obtidos em processos industriais são em sua maioria mais puros que os minérios e há ganho energético direto no uso destes materiais. Os minérios estão presentes na legislação brasileira de fertilizante como matéria prima autorizada para uso, embora o custo em seu uso seja mais elevado.

Do ponto de vista econômico, aos preços atuais, a redução do custo no produto final seria significativa e representaria redução do custo de produção agrícola, possibilitando maior competitividade e redução do preço final ao consumidor de alimentos (CUNHA; GOMIDE; MILTON 2009). Entretanto, deve-se avaliar a real eficiência destes materiais e os níveis de contaminantes neles presentes.

2.2.2 Contaminantes, legislações e regulamentações para micronutrientes.

A problemática dos metais pesados tóxicos em fertilizantes minerais tem sido motivo de muitas discussões. Há uma ampla faixa de variação nos limites toleráveis de teores desses metais nos fertilizantes, nas taxas de adições por hectare e nos teores máximos no solo, entre as legislações de diversos países (MALAVOLTA et al., 2006). Isso demonstra orientações não uniformes no estabelecimento das normas e necessidade de mais pesquisas sobre o assunto.

Alguns estudos nacionais e internacionais indicam que os metais pesados tóxicos adicionados via fertilizantes podem aumentar seus teores na parte comestível das plantas (PAN; STEVENS; LABNO, 2004; SILVA; FURTINI NETO; CHANG, 2009) e/ou apenas no solo, sem atingir níveis críticos (MORTVEDT, 1985; RAMALHO; AMARAL SOBRINHO; VELLOSO, 1999; UPRETY et al., 2009), ou ainda, podem não contribuir de modo relevante para aumentar o teor no solo e na planta (MORTVEDT, 1987; SANTOS et al., 2002; CHANG et al., 2008). Argumenta-se que, as taxas de metais pesados tóxicos adicionadas são relativamente baixas, seja devido às doses aplicadas para suprimento dos micronutrientes serem sempre pequenas, ou pelo baixo teor nas fontes de macronutrientes (MORTVEDT, 1991; FRANKLIN et al., 2005; MALAVOLTA et al., 2006 apud MORAES, 2009).

Nas últimas décadas alguns países estabeleceram limites de tolerância para metais pesados tóxicos em fertilizantes com micronutrientes.

O Canadá, sob os termos do “Federal Fertilizers Act”, adotam como limite de metais em fertilizantes em geral, os teores de 75 mg.kg^{-1} As, 20 mg.kg^{-1} Cd, 500 mg.kg^{-1} Pb e 1850 mg.kg^{-1} Zn.

Nos EUA não há lei federal que regulamente o teor de contaminantes em fertilizantes, assim alguns estados desenvolveram seus próprios estudos e regulamentações no assunto, o mais expressivo deles é o California Code of Regulations (2007). Com base no relatório “Role of Fertilizer and Micronutrient Applications on Arsenic, Cadmium, and Lead Accumulation in California Cropland Soils” (2004), foram estabelecidos limites de metais pesados tóxicos com micronutrientes, ficou instituído que para cada % de Fe, Mn ou Zn o fertilizante não deve exceder as seguintes concentrações de metais pesados tóxicos: 13 mg.kg^{-1} As; 12 mg.kg^{-1} Cd; 140 mg.kg^{-1} Pb. O estado de Washington e a “American Association of Plant Food Control Officials” (AAPFCO) estabelecem/sugerem que para cada % de micronutriente não se deve ultrapassar 112 mg.kg^{-1} As, 83 mg.kg^{-1} Cd, 463 mg.kg^{-1} Pb e 6 mg.kg^{-1} Hg.

No Brasil, a Instrução Normativa 27 de Junho de 2006, admite os seguintes teores máximos de metais pesados tóxicos em fertilizantes fornecedores de micronutrientes por ponto percentual da somatória de micronutrientes 500 mg.kg^{-1} As, 15 mg.kg^{-1} Cd, 750 mg.kg^{-1} Pb, 500 mg.kg^{-1} Cr e $10,00 \text{ mg.kg}^{-1}$ Hg, admitindo um valor máximo de 4000 mg.kg^{-1} As, 450 mg.kg^{-1} Cd e 10000 mg.kg^{-1} Pb na massa total do fertilizante.

A agência de proteção ambiental americana (USEPA, 2002) visando controle sob as matérias primas utilizadas para fabricação de micronutrientes estabeleceu uma legislação específica ao setor de materiais secundários fontes de zinco, permitindo, excluir materiais secundários perigosos usados para produzir fertilizantes com zinco da definição regulatória de resíduo sólido. Assim, a regra estabeleceu novas especificações para contaminantes em fertilizantes feitos de materiais secundários, promovendo a reciclagem segura na indústria de fertilizantes com zinco. Esta regulamentação proporcionou aos setores de fontes geradoras e consumidoras parâmetros para a comercialização. Os limites estabelecidos para cada % de Zn foram, $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ As, $1,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ Cd, $0,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ Cr, $2,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ Pb e $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ Hg.

A legislação brasileira de fertilizantes (BRASIL, 2007a) define ainda quais são os produtos considerados fontes de micronutrientes e que poderão ser comercializados ou

processados como fertilizantes. Neste aspecto não está contemplada materiais primas de origem secundárias, permanecendo a cargo do órgão ambiental, permissões para uso da mesma como matéria prima.

Porém, não existe regulamentação do órgão ambiental em nível nacional para o problema na utilização destes materiais como fonte de micronutrientes, assim empresas produtoras de micronutrientes só podem comprar matéria prima de fornecedores licenciados pelo órgão ambiental, com o fornecimento de notas fiscais de compra identificando as empresas fornecedoras de matérias primas.

Está em negociação entre ANDA, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) e a CETESB, tentativas de regulamentar o tema, havendo iniciativas do setor interessado, através da ANDA, junto ao MAPA, através de protocolos expondo a necessidade de uso destes materiais. A CETESB embora concorde com os termos destas justificativas de uso não estabeleceu nenhuma regulamentação até o momento. A Decisão de Diretoria da CETESB 120/2009/C (2009) é o único documento que expressa os termos, ainda sem força de lei, para regular o setor. Portanto, há necessidade de estudos como este para dar suporte aos órgãos legais na tomada de decisão.

O ponto que se discute entre os envolvidos no setor é a periculosidade destes materiais em fornecer ao ambiente, metais pesados tóxicos que acompanham os micronutrientes, como Cd, Pb e Cr.

2.2.3 Descrições do processo de produção dos materiais secundários utilizados.

A produção de ligas de latão e bronze decorre da fusão associada dos metais zinco e cobre (Figura 1 Anexo A) para produção dos diversos tipos de ligas solicitadas pela indústria metalúrgica. Para tanto pode ser utilizado metal primário (lingotes, catodos e anodos) bem como metais secundários (lingotes de refusão de latão e bronze, sucata de zinco, cobre, latão e bronze) (Figura 2, Anexo A). A produção destas ligas é feita em fornos rotativos (Figura 1, Anexo A), onde através de carga térmica os metais, ao atingirem o estado líquido, são drenados para a formação de lingotes, sendo que neste processo ocorre a produção involuntária de óxidos de zinco e cobre, em função do contato dos metais em líquido, com oxigênio atmosférico. A parcela oxidada, com menor densidade se concentra como sobrenadante (Figura 3, Anexo A) sendo

utilizado como auxiliar fundente. Esta escória (Figura 4, Anexo A) é moída (Figuras 5, 6 e 7, Anexo A) separando-se pequena proporção dos “pingos” metálicos, que voltam para a fusão.

Esta escória moída (Figura 9, Anexo A) é ensacada em big-bags e armazenada em silos (Figura 8, Anexo A). No mesmo processo, parcela dos metais, especialmente o zinco, se oxida, por sublimação são separados e captados como cinza de zinco, com baixa concentração de cobre e outros componentes da liga ou contaminantes (Figuras 10 e 11, Anexo A).

Note-se que em ambos os processos, a separação ocorre por diferença de densidade, aumentando-se a concentração de zinco, em relação aos outros metais, que ficam mais concentrados no lingote metálico. A contaminação de chumbo e alumínio, presentes nestas ligas, se dá pela adição proposital para fins metalúrgicos, em alguns casos, ou por presença em pequenas proporções nos materiais de origem, sendo que em regra geral, a voltam para a fusão. Dos materiais descritos no processo, foram utilizados duas “escórias” com diferentes concentrações de zinco e cobre.

Deste processo foram escolhidas duas escórias com contendo zinco e cobre e metais pesados em diferentes concentrações (Figura 1).

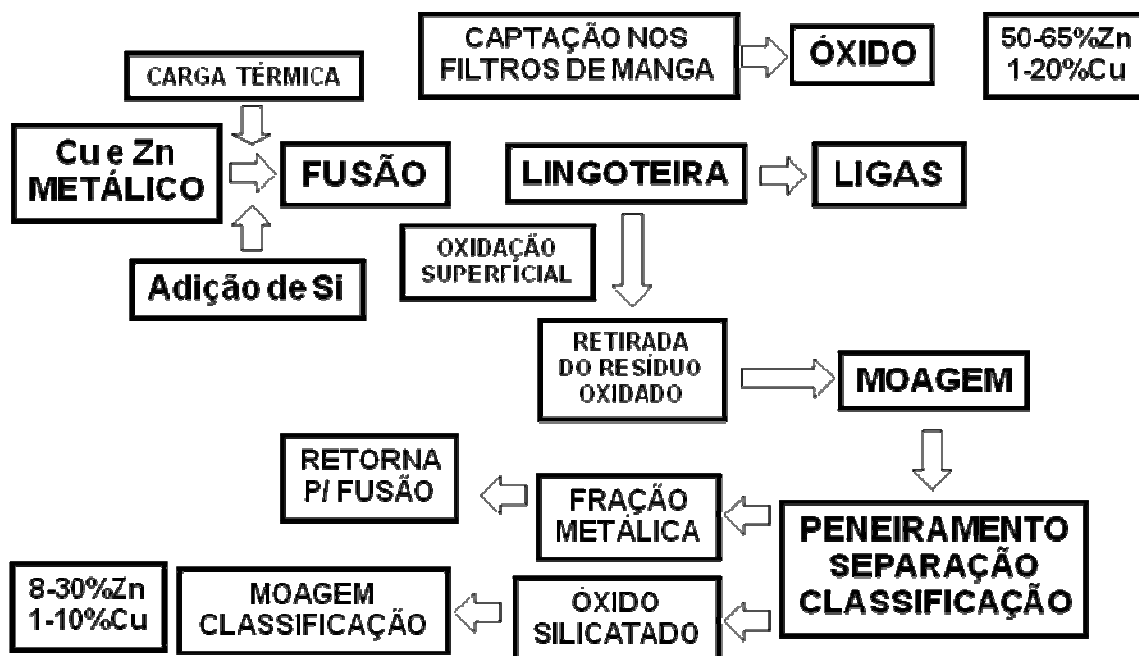


Figura 1- Organograma do processo de geração dos materiais secundários

2.2.4 Avaliações químicas de materiais secundários por diferentes extratores.

A legislação brasileira até o ano de 2006, não contemplava a avaliação da solubilidade dos micronutrientes no fertilizante, se preocupando apenas com o seu teor total, que segundo Rodella e Alcarde (2001) são uma forma primária de avaliação de elementos nos fertilizantes e corretivos usados somente para quantificar a entrada de determinado elemento ao solo; enquanto a disponibilidade deste fique sujeita as diversas interações com o meio.

Assim, diversos trabalhos foram desenvolvidos buscando extratores mais adequados e de melhor correlação com o desenvolvimento da planta (VALE 1997; ALCARDE; VALE, 1999; VALE; ALCARDE, 1999; 2002; 2003; BASTOS, 2004; BASTOS et al., 2007a; 2007b). Neste esforço, a legislação contemplou que os fertilizantes contendo cobre (Cu) e manganês (Mn) tenha sua solubilidade analisada em Citrato Neutro de Amônio (CNA) diluída com água na relação 1:1 e Ácido Cítrico (HCl) a 20g/l em água para boro (B), cobalto (Co), ferro (Fe), molibdênio (Mo), níquel (Ni) e zinco (Zn). Além dos extratores definiu também que os mesmos tenham solubilidade mínima de 60% nestes extratores em relação ao teor total em ácido clorídrico (BRASIL, 2006).

Apesar da água-régia não ser considerada como fornecedora dos teores totais de metais pesados, admite-se que ela forneça estimativa razoável do máximo que se pode passar para o meio (DIAZ-BARRIENTOS et al., 1991).

O ácido fluorídrico (HF) é o mais eficiente entre os ácidos inorgânicos na abertura de silicatos e um dos métodos mais conhecidos e eficientes de abertura utiliza mistura de ácidos para dissolver amostras de solo, rochas ou lama de rejeito, consiste na adição dos ácidos nítrico, fluorídrico e perclórico (LECHLER et al., 1980; LIM; JACKSON, 1982 apud SALDANHA et al., 1997). Souza e Ferreira (1991) comentam que a extração zinco em formas silicatadas por HF é de importância na quantificação do elemento, a justificativa destes autores é apropriada quando do uso de matérias primas fornecedoras de micronutrientes que contenham em sua composição silicatos.

Um recente desenvolvimento em termos de digestão por via úmida a elevadas pressões, e conseqüentemente a elevadas temperaturas, se baseia na decomposição de amostras por microondas, utilizando ácido nítrico e outros ácidos em recipientes de Teflon selados. O equipamento utilizado é um forno de microondas, especialmente projetado para uso em laboratório, com paredes revestidas de material anticorrosivo, sensores de temperatura e pressão

nos recipientes (SALDANHA et al., 1997).

A adaptação do método de extração solos é usada na abertura de amostras de fertilizantes, principalmente com micronutrientes, estes materiais apresentam na sua matriz compostos silicatados de difícil dissolução. Porém estes extratores são adequados para materiais que podem ter sua matriz variada em único processo? Qual o impacto destas metodologias quando aplicados a materiais que tem origem difusa e complexa?

É notório que a maioria dos métodos de digestão via úmida em sistema aberto não dissolve o conteúdo total dos metais e que aberturas envolvendo HF são mais efetivas na dissolução de silicatos, liberando para a solução os metais ligados ao retículo cristalino.

2.3 Material e Métodos

2.3.1 Materiais utilizados

Dois materiais secundários usados neste estudo foram coletados em indústria produtoras de metais na cidade de Itú – SP. A coleta das amostras foi realizada pela indústria seguindo protocolo adaptado pela mesma, a fim de obter amostras representativas do processo de produção.

Todos os produtos foram analisados seguindo-se metodologias descritas por Brasil (1983), Vale e Alcarde (2002), USEPA 3050B (1996) adaptado por Moraes (2009) e USEPA 3052 (1996) para os teores totais de micronutrientes (TT). Os teores solúveis em água e soluções de ácido cítrico, a 20g.L^{-1} (2%) e citrato neutro de amônio, 1:1 conforme procedimentos do LANARV em Brasil (2007b). As solubilidades foram determinadas por agitação da amostra com o extrator por uma hora (BASTOS, 2004) e por fervura, por cinco minutos. Foram realizadas três repetições para cada método de análise utilizado sempre com uma prova em branco.

2.3.2 Métodos para caracterização física e química

2.3.2.1 Mineralogia

Os estudos mineralógicos foram realizados pela técnica de difração de raio x (DRX) através do método do pó, amostras moídas em moinho de bola com granulometria final de 0,037 mm (400MESH) mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Minas e Energia e Petróleo na Universidade de São Paulo (LCT – POLI/USP). A identificação das fases cristalinas foi realizada através do software High Score Plus (2007), por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003) e PAN-ICSD – PANalytical Inorganic Crystal Structure Database (2007). As condições de análise foram fonte geradora de raios X de Cu, energia 45kV de tensão e 40mA de intensidade, intervalo angular 2,5-70°, passo 0,02° tempo/passo 10s.

2.3.2.2 Análises química

Todos elementos foram determinados por espectrofotometria de chama com plasma acoplado (ICP-MS) pelo sistema Agilent 7500 octopole, no laboratório de Nutrição Mineral de Plantas do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP).

A análise semiquantitativa sem padrões (*standarless*) com análise de elementos químicos de flúor a urânio, utilizando espectrômetro por fluorescência de raios X Axios Advanced, marca PANalytical, perda ao fogo (PF) efetuada a 1050°C por 1h, foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Minas e Energia e Petróleo na Universidade de São Paulo (LCT – POLI/USP). Todas as amostras foram quarteadas.

2.3.3 Métodos de extração

2.3.3.1 Teor total

Foi utilizado o procedimento para fertilizantes minerais do tipo não fritas, utilizando-se somente o HCl concentrado (BRASIL, 1983). Após a transferência de 1,000 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 10 mL de HCl concentrado e procedeu-se a fervura para evaporar até próximo à secura, em chapa aquecedora, sem deixar queimar o resíduo. Em seguida, dissolveu-se o resíduo com 20 mL de solução de HCl 2 mol L⁻¹, fervendo ligeiramente. Após, filtrou-se em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 100 mL. O copo e o filtro foram lavados com porções de água destilada e completou-se o volume. Foram preparadas três provas em branco.

Realizou-se também a extração com o teor total em água régia (HCl+HNO₃), conforme os procedimentos descritos por Brasil (1983). Após a transferência de 0,500 g da amostra para copo de 250 mL, foram adicionados 15 mL de HCl concentrado e 3 mL de HNO₃ concentrado e procedeu-se a fervura para evaporar até próximo à secura, em chapa aquecedora, sem deixar queimar o resíduo. Após, foram adicionados 100 mL de água deionizada, deixando-se 5 minutos em ebulição e filtrou-se em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 500 mL. Lavou-se o copo e o filtro com porções de água destilada e completou-se o volume. Foram preparada três provas em branco.

Outro método, descrito por Moraes (2009), adaptado do Grupo de Trabalho sobre Contaminantes em Fertilizantes (ANDAMAPA), por sua vez, inicialmente baseado no método 3050B (USEPA, 1996). Transferiu-se 0,5 g da amostra para béquer de 100 mL e adicionou-se 2,5 mL de HNO_3 + 10 mL de HCl (ambos concentrados). O material foi aquecido a $95 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 minutos em sistema aberto, e, após resfriamento adicionou-se novamente 10 mL de HCl concentrado seguido de novo aquecimento por 15 minutos. Em seguida, completou-se o volume com água MilliQ (água ultrapura) para 50 mL. Moraes (2009) estudando a correlação de métodos de extração para metais pesados tóxicos em fertilizantes relata que este método é semelhante ao método 3050B (USEPA, 1996) reconhecido pela legislação brasileira de contaminantes em fertilizantes (BRASIL, 2007b).

No método de digestão com ácido fluorídrico as amostras foram digeridas em forno microondas Milestone modelo ETHOS touch control seguindo um procedimento adaptado do método 3052 (USEPA, 1996). Para tanto foram pesados 0,15 g de sub-amostra em triplicata de cada material A e B e colocados nos tubo de teflon com 9 mL de HCl, 3 mL de HNO_3 , ambos concentrados e purificados em sistema de destilação por sub-ebulição duoPur, Milestone, e 1 mL de HF concentrado ultra-puro Merck. Este procedimento foi realizado em capela sob exaustão. Os tubos foram fechados e colocados em forno microondas operados nas condições de 10min/1ºpasso, 800 W, 100°C ; 25min/2ºpasso, 800W, 180°C ; 20min/3ºpasso, 800W, 180°C .

