

**YGOR JACQUES AGRA BEZERRA DA SILVA**

**MÉTODOS DE DIGESTÃO DE SOLOS E FERTILIZANTES PARA ANÁLISES DE  
METAIS PESADOS**

**RECIFE - PE**

**2012**

**YGOR JACQUES AGRA BEZERRA DA SILVA**

**MÉTODOS DE DIGESTÃO DE SOLOS E FERTILIZANTES PARA ANÁLISES DE  
METAIS PESADOS**

Trabalho de Dissertação apresentado ao Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

**Orientador: Prof. Dr.Sc. Clístenes Williams Araújo do Nascimento**

**Co-orientadora: Dr.Sc. Caroline Miranda Biondi**

**Co-orientador: Dr. Olegario Pablo Muniz Ugarte**

**RECIFE-PE**

**2012**

**YGOR JACQUES AGRA BEZERRA DA SILVA**

Dissertação intitulada “MÉTODOS DE DIGESTÃO DE SOLOS E FERTILIZANTES PARA ANÁLISES DE METAIS PESADOS”, apresentada ao Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como exigência para obtenção do título de Mestre em Ciência do Solo.

Aprovada em 08 de agosto de 2012.

---

Prof. Edivan Rodrigues de Souza  
(Examinador)

---

Prof. Évio Eduardo Chaves de Melo  
(Examinador)

---

Dr<sup>a</sup> Jerusa Schneider  
(Examinadora)

---

Prof. Clístenes Williams Araújo do Nascimento  
(Orientador)

*"Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos, se não tiver amor, serei como o bronze que soa ou como o címbalo que retine. Ainda que eu tenha o dom de profetizar e conheça todos os mistérios e toda a ciência; ainda que eu tenha tamanha fé, a ponto de transportar montes, se não tiver amor, nada serei. E ainda que eu distribua todos os meus bens entre os pobres e ainda que entregue o meu próprio corpo para ser queimado, se não tiver amor, nada disso me aproveitará. O amor é paciente, é benéfico; o amor não arde em ciúmes, não se ufana, não se ensoberbece, não se conduz inconvenientemente, não procura os seus interesses, não se exaspera, não se ressentido do mal; não se alegra com a injustiça, mas regozija-se com a verdade; tudo sofre, tudo crê, tudo espera, tudo suporta. O amor jamais acaba."*

Aos meus abençoados pais Roberto e Vilma, pela dedicação e amor  
com que me ensinaram a ter princípios

Aos meus irmãos, Yuri e Rayanna, por estarem sempre ao meu lado  
em todos os momentos da minha vida,

A minha amada esposa, Iracema, por completar a metade que  
faltava em mim

As minhas queridas avó Zene e tia Ângela por me ensinarem que a união familiar é  
tudo, exemplos estes que sempre seguirei

Com todo meu amor,

**OFEREÇO-LHES ESTE TRABALHO**

Aprendi que nada tenho, mas sim, que tudo é emprestado por Deus para que no futuro seja utilizado com um propósito bom. Que quanto maiores são as conquistas e vitórias, maiores são as responsabilidades. Que a honra e a glória de cada etapa concluída e sonho realizado é do Senhor. Agradeço e dedico a ti Pai por mais uma promessa cumprida em minha vida.

Com toda minha obediência, temor e amor

**DEDICO ESTE TRABALHO**

## **AGRADECIMENTOS**

A DEUS, pela energia, sabedoria e proteção, concebidas para que eu pudesse realizar este trabalho.

Aos meus pais Roberto Jacques Agra Bezerra da Silva e Vilma Agra da Fonseca, pelo amor incondicional e por me ensinarem a ser humilde e honesto.

A toda minha família, em especial a minha avó Zene dos Anjos e minha tia Ângela Jacques por estarem sempre presentes em todos os momentos, pelos sábios conselhos e exemplo de pessoas maravilhosas.

Aos meus irmãos Yuri e Rayanna Jacques, pela união, amizade, amor e respeito que sempre tiveram por mim.

A minha esposa Iracema de Jesus Almeida Alves Jacques, pelo amor, incentivo e por me fazer uma pessoa melhor e feliz.

A meu sogro Jânio Almeida e sogra Rivânia de Jesus, por todo amor e confiança concebidos ao longo destes cinco anos.

