AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DISPONIBILIDADE DE METAIS EM AMOSTRAS DE FOSFOGESSO E
FERTILIZANTES FOSFATADOS UTILIZADOS NA AGRICULTURA**

FERNANDA MELO LE BOURLEGAT

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientadora:
Profa. Dra. BARBARA PACI MAZZILLI**

**São Paulo
22/10/2010**

Aos meus pais Orlando e Denilza que me ensinaram desde cedo que a educação é o bem mais precioso de uma pessoa. Ao meu amado esposo Loïc que me apoiou desde o início. A vocês, dedico esta obra.

AGRADECIMENTOS

Ao meu amado esposo Loïc René Le Bourlegat que me apoiou, incentivou e nunca me fez desistir dos meus sonhos durante todo este período.

A Dr^a Barbara Paci Mazzilli pela orientação, confiança, amizade e, sobretudo à dedicação dispensada a este trabalho. Meus profundos e sinceros agradecimentos.

A Dr^a Catia H. Rosignoli Saueia fonte de inspiração e incentivo para a realização deste trabalho. Muito obrigada pela dedicação, incentivo e grande amizade.

A MSc Marcelo Bessa Nisti pela amizade e companheirismo em todos os momentos que serão guardados pra sempre.

Ao Dr. Paulo Sergio Cardoso Silva pelas longas e produtivas discussões químicas e cotidianas.

A Dr^a Sandra Regina Damatto pelas inúmeras contribuições para este trabalho e, sobretudo, pela amizade firmada.

Ao meu irmão Luiz Fabiano, aos parentes e amigos que se orgulham e apóiam cada fase da minha vida.

Aos colegas de pós-graduação: Guilherme Franca Ramos, Sueli Carvalho de Jesus, Ademar Oliveira, Reginaldo Aquino, Lucia Helena Vieira, Luciana Santos e Lucio Leonardo.

À CNEN pela bolsa e pelo apoio na participação no congresso INAC.

Às indústrias que gentilmente cederam amostras para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao gerente geral Elias Amorim e aos colegas do BB pelo apoio e incentivo.

Aos colegas do LRA que nunca deixaram de me apoiar: Dr^a Brigitte Soreanu, Dr. Marcelo Francis Maduar, MSc. Marcos Medrado Alencar, Paulo Rene Nogueira, Raquel Rodrigues Bovolini, Bruna Sobral dos Santos, Ana Claudia Peres e Joselene Oliveira.

Disponibilidade de metais em amostras de fosfogesso e fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura

RESUMO

Os fertilizantes fosfatados produzidos no Brasil são obtidos principalmente pelo processamento por via úmida da rocha fosfática ígnea com ácido sulfúrico concentrado, gerando como produto final o ácido fosfórico e como subproduto o sulfato de cálcio di-hidratado (fosfogesso ou gesso agrícola). Parte do fosfogesso gerado é estocada em pilhas a céu aberto e parte vem sendo utilizada na agricultura como condicionador de solos. Para garantir utilização segura do fosfogesso na agricultura é importante a determinação dos teores de impurezas, em particular os metais, presentes no mesmo. Neste trabalho foram determinadas as concentrações dos metais (As, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn e elementos terras raras - ETR) presentes no fosfogesso (FG) e nos fertilizantes superfosfato simples (SSP), superfosfato triplo (TSP), fosfato monoamônio (MAP) e o di-amôniofosfato (DAP) produzidos no Brasil. Os metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foram determinados de acordo com a metodologia "EPA 3052". Os mesmos metais, As e Se também foram determinados de acordo a metodologia "EPA 3050B", recomendada pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Todos estes metais possuem limites máximos de concentração estabelecidos pelo órgão de meio ambiente estadual, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), e/ou pelo MAPA. As duas metodologias apresentaram valores de concentração diferentes para os metais analisados. Ba, Co, Cr e ETR foram determinados pela técnica de análise por ativação neutrônica instrumental (INAA). Avaliou-se também a disponibilidade dos metais As, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Se e Zn para o meio ambiente determinando-se a concentração destes por meio de metodologia estabelecida pela Comunidade Européia. Todos os resultados obtidos para as amostras de fosfogesso estão abaixo dos limites estabelecidos pelo MAPA e pela CETESB. As concentrações dos metais presentes no fosfogesso são menores do que os valores encontrados nos fertilizantes fosfatados estudados. Esta última metodologia mostrou que os metais presentes nas amostras estão muito pouco disponíveis para o meio ambiente. Os resultados atestam a aplicação segura deste subproduto nos solos agrícolas quanto ao quesito de contaminação por metais.

Availability of metals in samples of phosphogypsum and phosphate fertilizers used in agriculture

ABSTRACT

The Brazilian phosphate fertilizer is obtained by wet reaction of the igneous phosphate rock with concentrated sulphuric acid, giving as final product, phosphoric acid, and dehydrated calcium sulphate (phosphogypsum) as by-product. Part of this phosphogypsum is stored in stacks at open air and part has been used in agriculture, as soil amendment. To assure a safe utilization of phosphogypsum it is important to determine the levels of impurities, particularly of metals, present in phosphogypsum. In this paper, the concentration of metals (As, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn and rare earth elements) present in Brazilian phosphogypsum and also in single super phosphate (SSP), triple super phosphate (TSP), monoammonium phosphate (MAP) and diammonium phosphate (DAP) were determined. The metals Cd, Cu, Ni, Pb and Zn were determined following the procedure "EPA 3052". The same elements, As and Se were also determined following the procedure "EPA 3050B", recommended by Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). All these metals are controlled by environmental and agriculture regulation institutes in Brazil. The concentrations obtained for the metals analyzed by using the two procedures were different. Ba, Co, Cr and rare earth elements were determined by neutron activation analysis. In order to evaluate the availability of these metals As, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Se and Zn to the environment, the content of the same elements were determined following a procedure established by the EC (European Community), which includes an initial attack of the samples with EDTA-NH₄ 0.05M, at pH 7.0. In all these cases, phosphogypsum presented metals concentration lower than the phosphate fertilizers, and the results are below the limits adopted by MAPA and Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB). The results obtained using the methodology with mild attack show that the metals are not available to the environment, giving evidence that the application of phosphogypsum in agriculture is safe as far as contamination by metals.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	7
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	9
2.1 Os minérios fosfatados e os fertilizantes	9
2.2 Fosfatos no Brasil	11
2.3 As indústrias de fertilizantes fosfatados no Brasil	12
2.3.1 Vale.....	12
2.3.2 Copebrás Ltda	13
2.4 A produção de fertilizantes fosfatados no Brasil	13
2.5 Fosfogesso ou gesso agrícola	18
2.6 Fosfogesso e agricultura.....	24
2.7 Metais e toxicidade	25
2.8 Metais e disponibilidade.....	27
2.9 Regulamentação atual para avaliação de metais	30
3. OBJETIVOS	32
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	33
4.1 Descrição e pré-tratamento das amostras.....	33
4.2 Reagentes, soluções, descontaminação de materiais	34
4.3 Análise por ativação com nêutrons instrumental.....	35
4.3.1 Análise por ativação com nêutrons (INAA) - princípios do método.....	35
4.3.2 Determinação de elementos terras raras (ETR), Ba, Cr e Co.....	36
4.3.3 Cálculo da concentração das terras raras e dos demais elementos.....	37
4.3.4 Cálculo do limite de detecção	38
4.3.5 Estudo da reprodutibilidade e exatidão da análise por ativação com nêutrons (INAA)	38
4.4 Análise por Absorção Atômica com chama	41
4.4.1 Absorção Atômica com chama (FAAS) - princípios do método	41
4.4.2 Determinação dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn utilizando-se a metodologia USEPA 3052 –extração drástica com microondas e HF.....	44
4.4.2.1 Controle de Qualidade dos resultados obtidos com a metodologia USEPA3052	45

4.4.3	Determinação dos metais As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Se, Pb e Zn utilizando-se a metodologia USEPA 3050B – extração sugerida pelo MAPA e Hg via USEPA 7470	49
4.4.3.1	Controle de Qualidade dos resultados obtidos pela metodologia USEPA3050B.....	50
4.4.4	Determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Se, Pb, Zn utilizando-se a metodologia BCR-700 EDTA – extração para avaliação da disponibilidade	51
4.4.4.1	Controle de Qualidade dos resultados obtidos pela metodologia BCR-700 EDTA.....	52
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1	Determinação de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nas amostras de FG, SSP, TSP, MAP e DAP utilizando as metodologias EPA 3052 e EPA 3050B e FAAS.....	55
5.2	Determinação de As e Se nas amostras de FG, SSP, TSP, MAP e DAP utilizando a metodologia EPA 3050B com ICPOES e Hg utilizando-se EPA 7470, AA-Vapor frio.....	62
5.3	Determinação de Ba, Co e Cr nas amostras de fosfogesso, SSP, TSP, MAP e DAP analisados por INAA	64
5.4	Determinação de As, Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb, Se e Zn nas amostras de FG, SSP, TSP, MAP e DAP utilizando a metodologia BCR-700 e ICPOES	67
5.5	Concentração de Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb (ETR) nas amostras de fosfogesso, SSP, TSP, MAP e DAP utilizando-se a análise por ativação neutrônica instrumental.....	76
6.	CONCLUSÕES	78
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

1. INTRODUÇÃO

A utilização de fertilizantes e condicionadores no solo é fundamental para o fornecimento de elementos essenciais às plantas devido ao empobrecimento do solo com o decorrer da exploração agrícola.

Recentemente as preocupações com o impacto químico das atividades agrícolas no meio ambiente têm crescido. A identificação de contaminantes e/ou a caracterização das fontes de contaminação é necessidade fundamental para manutenção e criação de políticas públicas de controle, supervisão e normatização das atividades agrícolas.

Embora os fertilizantes e condicionadores de solo forneçam nutrientes às plantações, eles podem conter elementos tais como metais, radionuclídeos e elementos terras raras que podem ser potencialmente tóxicos e perigosos ao ambiente. O aumento da presença de contaminantes no solo é, em parte, atribuído à aplicação de fertilizantes (Otero e col., 2005).

Alguns metais são considerados micronutrientes para as plantas, como o Co, Cu, Fe, Mn, Zn e o Ni, entretanto, dependendo das suas concentrações podem se tornar potencialmente nocivos; outros, como o Hg, Pb, Cd, Cr, são considerados tóxicos mesmo em baixas concentrações.

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (US-EPA) fornece três metodologias para análise de metais em amostras de solos, sedimentos e resíduos, sendo eles os métodos 3050B, 3051 e 3052.

O método EPA 3050B é o método mais convencional que utiliza como abertura ácido nítrico e água oxigenada, com aquecimento em chapa elétrica. Esta metodologia libera os metais ligados à matéria orgânica, óxidos e outras frações minerais, mas não às ligadas aos silicatos. Os métodos EPA 3051 e EPA 3052 utilizam também ácidos fortes, mas usam o aquecimento por microondas. A diferença entre o método 3050B e 3051 é o tipo de aquecimento, que neste último é por microondas. Já o método 3052 utiliza os ácidos nítrico e fluorídrico e o aquecimento por microondas, permitindo assim a dissolução total da amostra.

Estas metodologias estabelecidas para solo são utilizadas para análise de metais em fertilizantes. A inexistência de metodologias específicas e apropriadas para avaliação de metais em fertilizantes e condicionadores de solo tem sido amplamente discutida no Brasil, tendo em vista principalmente a aplicação correta dos limites máximos de concentração de cada metal permitidos para a aplicação segura destes insumos no ambiente. Outro ponto bastante polêmico é a definição da fração da concentração total dos metais presente no fosfogesso, que realmente encontra-se disponível para o meio ambiente.

O fosfogesso, subproduto da indústria de fertilizantes, é composto basicamente de sulfato de cálcio e vem sendo utilizado como condicionador de solo (Mazzilli e col., 2000; Papastefanou e col., 2006; Oliveira, 2008) para correção de solos saturados com sódio, potássio ou alumínio (Abril e col., 2008). A aplicação do fosfogesso ao solo, devido à sua rápida mobilidade na camada arável, favorece o aprofundamento das raízes, permitindo às plantas superar veranicos e usar com eficiência os nutrientes aplicados ao solo (Sousa, 2005).

Este trabalho tem por objetivos principais quantificar a presença de metais no fosfogesso e compará-las aos teores de metais nos fertilizantes fosfatados, avaliar diferentes metodologias de análise de metais, inferir sobre a disponibilidade de metais presentes no fosfogesso e atestar a aplicação segura deste subproduto nos solos agrícolas quanto ao quesito de contaminação por metais.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Os minérios fosfatados e os fertilizantes

O fósforo é um macronutriente que ocorre mais freqüentemente sob a forma de cristais de estrutura complexa da família das apatitas e foi o primeiro elemento a ser adicionado como fertilizante artificial.

As plantas absorvem o fósforo pelas raízes, principalmente sob a forma de íons H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} . Os vegetais absorvem o fósforo de modo continuado, desde a germinação até a frutificação. A ausência de fósforo na nutrição vegetal limita o crescimento e a reprodução das plantas.

A rocha fosfática é utilizada industrialmente na produção de ácido fosfórico e vários tipos de fertilizantes fosfatados em todo o mundo (Saueia, 2006). A matéria prima usada é a apatita que é o mineral principal encontrado nas rochas fosfáticas enriquecidas. Dois terços dos fosfatos utilizados mundialmente provêm do Marrocos na forma de fosforita (Albuquerque, 1996).

A apatita é o principal mineral componente na maioria dos depósitos fosfáticos do Brasil (cerca de 85%).

O arranjo regular dos átomos da apatita se dá na forma de $\text{Ca}_{10}\text{X}_2(\text{PO}_4)_3$ onde X pode ser cloreto, fluoreto, carbonato ou hidroxila. Os íons de cálcio podem ser substituídos por troca iônica por magnésio, manganês, estrôncio, chumbo, sódio, cádmio, ítrio, zinco, urânio, tório ou lantanídeos. Os íons fosfato também podem ser substituídos, em pequena proporção por $(\text{VO}_4)^{3-}$, $(\text{AsO}_4)^{4-}$, $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{CO}_3)^{3-}$ ou $(\text{SO}_4)^{-2}$ (Rutherford e col., 1994).

Becker (Becker, 1989) apresentou a composição química do minério de rocha fosfática (fosforita) providas de diferentes origens. Os componentes majoritários são CaO (29-54%), P_2O_5 (24-40%), SiO_2 (0.1-14%), F (1.3-4.1%), CO_2 (0.2-7.3%), SO_3 (0.0-3.3%), Al_2O_3 (0.2-1.8%), Fe_2O_3 (0.1-2.6%), MgO (0.0-2.2%) e Na_2O (0.2-1.5%). Os componentes minoritários provavelmente presentes são o cádmio (Cd), urânio (U), prata (Ag), ítrio (Y), selênio (Se), itérbio (Yb),

molibdênio (Mo), lantânio (La), estrôncio (Sr), chumbo (Pb) e zinco (Zn) (Becker1989 In:Reijnders, 2007).

Os minérios de fosfato capturam eficientemente cátions e por este motivo podem conter, naturalmente, altas concentrações de metais e outras impurezas (contaminantes) e esta característica tem sido motivo de preocupação com sua utilização no ambiente (Knox e col., 2006).

As indústrias de fosfatos têm como principal objetivo a produção de fertilizantes fosfatados de alta solubilidade em água e com teores elevados em P_2O_5 , para serem utilizados na recuperação de solos desgastados e na transformação de solos inférteis em solos produtivos. A matéria prima destas indústrias é basicamente constituída pelos minérios de fosfato. Estes minérios, como abordado anteriormente, possuem composição química e mineralógica complexa, além de conterem minerais de fósforo passíveis de aproveitamento, predominando o fosfato de cálcio.

Em 2008, em torno de 83,8% da produção mundial de fosforita esteve concentrada em sete países, destacando-se a China, os Estados Unidos, Marrocos, Rússia, Tunísia, Brasil e Jordânia. Os cinco primeiros países foram responsáveis por 76,5% do total de 167 milhões de toneladas de rocha produzidas no mundo (DNPM, 2008).