2.3.3.2 Teor solúvel em água

O procedimento foi o mesmo realizado por Vale e Alcarde (1999; 2002). Transferiram-se 2,5 g da amostra para papel de filtro faixa branca, adaptado em funil e colocado sobre balão de 250 mL. Em seguida, lavou-se com porções sucessivas de água destilada, tendo o cuidado de promover a suspensão da amostra. Procedeu-se, então, a extração até quase completar 250 mL. Nos filtrados que apresentaram turbidez, foram adicionados 2 mL de solução de HNO_3 (1+1) e completou-se o volume. Foi preparada uma prova em branco.

2.3.3.3 Teor solúvel em HCl 20 g.L⁻¹ (2%) e CNA (1:1)

Os preparos de todas as soluções extratoras por fervura estão descritos em Brasil (2007b) e os métodos de extração por agitação em Bastos (2004). Ambos foram iguais para os extratores.

A) Extração por agitação

Após a transferência de 1,000 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 100 mL da solução extratora. A mistura, tampada com rolha de borracha, foi colocada em agitador tipo Wagner e agitada por 1 hora, a 30-40 rpm. Em seguida, foi filtrada em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 250 mL. O erlenmeyer e o filtro foram lavados com porções de água destilada e completou-se o volume. Foi preparada uma prova em branco.

B) Extração por fervura

Após a transferência de 1,000 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 100 mL da solução extratora, cobrindo-se a mistura com vidro de relógio e procedeu-se a fervura por cinco minutos, em chapa aquecedora. Em seguida, filtrou-se em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 250 mL. O erlenmeyer e o filtro foram lavados com porções de água destilada e completou-se o volume. Foi preparada uma prova em branco. Os teores de Zn e Cu foram quantificados por ICP-MS.

2.3.3.4 Análise estatística

Os dados foram submetidos à análise de variância utilizando-se o programa estatístico SAS, procedimento GLM. A solubilidade de elementos contidos em cada material secundário e em cada extrator foi comparada pelo teste de Tukey, a 5%. Os dados passaram por análise exploratória no mesmo software; este procedimento se faz necessário à adequação da normalidade dos dados.

2.4. Resultados e Discussão

2.4.1 Composições minerais por difração de raios – X (DRX)

Embora esta metodologia seja qualitativa, para materiais desta natureza, é fundamental identificar a composição mineral dos materiais estudados, pois grande parte do material gerado nestes processos é realizada a altas temperaturas, facilitando a alteração do mineral para composições diferentes, como silicatos e ligas metálicas. Vale e Alcarde (2002) comentam que estas formas apresentam baixa disponibilidade para plantas.

No difratograma do material A (Figura 3) o zinco presente neste material, está preferencialmente nas formas oxidada (ZnO), associado ao cobre, formando uma liga metálica (CuZn), na forma do mineral Ganita magnésiana ($ZnAl_2O_4$) e na forma do mineral Willemita (Zn_2SiO_4). Esta análise permitiu a identificação de ferro na forma do mineral hematita (Fe_2O_3), silício na forma mineral de quartzo (SiO_2) e chumbo na forma de fosfato de chumbo ($Pb_2P_2O_7$). A presença destes materiais nas formas silicatadas e em associações de ligas metálicas é pertinente ao processo de transformação destes materiais.

No difratograma do material B (Figura 2) observou-se presença de zinco preferencialmente na forma de óxido (ZnO) e do mineral Willemita (Zn_2SiO_4); outros dois compostos foram identificados, uma liga de ferro e alumínio ($Al_{86}Fe_{14}$) e silício na forma de quartzo (SiO_2).

Na Figura 4, verifica-se comparação dos picos de intensidade referentes aos dois materiais. As maiores intensidades, em ambos os materiais, está relacionada à composição do zinco na forma de óxido, embora o material B apresente composição ligeiramente diferente, faz se presente neste material, maiores quantidades de picos de intensidade para o zinco na forma de $ZnSiO_4$.

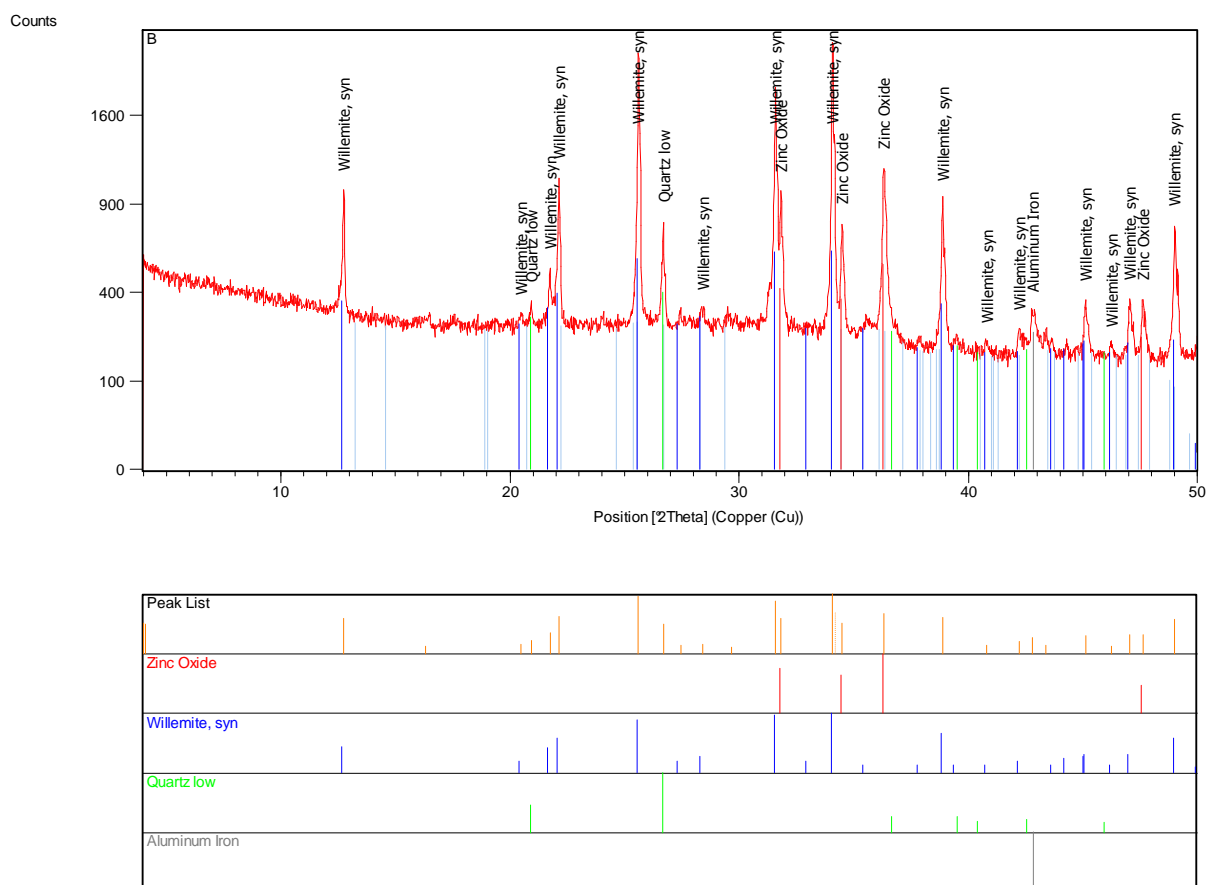


Figura 2 - Difratoograma de raios X do material secundário B

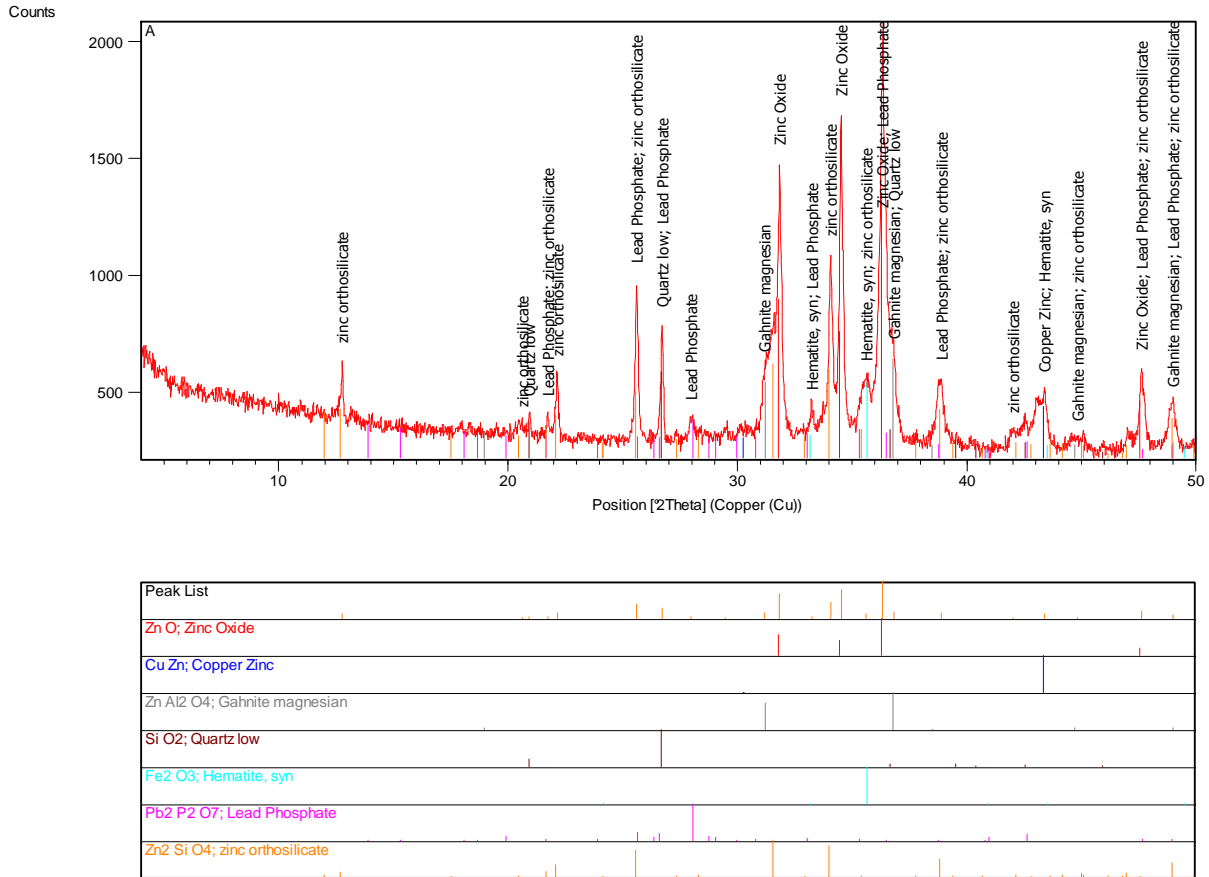


Figura 3- Difratoograma de raios X do material secundário A

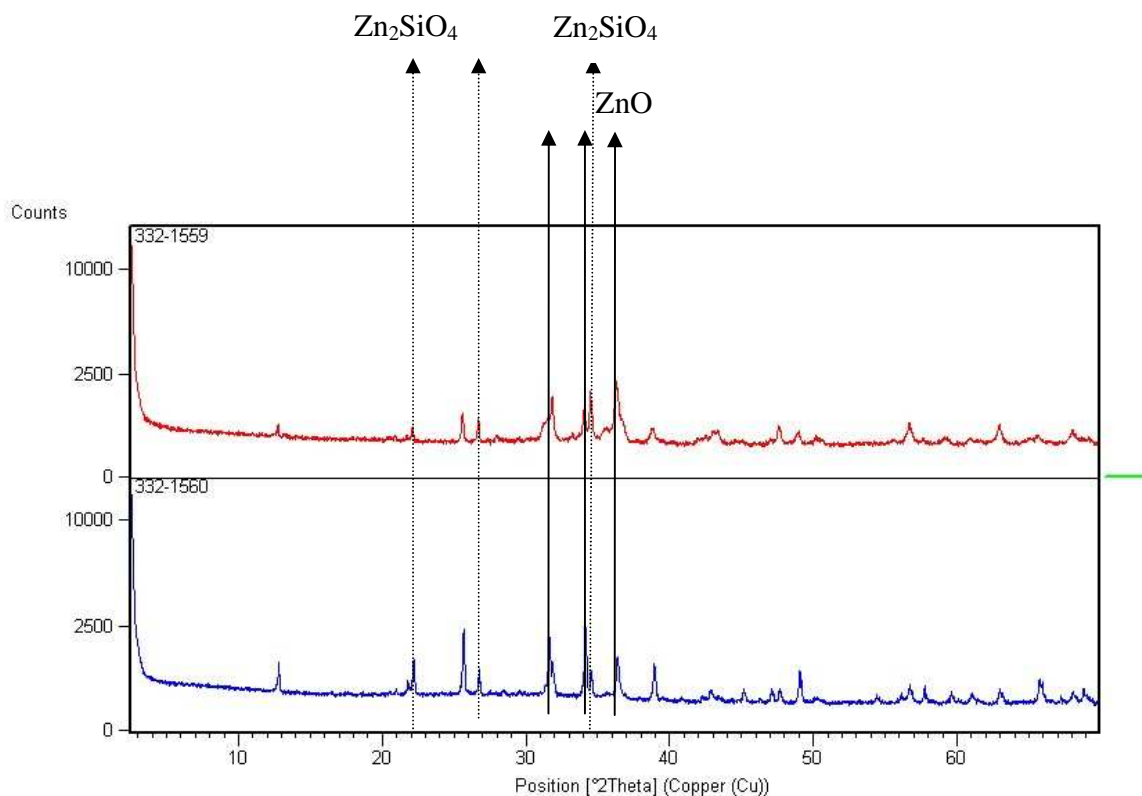


Figura 4- Comparação dos difratogramas dos materiais secundários A e B respectivamente

2.4.2 Composição química por fluorescência de raios X (FRX)

Os níveis dos principais constituintes, expressos em porcentagens e determinados por FRX, estão compilados na Tabela 01. Esta técnica permitiu melhor entendimento da matriz dos materiais analisados na difração por raios X, servindo como parâmetro na filtragem dos elementos de interesse a serem comparados no banco de dados do software “High Score Plus”.

Esta técnica permitiu também, prévio conhecimento dos constituintes da matéria prima, refinando a busca por elementos de interesse na caracterização química posterior por ICP-MS na determinação do teor total dos elementos.

Os resultados apontam para maior quantidade de SiO_2 no material B em relação ao Material A; tal situação remete os vários picos encontrados na análise por DRX (Figura 2), sendo que esta cristalinidade pode influenciar de forma negativa a solubilidade do zinco.

Tabela 1 - Resultados semiquantitativos em % óxidos dos materiais secundários A e B

Elemento	Amostra A	%	Amostra B
MgO	0,45		1,44
Al ₂ O ₃	5,72		5,64
SiO ₂	14,5		44,7
P ₂ O ₅	1,45		0,75
Cl	0,07		0,24
SO ₃	0,54		0,43
K ₂ O	0,19		0,38
CaO	0,97		4,85
TiO ₂	0,18		0,23
Cr ₂ O ₃	0,33		0,34
MnO	0,50		0,20
Fe ₂ O ₃	14,1		4,13
NiO	0,23		0,05
CuO	19,1		3,37
ZnO	37,7		32,4
Br	Nd		Nd
Rb ₂ O	Nd		0,01
SrO	Nd		0,03
ZrO ₂	0,02		0,06
Nb ₂ O ₃	Nd		0,01
MoO ₃	0,02		0,01
CdO	Nd		Nd
SnO ₂	1,29		0,19
Sb ₂ O ₃	0,06		Nd
BaO	Nd		0,09
PbO	2,56		0,42
PF	Gf		0,08

Nd= não detectado, PF= perda ao fogo, GF= ganho ao fogo.

2.4.3. Composição química por ICP-MS

Obtidos os dados por DRX e FRX, evidenciando forte diferenciação entre as matrizes dos materiais analisados, a extração em ácido fluorídrico é categórica em evidenciar a quase totalidade dos elementos presentes na amostras, com menor interferência da matriz. Para isso utilizou-se o método USEPA 3052 (1996), uma amostra certificada NIST foi utilizada para assegurar precisão dos resultados. Na Tabela 2, a dissolução da amostra indica quantidades diferenciadas de zinco e principalmente cobre entre as amostras. Indicam também maior teor de Pb na amostra A. Estes resultados servirão como parâmetro de observação em relação ao conteúdo dos elementos extraídos nos demais extratores ácidos. A confiabilidade na metodologia utilizada foi comprovada pela alta taxa de recuperação (por volta de 100%) na amostra referência.

Tabela 2 - Caracterização dos elementos extraídos HF e quantificados por ICP-MS

Elemento	Amostra A	Amostra B	NIST SRM 695	Recuperação
		g.kg^{-1}		%
Al	$30 \pm 0,4$	$25,81 \pm 0,5$	$5,73 \pm 0,04$	nr
Cr	$1,33 \pm 0,2$	$0,38 \pm 0,03$	$236,0 \pm 1,4$	96,7
Mn	$3,41 \pm 0,1$	$1,29 \pm 0,04$	$2,9 \pm 0,004$	96,5
Fe	$92,66 \pm 0,1$	$25,90 \pm 0,2$	$39,8 \pm 0,01$	99,7
Co	$0,04 \pm 0,002$	$0,02 \pm 0,001$	$61,1 \pm 0,2$	93,6
Ni	$2,31 \pm 0,2$	$0,35 \pm 0,1$	$133,3 \pm 2,3$	98,8
Cu	$261,88 \pm 4,4$	$38,34 \pm 3,6$	$1261, \pm 4,9$	102,9
Zn	$303,30 \pm 7,0$	$253,38 \pm 3,7$	$3,1 \pm 0,0006$	94,6
Cd	$0,02 \pm 0,0003$	$0,01 \pm 0,000$	$17,9 \pm 0,5$	105,8
Ba	$0,36 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,00$	$58,1 \pm 0,1$	nr
Pb	$23,56 \pm 0,3$	$3,50 \pm 0,1$	$279,0 \pm 1,3$	102,2
U	$0,00 \pm 0,0002$	$0,00 \pm 0,0001$	$59,3 \pm 0,2$	nr

nr= valor não reportado no certificado

2.4.4 Solubilidades de zinco, cobre, cromo, cádmio e chumbo nos materiais secundários em diferentes extratores

Os resultados obtidos indicam que o procedimento para determinação pelo teor total (TT) do tipo não fritas (BRASIL, 2007b) em HCl concentrado, (TT_{HCl}), diferiu estatisticamente dos teores na análise pelo teor total em água régia, ($\text{TT}_{\text{água-régia}}$). Esta diferença foi maior no Material B (Tabela 4), com maior diferença ($107,49 \text{ g.kg}^{-1}$) no segundo extrator. Tal variação está relacionada à matriz do material, corroborada pela difração de raios X do material B, com a presença de zinco na forma do mineral silicatado Willemita, Zn_2SiO_4 (Figura 2). Embora o Material A também apresente em sua composição mineralógica o zinco na forma de Willemita Zn_2SiO_4 (Figura 3), houve menor variação entre os dois teores, $23,97 \text{ g.kg}^{-1}$, devido à menor participação deste componente em sua fração, por conseguinte há maior participação de óxido de zinco em sua composição. A capacidade oxidativa do ácido nítrico influenciou a dissolução da matriz (silicato) disponibilizando o zinco na solução.