Aos meus cunhados Jânio Almeida Filho, Cinthia Maria e Guilherme Santos, pelo exemplo de pessoas boas, batalhadoras e responsáveis.

A Universidade Federal Rural de Pernambuco e ao Programa de Pós Graduação em Ciência do Solo, por proporcionarem minha formação profissional.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa para conclusão do Curso de Mestrado.

Ao Prof. Clístenes Williams Araújo do Nascimento, pela estimada orientação, amizade e oportunidades profissionais, pelos valiosos ensinamentos e excelente exemplo de profissional ético.

A Profa. Caroline Miranda Biondi, por sempre estar disponível para esclarecimentos de dúvidas durante todo o trabalho e pelas valiosas idéias e orientações.

A Profa. Sheila Maria Bretas Bittar, pela amizade que construímos ao longo de todos os preciosos ensinamentos transmitidos, pelos incentivos e por sempre ter acreditado em minha capacidade.

Ao Prof. Ramon Barros Cantalice, pela oportunidade que me concedeu de realizar meu primeiro estágio na Área de Ciência do Solo, ensinando-me a dar meus primeiros passos na iniciação científica e pela amizade e ensinamentos.

A todos os Professores do Programa de Pós Graduação, por estarem sempre disponíveis a ajudar na minha formação profissional, pelas amizades adquiridas ao longo das atividades e pelo exemplo de equipe competente e unida.

A todos os colegas do Grupo de Pesquisa Química Ambiental de Solos, pelo maravilhoso ambiente de trabalho, por sempre estarem me ajudando e incentivando, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

A todos os colegas que tive o privilégio e a honra de estagiar e conviver ao longo da minha graduação, em especial para os grupos de pesquisa de Conservação do Solo e de Geologia.

Aos funcionários Maria do Socorro e Josué, pelo carinho com que sempre me ajudaram em todos os momentos.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para realização deste trabalho.

**Muito obrigado!**

## SUMÁRIO

Introdução Geral.....	1
CAPÍTULO I - COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE DIGESTÃO DA USEPA PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS.....	3
Resumo.....	3
Abstract.....	4
1. Introdução.....	5
2. Material e Métodos.....	6
3. Resultados e Discussões.....	9
4. Conclusões.....	14
5. Referências Bibliográficas.....	15
CAPÍTULO II - COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE DIGESTÃO PARA METAIS PESADOS EM FERTILIZANTES.....	18
Resumo.....	18
Abstract.....	19
1. Introdução.....	20
2. Material e Métodos.....	21
3. Resultados e Discussões.....	23
4. Conclusões.....	28
5. Referências Bibliográficas.....	29
Considerações Finais.....	32

## **Introdução Geral**

Devido ao crescimento demográfico mundial em ritmo acelerado e aos rápidos avanços tecnológicos, as atividades agrícolas e industriais têm sido intensificadas. Logo, para suprir a demanda populacional em relação à produção de alimentos e matéria prima, a aplicação de fertilizantes torna-se uma prática inquestionável e fundamental para sobrevivência da humanidade. Esta crescente pressão das atividades antrópicas sob os recursos naturais tem provocado registros, sem precedentes, de solos contaminados por metais pesados, gerando acentuada preocupação da comunidade científica com a preservação do ambiente, tendo em vista que estes elementos podem comprometer o funcionamento dos ecossistemas e causar sérios riscos à saúde humana.

Os órgãos incumbidos de realizar o monitoramento destes metais em solos carecem de indicadores de referência para a avaliação ininterrupta dos impactos ambientais. Os valores permitidos destes elementos tanto em solos como em fertilizantes, previstos na legislação brasileira, é considerada recente em comparação a outros países, necessitando de mais estudos para aperfeiçoar o controle destes metais nos solos, principalmente no que diz respeito à escolha do método padrão de digestão de amostras para análises ambientais. Fase fundamental do procedimento que objetiva a determinação da concentração do elemento que é ambientalmente disponível para avaliação de risco e da toxicidade potencial de elementos no solo.