Na indústria de fosfatos a rocha é tratada com os processos de flotação-separação para que o conteúdo de P seja concentrado. A rocha fosfática concentrada é atacada com ácido sulfúrico para produzir o ácido fosfórico, fluoreto e fosfogesso (Oliveira e col., 2007). Os produtos obtidos pela indústria de fertilizantes são o ácido fosfórico, o SSP, o TSP, MAP e o DAP. Destes materiais básicos, centenas de diferentes fórmulas são obtidas a partir de misturas que originam os fertilizantes NPK, que suprem as deficiências e as necessidades de diferentes tipos de solos e plantas (Guimond, 1990).

O fosfogesso é um subproduto das indústrias de produção de ácido fosfórico e fertilizantes. Para cada tonelada de ácido fosfórico produzido, são geradas 5 toneladas de fosfogesso (Mazzilli e col., 2000; Papastefanou e col., 2006).

A fabricação bem como o uso de fertilizantes fosfatados redistribui alguns elementos presentes na matéria prima (Saueia, 2006), cuja concentração pode estar acima dos limites normais para o meio ambiente e podem ser considerados poluentes.

2.2 Fosfatos no Brasil

As maiores jazidas de fosfato brasileiras estão distribuídas principalmente nos estados de Minas Gerais e Goiás. O patrimônio nacional de rocha fosfática (91,5%), em termos de P_2O_5 contido (reservas medidas + indicadas) está concentrado em apenas nove municípios brasileiros, onde o município de Tapira é o maior detentor de fosfato com 32,6%, Serra do Salitre com 13,5%, seguidos de Patos de Minas (11,9%) e Araxá (8,8%), todos no estado de Minas Gerais. No Estado de Goiás, os municípios de Catalão com (7,1%) e Ouidor (6,8%). O Estado de São Paulo representado pelos municípios de Cajati (3,4%) e Iperó (Registro) com (2,8%) e finalmente o Estado de Santa Catarina, onde o município Anitápolis detém 4,6% (DNPM, 2008).

As principais empresas mineradoras envolvidas no setor de fertilizantes e detentoras desse montante de reservas de rochas fosfáticas são a Vale (que comprou as concorrentes Bunge Fertilizantes e Fosfertil/Ultrafétil em 2009) que detém 77,9% e Copebras com 6,0%, que juntas representam 95% da produção brasileira.

A TABELA 2.1 apresenta a localização com as coordenadas de latitude e longitude das jazidas apresentadas neste trabalho.

Foram analisadas amostras provenientes das jazidas de Catalão e Tapira por representarem as maiores produções de fertilizantes fosfatados no Brasil.

A jazida de fosfato de Tapira está localizada na cidade de Tapira, à aproximadamente 35 km a sudeste de Araxá, no oeste do Estado de Minas Gerais.

A jazida de Catalão I está localizada no sudeste do Estado de Goiás, a cerca de 15 km da cidade de Catalão e a jazida de Catalão II localiza-se a sudoeste do Estado de Goiás, a cerca de 30 km da cidade de Catalão.

TABELA 2.1 Localização das jazidas de minério de fosfato utilizadas pela indústria nacional

Jazida	Localização
Araxá / Uberaba(MG)	19°39'S- 46°56'W
Catalão I (GO)	18°08'S- 47°48'W
Catalão II (GO)	18°02'S- 47°52'W
Cajati (SP)	24°42'S- 48°07'W
Tapira (MG)	19°53'S- 46°50'W

2.3 As indústrias de fertilizantes fosfatados no Brasil

2.3.1 Vale

A Vale, com a unidade que era pertencente à Fosfértil, é atualmente a maior empresa produtora de insumos fosfatados para a indústria de fertilizantes e também de nitrogenados do país, sendo ainda líder na produção de fertilizantes fosfatados de alta concentração da América Latina (DNPM, 2008). Atua no Complexo de Patos de Minas – UPM, com operação de lavra e produção de concentrado de rocha fosfática, e no Complexo de Mineração de Tapira – CMT, com produção de concentrado beneficiado e concentrado ultrafino de fosfato que é transferido via minero duto com 120 km de extensão até o complexo de Uberaba.

Já no Complexo Industrial de Uberaba (CIU) é processado o grosso da produção, ressaltando os produtos: ácido fosfórico e sulfúrico, o SSP, TSP, MAP, DAP e os fertilizantes mistos de fósforo.

A Vale, em 2008, para atender sua demanda por fertilizantes, também recorreu ao subsolo estrangeiro, importando as matérias primas enxofre e amônia anidra, essenciais para a produção dos fertilizantes nitrogenados e fosfáticos, oriundos do Canadá, Rússia e Arábia Saudita.

A outra unidade da empresa opera o CMC – Complexo Minerio Químico de Catalão, em Goiás, produzindo os insumos: concentrado fosfático e os fertilizantes de baixa concentração – SSP e TSP.

No Complexo Industrial de Piaçaguera (CPG), em São Paulo, são produzidos, também os insumos: ácidos fosfórico, sulfúrico, nítrico, amônia anidra, MAP, DAP e nitrato de amônio.

Operando também no Estado o Terminal Marítimo de Santos (TUF), para recebimento de amônia anidra, de granéis e sólidos importados e exportados e ainda o Complexo Industrial de Cubatão (CCB) produzindo ácido nítrico, nitrato de amônio e nitrato de amônio de baixa densidade – ULTRAPRIL.

2.3.2 Copebras Ltda

A empresa do Grupo Anglo American é responsável pelas operações em fosfatados da Copebras. Atua no setor de produção de rocha fosfática (fertilizantes simples fosfatados e nitrogenados), nos municípios de Catalão e Ouidor no Estado de Goiás e Cubatão no Estado de São Paulo, com os produtos: concentrado de rocha, ácido fosfórico e sulfúrico, SSP, TSP, fertilizantes de baixa concentração e fertilizantes mistos de nitrogênio e fósforo.

2.4 A produção de fertilizantes fosfatados no Brasil

O principal objetivo das indústrias de fosfatos é a produção de fertilizantes fosfatados de alta solubilidade em água e com teores elevados em P_2O_5 , para serem utilizados na recuperação de solos desgastados e na transformação de solos inférteis em solos produtivos. A matéria prima destas

indústrias é basicamente constituída pelos minérios de fosfato, também denominados de rocha fosfatada.

O parque industrial de fosfatados brasileiros ocupa a 6^a colocação dentre os produtores mundiais de concentrado de rocha, produzindo ácido fosfórico, fertilizantes, produtos intermediários para fertilizantes, além de outros insumos (DNPM, 2008).

O concentrado de rocha obtido pode ser utilizado na produção de ácido fosfórico e de fertilizantes (Figura .1). O ácido fosfórico pode ser produzido por duas rotas: via seca ou via úmida.

Figura 2.1 Processo de obtenção do concentrado de rocha

No Brasil, a produção do ácido fosfórico e fertilizantes fosfatados é baseada no tratamento drástico da rocha fosfática com ácido sulfúrico. Este processo forma como subproduto um precipitado de sulfato de cálcio, chamado fosfogesso, que é estocado em pilhas e sua utilização segura requer estudos

adicionais, devido à presença de impurezas. A produção de ácido fosfórico pode ser descrita como na EQ 2.1 e representada pela FIGURA 2..

EQUAÇÃO 2.1

Na equação da reação, n é o grau de hidratação no qual o sulfato de cálcio se cristaliza. Este grau de hidratação pode ser controlado pela temperatura ou pela concentração do ácido sulfúrico. As indústrias nacionais obtêm o fosfogesso na forma di-hidratada por ser o processo de custo menos elevado e ser adaptável a rochas com teores diferentes de fosfato.

FIGURA 2.2 Diagrama de bloco simplificado da planta industrial para obtenção do ácido fosfórico

Durante o ataque químico da rocha podem ser formados diferentes compostos dependendo das condições experimentais e da estequiometria da reação (Saueia e col., 2006) e variando estes fatores são produzidos os diversos tipos de fertilizantes da classe NPK.

Dependendo das condições do processo e da relação estequiométrica da reação, pode ser produzido o fertilizante denominado superfosfato simples (SSP), ou ainda o ácido fosfórico, que reagindo novamente com o concentrado fosfático, origina outro fertilizante denominado superfosfato triplo (TSP).

O ácido fosfórico produzido ataca a apatita que não reagiu para formar o fosfato monocálcico e ácido fluorídrico.

O SSP é produzido pela reação de ácido sulfúrico com a rocha fosfática, segundo a EQ 2.2:

EQUAÇÃO 2.2

Na produção de TSP o ácido fosfórico reage com o concentrado de rocha, como na EQ 2.3 descrita abaixo:

EQUAÇÃO 2.3

A reação de formação do TSP é menos complexa do que a do SSP, devido, principalmente, à ausência de sulfato de cálcio (fosfogesso ou gesso agrícola). Outro fator que difere estes fertilizantes é que o SSP apresenta teor de 18% de P_2O_5 , enquanto que o teor de P_2O_5 no fertilizante TSP é de 41% (Alcarde e col., 1998).

Os fertilizantes minerais que contém amônia como o MAP e o DAP são obtidos pela reação do ácido fosfórico com diferentes quantidades de NH_3 .

A diferença entre estes dois tipos de fertilizantes amoniados está na porcentagem que cada um apresenta de nitrogênio e de fósforo na forma de P_2O_5 . O MAP possui 11% de N e 48% de P_2O_5 enquanto que o DAP possui 18% de N e 45% de P_2O_5 (Alcarde e col., 1998).

Estes processos de produção de fertilizantes fosfatados indicados nas EQ 2.2 a 2.5 estão representados no diagrama de blocos da Adaptado de Saueia, 2006.

FIGURA 2. .

Adaptado de Saueia, 2006.

FIGURA 2. 3 Diagrama de blocos da produção de fertilizantes fosfatados.

Durante o ataque químico do concentrado de rocha, todas as espécies químicas presentes na reação, tanto as estáveis como as radioativas, são redistribuídas entre o ácido fosfórico e o fosfogesso produzido devido à solubilidade e características químicas (Santos, 2002; Saueia, 2006).

2.5 Fosfogesso ou gesso agrícola

O fosfogesso (ou gesso agrícola) é constituído basicamente por sulfato de cálcio di-hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e algumas quantidades de impurezas que podem variar de acordo com a origem da rocha fosfática utilizada no processo, que pode incluir Al, Fe, Si, Mg, matéria orgânica, quando a fonte da rocha é sedimentar (Rutherford e col., 1994). Já a rocha ígnea (carbonato-apatita) é mais enriquecida em elementos terras raras (ETR) e radionuclídeos que dão uma assinatura química ao fosfogesso (Oliveira e col., 2007). A TABELA 2.2 apresenta uma comparação entre as composições de fosfogesso produzido em nível mundial.

A produção mundial de fosfogesso no ano de 2006 foi estimada em 170 milhões de toneladas e a maior parte é estocada em pilhas ao ar livre (Abril e col., 2008).

Em uma escala global, somente 14% da produção mundial são reciclados, 28% são jogados no mar e os restantes 58% requerem enormes áreas de armazenamento (Rutherford e col., 1994) causando sérios problemas de impacto ambiental.

As características físicas como o tamanho e forma de partícula, quantidade de água adsorvida são similares ao do gesso natural (gipsita) (Al-Masri e col., 2004), mas embora o fosfogesso seja composto principalmente de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, as características químicas e mineralógicas e a quantidade de impurezas podem variar muito devido à fonte da rocha fosfática usada (Rutherford e col., 1995; Hull e col., 1996), do tipo de processo utilizado na produção dos fertilizantes (Knox e col., 2006) e a eficiência de operação da planta (Al-Masri e col., 2004).

Até o momento, vários países buscando tirar novas alternativas para a comercialização do fosfogesso e sua utilização nas áreas da agricultura como condicionador de solo (Degirmenci e col., 2007), na construção civil, como ligante na fabricação de cimento (Reijnders, 2007; Degirmenci, 2008), na cobertura de solo para aterros sanitários (Canut e col., 2008), estrutura das margens de áreas assoreadas afim de prevenir a erosão de áreas inundadas (Carbonell-Barrachina

e col., 2002) e assim evitar que as enormes pilhas continuem estocadas ou que o fosfogesso seja simplesmente jogado em rios e oceanos (Hull e col., 1996; Martín e col., 1999; Canut e col., 2008).

O fosfogesso brasileiro já tem suas caracterizações radioquímica e microestrutural concluídas (Mazzilli e col., 2000; Saueia e col., 2005; Santos e col., 2006; Canut e col., 2008), assim como estudos de impacto radiológico das pilhas de fosfogesso (Santos e col., 2006; Oliveira e col., 2007) e as implicações radiológicas do seu uso na agricultura (Oliveira, 2008). Porém existem poucos trabalhos que versam sobre o impacto ambiental, presença e disponibilidade de metais no fosfogesso na sua utilização na agricultura brasileira. A TABELA 2.3 a seguir mostra a caracterização macroelementar do fosfogesso brasileiro.

Atualmente parte do fosfogesso brasileiro tem sido estocado em pilhas ao ar livre (Mazzilli e col., 2000) e parte tem sido utilizado na agricultura como condicionador de solo (Vitti e col., 2008), embora suas impurezas não tenham sido completamente estabelecidas.

TABELA 2.2 Tabela comparativa da composição do fosfogesso no mundo (em %)

	Referência	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	F
Brasil	(Oliveira, 2008)	25,2	0,99	< 0,01	< 0,29	NI	NI	0,95	NI
Algéria	(Kacimi e col., 2006)	31,18	0,88	0,10	0,03	0,06	40,90	0,87	1,20
Egito	(Taher, 2007)	32,13	8,78	0,29	0,35	0,09	37,60	1,82	0,80
Índia	(Singh e col., 2005)	31,09	0,29	0,54	NI	1,31	43,21	0,47	0,86
Turquia	(Degirmenci e col., 2007)	32,04	3,44	0,88	0,32	-	44,67	0,50	0,79
China	(Shen e col., 2007)	30,79	1,88	2,10	-	0,8	42,56	-	NI
Marrocos	(Sebbahi e col., 1997)	30,5	9,5	2,8	0,9	0,3	42,9	0,5	0,15
Tunísia	(Tayibi e col., 2009)	31-32	-	0,1	0,1	0,4	46	1,2	1,2
EUA	(Tayibi e col., 2009)	25-31	3-18	0,1-0,3	0,2	-	55-58	0,5-4,0	NI

NI: Não informado.

TABELA 2.3 Caracterização macroelementar do fosfogesso brasileiro

Elemento e Compostos	Fosfogesso (%)
S	16,6
Ca	25,2
P₂O₅ (total)	0,97
P₂O₅ (H₂O)	0,22
Fe	0,29
Al	< 0,01
K	< 0,01
SiO₂	0,99
SrO	0,033
NbO	0,013
Y₂O₅	0,012
H₂O	15,0

Fonte Oliveira, 2008

As principais vias de contaminação ambiental resultantes do armazenamento das pilhas de fosfogesso podem ser representadas pela FIGURA 2.: a contaminação atmosférica por fluoretos e outros elementos tóxicos; a poluição de águas subterrâneas por ânions lábeis, acidez, metais e radionuclídeos; a emissão de radônio; a inalação de poeira radioativa e a exposição direta à radiação gama. Outros problemas da armazenagem do fosfogesso incluem o escoamento na superfície, a erosão e a instabilidade das pilhas (Rutherford e col., 1994).

Cerca de 5.4 milhões de toneladas por ano deste produto são gerados pelas indústrias de fertilizantes brasileiras (Mazzilli e col., 2000) e a maior parte do fosfogesso está concentrada nos estados de Minas Gerais e São Paulo, nas cidades de Uberaba e de Cubatão, respectivamente.

FIGURA 2.4 Potenciais problemas ambientais causados pelas pilhas de fosfogesso. Adaptada de Rutherford, 1994

A FIGURA 2. e FIGURA 2. apresentam as pilhas de fosfogesso estocadas ao ar livre nas proximidades das indústrias produtoras de ácido fosfórico e fertilizantes nacionais (Cubatão-SP e Uberaba-MG).

A determinação de suas impurezas pode ser importante para definir as políticas públicas ambientais para o descarte ou o uso do fosfogesso.