No material A, a diferença estatística entre os teores de cobre em TT_{HCl} e $\text{TT}_{\text{água-régia}}$, ($63,63 \text{ g.kg}^{-1}$), mostra novamente a influência da matriz na solubilidade do elemento, uma vez que o difratograma desta amostra (Figura 3) mostra presença de cobre associado ao zinco, compondo a liga metálica CuZn.

Embora o DRX seja uma técnica qualitativa, não permitindo inferência sobre a quantidade

destas formas, é possível através da associação à técnica semiquantitativa de fluorescência de raios x (Tabela 1) ponderar que, a alta porcentagem de SiO₂ encontrada no Material B (44,7%) influencia diretamente na cristalinidade do zinco no mineral, sendo que, esta oclusão do nutriente, torna difícil sua desestruturação por ácidos de menor força oxidativa, além de comprometer sua disponibilidade.

O material A, oriundo do mesmo processo, no entanto, apresentou quantidades menores de SiO₂ (14,7%) e menor diferença entre a os teores extraídos por HCl concentrado e água régia (23,97 g.kg⁻¹), reforçando a hipótese da maior cristalinidade do zinco no material B em relação ao material A.

Estes fatores associados às diversas extrações ácidas expõem a influência da matriz na disponibilidade do nutriente e que não deve existir método universal capaz de extrair e quantificar adequadamente todos os elementos. A variabilidade das matrizes, os elementos em estudo e os métodos usados resultaram em grande variabilidade nos resultados.

Confrontando o método de teor total (USEPA 3050B), (TT_{3050 B}), com o método de extração TT_(água-régia), verifica-se novamente diferença entre os teores de zinco nos materiais A (17,01 g.kg⁻¹) e B (219,78 g.kg⁻¹), sendo menor no material A. A diferença na proporção HCl/HNO₃ sugere influência na oxidação dos materiais. A variação em 5 mL de HCl e 0,5 mL de HNO₃ entre os métodos TT_{água-régia} e TT_{3050B}, proporcionou maior dissolução da matriz, refletindo a diferença nos teores obtidos entre os métodos (Tabelas 3 e 4).

Este efeito de matriz observado nos materiais A e B mostrou-se presente no teor de Pb do Material A, sendo que a análise de DRX (Figura 3) indica que o elemento está presente na forma de Pb₂P₂O₇; esta composição mineral influenciou os teores no material digeridos nos métodos de extração com ácidos fortes (Tabela 3). Considerando que a legislação brasileira indica o método USEPA 3050B (1996) como oficial na determinação de metais pesados tóxicos e sendo os cálculos dos teores máximos admitidos no fertilizante por ele baseados, pode haver grande diferença entre os reais teores de Pb adicionados ao solo. Para este material, a diferença entre o método oficial e os métodos TT_{HCl}; TT_{água régia} foi de 3322 e 12215 mg.kg⁻¹, respectivamente.

Novamente, evidencia-se necessário o conhecimento da matriz do material usado como fonte de micronutriente na determinação dos teores totais adicionados ao solo.

Para o Material B, não foram encontrados no difratograma picos correspondentes ao elemento Pb, nem teores relevantes na fluorescência de raios X, fato este apoiado pelos menores

teores do elemento na amostra, obtidos nas extrações ácidas (Tabela 4).

A extração em água apresentou baixos teores, resultado esperado por se tratar de fontes insolúveis em água. Os resultados obtidos para os ácidos de força média nos dois métodos de extração, fervura (f) e agitação (a), para Citrato Neutro de Amônio (CNA_f e CNA_a) e Acido Cítrico (HCI_f e HCI_a), mostram diferenças entre os métodos de extração, com maior teor obtido nos extratores que sofreram agitação, resultados semelhantes foram encontrados por Vale e Alcarde (2002) para óxido de zinco em acido cítrico 2%.

O comportamento destes extratores segue a mesma linha de influência da matriz silicatada no teor de zinco, onde entre todos os extratores ácidos não diferiram entre si estatisticamente na amostra do Material A. Contudo, o material B apresentou maior variabilidade entre os extratores com o $TT_{\text{água-régia}}$, diferenciando-se estatisticamente dos demais (Tabela 4).

Embora os dois materiais secundários analisados tenham como origem o mesmo processo de geração, houve diferença de comportamento entre o material A e B. Esta diferença pode ser compreendida no organograma de produção (Figura 1), nota-se que há adição de silício, geralmente vidro moído, como material fundente para separar os metais. A geração de materiais com maior ou menor quantidade de silício deriva deste processo e deve ser cautelosamente controlada, para que se possa dar destino adequado a ambas as fontes.

Considerando as legislações vigentes para metais pesados tóxicos e o método autorizado na determinação de metais pesados tóxicos (BRASIL, 2007b), os teores de chumbo do material A e B estariam dentro das especificações, não excedendo $10.000 \text{ mg.kg}^{-1}$ na massa total do fertilizante. Nota-se que este método não quantifica de maneira adequada o teor de Pb no material, visto que a água-régia resultou em teor passível de não aprovação na mesma norma, apontando o dobro do valor máximo admitido na amostra A. A amostra de material B, não apresentou teores elevados deste contaminante em todos extratores, porém ainda com diferenças entre o método oficial e os demais (Tabela 4). Quanto ao cádmio e cromo, estes apresentaram baixos teores nas duas amostras, não sendo fonte de preocupação para estes materiais.

Fazendo uma breve comparação com os teores permissíveis de metais pesados tóxicos em materiais secundários como fonte de zinco (USEPA, 2002) os teores de chumbo seriam inadmissíveis, para o material A (9225 mg.kg^{-1}), sendo o teor permitido de $2,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ por % de Zn, ou seja, $70,84 \text{ mg.kg}^{-1}$ de Pb.

É notável observar que as adaptações dos métodos de extração total de solo não podem

ser generalizadas para a extração e determinação de todos os elementos de uma amostra de fertilizante ou matéria prima, principalmente sem conhecimento prévio de sua origem. Os resultados obtidos na extração com ácido fluorídrico (Tabela 2) em comparação com os demais métodos de digestão (Tabelas 3 e 4) evidenciam que parte dos nutrientes, principalmente zinco e cobre, encontra-se sob formas minerais de difícil dissolução e de baixo potencial de aproveitamento pelas plantas. Neste sentido, os teores de metais pesados extraídos pelo método 3050B, principalmente chumbo, podem ficar subestimados.

Mesmo não sendo considerado material fertilizante ou mesmo autorizado para uso como matéria prima, se comparada à legislação vigente, a solubilidade de 60% em ácido cítrico 2% para Zn e citrato neutro de amônio para Cu, não seria satisfeita para o material A para Zn e Cu e somente para Zn no material B (Tabela 5).

Tabela 3 - Caracterização dos elementos nos diferentes extratores por ICP-MS para o Material A

Extrator	Cr	Ni	Cd	Pb	Cu	Zn	Fe
	-----mg.kg ⁻¹ -----			-----g.kg ⁻¹ -----			
H ₂ O	0,08 d	0,68	0,04 d	46 d	0,08 f	0,39 b	0,06
CNA _f ²	12,41 b	308,96	12,26 ab	14872 b	56,86 cd	209,88 a	24,24
CNA _a	3,11 c	391,89	19,16 bc	12379 bc	88,30 bc	127,42 a	7,79
Àc. Citrico _f ²	13,00 b	149,86	8,32 c	8023,08 bc	25,67 e	146,58 a	9,89
Àc. Citrico _a	13,62 b	181,18	8,32 bc	10993 bc	27,11 ed	162,20 a	25,79
TT HCl ¹	108,54 a	1502,79	14,73 bc	12547 bc	147,73 ab	253,49 a	67,43
TT(água-régia)	90,45 a	1668,53	15,51 a	21440 a	211,36 a	277,46 a	66,06
3050 B adapt.(HNO ₃ +HCl)	64,24 a	1584,65	15,54 bc	9225 c	207,91 bc	260,45 a	66,06
C.V.(%)*	16,14	-	17,16	2,02	5,89	5,06	-
Dms*	0,59	-	0,37	0,22	0,26	0,29	-

Tabela 4 - Caracterização dos elementos nos diferentes extratores por ICP-MS para o Material B

Extrator	Cr	Ni	Cd	Pb	Cu	Zn	Fe
	-----mg.kg ⁻¹ -----				-----g.kg ⁻¹ -----		
H ₂ O	0,14 e	0,19	0,13 d	8,16 e	0,03	0,43 f	0,02
CNA _f ²	9,72 c	63,31	9,66 a	1531,72 ab	12,35 bc	99,13 c	2,68
CNA _a	1,83 d	52,54	7,46 ab	1143,21 ab	10,40 cd	56,70 e	0,65
Ac. Citrico _f ²	19,00 bc	43,21	6,27 b	986,57 cb	6,15 e	116,42 c	4,61
Ac. Citrico _a	20,49 bc	48,89	8,49 a	1350,17 cb	7,57 ed	172,68 b	6,34
TT HCl ¹	109,57 a	170,32	7,91 a	1492,20 ab	18,33 b	180,69 b	9,79
TT(água-régia)	84,83 ab	233,39	8,06 ab	2018,91 a	31,67 a	288,18 a	11,56
3050 B adapt. (HNO ₃ +HCl)	40,93 cb	182,43	2,99 c	596,99 b	9,32 edc	68,40 ed	7,17
C.V.(%)*	10,97	-	11,04	1,85	8,46	3,33	-
Dms*	0,34	-	2,21	0,15	0,18	0,17	-

^{1,2,2}Métodos reconhecido pela legislação de fertilizantes para teor total e teores soluveis de Cu, Mn, Zn e Fe. *Os coeficientes de variação, diferença mínima significativa e letras referentes a análise de variancia são baseados nas correções logarítmicas da análise exploratória dos dados. Médias com letras diferentes diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de probabilidade.

Tabela 5 - Solubilidade mínima (60%) em ácido cítrico 2% para Zn e Citrato Neutro Amônio (1:1) para Cu

Extrator	Fontes			
	Material A		Material B	
	Cu	Zn	Cu	Zn
	g.kg ⁻¹			
HCl	147,73	253,49	18,33	174,36
HCl _f 2% Analisado	-	146,58	-	112,37
HCl _{2%} Teor Mínimo	-	152,09	-	104,616
CNA _f (1:1) Analisado	56,86	-	12,35	
CNA _(1:1) Mínimo	88,63	-	10,99	

HCl_f 2% = Ácido cítrico 2g.L⁻¹, CNA_f(1:1) = Citrato neutro de amônio, ambos extraídos em fervura.

2.5 Considerações Finais

Houve grande influência da matriz dos materiais na solubilidade de nutrientes, Cu e Zn e o metal pesado tóxico Pb.

O material secundário B apresentou em sua composição mineralógica maiores proporções de zinco na composição silicatada, afetando a extração e quantificação de seu teor em todos extratores.

O material secundário A, teve pouca ou nenhuma influência da forma silicatada em sua composição, sendo o zinco disponibilizado, em sua maioria, na forma de óxido de zinco.

O método de extração por água-régia (TT _{água-régia}) proporcionou as maiores teores de nutrientes e metais pesados tóxicos em todos os materiais.

O conhecimento da matriz do fertilizante através da associação de técnicas de difração e fluorescência de raios X mostrou-se fundamental na interpretação dos métodos de extração ácidas dos teores totais e solúveis de micronutrientes e metais pesados tóxicos.

Há de se pesquisar com maior propriedade o comportamento de cada elemento nos diferentes sistemas de digestão, objetivando não um, mas vários métodos que sejam específicos para cada elemento ou grupo de elementos.

Referências

ACCIOLY, A.M.A. **Pó de forno de siderurgia como fonte de micronutrientes e seu efeito no solo e na planta.** 1996. 70 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1996.

ALCARDE, J.C.; VALE, F. Avaliação química de fertilizantes com micronutrientes comercializados no Brasil. In: **CONGRESO LATINOAMERICANO DE LA CIENCIA DEL SUELO**, 14., 1999, Pucon - Chile. **CLACS 99...** Temuco: Universidade de La Frontera, 1999. 1 CD-ROM.

_____. Solubilidade de micronutrientes contidos em formulações de fertilizantes, em extratores químicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 363-372, 2003.

ANDERSON, W.B.; PARKPIAN, P. Effect of soil applied iron by product on micronutrient concentration in sorghum cultivars. **Journal of Plant Nutrition**, Lexington, v. 7, p. 1333-1343, 1998.

AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v. 21, n. 1, p. 9-16, 1997.

BASTOS, A.R.R. **Avaliação da solubilidade de cobre e manganês em fertilizantes e da disponibilidade desses nutrientes a plantas de arroz**. 2004. 188 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.

BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J.G.; LOPES, A.S.; ALCARDE, J.C.; Métodos de extração para quantificação e cobre disponível em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 229-236, 2007a.

BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J.G.; FERREIRA, E.V.O.; FARIA JUNIOR, L.A.; ALCARDE, J.C.; Métodos para quantificação de manganês disponível em fertilizantes. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1616–1622, 2007b.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Análises de corretivos, fertilizantes e inoculantes - Métodos oficiais**. Brasília: Laboratório Nacional de Referência Vegetal; Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 1983. 104 p.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA No 27, de 05 de junho de 2006. Dispõe sobre as concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. **Diário Oficial da União**, Brasília, 09 jun. 2006. Seção 1, p. 15- 16.

_____. Instrução Normativa MAPA N° 5, de 23 de fevereiro de 2007. Dispõe sobre os materiais autorizados para o uso como fertilizantes. **Diário Oficial da União**, Brasília, 01 mar. 2007a. Anexo 2.

_____. Instrução Normativa SDA No 28, de 20 de julho de 2007. Dispõe sobre os métodos analíticos reconhecidos para determinação de metais pesados tóxicos em fertilizantes, corretivos agrícolas, condicionadores do solo e substratos para plantas. **Diário Oficial da União**, Brasília, 21 jul. 2007b. Seção 1, p. 23-23.

CALIFORNIA CODE OF REGULATIONS. **Article 1, Standards and labeling**. California, 2007. Disponível em: < <http://dir.ca.gov/dlse/ccr.htm>>. Acesso em: 10 maio 2009.

CANADA. Agriculture and Agri-Food Canada. **Guidelines to the fertilizers act and regulations**. 2nd ed. Ottawa: Plant Health and Production Division, 1996. 98 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Decisão de Diretoria nº 120- 2009-C, de 26 de maio de 2009. Dispõe sobre recomendações para o licenciamento de empresas produtoras de matérias primas para a produção de micronutrientes, empresas fabricantes de micronutrientes e de empresas produtoras de fertilizantes ou misturadoras que utilizam micronutrientes. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, 29 maio 2009. Poder Executivo - Seção 1, p. 43.

CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; WU, L.; KRAGE, N.J; CHEN, W. Fertilizer applications and trace elements in vegetable production soils of California. **Water Air Soil Pollution**, Dordrecht, v. 219, p. 190-219, 2008.

DIAZ-BARRIENTOS, E.; MADRID, L.; CABRERA, F.; CONTRERAS, M.C. Comparison of two methods of sample preparation for determination by atomic absorption spectrophotometry of heavy metals in soils and sediments. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 22, n. 15/16, p. 1559-1568, 1991.

DUFFUS, H.S. Heavy metals: a meaningless term? International union of pure and applied chemistry and human health division clinical chemistry section commission of toxicology ministry section, commission on toxicology. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2004.

FRANKLIN, R.E.; DOUIS, L.; BROWN, R.; KEMP, T. Trace element content of selected fertilizers and micronutrient source materials. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 36, p. 1591-1609, 2005.

GÁZQUEZ, M.J.; BOLÍVAR, J.P.; GARCÍA-TENORIO, R.; VACA, F. Physicochemical characterization of raw materials and co-products from the titanium dioxide industry. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 166, p. 1429–1440, 2009.

INORGANIC CRYSTAL STRUCTURE DATABASE, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany 2007.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. ICDD PDF-2 Inorganic database –. Campus Boulevard, Newton Square, Pennsylvania 37 – 1485p. 2003.

LECHLER, P.J.; ROY, W.R.; LEININGER, R.K. Major and trace element analysis of 12 reference soils by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Soil Science**, Baltimore, v. 130, p. 238-241, 1980.

LIM, C.H.; JACKSON, M.L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A.L. **Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties**. 2nd ed. Madison: ASA; SSSA, 1982. pt. 2, p. 1-12.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Agronômica Ceres, 2006. 631 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. de. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319 p.

MORAES, M.F. **Micronutrientes e metais pesados tóxicos: do fertilizante ao produto agrícola**. 2009. 108 p. Tese (Doutorado em Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

MORTVEDT, J.J. Plant uptake of heavy metals in zinc fertilizers made from industrial byproducts. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 14, n. 3, p. 424-427, 1985.

_____. Cadmium levels in soils and plants from some long-term soil fertility experiments in the United States of America. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v. 16, n. 2, p. 137-142, 1987.

_____. Micronutrients fertilizer technology. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 523-548.

_____. Crop response to level of water-soluble zinc in granular zinc fertilizers. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 33, n. 3, p. 249-255, 1992.

_____. Tecnologia e produção de fertilizantes com micronutrientes. Presença de elementos tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. da; RAIJ, B. van, ABREU, C.A. de. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. p. 237-251.

MORTVEDT, J.J.; GILKES, R.J. Zinc fertilizers. In: RODSON, A.D. (Ed.). **Zinc in soils and plants**, Dordrecht: Kluwer Academic, 1993. p. 33-42.

OTERO, N; VITÒRIA, L.; SOLER, A.; CANALS, A. - Fertilizer characterization: major, trace and rare earth elements. **Applied Geochemistry**, Amsterdam, v. 20, p. 1473-1488, 2005.

PAN, W.L.; STEVENS, R.G.; LABNO, K.A. Cadmium accumulation in wheat and potato from phosphate and waste-derived zinc fertilizers. In: HALL JÚNIOR, W.L.; ROBARGE, W.P. (Ed.). **Environmental impact of fertilizers on soil and water**. Washington: ACS, 2004. chap. 9, p. 112-123.

RAIJ, B. van. Pesquisa e desenvolvimento em micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq; FAPESP; POTAFOS, 2001. cap. 1, p. 1-11.

RAMALHO, J.F.G.P.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X. Acúmulo de metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso contínuo de adubação fosfatada e água de irrigação. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 4, p. 971-979, 1999.

RODELLA, A.A.; ALCARDE, J.C. Legislação sobre micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.; ABREU, C.A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPQ; FAPESP; POTAFOS, 2001. cap. 22, p. 555-576.