FIGURA 2.5 Pilhas de fosfogesso estocadas ao ar livre em Cubatão/SP

FIGURA 2.6 Pilhas de fosfogesso estocadas ao ar livre em Uberaba/MG

2.6 Fosfogesso e agricultura

A utilização de fertilizantes e condicionadores no solo é realizada com o intuito de melhorar e aumentar a produtividade agrícola, suprimindo a demanda de alimentos do país. Portanto, para se obter boas colheitas, o agricultor deve manejar o solo adequadamente do ponto de vista químico (corretivos e fertilizantes), físico (implementos e práticas conservacionistas adequadas) e biológico (plantio direto ou cultivo mínimo).

Os condicionadores de solo têm potencial para melhorar a qualidade do solo, aumentar a concentração e disponibilidade de micronutrientes, tamponar acidez e melhorar a drenagem regulando a lixiviação de contaminantes (Campbell e col., 2006).

O gesso natural (gipsita), um mineral de ocorrência abundante tem sido utilizado há muitos anos como condicionador e melhorador de solos sódicos (alto teor de salinidade) e como fonte de cálcio e enxofre para o crescimento das plantas (Saueia, 2006; Vitti e col., 2008).

Estudos recentes mostram que a aplicação de fosfogesso pode melhorar a estrutura do solo e da área cultivável, reduzir a erosão do solo, aumentar os níveis de enxofre (Abril e col., 2008) e melhorar a composição dos fertilizantes, devido à maior solubilidade em relação ao carbonato de cálcio que é usualmente utilizado (Garrido e col., 2005). Esta maior solubilidade permite que o fosfogesso penetre mais facilmente no perfil do solo, fornecendo cálcio em profundidade, reduzindo a saturação de alumínio, aprofundando o sistema radicular e favorecendo a absorção de água e nutrientes (Saueia, 2006; Vitti e col., 2008), além de apresentar a capacidade de retenção de metais potencialmente tóxicos nos solos (Campbell e col., 2006; Garrido e col., 2006).

A solubilidade do fosfogesso em água é de 0,25g/100g, enquanto que a do CaCO_3 é de 0,0014 g/100g a 25°C (Vitti, 1987), conferindo ao fosfogesso solubilidade 150 vezes maior que o calcário e, conseqüentemente, maior mobilidade, justificando seus melhores efeitos em solos mais profundos. A solubilização do fosfogesso pode ser representada pela EQ 2.6:

O fosfogesso na solução do solo passa pelo processo de dissociação, fazendo com que o Ca^{2+} e o SO_4^{2-} participem das reações de troca iônica, conferindo ao fosfogesso propriedades de fertilizante. A troca de íons é uma importante propriedade, que permite ao solo reter diversos elementos em formas mais acessíveis para as plantas. Portanto, devido à sua alta solubilidade, o fosfogesso além de disponibilizar o Ca^{2+} também disponibiliza o SO_4^{2-} , que na presença de Al^{3+} forma o complexo AlSO_4^+ , ou seja, transforma o alumínio para uma forma não tóxica e não assimilável pelas plantas (Saueia, 2006).

Em solos com teores elevados de sódio, a aplicação do fosfogesso diminui a salinidade pela substituição do Ca^{2+} . Como o cálcio é mais fortemente retido pelo solo do que o sódio, ele fica disponível na forma iônica, sendo assimilado pelas plantas, enquanto que o sódio na forma de sulfato pode ser removido do solo posteriormente por lixiviação (Vanderheijde e col., 1990).

Alguns trabalhos apontam que a adição de fosfogesso nos solos ácidos ou salinos aumentam a capacidade de produtividade em uma e meia e duas vezes (Gorbunov e col., 1992; Stanley, 1992).

O fosfogesso ainda pode ser empregado como condicionador de superfícies, preventivo de enfermidades de plantas, condicionador de esterco, fonte de enxofre e cálcio. Comparando-se as aplicações com gesso natural e fosfogesso em solo, este último tem sua taxa de dissolução maior (Vitti e col., 2008).

2.7 Metais e toxicidade

A contaminação dos solos tem sido alvo de estudos em diversos países. O aumento da concentração de metais nos solos por fertilizantes minerais pode ser um risco potencial de contaminação.

Todos os fertilizantes fosfatados, de acordo com a origem, podem conter vários metais que podem ser considerados como micronutrientes e metais considerados tóxicos. Estes elementos, quando aplicados no solo, podem persistir por vários anos e rapidamente estar disponíveis para as plantas com potencial risco de acumulação e nos solos e plantas e de transferência para a cadeia alimentar humana (Carnelo e col., 1997).

O aumento na concentração de metais em solos agrícolas via fertilizantes minerais pode ser preocupante devido ao seu potencial risco à saúde humana e ao meio ambiente com possível contaminação das áreas cultivadas por metais traço tais como Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn presentes naturalmente nas rochas fosfáticas usados na produção dos fertilizantes fosfatados (Lambert e col., 2007; Nziguheba e col., 2008).

O Cd apresenta alta toxicidade e não é essencial para os seres vivos. O teor total naturalmente encontrado deste elemento no solo é extremamente baixo, variando entre 0,01 a 3,0 mg kg⁻¹ e, portanto, os problemas de contaminação por este elemento é ocasionado devido às ações humanas (Domingues, 2009).

O Cr é encontrado no ambiente nas valências +3 e +6 e seu teor total no solo varia entre 100 e 300 mg kg⁻¹ (Domingues, 2009). O Cr³⁺ é a mais estável e mais comum em solos, considerado essencial em muitas funções biológicas dos animais, como por exemplo, o transporte da glicose do sangue para a célula. O Cr⁶⁺ é extremamente tóxico (cerca de 100 vezes mais tóxica) às plantas, animais e ao homem, e apesar de ser a forma mais solúvel deste metal, não é comumente encontrada no ambiente (Carrillo González e col., 2006)

O Cu é um elemento essencial para as plantas e animais. O teor total deste elemento no solo, varia entre 2 e 100 mg kg⁻¹, podendo ocorrer nas formas cúprica (Cu²⁺), cuprosa (Cu⁺) e metálica, sendo a primeira a mais importante (Alloway, 1995).

O Ni pode ser essencial para algumas atividades metabólicas e assim como o Cr, este metal pode ocorrer em mais de um estado de oxidação, no entanto, no ambiente apenas a forma bivalente é estável (Alloway, 1995).

O Pb é considerado um dos metais menos móveis no solo, podendo ser complexado pela matéria orgânica, quimiossorvido em óxidos e minerais silicatados e precipitado como carbonato, hidróxidos ou fosfato em condições de altos valores pH (McBride e col., 2001).

O Zn é um micronutriente para as plantas e para os humanos e o seu teor total no solo varia de 10 a 300 mg kg⁻¹ (Alloway, 1995).

Apesar da presença de metais nos fertilizantes minerais e corretivos adicionados aos solos, os metais presentes nos solos podem ser adicionados por outras fontes antrópicas como fungicidas, lodos de esgoto, restos da produção intensiva de animais e queima de combustíveis fósseis.

Os ETR são utilizados como indicadores de processos fisiológicos das plantas e pedológicos. Suas concentrações, distribuição e localização nas plantas são alvos de estudos recentes, assim como as relações solo-planta, interações no crescimento e cultivo e importância na fisiologia e bioquímica das plantas (Tyler, 2004). Ainda não há um consenso sobre as toxicidades destes elementos presentes nos organismos.

2.8 Metais e disponibilidade

Mais importante do que a concentração total, o importante para o meio ambiente é analisar a porção lábil ou disponível que pode ser inserida nos ciclos ambientais e conseqüentemente na cadeia alimentar.

A disponibilidade de elementos para as plantas pode ser avaliada a partir da utilização de uma metodologia apropriada, na qual a quantidade extraída é correlacionada com a concentração do elemento na planta (Domingues, 2009).

Já é sabido que, da porção lábil dos metais presentes no solo, somente uma pequena quantia chega efetivamente às partes comestíveis, em se tratando de frutos e sementes (Moraes, 2009). A disponibilidade ou não dos metais nos solos tem relação direta com o pH do solo (Carbonell e col., 1999; de Matos e col., 2001; Abreu Jr. e col., 2003; Baraud, 2006; Lopes, 2009). A TABELA 2. 4 apresenta os metais mais disponíveis nos solos e as condições para suas

disponibilidades. Todos os outros metais não citados na referida tabela têm disponibilidade muito pequena para as plantas (Kabata-Pendias, 2004).

TABELA 2. 4 Disponibilidade de alguns metais traços em diferentes condições de solo.

Condição do solo	Disponibilidade		
	pH	Alta	Moderada
Oxidante	< 3	Cd, Zn, Co, Cu, Ni	Mn, Hg, V
Oxidante	> 5	Cd, Zn	Mo, Se, Sr, Te, V
Oxidante rico em Fe	> 5	Nenhum	Cd, Zn
Redutor	> 5	Se, Mo	Cd, Zn, Cu, Mn, Pb, Sr
Redutor com H ₂ S	> 5	Nenhum	Mn, Sr

Adaptado de (Kabata-Pendias, 2004)

Geralmente a incorporação de metais pelas plantas é diretamente relacionada à concentração destes elementos no solo (Kashem e col., 2002). A competição entre os metais para o efeito da adsorção nas superfícies do solo ou incorporação pelas plantas depende da proporção relativa destes metais no solo e nos fertilizantes (Lambert e col., 2007), porém a concentração de metais nos tecidos vegetais não é alterada nos solos tratados com fertilizantes fosfatados, exceto pelo Cd que é aumentado proporcionalmente à aplicação destes fertilizantes (Armelin e col., 2008)

Quando se compara a aplicação de fertilizantes inorgânicos e a de lodo do esgoto nos solos, este último resulta em adições muito maiores de metais ao solo em relação aos fertilizantes. Além disso, um aumento significativo do teor de

metais nos solos devido à aplicação de fertilizantes leva décadas (McBride e col., 2001).

A disponibilidade de metais que tem baixas concentrações tem sido um problema crucial em estudos nas áreas de agricultura e meio ambiente. Ultimamente muitos estudos buscam informações acerca da disponibilidade de metais nos solos e sedimentos e assim inferir sobre os efeitos da mobilidade destes metais no solo e avaliar posteriormente as contaminações de águas subterrâneas e a possível fitotoxicidade.

A definição de métodos confiáveis de extração e a quantificação de metais em fertilizantes são imprescindíveis para os estudos de transferência desses elementos no sistema solo-planta-produto agrícola. Por outro lado, o estabelecimento de limites máximos de contaminantes nos fertilizantes deve levar em conta quanto o fertilizante tem destes elementos, quanto será disponibilizado para a planta e quanto será acumulado na parte comestível da planta.

Procedimentos de extração seqüenciais são os mais freqüentemente usados para determinar a disponibilidade de elementos potencialmente tóxicos em solos naturais, sedimentos e materiais industriais (Quevauviller e col., 1996; Pueyo e col., 2004; Leermakers e col., 2006; Bettiol e col., 2008; Fuentes e col., 2008), porém a maioria destes métodos são variações do procedimento clássico de Tessier (Tessier e col., 1979) no qual os metais associados a carbonatos, óxidos de Fe-Mn, material orgânico e resíduos de silicatos são extraídos respectivamente com cloreto de magnésio, ácido acético ou acetato de sódio, cloreto de hidróxiamônio, e peróxido de hidrogênio e ácido perclórico.

A concentração total de metais em amostras de solo ou rochas pode ser determinada com métodos drásticos, utilizando-se ácidos fortes, aquecimento por microondas (EPA 3052) ou com análise por ativação neutrônica instrumental (Abdel-Haleem e col., 2001; Abril e col., 2008).

Alguns trabalhos indicam o método EPA 3050B (Campos e col., 2005; dos Santos e col., 2009) que utiliza ácido nítrico, água oxigenada e aquecimento controlado ao máximo de 100°C em chapa elétrica e BCR-700 (Alvarez e col., 2006; Hejcman e col., 2009) que utiliza somente uma solução de EDTA-NH₄

pH=7,0, em temperatura ambiente, e decantação para avaliar a disponibilidade de metais nos solos pois simula condições de lixiviação leve, que tecnicamente é bem diferente da decomposição total da amostra.

2.9 Regulamentação atual para avaliação de metais

A Instrução Normativa nº 27 de 2006 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) dispõe sobre os limites máximos admitidos de metais tóxicos em fertilizantes, corretivos de solo. Em especial, o Anexo II trata de níveis máximos admitidos para fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio e macronutrientes secundários e o Anexo IV trata dos limites máximos para condicionadores de solo (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, 2006).

No Estado de São Paulo estão estabelecidos procedimentos, critérios e padrões para a proteção da qualidade do ar, das águas superficiais, assim como critérios e normas para controle da poluição por resíduos sólidos. O mesmo não ocorre, entretanto, para o solo e para as águas subterrâneas (CETESB, 2001). Mesmo assim são estabelecidos valores orientadores de qualidade e valores de prevenção para solos.

A TABELA 2.5 apresenta os valores de limites máximos de concentração de diversos metais estabelecidos pelo MAPA e pela CETESB.

A Instrução Normativa nº 24 de 2007 estabelece os métodos reconhecidos para determinação de metais tóxicos em fertilizantes, corretivos de solo, corretivos agrícolas e substratos para plantas (Ministério da Agricultura, 2007). Dentre os métodos reconhecidos está o EPA 3050B que será utilizado neste trabalho.

Embora não exista legislação vigente que regule os limites máximos de elementos de terras raras (ETR) presentes em qualquer amostra, estes elementos serão também analisados neste trabalho com a função de estabelecer um banco de dados para caracterização e/ou futura análise de toxicidade química.

TABELA 2.5 Limites máximos admitidos pelo MAPA de metais tóxicos em fertilizantes e condicionadores de solo e pela CETESB

	MAPA		CETESB	
Elemento	Limites máximos para fertilizantes (mg kg ⁻¹)	Limites máximos para condicionadores de solo (mg kg ⁻¹)	Referência de Qualidade do solo (mg kg ⁻¹)	Valor de Prevenção do Solo (mg kg ⁻¹)
As	10	20	3,5	15
Ba	-	-	75	150
Cd	20	8	< 0,5	1,3
Co	-	-	13	25
Cr	200	500	40	75
Cu	-	-	35	60
Hg	0,20	2,5	0,05	0,5
Ni	-	175	13	30
Pb	100	300	17	72
Se	-	80	0,25	5
Zn	-	-	60	300

3. OBJETIVOS

Este trabalho complementa uma série de pesquisas que vêm sendo realizadas pelo Laboratório de Radiometria Ambiental do IPEN sobre fosfogesso, subproduto gerado no processo de obtenção dos fertilizantes fosfatados.

O objetivo deste trabalho é quantificar As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se e Zn em amostras de fosfogesso com diferentes metodologias e comparar estes teores aos encontrados em superfosfato simples (SSP), superfosfato triplo (TSP), fosfato monoamônio (MAP) e o fosfato di-amônio (DAP) - fertilizantes primários mais comumente utilizados no Brasil.

Os metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foram determinados de acordo com a metodologia “EPA 3052”, que utiliza uma abertura drástica com HF e microondas. Os mesmos metais, As e Se também foram determinados de acordo com a metodologia “EPA 3050B”, recomendada pelo MAPA, que utiliza uma abertura menos drástica. Ambas as metodologias utilizam a técnica de absorção atômica com chama. As e Se serão analisados por ICPOES. Hg foi analisado com a metodologia EPA 7470.

A concentração total dos elementos Ba, Co, Cr e elementos de terras raras foi determinada pela técnica de análise por ativação neutrônica instrumental.

A disponibilidade dos metais As, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Se e Zn foi determinada segundo a metodologia “BCR-700” que utiliza extração branda com solução de EDTA e a técnica de ICP-OES.

Poucos dados sobre a presença de metais em fertilizantes fosfatados e fosfogesso foram publicados no Brasil. Com estes dados pretende-se comparar as quantidades de metais presentes em fertilizantes fosfatados mais utilizados no país e no fosfogesso; avaliar diferentes metodologias de análise de metais, inferir sobre a disponibilidade de metais presentes no fosfogesso e atestar a aplicação segura deste subproduto nos solos agrícolas quanto ao quesito de contaminação por metais.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Descrição e pré-tratamento das amostras

Foram cedidas amostras dos SSP, TSP, MAP e DAP e FG provenientes das principais indústrias nacionais, a saber, a Fosfertil (localizada em Uberaba, MG), a Ultrafertil e a Copebras (ambas localizadas em Cubatão, SP). Até a data das análises, as empresas Fosfertil e Ultrafertil não pertenciam ainda a Vale e serão indicadas com seus respectivos nomes originais.

A TABELA 4. 1 apresenta os tipos de amostras analisadas e suas respectivas indústrias produtoras. É importante ressaltar que as amostras analisadas foram coletadas por funcionários das indústrias, de acordo com seus critérios de amostragem e controle de qualidade.

TABELA 4. 1 - Amostras analisadas e suas indústrias produtoras

Amostra	Indústria	Localidade
DAP	Ultrafertil	Cubatão (SP)
MAP	Fosfertil e Ultrafertil	Uberaba (MG) e Cubatão (SP)
SSP	Copebras	Cubatão (SP)
TSP	Copebras e Fosfertil	Cubatão (SP) e Uberaba (MG)
FG	Copebras, Fosfertil e Ultrafertil	Cubatão (SP) e Uberaba (MG),

Todas as amostras fornecidas se apresentavam moídas e antes de serem analisadas foram secas em estufa a 60°C até obter massa constante e em seguida foram peneiradas seqüencialmente em malhas de 30 e 60 mesh, para a obtenção de um pó finamente dividido. Após esse tratamento, as amostras foram estocadas em frascos de polietileno e acondicionadas em dessecador à temperatura ambiente.

4.2 Reagentes, soluções, descontaminação de materiais

Água de alta pureza obtida por meio de um sistema de osmose reversa Millipore Rios 5[®] e um sistema desionizador Millipore Milli-Q foi usada em todo o trabalho.

Todos os ácidos inorgânicos usados foram de grau analítico P.A. (HNO₃ 65% (v/v), HCl 37% (v/v), HF 40% (v/v) e peróxido de hidrogênio 30% (v/v) da Merck). Além de EDTA da Merck e NH₄OH P.A. da Synth.

Soluções estoque analíticas (1000 mg L⁻¹) para calibração e controle de qualidade das metodologias foram preparadas por meio de diluições apropriadas das soluções padrão de absorção atômica (Specsol) em HNO₃ 5% (v/v).

Os materiais de referência para os controles de qualidade das metodologias foram: Buffalo River Sediment (NIST SRM 8704), San Joaquin Soil (NIST SRM 2709), Soil-7 (IAEA) e BEN (Basalt IWG-GIT).

Papel de filtro para filtração média foi utilizado quando necessário.

Para as análises no aparelho de Absorção Atômica com chama, uma pequena alíquota (100 µL) de La³⁺ 5% foi adicionada às amostras digeridas, uma vez que a presença de fosfatos ou silicatos nas amostras impedem a atomização completa de Ni pela formação de compostos estáveis. A solução foi preparada dissolvendo-se 5,85g de La₂O₃ (Fluka, 99,98 (m/m) %) em 5mL de HCl concentrado. Após o resfriamento da solução, esta solução foi transferida para um balão volumétrico de 100mL e avolumada com água Milli-Q.

As soluções obtidas nas extrações foram armazenadas em frascos de polietileno, identificados com etiquetas e estocados em temperatura ambiente.

Para descontaminação dos materiais plásticos, de teflon e vidrarias, estes foram lavados com água de torneira, inicialmente. Em seguida, foram colocados em um banho de descontaminação contendo uma solução de HNO₃ 10% (v/v) e sabão neutro Extran, permanecendo por um período de 24 horas. Após este procedimento, os materiais foram lavados abundantemente com água Milli-Q (resistividade 18 mΩ cm).

Para as extrações envolvendo EDTA-NH₄, as amostras foram acondicionadas a 4°C.

4.3 Análise por ativação com nêutrons instrumental

4.3.1 Análise por ativação com nêutrons (INAA) - princípios do método

A análise por ativação neutrônica instrumental (INAA) é um método de análise multielementar não destrutivo, podendo-se determinar até 40 elementos em uma mesma medida (Orvini e col., 2000; Abdel-Haleem e col., 2001; Silva e col., 2006; Gaudry e col., 2007). Este método baseia-se em uma reação nuclear resultante da interação de um nêutron com um núcleo alvo, produzindo um núcleo radioativo, que irá decair de acordo com a meia vida do radioisótopo formado. A reação (n,γ) é a mais comumente empregada em análise por ativação, devido a utilização de detectores semicondutores com alta capacidade para medir e discriminar as energias dos raios gama emitidos pelos núclídeos excitados. A irradiação pode ser feita com nêutrons térmicos e epitérmicos e a radioatividade resultante é medida por meio da espectrometria gama, para cada radioisótopo formado na irradiação.

Esta técnica tem sido amplamente utilizada na determinação de elementos traço em quantidades da ordem de mg kg⁻¹, em matrizes variadas. Uma vez que a intensidade da radiação emitida é proporcional à concentração do radionuclídeo na amostra, é possível determinar as concentrações de terras raras e de outros elementos nas amostras por meio de comparações com concentrações em padrões certificados.

Os materiais de referência utilizados foram Soil-7, da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e BEN (Basalt IWG-GIT).

A TABELA 4.2 lista os elementos quantificados neste trabalho, bem como suas respectivas concentrações nos padrões Soil-7 e BEN, suas energias (keV) e respectivas meias-vidas.

TABELA 4.2 - Elementos analisados por ativação neutrônica. Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$), radioisótopo formado na ativação, energia (keV) dos raios gama utilizados na espectrometria gama e suas respectivas meias-vidas. * Valor informativo

Elemento	BEN	Soil 7	Radioisótopo	E (keV)	Meia vida
Ba	1025 $\pm$ 30	159*	^{131}Ba	496	11,8d
Ce	152 $\pm$ 4	61 $\pm$ 7	^{141}Ce	145	32,5d
Co	60 $\pm$ 2	8,9 $\pm$ 0,9	^{60}Co	1173 e 1332	5,72a
Cr	360 $\pm$ 12	60 $\pm$ 13	^{57}Cr	320	27,7d
Eu	3,6 $\pm$ 0,18	1 $\pm$ 0,2	^{152}Eu	1408	13,33a
La	82 $\pm$ 1,5	28 $\pm$ 1	^{140}La	328 e 1596,21	40,72h
Lu	0,24 $\pm$ 0,03	0,3	^{177}Lu	208,36	6,71d
Nd	67 $\pm$ 1,5	30 $\pm$ 6	^{174}Nd	91,1 e 531,01	10,98d
Sm	12,2 $\pm$ 0,3	5,1 $\pm$ 0,3	^{153}Sm	103,18	46,72h
Tb	1,3 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,2	^{160}Tb	879,38	72,3d
Yb	1,8 $\pm$ 0,2	2,4 $\pm$ 0,4	^{169}Yb	177,21 e 197,98	32,02d

4.3.2 Determinação de elementos terras raras (ETR), Ba, Cr e Co

A análise por ativação com nêutrons (INAA) permite determinar os elementos Ba, Co e Cr e os elementos terras raras Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb.

O procedimento experimental compreende a irradiação das amostras pré-tratadas e dos padrões nas mesmas condições. As massas das amostras e dos padrões utilizados são de aproximadamente 150 e 120 mg respectivamente que, depois de pesadas, foram seladas em invólucros de plástico e papel alumínio. Os tempos de irradiação, resfriamento e contagem são definidos considerando-se os objetivos da análise e os tipos de matrizes.

As amostras foram irradiadas no reator IEA-R1 do IPEN durante um período de 8 horas sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, e logo após a irradiação foram abertas no Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica – LAN do Centro do Reator de Pesquisas - CRPQ.

Utilizou-se um detector germânio hiperpuro (HPGe) com janela de berílio modelo GMX 25190 com 23% de eficiência relativa e resolução 2,1 keV relativo ao ^{60}Co da marca ORTEC, associado a um sistema eletrônico constituído de BIN 4001A ORTEC, fonte de alta tensão 459 ORTEC, Amplificador 572 ORTEC, Multicanal 919E ETHERNIM com 4096 canais ORTEC, um computador com programa emulador de multicanal Maestro da ORTEC e programa de análise de espectros InterWinner-WinnerGamma 6.0 da ORTEC

A primeira contagem realizada após um tempo de 5 a 10 dias de decaimento, permitiu a identificação dos elementos La, Nd, Sm, Tb e Yb. Na segunda contagem realizada após 15 dias de decaimento, foram identificados os elementos Ba, Ce, Co, Cr, Eu, Lu. A análise dos espectros foi feita utilizando-se o programa WinnerGamma na plataforma do InterWinnerGamma 1998.

4.3.3 Cálculo da concentração das terras raras e dos demais elementos

A concentração é obtida pela comparação das áreas dos picos, obtidos no espectro gama da amostra irradiada e dos padrões que são irradiados juntamente com as amostras, utilizando-se para o cálculo a seguinte expressão:

$$C_a^i = \frac{(A_a^i \cdot m_p \cdot C_p^i) \cdot e^{\lambda(t_a - t_p)}}{A_p^i \cdot m_a} \quad (\text{EQUAÇÃO 4.1})$$

onde: C_a^i = concentração do elemento i na amostra ($\mu\text{g g}^{-1}$ ou %)

C_p^i = concentração do elemento i no padrão ($\mu\text{g g}^{-1}$ ou %)

A_a^i = área do pico do elemento i na amostra (cps)

A_p^i = área do pico do elemento i no padrão (cps)

m_a e m_p = massas da amostra e do padrão, respectivamente (g)

λ = constante de decaimento do radioisótopo (t^{-1})

t_a e t_p = diferença de tempo entre as contagens da amostra e do padrão, respectivamente (min)

4.3.4 Cálculo do limite de detecção

O limite de detecção (LID) para a análise por ativação com nêutrons, sob as condições em que foram realizadas as medidas neste trabalho para a análise das amostras, foi calculado utilizando-se os materiais de referência Soil-7 e BRS, segundo a EQ 4.2 (Keith e col., 1983):

$$LID = \frac{3 \cdot V \cdot \sqrt{Bg}}{T \cdot C} \quad (\text{EQUAÇÃO 4.2})$$

Onde:

V = valor certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)

Bg = contagem da radiação de fundo no fotopico do elemento de interesse (contagens)

T = tempo de contagem (s)

C = contagens no fotopico do elemento de interesse (cps)

4.3.5 Estudo da reprodutibilidade e exatidão da análise por ativação com nêutrons (INAA)

Para a verificação da precisão e exatidão do método de INAA foram utilizados os padrões de referência Soil-7 e BEN, calculando-se a concentração de um em função do outro. A FIGURA 4.1 e a FIGURA 4.2 mostram a razão entre os valores obtidos e certificados, ou de referência, para o Soil-7 e BEN, respectivamente. Os resultados apresentados correspondem à média de 3 determinações.

FIGURA 4.1 Razão entre os valores certificados ou de referência, e os valores calculados para o padrão Soil-7 para verificação da exatidão da análise por ativação neutrônica.

FIGURA 4.2 Razão entre os valores certificados ou de referência, e os valores calculados para o padrão BEN para verificação da exatidão da análise por ativação neutrônica.

Os valores das concentrações dos elementos nos materiais certificados ou de referência, bem como os determinados experimentalmente, o erro relativo (ER) e o desvio padrão relativo (DPR) associado, estão apresentados na TABELA 4.3 na TABELA 4.4.

Estas tabelas apresentam os resultados para o controle de qualidade dos elementos analisados no padrão de referência Soil-7e no padrão BEN e seus valores de LID.

Em ambas amostras o Se não pôde ser analisado, pois a presença de tântalo (Ta) nas amostras interfere na quantificação do Se.

TABELA 4.3 Média das concentrações obtidas ($\mu\text{g.g}^{-1}$) para o material de referência Soil-7 utilizando-se BEN como padrão

Elemento	Valor certificado – Soil-7 IAEA	Valor obtido	DPR %	ER %	LID
Ba	159*	177,0 $\pm$ 25,3	14,2	11,3	81,0
Co	8,9 $\pm$ 0,9	8,3 $\pm$ 0,2	2,4	6,7	0,7
Ce	61 $\pm$ 7	59,9 $\pm$ 3,5	5,8	1,8	2,5
Cr	60 $\pm$ 13	66,3 $\pm$ 6,7	10,1	10,5	3,6
Eu	1,0 $\pm$ 0,2	0,97 $\pm$ 0,07	7,2	3,0	0,09
La	28 $\pm$ 1	28,6 $\pm$ 0,3	1,2	2,15	0,6
Lu	0,3	0,3 $\pm$ 0,07	2,1	-	0,12
Nd	30 $\pm$ 6	29,9 $\pm$ 3,5	11,7	0,3	5,0
Sm	51 $\pm$ 0,3	46 $\pm$ 0,1	0,2	9,8	0,05
Tb	0,6 $\pm$ 0,2	0,6 $\pm$ 0,1	16,7	-	0,26
Yb	2,4 $\pm$ 0,4	3,0 $\pm$ 0,4	13,3	25,0	0,2

DPR – Desvio padrão relativo; ER – Erro relativo; Os valores apresentados sem o desvio padrão correspondem a valores de informação.

Para o padrão Soil-7 a precisão variou de 1,2 a 16,7% e a exatidão de 0,3 a 25%.

Para o padrão BEN a precisão variou de 1,6 a 30% e a exatidão de 0,8 a 23,8%. Os resultados obtidos mostram que a metodologia aplicada apresenta boa reprodutibilidade.

As concentrações de As não foram consideradas, pois suas validações (precisão e exatidão) não foram satisfeitas.

Tabela 4.4 Média das concentrações obtidas para o material de referência BEN utilizando-se Soil-7 como padrão ($\mu\text{g g}^{-1}$).

Elemento	Valor certificado BEN	Valor obtido	DPR %	ER %	LID
Ba	1025 $\pm$ 30	1211,3 $\pm$ 160	13,2	18,2	148
Ce	152 $\pm$ 4	171,6 $\pm$ 10,0	5,8	12,8	3,8
Co	60 $\pm$ 2	60,5 $\pm$ 1,6	2,6	0,8	1,6
Cr	360 $\pm$ 12	366,7 $\pm$ 37,3	10,2	1,8	8,1
Eu	3,6 $\pm$ 0,18	3,7 $\pm$ 0,3	8,1	2,8	0,08
La	82 $\pm$ 1,5	81,2 $\pm$ 1,0	1,2	0,9	0,5
Lu	0,24 $\pm$ 0,03	0,23 $\pm$ 0,07	30,4	4,2	0,2
Nd	67,0 $\pm$ 1,5	63,8 $\pm$ 7,0	10,9	4,8	6,2
Sm	12,2 $\pm$ 0,3	9,3 $\pm$ 0,3	3,2	23,8	0,07
Tb	1,3 $\pm$ 0,1	1,6 $\pm$ 0,2	5,6	23	0,41
Yb	1,8 $\pm$ 0,2	1,6 $\pm$ 0,2	12,5	11,1	0,16

DPR – Desvio padrão relativo; ER – Erro relativo; Número de amostras analisadas: 4

4.4 Análise por Absorção Atômica com chama

4.4.1 Absorção Atômica com chama (FAAS) - princípios do método

A espectrometria de absorção atômica trata da interação dos diferentes tipos de radiação com a matéria e a atomização por chama é a mais comum.

A passagem de radiação visível ou ultravioleta policromática através de um meio constituído de partículas monoatômicas provoca a absorção de algumas frequências bem definidas (Skoog e col., 2002).

Em um atomizador de chama, uma solução da amostra é nebulizada por um fluxo de oxidante gasoso, misturada com um combustível gasoso de ar e acetileno e levada à chama onde ocorre a atomização. A dissociação da maior parte dessas moléculas resulta em um gás atômico.

O gás atômico passa pelo feixe de radiação proveniente da lâmpada de catodo oco e a energia eletromagnética é transferida para os átomos que compõe a amostra, cuja representação é apresentada na FIGURA 4.3.