SALDANHA, M.F.C.; PÉREZ, D.V.; MENEGUELLI N.A.; MOREIRA, J.C.; VAITSMAN, D.S.; Avaliação de cinco tipos de abertura para determinação dos teores de ferro, manganês e zinco em alguns solos brasileiros In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIA DO SOLO, 13., 1996, Águas de Lindóia. **Resumos...** Águas de Lindóia: Sociedade Latino-Americana de Ciência do Solo, 1996. 1 CD-ROM.

SANTOS, G.C.G.; ABREU, C.A.; CAMARGO, O.A.; ABREU, M.F. Pó-de-aciaria como fonte de zinco para o milho e seu efeito na disponibilidade de metais pesados. **Bragantia**, Campinas, v. 61, n. 3, p. 257-266, 2002.

SILVA, F.A.M. **Fracionamento e biodisponibilidade de metais para o feijoeiro em solos tratados com pó de forno de aciaria elétrica**. 1999. 80 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 1999.

SILVA, F.N.; FURTINI NETO, A.E.; CHANG, A.C. Uptake of trace elements by soybean in Typic Quartzipsamment soil treated with different phosphorus fertilizers in Brazil. In: BAÑUELOS, G.S.; LIN, Z.Q. (Ed.) **Development and uses of biofortified agricultural products**. Boca Raton: CRC Press, 2009. chap. 15, p. 253-277.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3050B**: acid digestion of sediments, sludges, and soils. Revision 2. 1996a. 12 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm>> Acesso em: 15 set. 2009.

_____. **Method 3052**: microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Revision 0. 1996b. 20 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawastehazard/testmethods/sw846/online/index.htm>>. Acesso em: 10 mar. 2009.

_____. Zinc fertilizers made from recycled hazardous secondary materials. **Federal Register**, v. 67, n. 142, p. 48393-48415, 2002. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/recycling/fertiliz/>>. Acesso em: 15 set. 2009.

UPRETY, D.; HEJCMAN, M.; SZÁKOVÁ, J.; KUNZOVÁ, E.; TLUSTOŠ P. Concentration of trace elements in arable soil after long term application of organic and inorganic fertilizers. **Nutrient Cycle Agroecosystem**, Dordrecht, v. 85, p. 242-252, 2009.

VALE, F. **Avaliação química da disponibilidade dos micronutrientes contidos nos fertilizantes**. 1997. 67 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1997.

VALE, F.; ALCARDE, J.C. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 441-451, 1999.

_____. Extratores para avaliar a disponibilidade do zinco em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 655-662, 2002.

WESTFALL, D. G.; MORTVEDT, J.J.; PETERSON, G.A.; GANGLOFF, W.J. Efficient and environmentally safe use of micronutrients in agriculture. **Communication of Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 36, p. 169-182, 2005.

X'Pert HighScore Plus Program, version 2.2.4.111. PANalytical (2007) Almelo, The Netherlands.

3 DISPONIBILIDADE DE ZINCO, COBRE E METAIS PESADOS TÓXICOS À CULTURA DO ARROZ.

Resumo

Foi conduzido experimento em casa de vegetação na cultura do arroz, cultivar IAC 202, em Latossolo Vermelho distroférico, com objetivo de avaliar os efeitos da aplicação de dois materiais secundários, A (25,3% Zn, 14,7% Cu) e B (18% Zn, 1,8% Cu) em diferentes doses (0;5;10;15 kg.ha⁻¹ Zn), no fornecimento de nutrientes e possível contaminação do solo e planta, comparados com duas misturas pró análise de igual composição. Os parâmetros avaliados foram concentração dos teores de zinco e cobre no solo, produção de massa seca, absorção e acúmulo pela planta, e correlação dos teores de Zn nos diferentes extratores, índice de eficiência agrônômica e equivalência relativa das fontes utilizadas. Todas as fontes testadas promoveram aumentos nos teores de cobre e zinco no solo. Porém, apenas o material secundário A atingiu índice de eficiência agrônômico satisfatório, acima de 60% para Zn. A correlação entre as solubilidades dos materiais nos extratores mostrou que o ácido cítrico 2% foi eficiente como extrator para o zinco quando os dados dos materiais A e B foram analisados conjuntamente. Nos materiais, correlacionados separadamente, apresentou significância somente no material A. Para Cu, os índices de eficiência agrônômica não foram determinados, devido à baixa concentração deste elemento no material B. A garantia de 60% de solubilidade em ácido cítrico 2% mostrou-se ineficiente em avaliar o potencial agrônômico das fontes estudadas. Assim, sugere-se que cada fonte de matéria prima de origem secundária, seja previamente estudada a fim de conhecer seu potencial agrônômico.

Palavras chave: Eficiência agrônômica; Materiais secundários; Micronutrientes; Arroz

Abstract

A greenhouse experiment was conducted with rice crop (IAC 202) in an Oxisol to evaluate the application effects of two secondary materials, A (25,3% Zn, 14,7% Cu) and B (18% Zn, 1,8% Cu) in different levels (0, 5, 10, 15 kg ha⁻¹ Zn) in providing nutrients and potential contamination of soil and plant, compared to two pro analysis mixtures with the same composition. The main parameters were concentration of zinc and copper in soil, dry matter production, uptake and accumulation by the plant and correlation of Zn contents in different extracts, agronomic efficiency and equity on the sources used. All treatments promoted increases in the levels of copper and zinc in soil. But only the secondary material A reached satisfactory agronomic efficiency index above 60%. The correlation between the solubility of materials in extractants showed that 2% citric acid was effective as extractant for zinc when materials A and B were analyzed together. These materials, correlated separately, showed significance only in the material A. The contents of agronomic efficiency for Cu were not determined because of the low concentration of this element in the material B. The guarantee of 60% soluble in 2% citric acid was ineffective in evaluating the agronomic potential of the sources studied. Thus, it is suggested that each source of secondary raw material source has been previously studied to ascertain their agronomic potential.

Keywords: Agronomic efficiency; Secondary materials; Micronutrients; Rice

3.1 Introdução

Os nutrientes contidos nos fertilizantes podem reagir com o solo e, conseqüentemente, ter sua disponibilidade diminuída para as plantas. A velocidade de tais reações químicas pode diferir consideravelmente com o fertilizante utilizado, o ambiente solo, além do fator planta.

A concentração de metais pesados tóxicos nas plantas é resultado da sua abundancia no meio, ou seja, no solo, água e ar. Diversos são processos que influenciam seu acúmulo nas plantas como absorção, processos metabólicos, deficiência e toxidez, competição, interação iônica e genética. Alguns metais pesados micronutrientes como o Cu, Fe, Mn, Mo e Zn são elementos chave no metabolismo enzimático das plantas (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007).

O zinco é o micronutriente de maior deficiência no mundo afetando principalmente as culturas do milho, arroz e trigo e citros. O cobre esta em quarto lugar nesta lista, apresentando deficiência com mais severidade em regiões como Austrália e Europa (ALLOWAY, 2008).

Muitas práticas culturais que envolvem o aumento de produtividade nos cultivos podem aumentar o risco de deficiência destes nutrientes, como a extensa escala de aplicação de N, P, K e S sem concentrações adequadas de micronutrientes na fórmula, calagem, fontes de nutrientes em formas não disponíveis entre outros fatores relativos às transformações químicas no solo e interação entre os nutrientes.

A deficiência de micronutrientes é usualmente observada através de sintomas nas plantas, porém, o maior problema de deficiência ocorre de maneira latente e economicamente impactante em todo mundo, sem apresentar os sintomas (“fome oculta”), produtores não atingem as produtividades esperadas e tem a qualidade de seu cultivo afetada. Nestes casos faz-se necessário a conscientização do produtor, da importância das análises de solo e planta a fim de identificar baixos teores e proceder ao fornecimento de forma técnica.

Novas tecnologias de aplicação têm sido incorporadas ao fornecimento de micronutrientes para os cultivos, fertilizantes de liberação controlada, coberturas dos grânulos com capas de micronutrientes na forma de óxido em pó, micronutrientes fundidos ao grão de fósforo entre outras técnicas tem levado ao produtor, opções no fornecimento de micronutrientes com maior solubilidade de aplicação.

O bioma do Cerrado apresenta grande potencial para produção de grãos, porém a deficiência por micronutrientes nestes solos torna-se fator limitante à produção; vários são os autores que reportaram no passado, e recentemente deficiências em culturas anuais (GALRÃO, 1991; COUTO; KLAMT, 1999, GALRÃO, 1999; FAGERIA et al., 2002).

Com o aumento da produtividade associado à maior remoção de nutrientes, diminuíram as reservas de micronutrientes do solo (GUPTA; KENING; SYIUAN, 2008), pesquisas com biofortificação de cereais com zinco, ferro e outros nutrientes ganham visibilidade internacional a fim de proporcionar consumo de alimentos de melhor qualidade nutricional. Com o aumento na demanda e internacionalização no comércio de alimentos, devido ao ritmo de crescimento populacional, é cada vez mais importante, que os países desenvolvam políticas para fornecimento dos mesmos em nível global.

3.2 Revisão Bibliográfica

3.2.1 Dinâmicas de zinco e cobre em solo e planta

Estudos visando avaliar a solubilidade de micronutrientes em fertilizantes e sua relação com a disponibilidade às plantas são extremamente escassas e, dependendo do micronutriente, até mesmo inexistentes. Reconhecendo-se a importância dos fertilizantes como fator de produção, justificam-se esforços de pesquisa no sentido de conhecer, avaliar e caracterizar os parâmetros acima referidos (BASTOS, 2004).

Fageria (2002) estudando a importância de micronutrientes em culturas anuais e a interação entre os mesmos com as variedades em diferentes cultivos, o arroz de terras altas foi o que apresentou resposta significativa as fertilizações com zinco e cobre.

A deficiência de zinco em solos de cerrados está associada a baixos teores do elemento nos solos altamente intemperizados, característicos da região, agravado pelo aumento do pH do solo pela calagem. A mobilidade do Zn nos solos, tem o pH como fator de maior influência na disponibilidade do nutriente à planta, aumentando-se o pH acima de 5,5, o Zn é adsorvido por hidróxidos de Al, Fe, e Mn, diminuindo sua disponibilidade (FAGERIA; STONE, 2008). Na avaliação da fertilidade dos solos, teores de 0 – 0,5, 0,6 – 1,2 e > 1,2 mg.dm⁻³ de Zn são considerados respectivamente baixo, médio e alto (RAIJ et al., 2001).

Outros fatores afetam a disponibilidade de zinco como a interação com outros nutrientes. A mais importante delas, e amplamente relatada é a interação entre P e Zn. Fageria e Stone (2008) comentam que em condições tropicais e solos de Cerrado grandes quantidades de fósforo são necessárias para obter altas produtividades, assim há aumento na absorção e retenção de zinco pelas raízes, mas decréscimo na translocação pela planta. Outras interações envolvem íons de propriedades químicas semelhantes competindo pelo mesmo sitio de absorção e transporte (FAGERIA, 2002).

Na planta, o zinco é importante constituinte de importantes enzimas envolvidas na síntese de carboidratos e proteínas, na manutenção da integridade das membranas, regulação da síntese de auxina e formação do pólen (ALLOWAY, 2008).

O cobre é um elemento essencial para o crescimento das plantas, sendo conhecido por desempenhar importante papel na formação de clorofila e precursor de diversas enzimas. Sua principal função está relacionada ao processo fotossintético e metabolismo de proteínas e carboidratos (MARSCHNER, 1995).

A deficiência de cobre em solos de Cerrado tem sido relatada há anos (GALRÃO, 1991; 1999; LOPES, 1999; FAGERIA, 2001). Da mesma forma que o zinco, os principais fatores de influência na disponibilidade, são a remoção do nutriente pelos cultivos e aumento do pH pela prática da calagem. Outros fatores associados à baixa eficiência da fertilização com micronutrientes são a baixa taxa de adição ao solo, baixa mobilidade e reações com o solo, tornando o elemento indisponível (FAGERIA; STONE 2008). A interação com outros nutrientes figura como importante fator de sua indisponibilidade. Cátions divalentes geralmente inibem a absorção de Cu por competirem pelo mesmo sitio de absorção, esta interação é maior com o Zn (FAGERIA et al., 2002). Na avaliação da fertilidade dos solos, teores de 0 – 0,2, 0,3 – 0,8 e > 0,81 - 1,50 mg.dm⁻³ de Cu são considerados respectivamente baixo, médio e alto (ABREU, 2009).

Uma particularidade do cobre é a interação no solo do íon Cu²⁺, adsorvido por óxidos de ferro, alumínio e manganês na forma complexada, sendo os complexos orgânicos formados, relativamente mais abundantes que os inorgânicos (CAMARGO, 1988). Os ácidos orgânicos formam complexos solúveis e insolúveis, sendo que o ácido húmico liga-se mais fortemente que o fúlvico com o íon cobre e tem implicações importantes nos mecanismos pelos quais o cobre é mantido em forma solúvel no solo (BASTOS, 2004).

Embora não existam limites oficiais estabelecidos para interpretação de níveis tóxicos de Cd, Cr e Pb extraídos por DTPA para solos brasileiros, Abreu et al. (2005) procederam avaliação de 8702 amostras de solos utilizando o extrator DTPA, encontrando valores médios para o Estado de São Paulo em mg.dm^{-3} : Cd 0,02; Pb 0,85; Ni 0,18 e Cr 0,03.

Cancela et al. (2002) apud Cleide et al. (2005) também avaliando o teor máximo de metais pesados em solos nativos do Estado de São Paulo, sem ação antropogênica, encontraram teores em mg.dm^{-3} : Cd 0,08; Pb 1,2; Ni 1,85; Cr 0,21.

3.2.2 Solubilidade e eficiência de micronutrientes fornecidos na forma de óxidos

Conforme Mortvedt (1991), os óxidos, em geral, custam menos por unidade de micronutrientes do que sulfatos, todavia, são pouco solúveis ou não são solúveis em água. Conseqüentemente, podem ser menos eficientes se aplicados na forma granular, uma vez que a superfície específica é muito reduzida nessa forma. Contudo, este mesmo autor comenta que o óxido de cobre em pó tem eficiência semelhante à do sulfato. Este autor comenta ainda que fontes de zinco adicionadas a formulações podem sofrer reações com os componentes das mesmas, diminuindo sua solubilidade sem causar necessariamente perda da disponibilidade para a raiz.

A solubilidade em água é uma característica importante dos fertilizantes contendo micronutrientes. A água é considerada o extrator universal. Sua extração é indicação da presença de elementos altamente solúveis, prontamente disponíveis, seja em solos ou fertilizantes (VOLKWEISS, 1988).

Na forma granulada os micronutrientes têm sua eficiência agrônômica diretamente relacionada com sua solubilidade em água, vários autores sugerem que o teor entre 35 a 50% do Zn contido nos fertilizantes na forma granular seja solúvel em água para ser efetivo no fornecimento deste nutriente (MORTVEDT, 1992; AMRANI; WESTFALL; PETERSON, 1999; GANGLOFF et al., 2000; 2002; 2006; WESTFALL et al., 2005).

Shaver et al. (2006) avaliou a eficiência de três fontes de zinco na forma granular, ZnSO_4 , ZnOx56 e óxido de zinco derivado de material secundário (37,6% de zinco total e 6% solúvel em água) em quatro cultivos sucessivos de milho, concluindo que as fontes com baixa solubilidade em água não apresentaram efeito positivo significativo no tempo na disponibilidade e acúmulo do nutriente a planta.

Gilkes e Lim-Nunez (1979) realizaram um trabalho nessa mesma linha, usando vários fosfatos de cobre e as mesmas fontes tradicionais de Cu alterando, porém, as doses aplicadas, que foram 0, 30, 100 e 500 g vaso⁻¹ no cultivo de arroz. As respostas ao uso de cobre neste experimento foram bastante expressivas; não houve diferenças significativas na produção de matéria seca e na absorção de cobre entre as fontes de cobre em qualquer dose aplicada. Mesmo as grandes diferenças de solubilidade em água das várias fontes não afetaram o suprimento de cobre para as plantas. Segundo os autores, parece não haver diferença entre compostos solúveis com sulfato ou quelato, em relação a fontes como óxido de cobre e cobre metálico.

Oliveira et al., (2003) testando doses de zinco via oxissulfato em pó, 0,84 mm (ABNT 20), (24,9% de Zn total, sendo 69% solúvel em água) e granulado mostraram eficiência semelhante ao sulfato de zinco na produção de grãos para os cultivares IAC 165 e IAC 202 e correlação significativa entre as doses aplicadas (0, 1, 2, 5 e 10 mg.dm⁻³) e os teores no solo.

Mortvedt e Gilkes (1993), analisando a eficiência de óxido e sulfato de zinco em solos alcalinos sugeriram que a primeira fonte é menos efetiva mesmo sendo aplicadas na forma de pó, nestas condições de solo. Por outro lado, Brennan e Bolland (2006) trabalhando com solos ácidos (pH 5,5) e alcalinos (pH 7,5) do sudeste da Austrália, confirmaram a baixa eficiência do óxido de zinco em condições alcalinas, porém em solos ácidos o óxido de zinco apresentou eficiência relativa igual a fonte sulfato no fornecimento de zinco a planta e na produção de matéria seca, sendo que nesta condição experimental as duas fontes foram fornecidas na forma de pó passando por peneira de 300 Mesh (0,040mm). Bastos et al. (2007 a) avaliando a eficiência de fontes de manganês, observou que o IEA de fontes como óxido de manganês moído a 0,84mm (ABNT 20), apresentaram-se iguais ao sulfato de manganês na ocasião do perfilhamento no cultivo de arroz em casa de vegetação. Bastos et al. (2007 b) também avaliaram a eficiência de óxidos de cobre de origem industrial; esta fonte juntamente com fontes de origem metálicas proporcionaram menores produções de matéria seca de plantas de arroz, e estes materiais apresentaram na análise de DRX, fases cristalinas bem definidas.

Galvão (1994), avaliou o fornecimento de diversas fontes solúveis e insolúveis em diferentes formas de aplicação verificando que mesmo uma fonte insolúvel como o óxido de zinco (80% Zn), 1kg ZnO por 20 kg de sementes, atingiu produções de 6,5t.ha⁻¹ em comparação, no segundo e terceiros cultivos, com 3,88 t.ha⁻¹ do tratamento sem zinco, porém com menor eficiência quando comparado a fonte solúvel aplicada a lanço, 7,36t/ha.

Korndofer et al. (1995), trabalhando com diferentes métodos de aplicação de fontes de zinco, verificaram que o óxido de zinco incorporado ao grânulo de superfosfato simples (SPS) foi mais eficiente em fornecer zinco a plantas de milho quando comparado ao “FTE” em pó incorporado e ao “FTE” previamente granulado e misturado a formulação. Este provável efeito deve-se ao efeito acidificante do SPS ocorrido na zona do grânulo.

Muitos fertilizantes utilizados podem não conter o teor de nutrientes realmente disponíveis às plantas, não estando, dessa maneira, na forma em que esses nutrientes possam ser absorvidos quando a cultura necessitar (BASTOS, 2004). Nesse aspecto, a análise química cumpre papel decisivo, sem porem identificar a mineralogia da fertilizante, ou seja, se o mesmo está sendo comercializado na forma correta. Muitos óxidos utilizados pelas indústrias de fertilizantes provem de fontes secundárias de processos industriais, estas podem conter elementos como zinco e cobre em formas metálicas, de baixa disponibilidade às plantas, porém passível de ser confundida com um óxido metálico em uma digestão ácida. Vale (2001) comenta que o zinco metálico é frequentemente utilizado sob o rótulo de óxido de zinco.

Vale e Alcarde (1999), ao avaliarem a solubilidade de micronutrientes contidos em fertilizantes simples por meio de diferentes soluções extratoras, concluíram que, em relação às “fritas” (F.T.E) comercializadas no Brasil, estas não são realmente fritas. Na verdade, são somente produtos obtidos da solubilização parcial de resíduos com ácido sulfúrico, apresentando, portanto, parte dos micronutrientes na forma de sulfato, de alta disponibilidade e parte dos micronutrientes na forma original que se encontravam no resíduo, de disponibilidade desconhecida (esta é a razão pela qual o termo “fritas” deve ser expresso entre aspas: não corresponde ao conceito clássico).

Os autores encontraram nesses produtos teores elevados de elementos metálicos que não estão garantidos pelos fabricantes, principalmente ferro, além de cádmio, níquel e chumbo, considerados como metais pesados tóxicos, sendo, então, indícios de utilização de resíduos industriais como fonte dos micronutrientes metálicos para a produção dos fertilizantes.

Vale (2001) comparando três fertilizantes tipo “Fritas” contendo zinco identificou que estes produtos apresentaram solubilidades diferenciadas em cada extrator (HCl, CNA e DTPA) sendo a solubilidade do sulfato e do óxido maior que a do zinco metálico, indicando a utilização de materiais não considerados como fertilizantes pela legislação para sua fabricação.

Vale e Alcarde (2002), comparando a solubilidade e eficiência de diferentes materiais, incluindo um “resíduo” moído, mostraram que as plantas que receberam este material apresentaram eficiência agronômica de 83% em relação à fonte padrão, sulfato de zinco. No mesmo trabalho a fonte óxido de zinco pró análise apresentou 90% de eficiência agronômica em relação à mesma fonte padrão.

Pelos trabalhos realizados até o momento nota-se de maneira geral que a garantia pelo teor total não condiz com o que está realmente disponível para a planta, havendo grande necessidade de estudo de caracterização físico e química e correlação dos extratores com fontes de origem secundária na produção de fertilizantes.

A granulometria é um fator pouco comentado em estudo de fontes, deixando margem a interpretações falhas da eficiência de fontes de menor solubilidade. Assim, fontes insolúveis em água como óxidos podem ser eficientes em fornecer nutrientes as plantas sem contudo oferecer risco ao acúmulo de metais pesados tóxicos em solo e/ou planta.

3.3 Material e Métodos

3.3.1 Local e Solo

O experimento foi desenvolvido em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Universidade de São Paulo (ESALQ/USP), e o preparo da amostra e análises no Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), Piracicaba, SP. Iniciou-se em Fevereiro/2009, com a coleta e caracterização do solo e de maio/2009 a outubro/2009 realizou-se a etapa de cultivo.

Foram utilizadas amostras de um Latossolo Vermelho Escuro (LV) distroférico, textura argilosa coletada por técnicos da Fundação Mato Grosso em Rondonópolis-MT.

3.3.2 Caracterização física e química do solo

As amostras de solo foram caracterizadas quanto aos teores de areia, silte, argila e classe textural (Tabela 7). Os teores totais de Si, Al, Fe, Mn e Ti foram determinados por meio de

ataque sulfúrico. Os índices Ki e Kr, que indicam o grau de intemperismo dos solos, foram estimados pelas relações moleculares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Tabela 6).

Tabela 6 – Características mineralógicas do solo usado no experimento

Solo	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MnO_2	Ki ⁽¹⁾	Kr ⁽²⁾
	-----g.kg ⁻¹ -----					-	-
LV	158,0	178,0	67,0	77,4	0,1	1,51	1,22

⁽¹⁾Ki = relação molecular $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$; ⁽²⁾Kr = relação molecular $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Valores médios de duas repetições.

Foram determinados pH (CaCl_2), matéria orgânica, fósforo, enxofre (VITTI, 1988), cátions trocáveis, micronutrientes e metais pesados tóxicos (RAIJ et al., 2001). O boro foi extraído com água quente e Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn por extração com DTPA (Tabela 7).

Tabela 7 – Características químicas e físicas do solo usado no experimento

Variáveis	Solo – Latossolo Vermelho
pH (CaCl_2)	4,2
Matéria Orgânica (g.dm^{-3})	27
P (mg.dm^{-3}) ⁽¹⁾	5
S (mg.dm^{-3})	5
K (mmol.c.dm^{-3})	0,8
Ca (mmol.c.dm^{-3})	2
Mg (mmol.c.dm^{-3})	1
Al (mmol.c.dm^{-3})	14
H + Al (mmol.c.dm^{-3})	80
SB (mmol.c.dm^{-3})	3,8
CTC (mmol.c.dm^{-3})	83,8
V (%)	5
B (mg.dm^{-3})	<0,1
Cu (mg.dm^{-3})	0,2
Fe (mg.dm^{-3})	50
Mn (mg.dm^{-3})	4,1
Zn (mg.dm^{-3})	0,2
Cd* ($\mu\text{g.dm}^{-3}$)	4,03
Cr* ($\mu\text{g.dm}^{-3}$)	5,41
Pb* (mg.dm^{-3})	0,58
Argila (g.kg^{-1})	540
Silte (g.kg^{-1})	20
Areia (g.kg^{-1})	440

⁽¹⁾ Extratores: B = água quente; P, K, Ca e Mg = resina; Al = KCl; Micronutrientes e metais pesados tóxicos = DTPA; Acidez potencial (H+Al) = tampão SMP; Granulometria = método da pipeta. *Elementos quantificados por ICP-MS.

3.3.3 Tratamentos e delineamento experimental

Os tratamentos foram constituídos de quatro produtos com micronutrientes, duas fontes de zinco e cobre de origem secundária moídas a 0,84mm (20 MESH), material secundário A e B, duas misturas pró-análise, A e B, com concentrações idênticas aos dois materiais secundários, todas simulando quatro níveis de adição de zinco (2,5; 5,0; 10 e 15 kg/ha). Deste modo, foram aplicados 0, 0,6, 1,25, 2,5 e 3,75 vezes a dose recomendada (em média 4kg de Zn por ha). Essas doses correspondem respectivamente a 1,2; 2,4; 4,8 e 7,25mg.dm⁻³.

As misturas pró-análise foram preparadas a partir de óxidos de Cu e Zn PA Merck. A massa foi completada a 100g com sulfato de cálcio pró-análise misturadas em gral de porcelana e moídas a 0,84mm (20 MESH). Os tratamentos foram dispostos em delineamento inteiramente casualizado em esquema fatorial, 4 fontes x 4 doses com quatro repetições, totalizando 64 parcelas.

3.3.4 Desenvolvimento experimental

A planta teste utilizada foi o arroz de terras altas, cultivar IAC 202, sendo empregada uma mistura de CaCO₃ + MgCO₃ PA MERCK na proporção de 3:1, visando elevar a saturação por bases a 50% (CANTARELLA; FURLANI, 1997). As correções de acidez foram baseadas nas recomendações oficiais para o estado de São Paulo.

Foram utilizados vasos de 4 dm³ preenchidos com solo seco ao ar e passado em peneira de 2 mm. Os calcários e os fertilizantes, para a adubação básica e os tratamentos (fontes de Cu e Zn) foram misturados ao solo, que, após cada operação, foi incubado por 30 dias com umidade em 60% da capacidade de retenção de água. Os nutrientes da adubação básica foram fornecidos nas seguintes doses (mg dm⁻³): N - 50; P - 200; K - 50; S - 50; B - 1; Co - 0,1; Mn - 5; Mo - 0,15 e FeEDTA- 5. Após a aplicação dos tratamentos e antes da semeadura do arroz, foram coletadas amostras de solo dos vasos para análise química. O fornecimento do N e K, feito em cobertura (perfilhamento pleno e início do florescimento) foi parcelado em duas aplicações, sendo adicionados na forma de solução (mg dm⁻³): N - 150, K - 100 e S - 25. Foram colocadas 10 sementes por vaso e procederam-se desbastes periódicos até quatro plantas por vaso. No período anterior a floração, foi coletada, em cada vaso, cinco folhas superiores bem desenvolvidas para

diagnóstico do estado nutricional do arroz, conforme Fageria (1998). As fontes utilizadas foram: NH_4NO_3 , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, KNO_3 , KCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e FeEDTA .

Ao final do ciclo (aproximadamente 120 dias), na ocasião da colheita, o arroz foi separado em raiz, parte aérea e grãos.

Os procedimentos de manejo foram os mesmos do cultivo de arroz. Ao final do ciclo de cada cultura, o material vegetal colhido durante o ciclo e ao final foi seco em estufa a 65°C , medida a massa seca e armazenado para análise química.

3.3.5 Análises químicas de planta e solo

As amostras de planta inteira, folha diagnóstico e grãos foram moídas e digeridas por solução nítrico perclórica, usando reagentes purificados e água MilliQ (água ultra pura) na proporção de 0,25 g massa seca, 2,5 mL HNO_3 purificado e 1 mL HClO_4 , o volume foi completado para 30 ml (modificado de MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997) com quantificação dos teores de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em ICP – MS.

Nas amostras de solo, coletadas antes e após o experimento, foram determinados os teores disponíveis de micronutrientes e metais pesados tóxicos, extraídos com DTPA (ABREU; ABREU; ANDRADE, 2001; PIRES; MATTIAZZO; BERTON, 2004). Os elementos foram quantificados por ICP-MS.

3.3.6 Análises estatísticas

Os dados foram submetidos a análise estatística de variância (teste F), teste de Tukey a 5% de probabilidade para as correlações de Pearson e equações de regressão. Utilizou-se os procedimentos PROC GLM para análises de variância, PROC CORR para correlações de Pearson (r) e PROC REG para análises de regressões múltiplas, do software estatístico “SAS” Statistical Analysis System – SAS (SAS INSTITUTE, 2004). As regressões múltiplas foram ajustadas utilizando o software Sigmaplot® versão 11 (SYSTAT SOFTWARE Inc., 2008). Os dados de regressão múltipla e análise de variância passaram por análise exploratória a fim de identificar outliers e transformações pertinentes.

3.3.7 Índices de eficiência

A recuperação do Zn do fertilizante pela planta foi calculada empregando-se o Índice de Eficiência Agronômica (IEA) das fontes, em relação as misturas de óxido de zinco + óxido de cobre p.a., tal como descrito por Vale e Alcarde (2002) para fertilizantes com Zn, utilizando-se a seguinte expressão.

$$IEA(\%) = \frac{Acumulo(fonte) - Acumulo(controle)}{Acumulo(fonte\ padrão\ p.a.) - Acumulo(controle)}$$

A eficiência relativa das fontes em aumentar o teor de Zn no solo foi calculada através o índice de eficiência relativa, em relação às fontes padrão, óxidos de zinco + cobre p.a., utilizando a seguinte expressão:

$$IER(\%) = \frac{Teor\ no\ solo\ (fonte) - Teor\ no\ solo(controle)}{Teor\ no\ solo(fonte\ padrão\ p.a.) - Teor\ no\ solo(controle)}$$

3.4 Resultados e Discussão

3.4.1 Avaliações agronômicas dos materiais secundários na produção de matéria seca, teor no solo e nas três partes da planta de arroz em função das doses e fontes.

Nas Figuras 5 e 6 observa-se que os teores de Zn no solo extraídos por DTPA e analisados por Absorção Atômica e ICP-MS foram afetados significativamente pelas fontes e doses utilizadas ($P < 0,0001$), bem como a interação dos fatores, quando analisado por absorção atômica (Tabela 1 do Anexo C).

Observa-se que o teor de Zn no solo aumentou linearmente em todas as fontes nas duas técnicas analíticas, com o incremento das doses aplicadas. As diferenças entre os tratamentos e doses observadas neste nutriente, mostram que as misturas pró análise proveram maiores teores no solo que os materiais secundários, com as doses de 10 e 15kg.ha⁻¹ diferindo significativamente das demais (Tabela 8).

Para o nutriente Cu, observa-se o mesmo efeito linear, somente nas fontes Material A e Mistura pró análise A (MPA A), excetuando o material B e Mistura pró análise B (MPA B) que

não apresentaram efeito significativo. Este efeito era esperado, devido à baixa concentração do elemento no material B e conseqüentemente em sua respectiva mistura (Figuras 5 e 6).

Nota-se que para o nutriente Cu as fontes MPA A e Material A proveram aumentos estatisticamente iguais no teor do solo, diferindo dos demais tratamentos, MPA B e Material B. Foi observado efeito significativo de dose apenas quando analisado por ICP-MS, com maiores concentrações no solo na dose de 10 e 15kg.ha⁻¹, mesmo nas fontes MPA B e Material B que continham menores proporções do elemento.

Os teores de Pb adicionados não diferiram entre si estatisticamente entre os tratamentos, a dose de 15 kg.ha⁻¹ proporcionou diferença estatística no fator dose, em relação ao tratamento controle. Foi observado efeito linear apenas para o material A (Figura 5).

Este efeito denota que as concentrações do elemento no material secundário A foram suficientemente altas para promover efeito linear no aumento do teor no solo, embora estes valores não ultrapassem os valores máximos sugeridos por Abreu et al., (2005) de 0,85mg.dm⁻³.

Os demais metais pesados analisados, Cd e Cr, não sofreram influência significativa dos tratamentos e doses aplicados.

Tabela 8 - Teor de micronutrientes e metais pesados tóxicos nos solos após cultivo de arroz, extraídos por DTPA e quantificados em ICP-MS e Abs. Atômica também para Cu e Zn

Tratamento	Dose	-----ICP – MS-----					-----AA-----	
		Cr	Cd	Pb	Cu	Zn	Cu	Zn
		kg.ha ⁻¹	---µg.dm ⁻³ --		-----mg.dm ⁻³ -----			
Controle	0	5,41	4,03	0,58 B b	0,28 B b	0,35 C c	0,76 C	0,64 D e
Material A	2,5	9,21	4,63	0,70 AB ab	0,54 A b	0,42AB cb	0,93 A	0,58C d
Material A	5,0	5,86	3,71	0,70 AB ab	0,89 A b	0,50AB b	1,11 A	0,91C c
Material A	10	3,60	4,57	0,74 AB ab	1,60 A a	0,84AB a	1,22 A	1,23C b
Material A	15	5,69	4,64	0,90 AB a	2,62 A a	1,29AB a	1,33 A	1,76C a
Material B	2,5	6,54	4,12	0,65 AB ab	0,35 B b	0,26BC cb	0,64 B	0,71B d
Material B	5,0	4,93	3,99	0,61 AB ab	0,37 B b	0,32BC b	0,62 B	0,86B c
Material B	10	7,06	4,90	0,68 AB ab	1,53 B a	0,73BC a	0,71 B	2,56B b
Material B	15	5,01	4,62	0,69 AB a	0,59 B a	0,88BC a	0,60 B	2,66B a
Mist. PA A	2,5	6,21	5,04	0,69 AB ab	0,64 A b	0,40A cb	0,56 A	1,98A d
Mist. PA A	5,0	4,85	4,35	0,67 AB ab	0,85 A b	0,57A b	1,03 A	2,13A c
Mist. PA A	10	5,33	5,39	0,78 AB ab	2,18 A a	1,17A a	1,17 A	2,32A b
Mist. PA A	15	6,64	6,60	0,83 A a	2,24 A a	1,44A a	1,35 A	2,59A a
Mist. PA B	2,5	6,87	4,66	0,79 A ab	0,43 B b	0,47A cb	0,80 B	1,93A d
Mist. PA B	5,0	5,03	5,57	0,67 A ab	0,56 B b	1,03A b	0,42 B	2,11A c
Mist. PA B	10	4,32	4,99	0,79 A ab	0,52 B a	1,09A a	0,45 B	2,54A c
Mist. PA B	15	3,75	4,82	0,85 A a	1,28 B a	1,59A a	0,35 B	2,59A a
CV (%)*		42,4	13,49	10,62	42,85	33,0,3	17,69	9,04
Dms*		3,5	0,12	0,2	0,67	0,37	0,09	0,22

Letras maiúsculas diferem nas entre si para o fator fonte (tratamentos) e letras minúsculas diferem entre si para o fator dose, todos ao nível de 5% de probabilidade de Tukey. Médias sem letras maiúsculas e/ou minúsculas indicam que não há diferença estatística entre as médias. *Os coeficientes de variação, diferença mínima significativa e letras referentes a análise de variancia são baseados nas correções pertinentes da análise exploratória dos dados.