A absorbância desta energia da radiação pelos átomos da amostra é definida pela EQ 4.3:

$$A = -\log_{10} T = \log P_0 / P \quad (\text{EQUAÇÃO 4.3})$$

FIGURA 4.3 Atenuação do feixe de radiação por uma solução absorvente. Adaptado de Skoog et al. 2002

Onde T é transmitância (fração da radiação transmitida através do meio), P_0 é a medida de potência antes que um feixe passe através do meio que contém o analito e P depois que atravessa o meio.

Para radiações monocromáticas, a absorbância é diretamente proporcional ao caminho b através do meio e à concentração c das espécies absorventes (Skoog e col., 2002).

Esta relação é dada por:

$$A = abc \text{ (EQUAÇÃO 4.4)}$$

Onde a é uma constante de proporcionalidade chamada de absorvidade, b é chamado de caminho ótico (em cm) e c é a concentração do analito (em g.L^{-1}).

As equações 1 e 2 são expressões da Lei de Beer que são as bases para análises quantitativas para as medidas por absorção atômica. A partir dela que podemos inferir que a proporcionalidade entre a absorbância e a concentração dos analitos é uma relação linear.

As análises foram realizadas empregando-se um espectrofotômetro de absorção atômica com chama Perkin Elmer com corretor de fundo de fonte contínua (modelo AAnalyst® 100, FIGURA 4.4) e os parâmetros instrumentais utilizados estão descritos na TABELA 4.5.

FIGURA 4.4 Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama AAnalyst100 Perkin Elmer do Laboratório de Radiometria Ambiental (LRA)

TABELA 4.5 Parâmetros instrumentais do FAAS

Parâmetros específicos para os elementos	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Fonte de radiação	HCL*	HCL	HCL	HCL	HCL
Corrente da lâmpada (mA)	4	30	30	10	20
Comprimento de onda (nm)	228,8	324,0	232,0	218,0	213,9
Fenda de saída (nm)	0,7	0,7	0,2	0,7	0,7
Intervalo de trabalho (mg L ⁻¹)	1,5-16,0	5-35	5-32	5-50	0,3-3,5
Parâmetros específicos instrumentais					
Corretor de fundo	Lâmpada de deutério				
Modo de medida	Absorbância				
Composição da chama	Ar/Acetileno (oxidante)				

*HCL- Hollow Cathode Lamp

Para a análise de Hg utilizou-se o método de atomização por vapor frio, seguida pela espectrometria de absorção atômica. Nesta análise o Hg é convertido a Hg²⁺ por tratamento de amostra com uma mistura oxidante de HNO₃ e H₂SO₄ seguida pela redução do Hg²⁺ a metal com SnCl₂. O Hg elementar é então varrido em um longo tubo de absorção por borbulhamento com uma corrente de gás inerte através da mistura na qual o elemento foi formado. Completa-se a análise com a medida da absorbância em 253,7nm (EPA7471, 2007). Estas análises foram realizadas pelo laboratório de análises ambientais CEIMIC.

4.4.2 Determinação dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn utilizando-se a metodologia USEPA 3052 –extração drástica com microondas e HF

Pesou-se aproximadamente 2 g de cada amostra já na forma de pó em balança analítica.

As amostras e os materiais de referência foram analisados utilizando-se o microondas CEM, com o 3 ciclos de abertura; a primeiro com a adição de 9mL HNO₃ (65% v/v Merck) nas amostras, o segundo adicionando-se 2mL HF (40% v/v) e HNO₃ e o terceiro adicionando-se 2mL H₂O₂ e 1mL HNO₃ ou 1mL HF.

O filtrado foi coletado, diluído em 50mL de água Milli-Q (5% HNO₃) e acondicionado em um frasco de polietileno de 100mL. Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foram analisadas com o FAAS.

4.4.2.1 Controle de Qualidade dos resultados obtidos com a metodologia USEPA3052

Para avaliar a linearidade realizou-se a análise da correlação entre as diversas concentrações das soluções padrão de cada elemento e suas respectivas absorbâncias. Em todos os casos foram observados coeficiente de correlação r^2 superiores a 0,98.

O limite de detecção (LD) é a concentração mínima de analito que pode ser detectada em um nível confiável. Este limite depende da razão entre a magnitude do sinal analítico e o tamanho das flutuações estatísticas no sinal do branco.

O limite de quantificação (LQ) é a menor concentração na qual as medidas serão realizadas nas análises. Pode ser considerado como sendo o menor ponto da curva de calibração.

O LD foi calculado pela relação entre os valores médios obtidos em 20 leituras de amostras de branco (M_{branco}) e seus desvios padrões (DP), segundo a equação 4.5 (Skoog e col., 2002) abaixo. Os valores são apresentados na TABELA 4.6.

$$LD = M_{\text{branco}} + 3 DP_{\text{branco}} \text{ (EQUAÇÃO 4.5)}$$

Considerou-se o LQ como sendo o menor ponto das curvas de calibração e neste trabalho, portanto, admitiu-se o LQ como sendo o menor valor de concentração do respectivo metal confiavelmente quantificável nas amostras.

TABELA 4.6 Limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) (mg kg^{-1})

Elemento	LD	LQ
Cd	0,4	1,5
Cu	0,3	5,0
Ni	0,1	5,0
Pb	0,2	5,0
Zn	0,1	0,3

Para a análise em FAAS, o manual de utilização do usuário (Manual, 1996) recomenda o uso de um agente sequestrante para a análise de Ni em presença de fosfatos. Amorim Filho (Amorim Filho, 2006) determinou a presença de alguns metais em amostras de rochas fosfáticas para uso na agricultura e em grãos de café utilizando o AAnalyst100 (Perkin Elmer) e constatou que os valores de concentração dos elementos analisados sem a adição da solução de sequestrante foi sistematicamente inferior aos obtidos em meio de La^{3+} . A presença de fosfatos ou silicatos nas amostras inibe a atomização completa do Ni pela formação de compostos estáveis (Manual, 1996). Amorim Filho verificou que a melhor proporção da solução de sequestrante La^{3+} foi de concentração 5% (m/v) para evitar as possíveis interferências químicas. Para as análises de Ni adicionou-se uma pequena alíquota (100 μL) de La^{3+} 5% (m/v).

Para avaliar a exatidão e precisão da metodologia EPA 3052 foram analisados os elementos dos padrões de referência Buffalo River Sediment SRM 8704 e San Joaquin Soil SRM 2709, ambos da National Institute of Standards and Technology (NIST).

Foram analisadas 11 replicatas de amostras de SRM-2709 San Joaquin e apenas triplicata para o SRM-8704 Buffalo River devido a problemas

técnicos com o aparelho de abertura com microondas. As médias dos resultados estão apresentadas na TABELA 4.7 e na TABELA 4.8 e as razões entre os valores certificados e os calculados estão na FIGURA 4.5 e na FIGURA 4.6, respectivamente.

TABELA 4.7 Resultados para exatidão e precisão da análise de metais - padrão San Joaquin Soil SRM2709 NIST - referentes à metodologia USEPA3052. (mg. kg⁻¹)

SRM 2709	Valor certificado	Valor médio encontrado	DPR %	ER %
Cd	0,38 ± 0,01	< 1,5	-	-
Cu	34,6 ± 0,7	37,5 ± 2,0	0,75	8,4
Ni	88 ± 5	88,2 ± 1,4	1,6	0,2
Pb	18,9 ± 0,5	18,3 ± 1,4	7,7	3,3
Zn	106 ± 3	106,8 ± 3,8	3,6	0,7

DPR – Desvio padrão relativo; ER – Erro relativo; Número de amostras analisadas:11 O erro corresponde ao desvio padrão da média dos resultados.

Os resultados apresentaram desvios padrão e erros relativos inferiores a 10%, exceto para o Cd devido às baixas concentrações deste elemento nos padrões analisados.

No caso do SRM 8704, também se considera o pequeno número de amostras analisadas. Este fato pode aumentar a dispersão dos dados, aumentando assim o erro associado às medidas e distanciando os valores medidos do valor certificado.

Os desvios padrões relativos menores do que 10% atestam a precisão da metodologia.

FIGURA 4.5 Razão entre os valores certificados ou de referência, e os valores calculados para o padrão San Joaquin Soil para verificação da exatidão da análise da metodologia USEPA 3052, por FAAS.

TABELA 4.8 Média dos resultados de metais para Buffalo River SRM8704 NIST - referentes à metodologia USEPA3052 (mg. kg⁻¹)

SRM 8704	Valor certificado	Valor médio encontrado	DPR%	ER %
Cd	2,94 ± 0,29	3,6 ± 0,4	11,1	22,4
Ni	42,9 ± 3,7	44,2 ± 0,6	1,3	3,0
Pb	150 ± 17	158,2 ± 7,8	4,9	5,5
Zn	408 ± 15	409,6 ± 14,5	3,5	0,4

DPR – Desvio padrão relativo; ER – Erro relativo; Número de amostras analisadas:3 O erro corresponde ao desvio padrão da média dos resultados.

FIGURA 4.6 - Razão entre os valores certificados ou de referência, e os valores calculados para o padrão Buffalo River Sediment para verificação da exatidão da análise da metodologia USEPA 3052, por FAAS.

4.4.3 Determinação dos metais As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Se, Pb e Zn utilizando-se a metodologia USEPA 3050B – extração sugerida pelo MAPA e Hg via USEPA 7470

Pesou-se aproximadamente 1 g de cada amostra já na forma de pó em balança analítica; adicionou-se 10ml de HNO_3 (65% m/v) a cada amostra. As alíquotas foram aquecidas a 70°C em chapa elétrica por 15-20 minutos. Adicionou-se mais 5 ml de HNO_3 e a solução aqueceu-se novamente por 30 minutos. Alíquotas de 5ml de HNO_3 foram adicionados até que não existisse mais a formação de vapor marrom.

A solução foi aquecida até que seu volume fosse reduzido a 5 ml. Esta alíquota foi então resfriada à temperatura ambiente e adicionou-se 2 ml de água destilada e 3 ml H_2O_2 (30%) e a solução foi aquecida novamente até próximo da secura e daí adicionou-se 20mL HCl 0,1M. A solução foi aquecida por meia hora para dissolver todos os sais. A solução foi resfriada e depois filtrada. O resíduo foi lavado primeiramente com 3ml HCL 0,1M e depois com água Milli-Q.

O filtrado foi coletado, diluído em 50ml de água Milli-Q (5% HNO_3) e acondicionado em um frasco de polietileno de 100ml. Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foram analisadas com o FAAS.

Os teores de As, Co, Cr, Se e Hg não puderam ser analisados no aparelho de Absorção atômica com chama do LRA, pois este não possuía a sensibilidade necessária para estas determinações. As amostras foram enviadas a 2 laboratórios particulares de análises ambientais, a saber; CEIMIC e o Centro de Química do Meio Ambiente (CQMA/IPEN) e para suas determinações utilizou-se um espectrômetro de emissão por plasma indutivamente acoplado (ICPOES).

Para as análises de Hg, o método de extração é idêntico ao EPA 3050B e o único diferencial é que as análises são feitas em Absorção atômica com a técnica de vapor frio.

O ICPOES também trata da interação de radiação com a matéria mas neste instrumento, a atomização é feita por um plasma.

4.4.3.1 Controle de Qualidade dos resultados obtidos pela metodologia USEPA3050B

Para avaliar a exatidão e precisão do método de extração EPA 3050B utilizou-se o padrão de referência SRM2709 San Joaquin Soil. Este padrão de referência é indicado em seu próprio certificado como sendo um padrão para controle de qualidade para avaliação da potencial lixiviação e, portanto, da disponibilidade de alguns metais no meio ambiente.

Este padrão de referência traz valores certificados para a avaliação de disponibilidade que só devem ser determinados segundo o método EPA3050 seguido de análise em FAAS ou ICP-OES.

Foram analisadas 10 replicatas do padrão de referência SRM 2709 San Joaquin utilizando FAAS para a análise. Os resultados obtidos são apresentados na TABELA 4.9.

Os valores de concentração obtidos foram satisfatórios, com desvios padrão relativos abaixo de 10% em relação aos resultados médios e concordam com os correspondentes valores certificados e suas faixas de concentração. Com estes dados pode-se atestar que o controle de qualidade dos resultados para avaliação de disponibilidade é satisfatório e confiável.

Os resultados apresentaram desvios padrão relativos inferiores a 10%, exceto para o Pb, com DPR de 11,8%.

TABELA 4.9 Média resultados de metais para SRM2709 NIST utilizando-se a metodologia USEPA3050B, (mg.kg⁻¹)

Elemento/SRM 2709	Valor certificado	Valor médio encontrado	DPR%	ER %
Cd	< 1	< LD	-	
Cu	33 ± 7	30,3 ± 1,4	4,7	8,1
Ni	77,5 ± 12,5	71,3 ± 1,1	1,5	8
Pb	15 ± 3	13,8 ± 1,6	11,8	8
Zn	103,5 ± 16,5	92,8 ± 3,3	3,5	10,3

DPR – Desvio padrão relativo. Número de amostras analisadas: 10. O erro corresponde ao desvio padrão da média dos resultados.

4.4.4 Determinação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Se, Pb, Zn utilizando-se a metodologia BCR-700 EDTA – extração para avaliação da disponibilidade

Para o procedimento experimental, preparou-se uma solução de EDTA-NH₄ 0,05M, adicionando-se 146,12±0,05g de EDTA em 800±20 ml de água destilada, com agitação. Adicionou-se 130±5ml de solução concentrada de amônia até que todo o EDTA fosse dissolvido. Filtrou-se a solução acertou-se o pH para 7,0 com gotas de HCl concentrado. A solução foi diluída em água Milli-Q na relação 1:10 para fazer as análises.

Pesou-se 5g de cada amostra em um béquer e adicionou-se 50ml de EDTA-NH₄ e agitou-se por 1 hora com barra magnética. Esta solução foi centrifugada por 10 minutos com 3000g na centrífuga marca CEM. O sobrenadante foi filtrado em filtro de papel e armazenado em frasco de polietileno e armazenado a 4°C.

Todas as amostras de fertilizantes fosfatados (DAP, MAP, SSP e TSP) e fosfogesso provenientes das três maiores produtoras de fertilizantes foram abertas no LRA. O filtrado foi coletado e armazenado a 4°C em frascos de polietileno.

As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Se, Pb e Zn foram analisados no laboratório de análises ambientais CEIMIC por ICPOES.

4.4.4.1 Controle de Qualidade dos resultados obtidos pela metodologia BCR-700 EDTA

Para avaliar a exatidão e precisão do método de extração BCR-700 EDTA utilizou-se o padrão de referência BCR484 Sewage Sludge Amended (Terra Rosa) Soil.

Este padrão de referência traz valores certificados para a avaliação de disponibilidade de metais. Este padrão e as amostras devem ser determinados em ICPOES.

Foram analisadas duplicatas do padrão de referência BCR484 Sewage Sludge Amended (Terra Rosa) Soil utilizando ICPOES para a análise. Os resultados obtidos são apresentados na TABELA 4.10 e suas respectivas razões entre os valores certificados e o valor médio encontrado estão representados na FIGURA 4.7.

Os valores de razão entre os valores obtidos e certificados são bem variáveis. Um dos possíveis fatores para estes resultados pode ser as baixas concentrações de Cd e Ni no padrão BCR-484 e a sensibilidade da aparelhagem utilizada, além de possíveis perdas ou contaminações durante a extração.

Os resultados apresentados atestam satisfatoriamente o controle de qualidade dos resultados para avaliação de disponibilidade.

TABELA 4.10 Média dos resultados de metais no padrão de referência BCR-484 utilizando-se a metodologia BCR-700, (mg.kg^{-1})

Elemento/BCR484	Valor certificado	Valor médio encontrado
Cd	$0,51 \pm 0,03$	$< 0,3$
Cu	88 ± 4	95,6
Ni	$1,39 \pm 0,11$	2,1
Pb	$47,9 \pm 2,6$	47,5
Zn	152 ± 7	159,6

FIGURA 4.7 Razão entre os valores certificados ou de referência, e os valores calculados para o padrão Buffalo River Sediment para verificação da exatidão da análise da metodologia BCR-700, analisado por ICPOES.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados analíticos da concentração de metais e de elementos terras raras (ETR) obtidos nas amostras analisadas de fertilizantes SSP, TSP, MAP e DAP e fosfogesso.

Ba, Co, Cr e os elementos terras raras Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb foram analisados por INAA. Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foram analisados com a metodologia EPA3052 e posterior análise em FAAS. Esta metodologia de abertura é considerada drástica por fazer uso de ácido fluorídrico e o aquecimento com microondas. Cd, Cu, Ni, Pb e Zn também foram analisados nas amostras segundo a metodologia recomendada pelo MAPA e pela CETESB – EPA 3050B - utilizando-se ácidos fortes e água oxigenada, em chapa elétrica, com análise em FAAS. As, Se e Hg foram analisados em ICPOES. Na literatura não foram encontradas metodologias específicas para a determinação de metais em amostras de fertilizantes e fosfogesso. Neste trabalho procurar-se-á comparar os resultados obtidos utilizando-se as metodologias EPA3052 e EPA3050B definidas para solo.

Para avaliar a fração lábil de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em fertilizantes fosfatados e fosfogesso, as amostras foram analisadas segundo o protocolo estabelecido pela Comunidade Européia BCR-700 para avaliação da disponibilidade destes metais para o meio ambiente. Estas análises foram realizadas com ICPOES.

O Diagrama 1 abaixo representa as análises realizadas.

Diagrama 1. Metodologias utilizadas

5.1 Determinação de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nas amostras de FG, SSP, TSP, MAP e DAP utilizando as metodologias EPA 3052 e EPA 3050B e FAAS

Os resultados médios de concentração obtidos em amostras de fertilizantes e fosfogesso utilizando-se o método de análise de extração drástica com uso de microondas EPA 3052 e o recomendado pelo MAPA, EPA 3050B, estão apresentados na TABELA 5.1. Os resultados que estão abaixo dos limites de detecção do aparelho utilizado (FAAS) estão indicados como sendo < (menor que).

Nas FIG 5.1 a 5.5 são apresentados os resultados obtidos com ambas as metodologias para os elementos Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, juntamente com os limites estabelecidos pelo MAPA, para fertilizantes e condicionadores de solo, e pela CETESB, para efeito de comparação.

A maioria dos resultados obtidos utilizando-se a metodologia EPA3052 apresentou valores maiores de concentração, devido à abertura de parte dos

silicatos presentes nas amostras que não podem ser abertas somente com HNO_3 .

Considerando-se os resultados de Cd obtidos com a abertura menos drástica (EPA 3050B), todas as concentrações obtidas tanto para o fosfogesso quanto para os fertilizantes encontram-se abaixo do limite de prevenção da CETESB (FIGURA 5.1). As concentrações de Cd em todas as amostras de fosfogesso estão abaixo dos limites estabelecidos pelo MAPA e pela CETESB, independentemente do tipo de abertura utilizada na análise. As concentrações de Cd nas amostras de fertilizantes apresentaram valores bastante diferentes para os dois tipos de abertura, indicando a necessidade de um protocolo de abertura e de análise específica para fertilizantes. As concentrações de Cd em todas as amostras de fertilizantes analisadas com a metodologia EPA3052 estão abaixo do limite máximo estabelecido pelo MAPA para fertilizantes.

O Cu é considerado um elemento essencial para as plantas. Nos EUA é usualmente adicionado aos fertilizantes para que o crescimento da planta seja adequado (He e col., 2005) pois ajuda na fotossíntese das plantas. Todas as amostras analisadas apresentaram concentrações de Cu bastante similares, independentemente do tipo de abertura utilizada, evidenciando a fácil disponibilidade deste elemento (FIGURA 5.2). Somente o fertilizante TSP da Copebras apresentou concentração de Cu acima do limite de prevenção estabelecido pela CETESB. As concentrações de Cu obtidas nos fertilizantes e fosfogesso brasileiro não são preocupantes, não sendo este elemento regulado pelo MAPA. A CETESB estabelece o limite de prevenção devido ao fato de alguns tipos de solo adsorverem mais este metal, tornando-o um parâmetro para poluição de solo agrícola (Casarini e col., 2001).

FIGURA 5.1 – Relação entre concentração de Cd nas amostras e os limites máximos permitidos pelo MAPA e pela CETESB.

FIGURA 5.2 - Relação entre concentração de Cu nas amostras e os limites máximos permitidos pelo MAPA e pela CETESB

TABELA 5.1. Resultados médios de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn para as aberturas EPA 3052 e EPA 3050B (mg kg⁻¹)

Amostra/ Procedência	Cd		Cu		Ni		Pb		Zn	
	EPA 3052	EPA 3050B	EPA 3052	EPA 3050B	EPA 3052	EPA 3050B	EPA 3052	EPA 3050B	EPA 3052	EPA 3050B
FG Copebras	< 1,5	< 1,5	12,5 ± 0,3	8,6 ± 1,1	9,4 ± 2,6	8,2 ± 2,8	14,0 ± 1,6	7,9 ± 1,9	11,6 ± 0,3	10,7 ± 0,3
FG Fosfertil	< 1,5	< 1,5	9,8 ± 0,3	6,5 ± 1,2	11,2 ± 2,3	13,0 ± 2,1	19,4 ± 1,3	9,8 ± 1,8	13,8 ± 0,4	8,2 ± 0,2
FG Ultrafertil	< 1,5	< 1,5	13,7 ± 0,4	10,0 ± 1,0	15,5 ± 1,9	17,6 ± 1,8	23,3 ± 1,2	10,6 ± 1,8	15,1 ± 0,5	9,3 ± 0,3
MAP Fosfertil	1,8 ± 0,1	< 1,5	24,9 ± 0,5	18,9 ± 0,8	16,1 ± 1,9	11,6 ± 2,3	20,8 ± 1,3	9,3 ± 1,9	43,3 ± 1,5	40,2 ± 1,4
MAP Ultrafertil	5,2 ± 0,3	< 1,5	53,3 ± 1,1	49,8 ± 2,1	65,1 ± 7,1	42,6 ± 5,4	45,1 ± 1,6	9,7 ± 1,8	58,9 ± 2,0	73,6 ± 2,6
TSP Copebras	17,8 ± 0,3	< 1,5	81,8 ± 1,8	94,5 ± 4,0	83,9 ± 10,4	49,6 ± 6,7	70,0 ± 2,4	14,5 ± 1,6	78,8 ± 2,8	69,6 ± 2,4
TSP Fosfertil	5,5 ± 0,3	< 1,5	16,7 ± 0,4	20,4 ± 1,0	18,2 ± 1,8	14,5 ± 2,0	60,6 ± 2,2	11,7 ± 1,7	30,5 ± 1,0	34,0 ± 1,1
SSP Copebras	11,7 ± 0,7	< 1,5	47,4 ± 1,0	47,2 ± 2,0	51,9 ± 6,7	30,5 ± 3,1	53,3 ± 4,2	13,4 ± 1,6	42,2 ± 1,4	39,8 ± 1,3
DAP Ultrafertil	5,6 ± 0,3	< 1,5	34,6 ± 0,7	33,8 ± 2,6	45,3 ± 5,2	34,1 ± 3,7	51,6 ± 2,0	10,5 ± 1,8	48,8 ± 1,7	58,0 ± 2,0

Número de amostras analisadas: 3 para EPA 3052 e 6 para EPA 3050B. O erro corresponde ao desvio padrão da média dos resultados.

Ni é considerado um micronutriente para plantas, sendo responsável essencial para o metabolismo do nitrogênio nas plantas. Como no caso anterior, todas as amostras analisadas apresentaram concentrações de Ni bastante similares, independentemente do tipo de abertura utilizada, evidenciando a fácil disponibilidade deste elemento (FIGURA 5.3). Os valores encontrados para a concentração de Ni nas amostras de fosfogesso e nos fertilizantes estão abaixo do limite máximo estabelecido pelo MAPA para condicionadores de solo. Em relação ao limite de prevenção da CETESB, somente os fertilizantes MAP e DAP da Ultrafertil e o TSP e SSP da Copebrás estão acima deste valor.

A rocha fosfática utilizada como matéria-prima das amostras da Fosfertil, é proveniente de Uberaba (MG). Todas as demais amostras de fertilizantes e fosfogesso têm a rocha fosfática proveniente de Catalão (GO). Os resultados apresentados neste trabalho demonstram a maior concentração de níquel nas rochas de Catalão (GO).

FIGURA 5.3 - Relação entre concentração de Ni nas amostras e os limites máximos permitidos pelo MAPA e CETESB

Para o elemento Pb, todas as amostras analisadas apresentam valores abaixo do valor de prevenção da CETESB e dos limites máximos estabelecidos pelo MAPA, independentemente da metodologia de análise utilizada (FIGURA 5.4). As concentrações de Pb nas amostras de fertilizantes apresentaram valores diferentes para os dois tipos de abertura, indicando que parte do chumbo está ligado a uma fração menos solúvel, possivelmente de silicatos, e portanto menos disponível para o meio ambiente.

FIGURA 5. 4 - Relação entre concentração de Pb nas amostras e os limites máximos permitidos pelo MAPA e CETESB.

As concentrações de Zn em todas as amostras analisadas de fosfogesso e de fertilizantes estão abaixo do valor de prevenção da CETESB. Aqui também todas as amostras analisadas apresentaram concentrações de Zn bastante similares, independentemente do tipo de abertura utilizada, evidenciando a fácil disponibilidade deste elemento (FIGURA 5.5).

O trabalho de Nziguheba e Smolders (Nziguheba e col., 2008) demonstrou que as concentrações de metais traço podem ser correlacionadas com a concentração de fósforo confirmando assim que a rocha fosfática e conseqüentemente os fertilizantes provenientes desta é a maior fonte de metais para o solo. No presente trabalho ficou evidenciado que os metais presentes nas amostras de fertilizantes fosfatados e fosfogesso são correlacionados com a rocha de origem, a rocha proveniente de Catalão apresenta concentrações maiores da maioria dos metais analisados. Entretanto, grande parte destes metais está ligada aos silicatos, não sendo disponibilizados para o meio ambiente durante a aplicação na agricultura.

FIGURA 5.5 - Relação entre concentração de Zn nas amostras e os limites máximos permitidos pelo MAPA e CETESB

No Brasil, Campos et. al. determinaram os teores totais de metais em fosfatos naturais, termofosfatos de TSP (Campos e col., 2005). Usaram o método de extração da EMBRAPA, HCl 2M, sistema aberto com fervura; método com

HNO₃ e H₂O₂ (EPA 3050B) e microondas com HF (EPA 3051A). Foram encontradas diferenças significativas nos teores de Cd, Cr e Pb determinados utilizando-se os vários métodos de extração, porém os mesmos autores não apresentaram resultados em materiais de referência, não sendo possível, portanto, saber qual o método de extração é mais adequado.

5.2 Determinação de As e Se nas amostras de FG, SSP, TSP, MAP e DAP utilizando a metodologia EPA 3050B com ICPOES e Hg utilizando-se EPA 7470, AA-Vapor frio

A TABELA 5. 2 apresenta as concentrações de As, Se e Hg que foram obtidos nos laboratórios de análises ambientais Ceimic e CQMA/IPEN utilizando-se a metodologia EPA 3050B em ICPOES.

A concentração de As nas amostras de fosfogesso obtidas estão abaixo dos limites de quantificação dos aparelhos utilizados pelos diferentes laboratórios. Para as demais amostras analisadas, a concentração de As está abaixo do limite máximo para fertilizantes estabelecido pelo MAPA (10 mg/kg).

Os valores obtidos para o Se também estão abaixo dos limites de quantificação dos aparelhos, que no caso do laboratório Ceimic são menores do que 1,2 mg/kg.

A concentração de Hg nas amostras também está abaixo dos limites estabelecidos.

Concluindo, os valores de concentração encontrados para As, Se e Hg estão abaixo do limite de prevenção estabelecido pela CETESB e os limites estabelecidos pelo MAPA, não podendo ser considerados, portanto, fonte de contaminação de solo, em decorrência de uma única aplicação destes fertilizantes e do fosfogesso.

TABELA 5. 2 Resultados dos teores médios de As, Se e Hg obtidas nos laboratórios externos a partir da metodologia EPA 3050B e ICPOES (mg kg⁻¹).

Amostra/ Procedência	As		Se		Hg
LIMITES MÁXIMOS Condicionadores	20		80		2,5
LIMITES MÁXIMOS Fertilizantes	10		-		0,2
Valor de Prevenção CETESB/solo	15		0,25		0,5
	CQMA	Ceimic	CQMA	Ceimic	Ceimic
FG Copebras	< 1,7	< 0,9	< 46,2	< 1,2	< 0,2
FG Fosfertil	< 1,6	< 0,9	< 50,5	< 1,2	< 0,2
FG Ultrafertil	< 1,6	< 0,9	< 50,1	< 1,2	< 0,2
MAP Fosfertil	< 2,4	8,2	< 18,9	< 1,2	< 0,2
MAP Ultrafertil	< 2,0	6,6	< 24,6	< 1,2	< 0,2
TSP Copebras	< 1,7	4,9	< 47,4	< 1,2	< 0,2
TSP Fosfertil	< 2,4	8,2	< 45,4	< 1,2	< 0,2
SSP Copebras	< 1,9	2,3	< 54,8	< 1,2	< 0,2
DAP Ultrafertil	< 2,2	5,2	< 40,5	< 1,2	< 0,2

Número de amostras: 1. Os valores indicados < (menor que) estão abaixo do limite de detecção do aparelho utilizado.

5.3 Determinação de Ba, Co e Cr nas amostras de fosfogesso, SSP, TSP, MAP e DAP analisados por INAA

Os resultados para as concentrações médias de metais obtidas por INAA para as amostras de fertilizantes e fosfogesso estão apresentados na TABELA 5.3. A técnica de análise de ativação neutrônica instrumental se mostrou prática e adequada para a avaliação de metais nas amostras de fertilizantes e fosfogesso. É importante salientar que no caso da determinação dos elementos por INAA, as concentrações encontradas se referem à fração total dos mesmos, pois esta técnica instrumental não prescinde de abertura de amostra.

TABELA 5.3 Resultados de Ba, Co, Cr e Zr analisados com análise por ativação neutrônica instrumental (mg kg^{-1}).

Amostra/ Procedência	Ba	Co	Cr
FG Copebras	2413 $\pm$ 226	0,8 $\pm$ 0,03	37 $\pm$ 3
FG Fosfertil	917 $\pm$ 86	1,0 $\pm$ 0,03	37 $\pm$ 3
FG Ultrafertil	3706 $\pm$ 346	1,7 $\pm$ 0,05	56 $\pm$ 4
MAP Fosfertil	415 $\pm$ 79	13,5 $\pm$ 0,4	17 $\pm$ 2
MAP Ultrafertil	307 $\pm$ 58	16,6 $\pm$ 0,5	41 $\pm$ 3
TSP Copebras	2844 $\pm$ 533	23,8 $\pm$ 0,9	38 $\pm$ 2
TSP Fosfertil	428 $\pm$ 75	9,9 $\pm$ 0,3	28 $\pm$ 3
SSP Copebras	2591 $\pm$ 477	11,7 $\pm$ 0,5	48 $\pm$ 3
DAP Ultrafertil	528 $\pm$ 103	14,9 $\pm$ 0,6	27 $\pm$ 2

Número de amostras analisadas: 4. O erro corresponde ao desvio padrão da média dos resultados.

A FIGURA 5.6 e FIGURA 5. 7 apresentam respectivamente os valores médios de concentração de Cr e Co obtidos por INAA. O Co é um nutriente importante para a fixação de nitrogênio nas plantas e participa da composição da vitamina B12 (Paterniani, 2006) e apresenta-se enriquecido nos fertilizantes em relação ao fosfogesso. O valor de concentração obtido para Cr está abaixo dos limites estabelecidos pela CETESB e pelo MAPA.