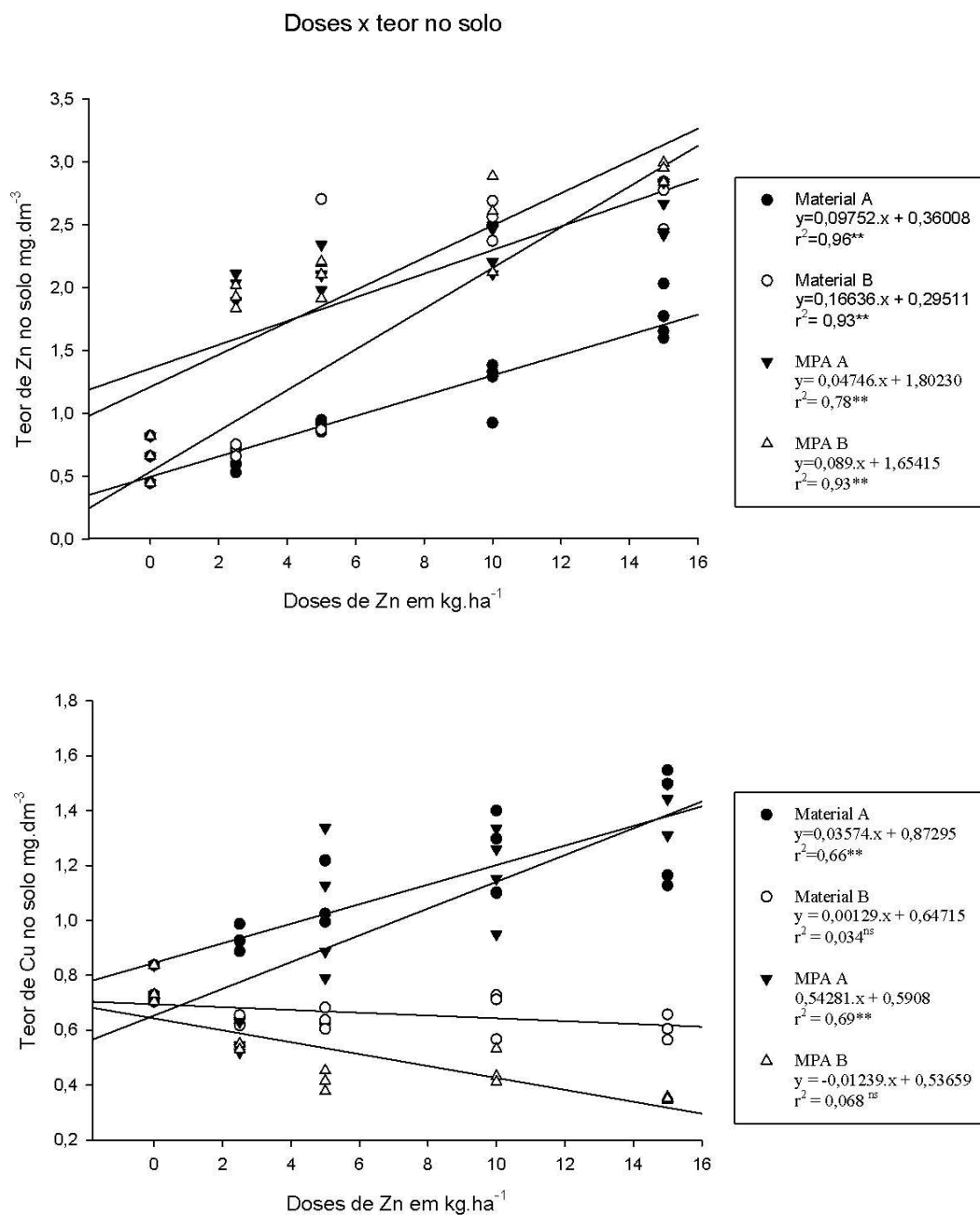


Figura 5 - Teores de Zn e Cu no solo após a aplicação dos tratamentos, análise de rotina com leitura em absorção atômica. **, *.Significativos aos níveis de 1 e 5% respectivamente

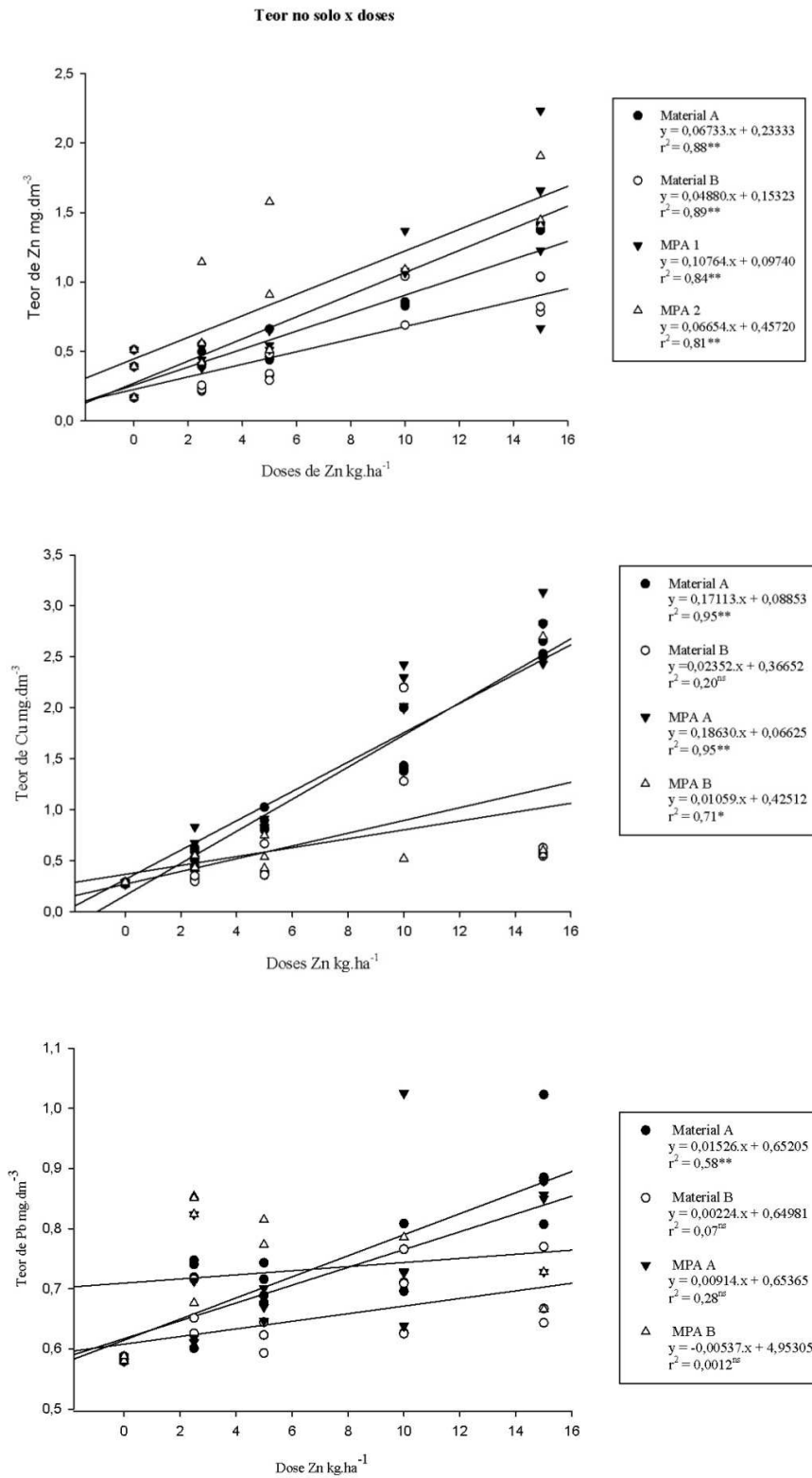


Figura 6 - Teores de Zn, Cu e Pb no solo após a aplicação dos tratamentos, análise em ICP-MS

Os resultados da análise de variância para produção de matéria seca influenciaram no aumento da massa seca de parte aérea, e na massa seca total em função da fonte e dose, porém sem significância estatística na interação entre os fatores (Tabelas 4 e 7 do Anexo C). Não houve efeito no aumento da massa seca de grãos (Tabela 3 Anexo C). A produção de massa seca total (grão + parte vegetativa + raiz) atingiu maiores produções nas misturas pró análise A e B diferindo estatisticamente dos tratamentos Material A e B, que por sua vez não diferiram estatisticamente entre si e do tratamento controle (Tabela 9). Avaliando o fator dose, as diferenças foram significativas apenas na menor dosagem, 2,5 kg/ha, que foi inferior aos demais em aumentar a massa seca total (Tabela 9).

Houve efeito linear de crescimento, apenas na interação entre o a mistura pró análise A e a dose nas variáveis de matéria seca parte aérea (vegetativa); total sem raiz (vegetativa + grãos); raiz e massa seca total (grãos + vegetativa + raiz) (Tabela 10). Nos demais tratamentos o modelo linear proposto não atingiu coeficientes de determinação significativos. Estes resultados demonstram maior desempenho da mistura pró análise A em prover Zn e Cu a plantas aumentando linearmente com a dose aplicada.

Avaliando os resultados de teor foliar obtido na folha diagnóstico, o cobre sofreu efeito da variação somente da fonte; assim as misturas pró análise forneceram o nutriente de maneira semelhante, sem diferir estatisticamente do material secundário A, porém com diferenças estatísticas do material B e do tratamento controle. O fator dose não influenciou estatisticamente a concentração do nutriente na folha (Tabela 11).

Para o nutriente zinco houve diferença estatística apenas entre o tratamento controle e os demais tratamentos. O fator dose resultou em maiores teores nas doses 10 e 15 kg.ha⁻¹ em todos os tratamentos (Tabela 11).

Todos os tratamentos apresentaram teores considerados adequados de Zn na folha diagnóstico, segundo Fageria (1999) de 10-50 mg.kg⁻¹ e 25-35 mg.kg⁻¹ (MALAVOLTA; VITTI; OLIVEIRA, 1997). Os mesmos autores consideram respectivamente como adequados os teores de, 5-20 e 10-20 mg.kg⁻¹ de Cu.

O teor de zinco na massa seca da parte aérea diferiu estatisticamente entre os tratamentos para o fator fonte e dose; os maiores teores foram encontrados nas misturas pró análise A e B e as doses de 15kg.ha⁻¹ apresentaram maiores teores de Zn na planta (Tabela 11).

Fageria (1999; 2009) comenta que teores de 20-150 mg.dm⁻³ podem ser considerados

adequados para plantas de arroz, e acima de 500 mg.dm^{-3} considerados tóxicos, sendo que todos os tratamentos tem teores dentro desta faixa.

O acúmulo de zinco na parte vegetativa não apresentou diferença estatística entre os tratamentos, excetuando-se o tratamento controle, sendo que para o fator dose, os maiores acúmulos foram obtidos na dose de 15 kg.ha^{-1} (Tabela 12). As misturas pró-análise A e B aumentaram linearmente com as doses aplicadas (Figura 7).

O teor de Zn no grão apresentou diferença significativa entre os tratamentos e doses aplicados. O material secundário A, MPA e MPB, promoveram maiores incrementos no teor do grão (Tabela 12) diferindo estatisticamente do material secundário B. As doses de 10 e 15 kg/ha diferem estatisticamente das demais.

O acúmulo de Zn no grão apresentou comportamento estatístico semelhante, tendo todos os tratamentos aumentado os teores de Zn no grão em relação ao tratamento controle, excetuando-se o material B (Tabela 14), porém, a mistura pró-análise A foi a única a apresentar coeficiente angular da reta significativo na análise de regressão (Figura 7) de 0,82 ($F = 41,00$; $Pr < 0,0001$), mostrando que o óxido de zinco p.a. é eficiente em fornecer o nutriente. O seu semelhante, material A, não obteve sucesso em proporcionar comportamento semelhante para a variável acúmulo no grão, podendo inferir que mesmo apresentando quantidades significativas de zinco na forma de óxido, parte do material encontra-se na forma silicatada, ou formando ligas metálicas de menor solubilidade, interferindo na disponibilidade.

O teor de cobre no grão apresentou comportamento semelhante, com os materiais A e MPA novamente apresentando similaridade, diferindo do material B e MPB, esta diferença mostra novamente a influência da concentração de cobre superior nos materiais A e MPA.

A dose de 15 kg.ha^{-1} proporcionou maiores teores no grão, diferindo estatisticamente das demais. Os teores diferenciados de cobre entre os dois materiais se traduziram em comportamentos semelhantes no acúmulo do elemento no grão (Tabela 14), e quando analisado os coeficientes angulares da análise de regressão (Figura 07).

Segundo Heinemann et al. (2005) ao analisar amostras de arroz em todo Brasil, os valores médios de zinco foram de 20 mg.kg^{-1} , os teores encontrados no tratamento controle estão abaixo deste valor, e os demais tratamentos proporcionaram aumentos no teor do grão em todas as doses, com diferença para as doses de 10 e 15 kg.ha^{-1} em todas as fontes (Tabela 13). Kabata-Pendias e Mukherjee (2007) ao analisar amostras de grãos de arroz em todo mundo, compilaram uma faixa

ampla, 1-41 mg.kg⁻¹, com valor médio de 18 mg.kg⁻¹ de Zn.

Os incrementos de Zn através da aplicação tanto dos materiais secundários, como das misturas pró análise, aumentaram de modo geral o teor de zinco no grão de 1,2 a 2,5 vezes. Moraes (2009) avaliando a eficiência de materiais secundários no aumento de zinco no grão encontrou aumentos semelhantes, 1,5 a 2,0 vezes em relação ao tratamento controle.

Para grãos de arroz, os valores limites ou de ocorrência natural são: Cd, 0,2 a 0,4 mg.kg⁻¹ (CODEX, 2004) e Pb, 0,19 mg.kg⁻¹ (KABATA-PENDIAS; MUKHERJEE, 2007). Comparando estes valores de referência com os obtidos verifica-se baixa influência no teor de cádmio, todos inferiores a referência. O teor de Pb variou de 0,065 a 0,29 mg.kg⁻¹, sem apresentar diferença estatística entre os tratamentos (Tabela 13).

Tabela 9 - Produção de massa seca por plantas de arroz de terras altas, cultivar IAC 202

Tratamentos	Dose	Grãos	Parte Aérea	Parte Aérea sem raiz	Raiz	Total
	kg.ha ⁻¹		-----g-----			
Controle	0	31,94	30,50 C b	62,44 B b	19,94 C	82,38 C b
Material A	2,5	35,47	37,33B ab	72,81 AB ab	22,75 CB	95,56 CB ab
Material A	5,0	37,60	40,19B a	77,79 AB a	26,34 CB	104,13 CB a
Material A	10	37,19	34,76 B a	71,95 AB a	17,68 CB	89,63 CB a
Material A	15	33,55	37,77 B a	71,32 AB a	20,16 CB	91,48 CB a
Material B	2,5	36,41	32,51 BC ab	68,92AB ab	22,24 CB	91,17 CB a
Material B	5,0	28,18	37,96 BC a	60,75 AB a	26,20 CB	92,34 CB a
Material B	10	37,34	39,17 BC a	76,52 AB a	25,13 CB	101,65 CB a
Material B	15	37,63	37,73 BC a	75,37 AB a	18,00 CB	111,42 CB a
Mistura PA A	2,5	37,05	35,35AB ab	72,40 A ab	23,81 A	96,22 A ab
Mistura PA A	5,0	36,73	40,08AB a	76,81 A a	39,70 A	116,51 A a
Mistura PA A	10	25,98	49,17 AB a	83,61 A a	48,99 A	124,15 A a
Mistura PA A	15	40,68	46,10 AB a	86,78 A a	41,46 A	128,25 A a
Mistura PA B	2,5	38,71	44,01 A ab	82,72 A ab	32,09 AB	114,82 AB a
Mistura PA B	5,0	39,02	44,53 A a	70,07 A a	34,84 AB	129,65 AB a
Mistura PA B	10	32,60	46,05 A a	78,65 A a	33,96 AB	112,61 AB a
Mistura PA B	15	40,68	44,47 A a	84,10 A a	29,66 AB	113,76 AB a
CV %*	-	11,38	12,48	12,88	10,37	13,14
dms*	-	5,84	6,92	13,49	0,20	19,48

Letras maiúsculas diferem nas entre si para o fator fonte (tratamentos) e letras minúsculas diferem entre si para o fator dose, todos ao nível de 5% de probabilidade de Tukey. Médias sem letras indicam que não há diferença estatística entre as médias.

Tabela 10 - Equação de regressão linear da mistura pró análise A

Variável	Equação	Coefficiente de determinação
Aérea	$\hat{y} = 1,10143.x + 33,95042$	$R^2 = 0,58^{**}$
Parte aérea sem raíz	$\hat{y} = 1,43866.x + 69,15885$	$R^2 = 0,71^{**}$
Raíz	$\hat{y} = 1,58722.x + 23,70344$	$R^2 = 0,39^*$
Total	$\hat{y} = 3,02588.x + 92,86229$	$R^2 = 0,56^{**}$

** e * Significativos ao nível de 1 e 5 % de significância respectivamente.

Tabela 11 - Teor de nutrientes e metais pesados tóxicos na folha diagnóstica das plantas de arroz de terras altas, cultivar IAC 202

Tratamentos	Dose kg.ha ⁻¹	Cu	Zn	Cd	Pb
		-----mg.kg ⁻¹ -----	-----	-----µg.kg ⁻¹ -----	-----
Controle	0	6,55 CB cb	18,94 B c	13,18	886,95
Material A	2,5	6,70 AB cab	21,17 A ab	10,48	748,21
Material A	5,0	13,62 AB c	40,07 A cb	10,01	7713,12
Material A	10	9,84 AB ab	35,72 A ab	16,58	1151,46
Material A	15	9,55 AB a	45,32 A a	11,62	895,86
Material B	2,5	7,38 BC cab	38,36 A ab	16,18	833,29
Material B	5,0	6,25 BC c	20,61 A cb	18,03	870,42
Material B	10	6,43 BC ab	30,32 A ab	25,51	607,84
Material B	15	7,55 BC a	33,10 A a	17,07	573,74
Mistura PA A	2,5	7,58 A cab	32,27 A ab	36,84	816,51
Mistura PA A	5,0	7,42 A c	21,16 A cb	20,84	832,16
Mistura PA A	10	10,56 A ab	33,53 A ab	8,27	999,96
Mistura PA A	15	9,61 A a	35,98 A a	12,47	575,16
Mistura PA B	2,5	5,77 C cab	29,46 A ab	10,48	5949,62
Mistura PA B	5,0	5,17 C ab	21,47 A cb	10,82	513,09
Mistura PA B	10	5,82 C a	51,86 A ab	17,60	690,49
Mistura PA B	15	6,37 C a	44,47 A a	19,76	655,89
CV (%)*		8,00	9,18	19,60	178,98
dms*		0,09	0,19	0,31	2667,6

Letras maiúsculas diferem nas entre si para o fator fonte (tratamentos) e letras minúsculas diferem entre si para o fator dose, todos ao nível de 5% de probabilidade de Tukey. Médias sem letras indicam que não há diferença estatística entre as médias. *Os coeficientes de variação, diferença mínima significativa e letras referentes a análise de variância são baseados nas correções pertinentes da análise exploratória dos dados.

Tabela 12 - Teor de nutrientes e metais pesados tóxicos na parte vegetativa das plantas de arroz de terras altas, cultivar IAC 202

Tratamentos	Dose	-----mg.kg ⁻¹ -----		-----µg.kg ⁻¹ -----	
		Cu	Zn	Cd	Pb
Controle	0	2,23 B b	28,03D e	70,94	3270,92
Material A	2,5	3,15 A b	43,86 C d	37,25	3498,59
Material A	5,0	3,52 A ab	83,27C c	61,59	4468,59
Material A	10	5,83 A a	134,25C b	55,20	3016,51
Material A	15	4,01 A ab	115,31C a	66,97	3245,84
Material B	2,5	2,42 AB b	47,15B d	45,17	3661,59
Material B	5,0	2,86 AB ab	38,06B c	45,86	2017,82
Material B	10	4,58 AB a	56,00B b	47,00	9964,61
Material B	15	3,22 AB ab	106,58B a	59,74	2619,59
Mistura PA A	2,5	2,47 A b	49,79A d	51,84	3234,34
Mistura PA A	5,0	4,27 A ab	94,07A c	106,79	3274,84
Mistura PA A	10	6,33 A a	131,11A b	48,95	2852,09
Mistura PA A	15	5,16 A	163,04A a	65,68	3282,84
Mistura PA B	2,5	2,64 AB b	53,54A d	40,37	3519,25
Mistura PA B	5,0	1,84 AB ab	85,04A c	96,28	2692,09
Mistura PA B	10	2,54 AB a	97,43A b	43,25	2655,59
Mistura PA B	15	4,19 AB ab	153,94A a	61,25	2637,25
CV (%)*		33,92	22,80	51,02	19,71
dms*		0,24	0,06	54,13	3773,6

Letras maiúsculas diferem nas entre si para o fator fonte (tratamentos) e letras minúsculas diferem entre si para o fator dose, todos ao nível de 5% de probabilidade de Tukey. Médias sem letras indicam que não há diferença estatística entre as médias. *Os coeficientes de variação, diferença mínima significativa e letras referentes a análise de variancia são baseados nas correções pertinentes da análise exploratória dos dados.

Tabela 13 - Teor de nutrientes e metais pesados tóxicos nos grãos de arroz de terras altas cultivar IAC 202

Tratamentos	Dose	Cu	Zn	Cd	Pb
		-----mg.kg ⁻¹ -----		-----µg.kg ⁻¹ -----	
Controle	0	3,76B d	19,39C c	9,46	65,90
Material A	2,5	4,37A cd	31,00A b	4,14	93,93
Material A	5,0	5,20A bc	36,17A b	5,31	100,47
Material A	10	5,81A ab	34,51A a	10,96	292,25
Material A	15	6,61 A a	43,18A a	9,36	57,68
Material B	2,5	3,77B cd	23,86B b	7,20	245,93
Material B	5,0	3,47B bc	27,22B b	5,35	100,47
Material B	10	3,96B ab	30,78B a	3,97	292,25
Material B	15	4,17B a	33,73B a	6,36	51,06
Mistura PA A	2,5	4,01A cd	24,69A b	4,06	249,7
Mistura PA A	5,0	4,97A bc	31,68A b	5,56	65,24
Mistura PA A	10	5,84A ab	47,72A a	3,40	57,45
Mistura PA A	15	6,49A a	44,19A a	4,52	58,15
Mistura PA B	2,5	3,79B cd	30,35AB b	11,00	111,10
Mistura PA B	5,0	4,41B bc	30,22AB b	3,26	48,64
Mistura PA B	10	4,49B ab	41,16AB b	6,90	84,76
Mistura PA B	15	4,79B a	38,23AB b	6,98	38,17
CV(%)*		11,56	12,59	69,19	19,71
dms*		0,76	5,89	6,0	0,49

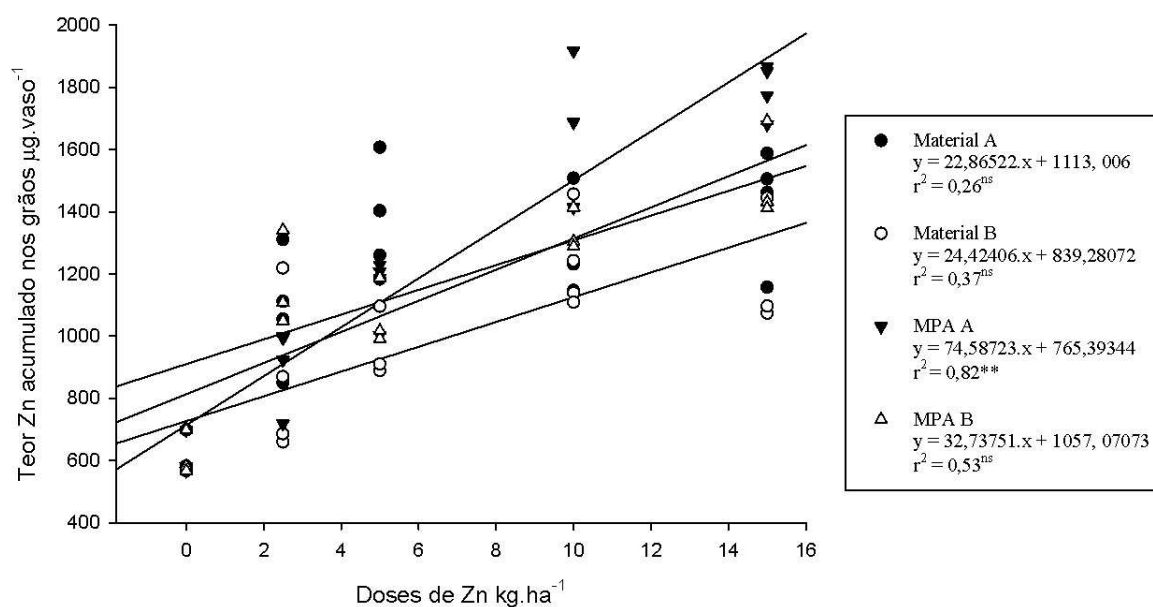
Letras maiúsculas diferem nas entre si para o fator fonte (tratamentos) e letras minúsculas diferem entre si para o fator dose, todos ao nível de 5% de probabilidade de Tukey. Médias sem letras indicam que não há diferença estatística entre as médias. *Os coeficientes de variação, diferença mínima significativa e letras referentes a análise de variância são baseados nas correções pertinentes da análise exploratória dos dados.

Tabela 14 - Acúmulo de Zinco e Cobre na massa seca por plantas de arroz de terras altas, cultivar IAC 202

Tratamentos	Dose Kg.ha ⁻¹	Grãos		Parte Aérea.	
		Cu	Zn	Cu	Zn
		µg.vaso ⁻¹		µg.vaso ⁻¹	
Controle	0	119,85 D c	616,09 C d	63,20 B c	729,66 B c
Material A	2,5	153,58 AB cb	1081,90 AB c	109,66 A cb	1532,65 A b
Material A	5,0	196,35 AB b	1363,77 AB cb	132,36 A ab	3125,32 A ab
Material A	10	216,58 AB ab	1280,68 AB ab	188,68 A a	4167,16 A ab
Material A	15	218,31 AB a	1428,28 AB a	139,73 A ab	3960,31 A a
Material B	2,5	137,18 CD cb	858,64 B c	74,78 AB cb	1507,26 A b
Material B	5,0	98,20 CD b	755,28 B cb	107,62 AB ab	1289,79 A ab
Material B	10	148,01 CD ab	1146,75 B ab	172,03 AB a	1944,60 A ab
Material B	15	157,13 CD a	1268,18 B a	109,32 AB ab	3828,99 A a
Mistura PA A	2,5	147,85 A cb	908,63 A c	81,25 A cb	1631,24 A b
Mistura PA A	5,0	182,44 A b	1156,86 A cb	159,17 A ab	3501,10 A ab
Mistura PA A	10	155,74 A ab	1672,91 A ab	290,79 A a	6037,39 A ab
Mistura PA A	15	264 A a	1793,37 A a	286,84 A ab	7455,10 A a
Mistura PA B	2,5	147,73 CB cb	1166,14 AB c	107,10 AB cb	2182,56 A b
Mistura PA B	5,0	171,94 CB b	1065,35 AB cb	76,92 AB ab	3598,75 A ab
Mistura PA B	10	146,05 CB ab	1335,78 AB ab	107,10 AB a	4051,07 A ab
Mistura PA B	15	188,81 CB a	1511,83 AB a	165,35 AB ab	6420,34 A a
CV %*	-	14,72	13,19	8,14	7,33
dms*	-	36,14	227,3	0,23	0,34

Letras maiúsculas diferem nas entre si para o fator fonte (tratamentos) e letras minúsculas diferem entre si para o fator dose, todos ao nível de 5% de probabilidade de Tukey. Médias sem letras indicam que não há diferença estatística entre as médias. *Os coeficientes de variação, diferença mínima significativa e letras referentes a análise de variancia são baseados nas correções pertinentes à análise exploratória dos dados.

Teor de Zn acumulado no grão de arroz x dose



Teor de Cu acumulado no grão de arroz x Doses

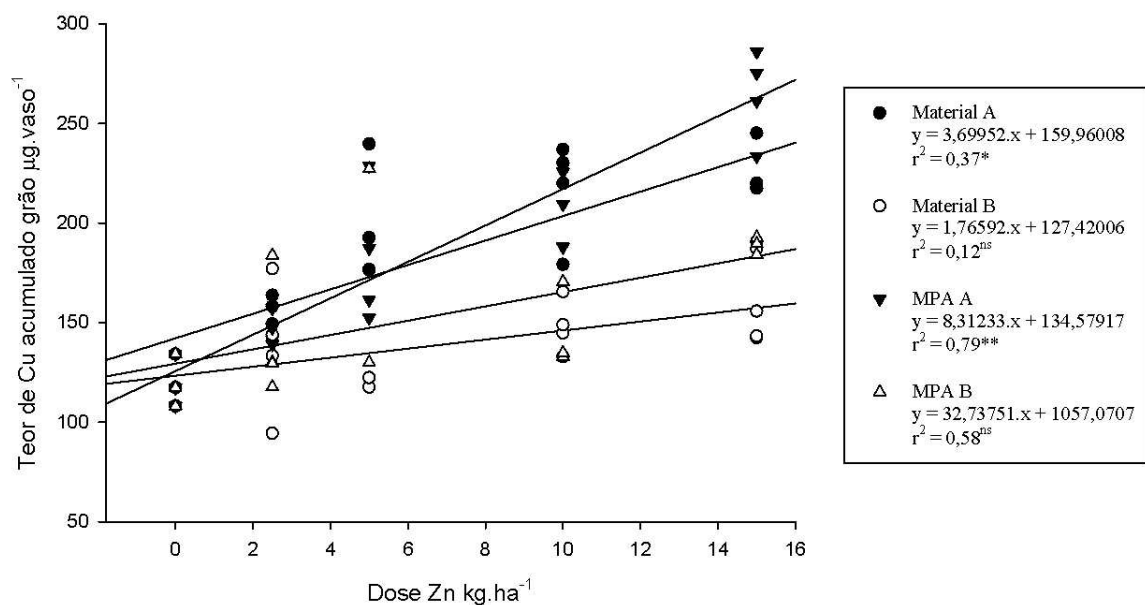


Figura 7 - Acumulo de Zn e Cu em grãos de arroz em função das doses aplicadas nos tratamentos.**, *. Significativos aos níveis de 1 e 5% respectivamente

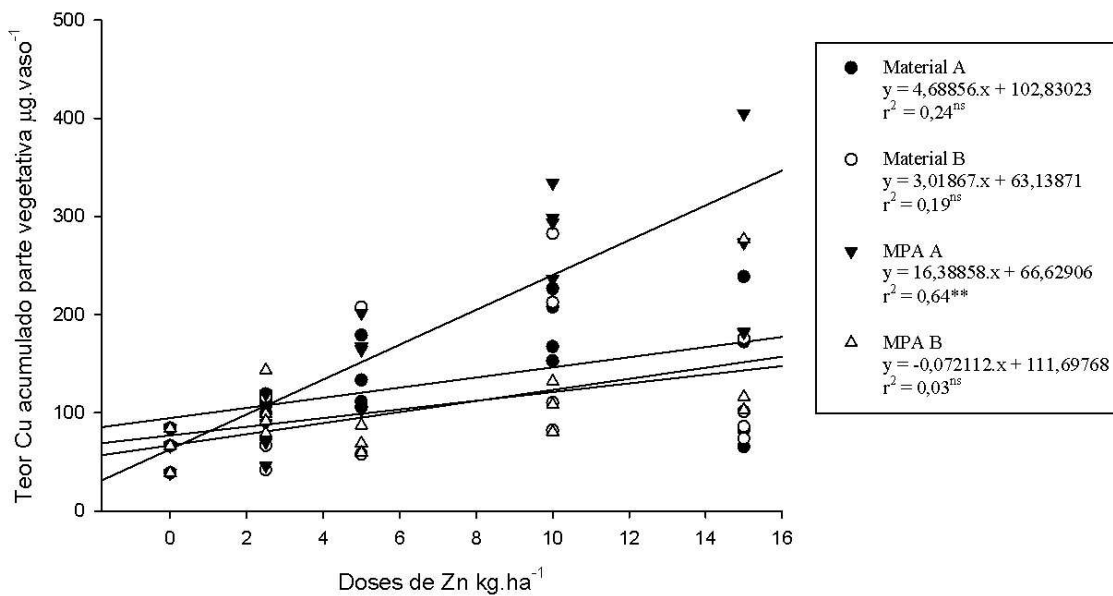
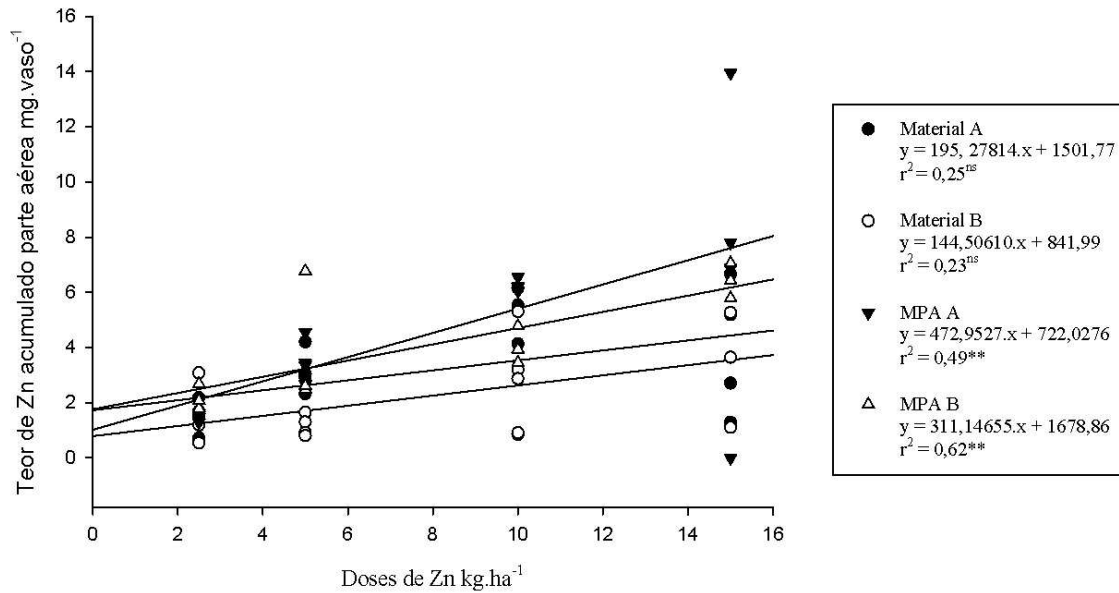


Figura 8 - Teor de Zn e Cu acumulado na parte vegetativa das plantas de arroz. ***, Significativos aos níveis de 1 e 5% respectivamente

3.4.2 Avaliações da disponibilidade de zinco e cobre nos materiais secundários em função dos diferentes extratores

Diversos autores desenvolveram trabalhos a fim de estudar a solubilidade de micronutrientes em fertilizantes e posteriormente avaliaram sua correlação com o aproveitamento pelas plantas. Todos relatam que o teor total não apresenta correlação com o teor extraído pela planta (VALE; ALCARDE, 1997; 1999; 2002; BASTOS, 2004; BASTOS et al., 2007a; 2007b). Os resultados gerados destes trabalhos culminaram com a mudança na legislação brasileira através da Instrução Normativa 27 (BRASIL, 2007), onde 60% do teor total do micronutriente em HCl deve ser solúvel em ácido cítrico 2% para Zn, Co, Mo, Ni e Fe e Citrato Neutro de Amônio (1:1) para Cu e Mn.

Embora a legislação não contemple os materiais avaliados, nota-se que houve correlação diferenciada quando os materiais foram avaliados isoladamente. Assim, o material A obteve correlação significativa (Tabela 15) para ácido cítrico 2% extraídos por agitação e fervura, já o material B, não obteve correlação em nenhum extrator (Tabela 17). Quando avaliados de maneira geral o método HCl_f 2% mostrou-se eficiente em avaliar esta correlação (Tabela 15), de acordo com a normativa do ministério da agricultura.

A aplicação do método de solubilidade deve ser aplicada com cautela e com prévio conhecimento da matéria prima utilizada no fertilizante, uma vez que os resultados obtidos mostram o material B dentro da norma de solubilidade para o nutriente zinco (Tabela 5 capítulo 1), porém sem correlação deste extrator com o teor acumulado total na planta de arroz (Tabela 17). Ao contrario, o material A que não obteve teor solúvel dentro da especificação de 60% de solubilidade (Tabela 5 capítulo 1) apresentou correlação significativa com o teor acumulado na planta nos extratores HCl_f e HCl_a (Tabela 16) .

A comparação entre a eficiência dos extratores pode ser mascarada devido a utilização de matérias primas com matriz diferenciada, ou seja, um produto final pode conter nutrientes que atendam as normas da legislação, como o material B, porem que apresentam pouca ou nenhuma correlação com o fornecimento do nutriente a planta, ainda sim matérias primas de melhor qualidade, material A, seriam marginalizadas, mesmo apresentando correlação significativa com a quantidade do nutriente na planta. Assim, trabalhos realizados anteriormente (VALE; ALCARDE 2002) avaliando a solubilidade de fontes em diferentes extratores comparam

diferentes fontes em diferentes granulometrias sem, contudo, ter prévio conhecimento de sua matriz, estes resultados podem ter superestimados os coeficientes de correlação, uma vez que fontes pró análise foram incluídas nestas avaliações.

Embora os coeficientes de determinação significativos (r^2) obtidos entre as doses aplicadas e os teores analisados de zinco extraídos por DTPA e analisados por Absorção Atômica e ICP-MS (Figuras 4 e 5), a correlação entre os teores extraídos no solo só foram significativos com os teores de Zn na parte vegetativa da planta, em ambas as técnicas analíticas, todas as outras correlações mostraram- se não significativas (Tabela 18).

Tabela 15 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn do Material A e B nos diferentes métodos extratores e o acumulo de Zn

Extator	Quantidade total de Zn acumulado
H ₂ O	0,11 ^{ns}
CNA _f	0,33 ^{ns}
CNA _a	0,32 ^{ns}
Ac. Citrico _f	0,47 [*]
Ac. Citrico _a	0,47 ^{ns}
HCl	0,38 ^{ns}
TT(HNO ₃ +HCl)	0,05 ^{ns}
USEPA 3050B(Adaptado)	0,42 ^{ns}

* e ^{ns}: significativo a 5% e não significativo, respectivamente; (f)=fervura; (a)= agitação.

Tabela 16 - Coeficientes de correlação de Pearson (r) obtidos entre a solubilidade de Zn do Material A nos diferentes métodos extratores e acúmulo de Zn em na planta

Extator	Quantidade total de Zn.
Agua	-0,59 ^{ns}
CNAf	-0,50 ^{ns}
CNAa	-0,58 ^{ns}
Ac. Citricof	0,59*
Ac. Citricoa	-0,62*
HCl	0,57 ^{ns}
TT(HNO ₃ +HCl)	0,003 ^{ns}
USEPA 3050B(Adpatado)	-0,57 ^{ns}

* e ^{ns}: significativo a 5% e não significativo, respectivamente; (f)=fervura; (a)= agitação.

Tabela 17 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) obtido entre a solubilidade de Zn do Material B nos diferentes métodos extratores e o acumulo de Zn em três partes das plantas

Extator	Quantidade total de Zn.
Agua	0,20 ^{ns}
CNAf	0,15 ^{ns}
CNAa	-0,21 ^{ns}
Ac. Citricof	-0,16 ^{ns}
Ac. Citricoa	0,01 ^{ns}
HCl	0,16 ^{ns}
TT(HNO ₃ +HCl)	0,21 ^{ns}
USEPA 3050B(Adpatado)	0,02 ^{ns}

* e ^{ns}: significativo a 5% e não significativo, respectivamente.