FIGURA 5.6 - Relação entre concentração de Cr obtido por INAA nas amostras e os limites máximos permitidos pelo MAPA e CETESB

Embora a concentração de Ba obtida tanto para o fosfogesso quanto para os fertilizantes esteja acima do limite proposto pela CETESB (FIGURA 5.8), este elemento não oferece risco potencial de contaminação do solo, pois se encontra fortemente ligado aos silicatos presentes nas amostras. Santos et al. (Santos, 2002; Santos e col., 2006) realizaram uma extração seqüencial do fosfogesso baseada no método clássico de Tessier (Tessier e col., 1979) e demonstraram que o elemento bário está ligado à fração residual correspondente aos silicatos e portanto indisponível para o meio ambiente. Pode-se concluir que o Ba, embora presente nas amostras, não se encontra totalmente disponível para o meio ambiente.

FIGURA 5. 7 Relação entre concentração de Co obtidos por INAA nas amostras e os limites máximos permitidos pela CETESB

Os resultados obtidos para os elementos Ba, Co e Cr apresentam boa concordância com trabalhos anteriores que estudaram o fosfogesso e os fertilizantes brasileiros (Santos, 2002; Saueia, 2006).

FIGURA 5.8 - Relação entre concentração de Ba nas amostras e os limites máximos permitidos pela CETESB

5.4 Determinação de As, Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb, Se e Zn nas amostras de FG, SSP, TSP, MAP e DAP utilizando a metodologia BCR-700 e ICPOES

A metodologia BCR-700 é indicada para análise de disponibilidade de metais em amostras de solos. A TABELA 5.4 apresenta os resultados médios das concentrações de As, Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Pb, Se e Zn obtidos nas análises de fertilizantes e fosfogesso com o método BCR-700, utilizando-se ICPOES.

Ao utilizar esta metodologia para fertilizantes e fosfogesso, pretendeu-se avaliar a disponibilidade dos metais presentes nestas amostras para o meio ambiente, tendo em vista a aplicação destes insumos nos solos agrícolas brasileiros. Como era de se esperar, os resultados obtidos apresentaram os menores valores em relação às demais metodologias de extração de metais.

O material de referência BCR 484 foi utilizado para certificação dos metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, por apresentar além dos valores de concentração total

certificados para estes elementos, valores de concentração para lixiviação branda. Avaliou-se, portanto, a disponibilidade destes metais nas amostras de fertilizantes fosfatados e fosfogesso.

A disponibilidade dos elementos As, Co, Cr e Se também foi avaliada no presente trabalho, apesar de não se dispor de padrões certificados para esta finalidade.

As FIG 5.10 a 5.16 apresentam os valores de concentração média de Cd, Cu, Co, Cr, Ni, Pb e Zn obtidos com as três metodologias de abertura, para efeito de comparação, juntamente com os valores de referência de qualidade da CETESB e os limites máximos admitidos pelo MAPA.

As concentrações de As e Se encontradas nas amostras de fosfogesso analisadas foram sempre inferiores ao limite de detecção de todas as metodologias utilizadas e também inferiores aos limites máximos estabelecidos pelo MAPA e pela CETESB. Nas amostras de fertilizantes estão abaixo dos valores máximos permitidos para todas as regulamentações.

TABELA 5.4. Resultados da concentração de As, Cd, Cu, Co, Cr, Ni, Se, Pb e Zn obtidos pela extração BCR-700, pela Ceimic analisados em ICPOES (mg kg^{-1}).

Amostra/Procedência	As	Cd	Cu	Co	Cr	Ni	Se	Pb	Zn
FG Copebras	< 0,3	< 0,2	< 0,9	< 0,2	< 0,3	< 0,3	< 0,3	1,0	< 1,5
FG Fosfertil	< 0,3	< 0,1	0,9	0,6	< 0,2	0,6	< 0,2	3,7	0,9
FG Ultrafertil	< 0,3	< 0,2	1,0	0,3	< 0,3	0,8	< 0,3	1,8	0,7
TSP Copebras	3,5	< 0,4	97,8	13,6	7,0	21,2	< 0,8	21,6	61,2
TSP Fosfertil	4,9	< 0,4	10,6	6,4	5,8	6,9	< 0,8	7,3	25,2
SSP Copebras	2,6	< 0,3	55,0	9,0	5,3	15,2	< 0,6	17,9	39,7
DAP Ultrafertil	6,9	0,1	25,1	4,9	8,3	12,1	< 0,1	7,7	55,0
MAP Fosfertil	4,6	< 0,1	9,8	7,1	8,5	7,3	< 0,1	2,3	27,9
MAP Ultrafertil	4,8	0,1	31,3	8,4	7,8	25,0	< 0,2	2,6	64,3

Número de amostras analisadas: 1

Pode-se observar que os valores de concentração de Cd obtidos com as metodologias EPA3050B e BCR-700 são bastante similares para todas as amostras analisadas e baixos, demonstrando que este elemento está disponível em baixas concentrações para o meio ambiente.

FIGURA 5. 9 - Valores médios obtidos nas análises de Cd e os respectivos limites máximos admitidos.

Semelhantemente ao Cd, os baixos valores de concentração de Pb (FIGURA 5.10) obtidos com a extração BCR-700 demonstram que este metal, quando presente, está disponível em baixas concentrações para o meio ambiente.

FIGURA 5.10 Valores médios obtidos nas análises de Pb e os respectivos limites máximos admitidos.

O Cu colabora na fotossíntese e é considerado um elemento essencial. Em todas as amostras analisadas este metal apresentou concentrações próximas, independentemente da metodologia utilizada (EPA 3052, EPA 3050B e BCR-700), demonstrando que este elemento é bastante solúvel. Somente a amostra de TSP da Copebras apresentou valores acima do limite admitido pela CETESB.

Os valores de concentração de Co obtidos utilizando-se a metodologia BCR-700 foram iguais aos valores de concentração total para as amostras de fosfogesso, enquanto que, nas amostras de fertilizantes, os valores obtidos foram bem menores indicando que o mesmo não se encontra totalmente disponível nos fertilizantes. O elemento Co apresenta-se enriquecido nos fertilizantes em relação ao fosfogesso.

FIGURA 5.11 Valores médios obtidos nas análises de Cu e os respectivos limites máximos admitidos.

Os valores de concentração de Co apresentados demonstram que este metal é disponível em baixas concentrações no fosfogesso, mas é consideravelmente disponível nos fertilizantes, como apresentado na FIGURA 5.12.

Os valores de concentração de Cr obtidos com a extração BCR-700 foram inferiores aos valores de concentração total obtidos por INAA, comprovando que este metal está pouco disponível nas amostras de fertilizantes e fosfogesso. O seu valor disponível não ultrapassa os limites máximos estabelecidos pelo MAPA e pela CETESB (ver FIGURA 5.13).

FIGURA 5.12 Valores médios obtidos nas análises de Co e os respectivos limites máximos admitidos.

FIGURA 5.13 Valores médios obtidos nas análises de Cr e os respectivos limites máximos admitidos.

Os baixos valores de concentração de Ni obtidos com a extração BCR-700 demonstram que este metal é pouco disponível, como apresentado na FIGURA 5.14. O valor de concentração disponível de Ni nas amostras não ultrapassa os limites máximos estabelecidos pelo MAPA e pela CETESB, embora as concentrações obtidas nos fertilizantes provenientes de Catalão ultrapassem este limite quando analisados com as metodologias EPA 3052 e EPA 3050B.

FIGURA 5.14 Valores médios obtidos nas análises de Ni e os respectivos limites máximos admitidos.

Em todas as amostras de fertilizantes e fosfogesso analisadas, as concentrações de Zn são similares para as três metodologias aplicadas (FIGURA 5.15), indicando a disponibilidade deste elemento para o meio ambiente.

FIGURA 5.15 Valores médios obtidos nas análises de Zn e os respectivos limites máximos admitidos.

A diferença nos valores de concentração de Cd, Co, Cr, Ni e Pb, especialmente nas amostras de SSP e TSP, tem sua explicação no processo de produção destes fertilizantes que são provenientes diretamente do ataque ácido da rocha fosfática. Os fragmentos de rocha, que não são dissolvidos durante a produção, estão presentes em pequenas quantidades nestes fertilizantes. Quando realizou-se a análise com extração drástica (HF e aquecimento por microondas), estes fragmentos de rocha foram dissolvidos, liberando uma quantidade a mais de metais, em relação às aberturas menos drásticas.

Quando se compara a aplicação de fertilizantes inorgânicos e a de lodo do esgoto nos solos, este último resulta em adições muito maiores de metais ao solo em relação aos fertilizantes. Além disso, um aumento significativo do teor de metais nos solos devido à aplicação de fertilizantes leva décadas (McBride e col., 2001).

Todos os resultados obtidos para a avaliação da disponibilidade de Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn para as amostras de fosfogesso estão abaixo dos limites estabelecidos pelo MAPA e pela CETESB.

5.5 Concentração de Ce, Eu, La, Lu, Nd, Sm, Tb e Yb (ETR) nas amostras de fosfogesso, SSP, TSP, MAP e DAP utilizando-se a análise por ativação neutrônica instrumental

Os resultados médios das concentrações dos ETR obtidos por INAA estão apresentados na TABELA 5.5. Verifica-se que os ETR se concentram preferencialmente no fosfogesso e nos fertilizantes TSP e SSP. Trabalhos encontrados na literatura sobre a concentração de ETR em amostras de fosfogesso sugerem que estes elementos, juntamente com radionuclídeos das séries naturais, podem ser utilizados como uma assinatura de fosfogesso (Santos e col., 2006; Saueia, 2006).

Embora não exista ainda uma legislação específica sobre os limites permitidos para os elementos terras raras no ambiente, em particular no solo, os resultados obtidos neste trabalho podem servir como um banco de dados para possíveis tomadas de decisões futuras sobre o impacto destes elementos no meio ambiente.

Tyler (2004) reportou que a transferência destes elementos do solo para as plantas é geralmente baixa. Também propôs mecanismos de *uptakes*, influenciados e correlacionados com a acidez do solo e a solubilidade dos ETR. Em qualquer destes mecanismos propostos, raramente a concentração total dos ETR é totalmente disponível.

TABELA 5.5 Resultados médios de ETR as amostras analisadas por INAA (mg kg⁻¹).

Amostra/ Procedência	Ce	Eu	La	Lu	Nd	Sm	Tb	Yb
FG Copebras	2480 ± 102	33 ± 2	1178 ± 18	0,16 ± 0,05	944 ± 96	139 ± 5	6,4 ± 0,6	7,2 ± 0,9
FG Fosfertil	956 ± 55	26,3 ± 2,0	1017 ± 16	0,4 ± 0,1	765 ± 78	123 ± 4	7,3 ± 0,7	10 ± 2
FG Ultrafertil	2977 ± 123	34 ± 2	1349 ± 17	ND	1077 ± 69	154 ± 4	6,9 ± 0,6	7,2 ± 0,9
MAP Fosfertil	479 ± 20	9,2 ± 0,7	262 ± 4	1,0 ± 0,3	155 ± 16	42 ± 1	4,7 ± 0,6	9,5 ± 1,2
MAP Ultrafertil	987 ± 42	21 ± 1	313 ± 3	0,7 ± 0,1	574 ± 44	85 ± 2	6,6 ± 0,9	7,2 ± 0,7
TSP Copebras	1898 ± 79	ND	791 ± 8	0,13 ±	753 ± 54	113 ± 2	6,4 ± 0,6	5 ±
TSP Fosfertil	1294 ± 78	26 ± 3	709 ± 11	1,0 ± 0,3	567 ± 57	93 ± 3	7,0	10 ± 2
SSP Copebras	2173 ± 128	31 ± 3	950 ± 13	ND	1014 ± 87	137 ± 4	6,0	ND
DAP Ultrafertil	794 ± 38	11,2 ± 0,8	333 ± 4	0,6 ± 0,1	293 ± 25	66 ± 2	4,4 ± 0,5	3,1 ±

6. CONCLUSÕES

Os metais Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foram determinados de acordo com a metodologia “EPA 3052”, que utiliza uma abertura drástica com HF e microondas e a técnica de absorção atômica com chama. Os mesmos metais, As e Se foram determinados também seguindo a metodologia “EPA 3050B”, recomendada pelo MAPA, que utiliza uma abertura menos drástica e a técnica de absorção atômica com chama. As duas metodologias apresentaram resultados satisfatórios, embora tenham fornecido resultados para a concentração total dos elementos analisados bastante discrepantes.

Todos os resultados obtidos para Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nas amostras de fosfogesso estão abaixo dos limites estabelecidos pelo MAPA e pela CETESB.

Verificou-se um comportamento similar para vários elementos (por exemplo, Cd e Pb) nas amostras de fosfogesso, que apresentaram concentrações da mesma ordem de grandeza quando analisados pelas três metodologias (EPA 3052, EPA 3050B e BCR-700), enquanto que para os demais fertilizantes, as concentrações obtidas com a abertura mais drástica foram significativamente maiores, indicando que estes elementos embora presentes não estão disponíveis para o meio ambiente.

As amostras de fertilizantes TSP e SSP da Copebras apresentaram valores de concentração mais altos para o Cd, utilizando-se a metodologia de extração mais drástica, acima do limite do MAPA estabelecido para condicionadores de solo.

As diferentes metodologias utilizadas apresentaram diferentes valores de concentração de metais nas amostras de fosfogesso e fertilizantes, atestando assim a necessidade de estabelecer uma metodologia própria para este tipo de amostra.

As concentrações de As, Cd, Cu, Ni, Hg, Pb, Se e Zn presentes no fosfogesso são menores do que os valores encontrados nos fertilizantes fosfatados mais utilizados no país.

Os valores de concentração disponível de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn em todas as amostras analisadas não ultrapassaram os limites máximos estabelecidos pelo MAPA e pela CETESB.

O fosfogesso brasileiro já vem sendo utilizado como condicionador de solo há bastante tempo. Este trabalho apresenta a concentração de metais presentes em amostras de fosfogesso e fertilizantes fosfatados, demonstrando que a sua utilização é segura nos solos, tendo em vista a sua concentração de metais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdel-Haleem, A. S., Sroor, A., El-Bahi, S. M. & Zohny, E. Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis. ***Applied Radiation and Isotopes***, v.55, n.4, p.569-573. 2001.
- Abreu Jr., C. H., Muraoka, T. & Lavorante, A. F. Relationship between acidity and chemical properties of brazilian soils. ***Scientia Agricola***, v.60, p.337-343. 2003.
- Abril, J.-M., García-Tenorio, R., Enamorado, S. M., Hurtado, M. D., Andreu, L. & Delgado, A. The cumulative effect of three decades of phosphogypsum amendments in reclaimed marsh soils from SW Spain: 226Ra, 238U and Cd contents in soils and tomato fruit. ***Science of The Total Environment***, v.403, n.1-3, p.80-88. 2008.
- Al-Masri, M. S., Amin, Y., Ibrahim, S. & Al-Bich, F. Distribution of some trace metals in Syrian phosphogypsum. ***Applied Geochemistry***, v.19, n.5, p.747-753. 2004.
- Albuquerque, G. d. A. S. C. d. Produção de fosfato no Brasil : uma apreciação histórica das condicionantes envolvidas. ***CETEM/CNPq Serie Estudos e Documentos***, v.31, p.26. 1996.
- Alcarde, J. C., Guidolin, J. A. & Lopes, A. S. ***Os adubos e a eficiência das adubações - Boletim Técnico nº3***. São Paulo: **ANDA Associação Nacional para Difusão de Adubos**. 1998
- Alloway, E. b. B. J. ***Heavy Metals in Soil***. London. 1995
- Alvarez, J. M., Lopez-Valdivia, L. M., Novillo, J., Obrador, A. & Rico, M. I. Comparison of EDTA and sequential extraction tests for phytoavailability prediction of manganese and zinc in agricultural alkaline soils. ***Geoderma***, v.132, n.3-4, p.450-463. 2006.
- Amorim Filho, V. R. ***Avaliação comparativa de procedimentos para o preparo de amostras agroindustriais na determinação de elementos inorgânicos por técnicas espectrométricas***. 2006 Instituto de Química de São Carlos (IQSC), Universidade de São Paulo, São Carlos.
- Armelin, M., Trevizam, A., Abreu, C. & Saiki, M. Characterization and phytoavailability evaluation of micronutrients and contaminants in some Brazilian phosphate fertilizers. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v.278, n.2, p.513-516. 2008.
- Baraud, F. L. L. Influence de fertilisants NPK sur la spéciation minéralogique et la biodisponibilité des métaux dans les sols. ***12ème Colloque National de la Recherche en IUT***. 2006.
- Becker, P. Phosphates and Phosphoric Acid: raw materials, technology, and economics of the wet process. ***Fert. Sci. Technol. Ser.***, v.6, New York, 1989, p.752. 1989.