Tabela 18 - Coeficientes de correlação linear de Pearson (r) entre os teores de Zn no solo extraídos por DTPA, analisados em ICP-MS e AA e às variáveis, matéria seca, teor e acúmulo de Zn em plantas de arroz

	DTPA ICP-MS	DTPA AA
Matéria seca (g.vaso ⁻¹)		
Grãos	0,94 ^{ns}	-0,072 ^{ns}
Parte aérea	0,01 ^{ns}	-0,20 ^{ns}
Total	0,08 ^{ns}	-0,17 ^{ns}
Teor (mg.kg ⁻¹)		
Grãos	-0,085 ^{ns}	-0,026 ^{ns}
Parte aérea	0,69**	0,27*
Acúmulo (mg.vaso ⁻¹)		
Grãos	0,068 ^{ns}	-0,11 ^{ns}
Parte Aérea	0,67 ^{ns}	0,22 ^{ns}

*, ** e ^{ns}: significativo a 10, 5% e não significativo respectivamente.

3.4.3 Eficiência agrônômica das fontes secundárias e eficiência relativa das fontes

O efeito da matriz do material na disponibilidade de zinco as plantas traduziu-se no índice de eficiência agrônômica dos materiais (Tabela 19), com maior aproveitamento do material A em relação a sua fonte padrão A, e menor no material B. Considerando como bom desempenho índices acima de 60%, o material A, embora não tenha passado no teste de solubilidade mínima de 60% em Ac. Cítrico, foi o mais promissor. Este mesmo efeito não foi observado no material B que apesar de maior apresentar teor em HCl_f dentro da legislação, não foi eficiente em prover para a planta o nutriente; esta observação está relacionada à cristalinidade do zinco na amostra, corroborados pelos dados obtidos no capítulo anterior.

Já a eficiência relativa (Tabela 20) em prover aumento do teor de Zn no solo acompanha os dados da Tabela 8, onde tem-se menores teores no solo para os materiais A e B em relação às misturas pró análise respectivas. A mesma observação é reafirmada pelos gráficos 5 e 6 com coeficientes de determinação significativos para todos os materiais e misturas pró análise.

Quanto à eficiência das técnicas analíticas em se determinar os elementos extraídos por DTPA, merece avaliação mais criteriosa que apenas a simples comparação. Neste trabalho não foi objetivo determinar qual técnica se apresenta melhor, e sim, poder observar os valores obtidos

por ambas. Há de se considerar diversos aspectos na manipulação das amostras e preparo das soluções que aqui não foram retratados. Ainda assim, ambas as técnicas mostram-se semelhantes quando comparado os coeficientes de correlação de Pearson da Tabela 18.

Tabela 19 - Índice de eficiência agrônômica dos materiais nas diferentes doses

Material A					
Dose (kg.ha ⁻¹)					
	2,5	5,0	10	15	Média
IEA (%)	0,86	1,04	0,68	1,16	0,94
Material B					
Dose (kg.ha ⁻¹)					
	2,5	5,0	10	15	Média
IEA (%)	0,51	0,23	0,41	0,55	0,42

Tabela 20 - Índice de eficiência relativa dos materiais nas diferentes doses

Equivalência Relativa (%) Material A (Absorção Atômica)					
Dose (kg.ha ⁻¹)					
	2,5	5,0	10	15	Média
	0,03	0,18	0,35	0,58	0,28
Equivalência Relativa (%) Material A (ICP - MS)					
	2,5	5,0	10	15	Média
	0,22	0,69	0,48	0,86	0,56
Equivalência Relativa (%) Material B (Absorção Atômica)					
	2,5	5,0	10	15	Média
	0,06	0,15	1,01	0,88	0,53
Equivalência Relativa (%) Material B (ICP - MS)					
	2,5	5,0	10	15	Média
	0,58	0,22	1,39	0,43	0,65

3.5 Considerações Finais

O material secundário A apresentou maior eficiência agrônômica em relação a sua fonte padrão, mistura pró análise A. O material B, influenciado pela cristalinidade de sua matriz, proveu baixa disponibilidade de zinco ao sistema solo-planta e valor de índice de eficiência agrônômica insatisfatório.

O extrator ácido cítrico 2% sob fervura, apresentou correlação significativa com o teor acumulado de zinco na planta, quando avaliado conjuntamente os materiais A e B. Separadamente, o material B não apresentou correlação com o HCl 2,0% e com outros extratores, com o teor de Zn acumulado nas plantas.

Os teores de metais pesados tóxicos no solo e planta ficaram dentro dos limites estabelecidos pelos órgãos oficiais de recomendação.

A avaliação do efeito residual destes materiais é fundamental para inferir sobre a eficiência dos mesmos, bem como a extração de metais pesados tóxicos nos diversos cultivos.

Referências

ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; ANDRADE, J.C. Determinação de cobre, ferro, manganês, zinco, cádmio, cromo, níquel e chumbo em solos usando a solução de DTPA em pH 7,3. In: RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. cap. 16, p. 240-250.

ABREU, C.A.; RAIJ, B. van; ABREU, M.F.; GONZÁLEZ, A.P. Routine soil testing monitor heavy metals and boron. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 62, n. 6, p. 564-571, 2005.

ALLOWAY, B.J. Micronutrients and crop production: An introduction. In: ALLOWAY, B.J. **Micronutrients deficiencies in global crop production**. New York: Springer, 2008. chap. 1, p. 1- 39.

AMRANI, M.; WESTFALL, D.G.; PETERSON, G.A. Influence of water solubility of granular zinc fertilizers on plant uptake and growth. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 22, p.1815-1827, 1999.

BASTOS, A.R.R. **Avaliação da solubilidade de cobre e manganês em fertilizantes e da disponibilidade desses nutrientes a plantas de arroz**. 2004.188 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2004.

BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J.G.; FERREIRA, E.V.O.; FARIA JUNIOR, L.A.; ALCARDE, J.C.; Métodos para quantificação de manganês disponível em fertilizantes. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 7, p. 1616-1622, 2007a.

BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J.G.; LOPES, A.S.; ALCARDE, J.C.; Métodos de extração para quantificação e cobre disponível em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, p. 229-236, 2007b.

BRENNAN, R.F.; BOLLAND, M.D.A. Zinc sulfate is more effective at producing wheat shoots than zinc oxide in an alkaline soil but both sources are equally effective in an acid soil. **Australian Journal of Experimental Agriculture**, Melbourne, v. 46, p. 1615–1620, 2006.

CANCELA, R. **Contenido de macronutrientes, micronutrientes, metales pesados y otros elementos in suelos naturales de São Paulo (Brasil) y Galicia (España)**. 2002. 574 p. Tesis (Doctoral em Suelos e Nutrición de Plantas) - Universidad de La Coruña, Coruña, 2002.

CAMARGO, O.A.de. Micronutrientes no solo. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1., 1988, Jaboticabal. **Anais...** Jaboticabal: POTAFOS; CNPq, 1988. p. 103-120.

CANTARELLA, H.; FURLANI, P.R. Arroz de sequeiro. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A.; FURLANI, A.M.C. (Ed.). **Recomendações de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônômico; FUNDAG, 1997. (IAC. Boletim Técnico, 100). cap. 13, p. 48-49.

CODEX. SESSION OF THE CODEX COMMITTEE ON FOOD ADDITIVES AND CONTAMINANTS, 36., 2004, Rotterdam. **Report...** Rome: Codex Alimentarius Commission; FAO; WHO, 2004. 210 p.

COUTO, E.G.; KLAMT, E. Variabilidade espacial de micronutrientes em solo sob pivô central no sul do estado de Mato Grosso. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 34, p. 2321-2329, 1999.

FAGERIA, N.K. Avaliação do estado nutricional do arroz. In: BRESEGHELLO, F.; STONE, L.F. (Ed.). **Tecnologia para o arroz de terras altas**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 1998. cap. 9, p. 59-66.

_____. Nutrição mineral. In: VIEIRA, N.R.A.; SANTOS, A.B.; SANT'ANA, E.P. (Ed.). **A cultura do arroz no Brasil**. Santo Antônio de Goiás: Embrapa Arroz e Feijão, 1999. cap. 7, p. 172-196.

_____. Adequate and toxic levels of copper and manganese in upland rice, common bean, corn, soybean, and wheat grown on an Oxisol. **Communication in Soil Science and Plant Analysis**. Philadelphia, v. 32 p. 1659–1676, 2001.

_____. Influence of micronutrients on dry matter yield and interaction with other nutrients in annual crops. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 37 p. 1765–1772, 2002.

_____. **The use of nutrients in crop plants**. Boca Raton: CRC Press, 2009. 430 p.

FAGERIA, N.K.; STONE, L.F. Micronutrient deficiency problems in South America. In: ALLOWAY, B.J. **Micronutrients deficiencies in global crop production**. Whiteknights: Springer, 2008. chap. 10, p. 245-266.

GALRÃO, E.Z. Métodos de aplicação de cobre e avaliação da disponibilidade para a soja num Latossolo Vermelho-Amarelo, franco-argilo-arenoso, fase cerrado. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 265-272, abr./jun. 1999.

GANGLOFF, W. L.; WESTFALL, D.G.; PETERSON, G.A.; MORTVEDT, J.J. **Availability of organic and inorganic Zn fertilizers**. Fort Collins: Colorado State University, Agricultural Experiment Station. (Technical Bulletin, TB00-1). Disponível em: <<http://www.colostate.edu/Depts/AES/Pubs/pdf/tb00-1.pdf>, 2000>. Acesso em: 20 set 2009.

_____. Relative availability coefficients of organic and inorganic Zn fertilizers. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 25, p. 259-273, 2002.

_____. Mobility of organic and inorganic zinc fertilizers in soils. **Communication Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 37, p. 199-209, 2006.

GILKES, R.J.; LIM-NUNEZ, R. Insoluble copper phosphates in copper superphosphate and their availability to plants. **Australian Journal of Soil Research**, Melbourne, v. 17, n. 2, p. 325-334, 1979.

GUPTA, U.C.; KENING, W.; SYIUAN L. Micronutrients in soils, crops, and livestock. **Earth Science Frontiers**, Beijing, v. 15 n .5, p. 110-125,2008.

HEINEMANN, R.J.B.; FAGUNDES, P.L.; PINTO, E.A.; PENTEADO, M.V.C.; LANFERMARQUEZ, U.M. Comparative study of nutrient composition of commercial brown, parboiled and milled rice from Brazil. **Journal of Food Composition and Analysis**, New York, v. 18, n. 4, p. 287-296, 2005.

KABATA-PENDIAS, A.; MUKHERJEE A.B. **Trace elements from soil to human**. Boca Raton: CRC Press, 2007. 519 p.

KORNDÖRFER, G.H.; ALCÂNTARA, C.B.; HOROWITZ, N.; LANA, R.M.Q. Formas de adição de zinco a um formulado NPK e seu efeito sobre a produção de milho. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v. 52, n. 3, p. 555-560, 1995.

LOPES, A.S. **Micronutrientes: filosofias de aplicação e eficiência agrônômica**. São Paulo: ANDA, 1999. 72 p. (Boletim Técnico, 8).

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2nd ed. San Diego: Academic Press, 1995. 889 p.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e perspectivas**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319 p.

MARTENS, D.C.; WESTERMANN, D. Fertilizer applications for correcting micronutrient deficiencies. In: MORTVEDT, J.J.; COX, F.R.; SHUMAN, L.M.; WELCH, R.M. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. 2nd ed. Madison: Soil Science Society of America, 1991. p. 549-591.

MORTVEDT, J.J. Micronutrient fertilizer technology – industrial By-products as micronutrient fertilizers. In _____. **Micronutrients in agriculture**. Madison: SSSA, 1991. p. 523–548. (Book Series, 4).

_____. Crop response to level of water-soluble zinc in granular zinc fertilizers. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 33, n. 3, p. 249-255, 1992.

MORTVEDT, J.J.; GILKES, R.J. Zinc fertilizers. In: ROBSON, A.D. (Ed.). **Zinc in soils and plants**. Dordrecht: Kluwer, 1993. p. 33-44.

MORAES, M.F. **Micronutrientes e metais pesados tóxicos: do fertilizante ao produto agrícola**. 2009. 108 p. Tese (Doutorado em Energia Nuclear na Agricultura e no Ambiente) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

OLIVEIRA, S.C.; COSTA, M.C.G.; CHAGAS, R.C.S.; FENILLI, T.A.B.; HEINRICH, R.; CABRAL, C.P.; MALAVOLTA, E. Resposta de duas cultivares de arroz a doses de zinco aplicado como oxissulfato. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 23, n. 3, p. 387-396, 2003.

RAIJ, B. van; ANDRADE, J.C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J.A. (Ed.). **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônomo, 2001. 284 p.

SAS INSTITUTE. **SAS for linear models: a guide to ANOVA and GLM procedures**. Cary, 1985.

SHAVER, T.M.; WESTFALL, D.G.; RANOGHI, M.A. Zinc fertilizer availability and its effect on zinc bioavailability over time. **Journal of Plant Nutrition**, New York, v. 30, p. 1-11, 2007.

SYSTATE SOFTWARE. **SSI: sigmaplot for windows**, version 11. 2009. Disponível em: <<http://www.systat.com/products/sigmaplot>>. Acesso em: 22 fev. 2010.

VALE, F.; ALCARDE, J.C. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 441-451, 1999.

_____. Extratores para avaliar a disponibilidade do zinco em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 655-662, 2002.

VITTI, G.C. Avaliação e interpretação do enxofre no solo e na planta. Jaboticabal, FUNEP, 37p. 1988.

VOLKWEISS, S.J. Fontes e métodos de aplicação. In: SIMPÓSIO SOBRE MICRONUTRIENTES NA AGRICULTURA, 1988, Jaboticabal. **Anais...** Piracicaba: POTAFOS; CNPq, 1991. v. 2, p. 391-412.

WESTFALL, D. G.; MORTVEDT, J.J.; PETERSON, G.A.; GANGLOFF, W.J. Efficient and environmentally safe use of micronutrients in agriculture. **Communication of Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 36, p. 169-182, 2005.

ANEXOS

ANEXO A



Figura 1A – Forno rotativo de fusão dos metais com fundente (Si)



Figura 2A – Lingotes de ligas de Zn e Cu



Figura 3A – Retirada do sobrenadante da fusão, composto de oxissilicatos dos metais fundidos e que após resfriamento forma a escória deste processo



Figura 4A – Escória empilhada para resfriamento completo



Figura 5A – Britador para quebra da escória



Figura 6A – Moinho de martelos para redução do tamanho da escória britada



Figura 7A – Moinho de bolas onde a escória é reduzida até a granulometria de pó



Figura 8A - Silos para armazenagem da escória moída e ensaque em big-bags



Figura 9A – Escória moída



Figura 10A – Sistema de exaustão e captação de óxidos sublimados que formam as cinzas neste processo



Figura 11A – Sistema de filtros de mangas para deposição e captação das cinzas

ANEXO B



Figura 1B- Exemplo de procedimento em laboratórios para extração em ácido cítrico e CNA para os materiais A (1,2 e 3) e B (4, 5 e 6)



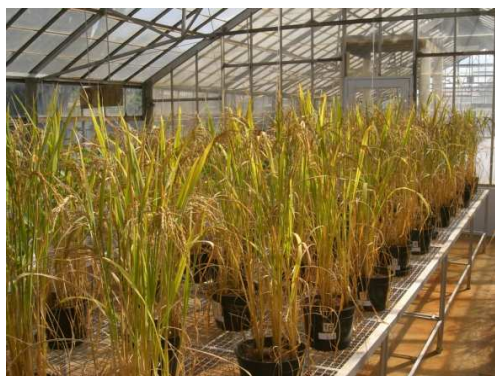


Figura 2B - Aspecto do cultivar de arroz IAC 202 em diversos momentos do experimento

ANEXO C

Tabela 1-Resumo da ANAVA para os teores de zinco no solo analisados por absorção atômica e (AA) e ICP-MS

Teor de zinco no solo – AA (mg.kg ⁻¹)			
Fontes de variação	G.L.	Valor F	P<
Fontes	3	188,28	<0,0001
Doses	3	172,09	<0,0001
Fontes x Doses	9	19,42	<0,0001
C.V.(%)	9,04		
Teor de zinco no solo – ICP-MS (mg.kg ⁻¹)			
Fontes de variação	G.L.	Valor F	P<
Fontes	3	10,13	<0,0001
Doses	3	42,49	<0,0001
Fontes x Doses	9	0,71	<0,6993
C.V.(%)	33,03		

Tabela 2- Resumo da ANAVA para os teores de cobre no solo analisados por absorção atômica (AA) e ICP-MS

Teor de cobre no solo – AA (mg.kg ⁻¹)			
Fontes de variação	G.L.	Valor F	Pr > F
Fontes	3	96,30	<0,0001
Doses	3	2,95	<0,0423
Fontes x Doses	9	12,30	<0,0001
C.V.(%)	17,69		
Teor de cobre no solo – ICP-MS (mg.kg ⁻¹)			
Fontes de variação	G.L.	Valor F	Pr > F
Fontes	3	10,65	<0,0001
Doses	3	20,54	<0,0001
Fontes x Doses	9	2,99	<0,0076
C.V.(%)	42,85		

Tabela 3 - Resumo da ANAVA para os teores de chumbo no solo analisados por ICP-MS

Teor de chumbo no solo (mg.kg ⁻¹)			
Fontes de variação	G.L.	Valor F	Pr > F
Fontes	3	5,65	0,0025
Doses	3	3,08	0,0381
Fontes x Doses	9	2,00	0,0649
C.V.(%)	17,69		

Tabela 4 - Resumo da ANAVA para a produção de matéria seca na parte vegetativa e no grão

Massa seca de grãos g.vaso ⁻¹			
Fontes de variação	G.L.	Valor F	Pr > F
Fontes	3	0,28	0,8375
Doses	3	1,06	0,3757
Fontes x Doses	9	1,29	0,2703
C.V.(%)	11,38		

Tabela 5 - Resumo da ANOVA para a produção de matéria seca na parte vegetativa e na parte vegetativa

Massa seca parte vegetativa g.vaso ⁻¹			
Fontes de variação	G.L.	Valor F	Pr > F
Fontes	3	8,72	0,0001
Doses	3	2,88	0,0457
Fontes x Doses	9	1,75	0,1037
C.V.(%)	12,48		

Tabela 6 - Resumo da ANOVA para a produção de matéria seca na parte vegetativa + grãos

Massa seca parte vegetativa + grãos g.vaso ⁻¹			
Fontes de variação	G.L.	Valor F	Pr > F
Fontes	3	3,17	0,0333
Doses	3	2,03	0,1232
Fontes x Doses	9	1,23	0,3032
C.V.(%)	12,88		

Tabela 7 - Resumo da ANAVA para a produção de matéria seca na raiz

Massa seca raiz g.vaso ⁻¹			
Fontes de variação	G.L.	Valor F	Pr > F
Fontes	3	9,84	0,0001
Doses	3	1,16	0,3348
Fontes x Doses	9	1,26	0,2855
C.V.(%)	10,37		

Tabela 8 - Resumo da ANAVA para a produção de matéria total

Massa seca total g.vaso ⁻¹			
Fontes de variação	G.L.	Valor F	Pr > F
Fontes	3	10,90	<0,0001
Doses	3	1,67	0,0187
Fontes x Doses	9	1,81	0,0958
C.V.(%)	13,69		