Bettiol, C., Stievano, L., Bertelle, M., Delfino, F. & Argese, E. Evaluation of microwave-assisted acid extraction procedures for the determination of metal content and potential bioavailability in sediments. ***Applied Geochemistry***, v.23, n.5, p.1140-1151. 2008.

Campbell, C. G., Garrido, F., Illera, V. & García-González, M. T. Transport of Cd, Cu and Pb in an acid soil amended with phosphogypsum, sugar foam and phosphoric rock. ***Applied Geochemistry***, v.21, n.6, p.1030-1043. 2006.

Campos, M. L., Silva, F. N. d., Neto, A. E. F., Guilherme, L. R. G., Marques, J. J. & Antunes, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. ***Pesquisa Agropecuária Brasileira***, v.40, n.4, p.361-367. 2005.

Canut, M. M. C., Jacomino, V. M. F., Brátveit, K., Gomes, A. M. & Yoshida, M. I. Microstructural analyses of phosphogypsum generated by Brazilian fertilizer industries. ***Materials Characterization***, v.59, n.4, p.365-373. 2008.

Carbonell-Barrachina, A., DeLaune, R. D. & Jugsujinda, A. Phosphogypsum chemistry under highly anoxic conditions. ***Waste Management***, v.22, n.6, p.657-665. 2002.

Carbonell, A. A., Porthouse, J. D., Mulbah, C. K., Delaune, R. D. & Patrick, W. H. Metal solubility in phosphogypsum-amended sediment under controlled pH and redox conditions. ***J. Environ. Qual.***, v.28, n.1, Jan-Feb, p.232-242. 1999.

Carnelo, L. G. L., de Miguez, S. R. & Marbán, L. Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. ***Science of The Total Environment***, v.204, n.3, p.245-250. 1997.

Carrillo González, R., Simunek, J., Sauvé, S., Adriano, D. & Donald, L. S. ***Mechanisms and Pathways of Trace Element Mobility in Soils***. In: (Ed.). Advances in Agronomy: Academic Press, v.Volume 91, 2006. Mechanisms and Pathways of Trace Element Mobility in Soils, p.111-178

Casarini, D. C. P., Dias, C. L. & col., e. Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas para o Estado de São Paulo. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E de 23 de novembro de 2005. C. D. T. D. S. A. CETESB. São Paulo: 73 p. 2001.

CETESB. Relatório de estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. Sao Paulo, p.1 - 232. 2001

de Matos, A. T., Fontes, M. P. F., da Costa, L. M. & Martinez, M. A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. ***Environmental Pollution***, v.111, n.3, p.429-435. 2001.

Degirmenci, N. Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products. ***Construction and Building Materials***, v.22, n.8, p.1857-1862. 2008.

Degirmenci, N., Okucu, A. & Turabi, A. Application of phosphogypsum in soil stabilization. ***Building and Environment***, v.42, n.9, p.3393-3398. 2007.

DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro**. Balanço Mineral Brasileiro. Departamento Nacional da Produção Mineral, Ministério das Minas e Energia. Brasília, DF. 2008

Domingues, T. C. d. G. ***Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação***. 2009 Instituto Agrônomo Piracicaba, SP.

dos Santos, J. S., Santos, M. L. P. d., Conti, M. M., dos Santos, S. N. & de Oliveira, E. Evaluation of some metals in Brazilian coffees cultivated during the process of conversion from conventional to organic agriculture. ***Food Chemistry***, v.115, n.4, p.1405-1410. 2009.

EPA7471. Mercury in solid or semisolid waste (Manual cold-vapor technique) <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/7471b.pdf> 2007.

Fuentes, A., Lloréns, M., Sáez, J., Isabel Aguilar, M., Ortuño, J. F. & Meseguer, V. F. Comparative study of six different sludges by sequential speciation of heavy metals. ***Bioresource Technology***, v.99, n.3, p.517-525. 2008.

Garrido, F., Illera, V., Campbell, C. G. & García-González, M. T. Regulating the mobility of Cd, Cu and Pb in an acid soil with amendments of phosphogypsum, sugar foam, and phosphoric rock. ***European Journal of Soil Science***, v.57, n.2, p.95-105. 2006.

Garrido, F., Illera, V. & García-González, M. T. Effect of the addition of gypsum- and lime-rich industrial by-products on Cd, Cu and Pb availability and leachability in metal-spiked acid soils. ***Applied Geochemistry***, v.20, n.2, p.397-408. 2005.

Gaudry, A., Zeroual, S., Gaie-Levrel, F., Moskura, M., Boujral, F. Z., El Moursli, R., Guessous, A., Mouradi, A., Givernaud, T. & Delmas, R. Heavy Metals Pollution of the Atlantic Marine Environment by the Moroccan Phosphate Industry, as Observed through their Bioaccumulation in *Ulva Lactuca*. ***Water, Air, & Soil Pollution***, v.178, n.1, p.267-285. 2007.

Gorbunov, A. V., Frontasyeva, M. V., Gundorina, S. F., Onischenko, T. L., Maksjuta, B. B. & Pal, C. S. Effect of agricultural use of phosphogypsum on trace elements in soils and vegetation. ***The Science of The Total Environment***, v.122, n.3, p.337-346. 1992.

Guimond, R. J. Radium in fertilizers. *In: The environmental behaviour of radium*. International Atomic Energy Agency. Viena, Áustria, p.1-5. 1990

He, Z. L., Yang, X. E. & Stoffella, P. J. Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. ***Journal of Trace Elements in Medicine and Biology***, v.19, n.2-3, p.125-140. 2005.

Hejcman, M., Szaková, J., Schellberg, J., Šrek, P. & Tlustoš, P. The Rengen Grassland Experiment: soil contamination by trace elements after 65 years of Ca, N, P and K fertiliser application. ***Nutrient Cycling in Agroecosystems***, v.83, n.1, p.39-50. 2009.

Hull, C. D. & Burnett, W. C. Radiochemistry of Florida Phosphogypsum. ***Journal of Environmental Radioactivity***, v.32, n.3, p.213-238. 1996.

Kabata-Pendias, A. Soil-plant transfer of trace elements--an environmental issue. ***Geoderma***, v.122, n.2-4, p.143-149. 2004.

Kacimi, L., Simon-Masseron, A., Ghomari, A. & Derriche, Z. Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum. ***Journal of Hazardous Materials***, v.137, n.1, p.129-137. 2006.

Kashem, M. A. & Singh, B. R. The effect of fertilizer additions on the solubility and plant-availability of Cd, Ni and Zn in soil. ***Nutr Cycl Agroecosyst***, v.62, p.287-296. 2002.

Knox, A. S., Kaplan, D. I. & Paller, M. H. Phosphate sources and their suitability for remediation of contaminated soils. ***Science of The Total Environment***, v.357, n.1-3, p.271-279. 2006.

Lambert, R., Grant, C. & Sauvé, S. Cadmium and zinc in soil solution extracts following the application of phosphate fertilizers. ***Science of The Total Environment***, v.378, n.3, p.293-305. 2007.

Leermakers, M., Baeyens, W., De Gieter, M., Smedts, B., Meert, C., De Bisschop, H. C., Morabito, R. & Quevauviller, P. Toxic arsenic compounds in environmental samples: Speciation and validation. ***Trends in Analytical Chemistry***, v.25. 2006.

Lopes, C. M. ***Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função da variação de pH***. 2009, Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP.

Manual, P. E. C. Analytical Methods. Impresso nos Estados Unidos da América 1996.

Martín, J. E., García-Tenorio, R., Respaldiza, M. A., Ontalba, M. A., Bolívar, J. P. & da Silva, M. F. TTPIXE analysis of phosphate rocks and phosphogypsum. ***Applied Radiation and Isotopes***, v.50, n.2, p.445-449. 1999.

Mazzilli, B., Palmiro, V., Saueia, C. & Nisti, M. B. Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. ***Journal of Environmental Radioactivity***, v.49, n.1, p.113-122. 2000.

McBride, M. B. & Spiers, G. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. ***Communications in Soil Science and Plant Analysis***, v.32, n.1, p.139 - 156. 2001.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, P. E. A. Instrução Normativa SDA nº27, 05 de junho de 2006. Publicada no D.O.U do dia 09/06/2006, nº110, seção 1 : p. 15 e 16. 05 de junho de 2006. 2006.

Ministério da Agricultura, P. e. A. INSTRUÇÃO NORMATIVA SDA Nº 24, DE 20 DE JUNHO DE 2007 - Métodos reconhecidos para determinação de metais pesados tóxicos em fertilizantes, corretivos agrícolas, condicionadores de solo e substratos para plantas. Reconhece os métodos analíticos constantes do anexo desta Instrução Normativa, conforme o art. 71 do anexo do Decreto nº 4.954, de 14 de janeiro de 2004 Brasília 2007.

Moraes, M. F. d. ***Micronutrientes e metais pesados tóxicos: do fertilizante ao produto agrícola.*** 2009 Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba.

Nziguheba, G. & Smolders, E. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries. ***Science of The Total Environment***, v.390, n.1, p.53-57. 2008.

Oliveira, K. A. P. ***Aplicação do fosfogesso na agricultura do Cerrado e suas implicações radiológicas.*** 2008 Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear CDTN/CNENBelo Horizonte, MG, Brasil.

Oliveira, S. M. B., Silva, P. S. C., Mazzilli, B. P., Favaro, D. I. T. & Saueia, C. H. Rare earth elements as tracers of sediment contamination by phosphogypsum in the Santos estuary, southern Brazil. ***Applied Geochemistry***, v.22, n.4, p.837-850. 2007.

Orvini, E., Speziali, M., Salvini, A. & Herborg, C. Rare earth elements determination in environmental matrices by INAA. ***Microchemical Journal***, v.67, n.1-3, p.97-104. 2000.

Otero, N., Vitòria, L., Soler, A. & Canals, A. Fertiliser characterisation: Major, trace and rare earth elements. ***Applied Geochemistry***, v.20, n.8, p.1473-1488. 2005.

Papastefanou, C., Stoulos, S., Ioannidou, A. & Manolopoulou, M. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact. ***Journal of Environmental Radioactivity***, v.89, n.2, p.188-198. 2006.

Paterniani, E. ***Micronutrientes e metais pesados - essencialidade e toxicidez*** In: (Ed.). Ciência, agricultura e sociedade. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica - editor técnico 2006. Micronutrientes e metais pesados - essencialidade e toxicidez p.117-154

Pueyo, M., López-Sánchez, J. F. & Rauret, G. Assessment of CaCl₂, NaNO₃ and NH₄NO₃ extraction procedures for the study of Cd, Cu, Pb and Zn extractability in contaminated soils. ***Analytica Chimica Acta***, v.504, n.2, p.217-226. 2004.

Quevauviller, P., Lachica, M., Barahona, E., Rauret, G., Ure, A., Gomez, A. & Muntau, H. Interlaboratory comparison of EDTA and DTPA procedures prior to certification of extractable trace elements in calcareous soil. **Science of The Total Environment**, v.178, n.1-3, p.127-132. 1996.

Reijnders, L. Cleaner phosphogypsum, coal combustion ashes and waste incineration ashes for application in building materials: A review. **Building and Environment**, v.42, n.2, p.1036-1042. 2007.

Rutherford, P. M., Dudas, M. J. & Arocena, J. M. Radioactivity and elemental composition of phosphogypsum produced from three phosphate rock sources. **Waste Management & Research**, v.13, n.5, p.407-423. 1995.

Rutherford, P. M., Dudas, M. J. & Samek, R. A. Environmental impacts of phosphogypsum. **The Science of The Total Environment**, v.149, n.1-2, p.1-38. 1994.

Santos, A. J. G. **Avaliação do impacto radiológico ambiental do fosfogesso brasileiro e lixiviação de Ra-226 e Pb-210**. 2002, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Santos, A. J. G., Mazzilli, B. P., Favaro, D. I. T. & Silva, P. S. C. Partitioning of radionuclides and trace elements in phosphogypsum and its source materials based on sequential extraction methods. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.87, p.52-61. 2006.

Santos, A. J. G., Mazzilli, B. P., Fávoro, D. I. T. & Silva, P. S. C. Partitioning of radionuclides and trace elements in phosphogypsum and its source materials based on sequential extraction methods. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.87, n.1, p.52-61. 2006.

Santos, A. J. G., Silva, P. S. C., Mazzilli, B. P. & Favaro, D. I. T. Radiological characterisation of disposed phosphogypsum in Brazil: Evaluation of the occupational exposure and environmental impact. **Radiat. Prot. Dosim.**, v.121, n.2, Dec, p.179-185. 2006.

Saueia, C. H., Mazzilli, B. P. & Favaro, D. I. T. Natural radioactivity in phosphate rock, phosphogypsum and phosphate fertilizers in Brazil. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v.264, n.2, May, p.445-448. 2005.

Saueia, C. H. R. **Distribuição Elementar e de Radionuclídeos na Produção e Uso de Fertilizantes Fosfatados no Brasil**. 2006 IPEN Universidade de São Paulo, São Paulo.

Saueia, C. H. R. & Mazzilli, B. P. Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v.89, n.3, p.229-239. 2006.

Sebbahi, S., Chameikh, M. L. O., Sahban, F., Aride, J., Benarafa, L. & Belkbir, L. Thermal behaviour of Moroccan phosphogypsum. ***Thermochimica Acta***, v.302, n.1-2, p.69-75. 1997.

Shen, W., Zhou, M. & Zhao, Q. Study on lime-fly ash-phosphogypsum binder. ***Construction and Building Materials***, v.21, n.7, p.1480-1485. 2007.

Silva, P. S. C., Mazzilli, B. P. & Fávaro, D. I. T. Environmental contamination by technologically enhanced naturally occurring radioactive material - TENORM: A case study of phosphogypsum. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v.269, n.3, p.739-745. 2006.

Singh, M. & Garg, M. Study on anhydrite plaster from waste phosphogypsum for use in polymerised flooring composition. ***Construction and Building Materials***, v.19, n.1, p.25-29. 2005.

Skoog, D. A., Holler, F. J. & Nieman, T. A. ***Princípios de Análise Instrumental***. Porto Alegre: Bookman. 2002

Sousa, D. M. G. d. ***Uso de gesso agrícola nos solos do Cerrado***. Brasília, Brasil: MAPA - Ministério da Agricultura Pecuário e Abastecimento. 2005

Stanley, D. What a waste! Phosphogypsum enriches the soil. ***Agricultural Research***, v.v40, n.n10, p.p12(12). 1992.

Taher, M. A. Influence of thermally treated phosphogypsum on the properties of Portland slag cement. ***Resources, Conservation and Recycling***, v.52, n.1, p.28-38. 2007.

Tayibi, H., Choura, M., López, F. A., Alguacil, F. J. & López-Delgado, A. Environmental impact and management of phosphogypsum. ***Journal of Environmental Management***, v.90, n.8, p.2377-2386. 2009.

Tessier, A., Campbell, P. G. C. & Bisson, M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals. ***Analytical Chemistry***, v.51, n.7, p.844-851. 1979.

Tyler, G. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. ***Plant and Soil***, v.267, n.1, p.191-206. 2004.

Vanderheijde, H. B., Klijn, P. J., Duursma, K., Eisma, D., Degroot, A. J., Hagel, P., Koster, H. W. & Nooyen, J. L. Environmental aspects of phosphate fertilizer production in the Netherlands - with particular reference to the disposal of phosphogypsum ***Science of The Total Environment***, v.90, Jan, p.203-225. 1990.

Vitti, G. C. Acidez do solo, calagem e gessagem. In: Curso de atualização em fertilidade do solo. Fundação Cargill. Ilha Solteira, SP. 1987

Vitti, G. C., Luz, P. H. d. C., Malavolta, E., Dias, A. S. & Serrano, C. G. d. E. ***Uso do Gesso em Sistemas de Produção Agrícola***. Piracicaba: Editora Agronômica Ceres. 2008 (ESALQ/USP)