Estudos nacionais e internacionais relatam a utilização de vários métodos de digestões de metais pesados em matrizes de solos e fertilizantes, variando desde ataques mais fracos em sistema aberto, até ataques que promovem digestão completa das amostras realizadas em forno microondas. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), por meio da Resolução Nº 420, de 28 de dezembro de 2009, normatizou a utilização dos métodos USEPA 3050 e 3051 ou suas atualizações, para digestão de amostras de solos. Já em relação aos fertilizantes, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), ainda não normatizou um método padrão de consenso no país para extração de metais pesados, resultando na utilização de diversos métodos de digestão para fins regulatórios.

Esta variação na escolha dos métodos pelos pesquisadores, com permissão dos próprios órgãos, tem resultado em variabilidades inaceitáveis das concentrações de metais pesados, fazendo com que a digestão de amostras se destaque como um dos principais fatores que colaboram para as incertezas dos resultados.

Tendo em vista a importância de ser normatizado um método padrão, de consenso no país, para determinação de metais pesados em solos e fertilizantes, este trabalho objetiva comparar a eficiência de diversos métodos de digestões de amostras de solos e fertilizantes, recomendados pelo CONAMA e MAPA, visando fornecer subsídios para que estes órgãos de monitoramento ambiental estabeleçam o método analítico mais apropriado para digestão de metais pesados nestas matrizes.

## **CAPÍTULO I**

### **COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE DIGESTÃO DA USEPA PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS EM SOLOS**

#### **Resumo**

A utilização de métodos analíticos adequados tem grande importância para a avaliação de risco e para o monitoramento de metais potencialmente tóxicos em solos. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi comparar a eficiência de dois métodos de digestão de amostras de solo recomendados pela legislação brasileira para o gerenciamento de áreas contaminadas e que visam à determinação de teores ambientalmente disponíveis de metais (USEPA 3050B, USEPA 3051A), além de um método de digestão total de amostras (USEPA 3052). Foram analisadas amostras de dez classes de solo para os metais Cu, Zn, Cd, Pb, Ni e Hg. Os resultados obtidos demonstram que o método USEPA 3051A é mais eficiente que o USEPA 3050B na extração dos teores considerados ambientalmente disponíveis dos metais Zn, Cu, Cd, Pb e Ni, pois, além de proporcionar maiores recuperações destes elementos, exige menor tempo de digestão, menor consumo de ácidos e reduzidos riscos de contaminações. O USEPA 3051A apresentou ainda maior eficiência para extração de Hg para solos com maiores teores de argila, devendo ser indicado para situações em que uma ampla gama de solos com diferentes características mineralógicas são analisados ou visando diminuir as perdas por volatilização do elemento em sistemas abertos.

Palavras chaves: elementos traços; poluição de solos; extratores químicos.

## CHAPTER I

### COMPARISON OF USEPA DIGESTION METHODS TO DETERMINE HEAVY METALS IN SOIL SAMPLES

#### Abstract

The use of appropriate analytical methods is of paramount importance for risk assessment and monitoring of potentially toxic metals in soils. In this sense, the objective of this study was to compare the effectiveness of two sample digestion methods, recommended by the Brazilian legislation for the management of contaminated areas (CONAMA, 2009), aiming at the determination of environmentally available metal concentrations (USEPA 3050B, USEPA 3051A), as well as a total digestion method (USEPA 3052). Samples from 10 classes of soils were analyzed for Cu, Zn, Cd, Pb, Ni and Hg. The results showed that the USEPA method 3051A is more efficient than the USEPA method 3050B in the extraction of levels considered environmentally available of Zn, Cu, Cd, Pb and Ni. Besides providing a higher recovery of these elements, the method requires shorter digestion time, lower consumption of acids and reduced risk of contamination. The USEPA method 3051A showed greater efficiency in Hg extraction in soils with higher clay content. Therefore, it is suitable for situations where a wide range of soils with different mineralogical characteristics are analyzed or in order to decrease the losses due to volatilization of the element in open systems.

Keywords: trace elements, soil pollution, chemical extractants

## 1. Introdução

O aumento de registros de solos contaminados por metais pesados tem acentuado as preocupações com a qualidade do meio ambiente, devido estes elementos causarem alterações na estrutura e no funcionamento dos ecossistemas, além de proporcionar riscos à saúde dos seres humanos. Nesse contexto, a utilização de métodos precisos para o monitoramento destes metais em solos tem grande importância para a avaliação de risco (Güven & Akinci, 2011). Estudos desse tipo devem considerar os cuidados envolvidos na determinação analítica em laboratório, que envolve métodos de digestão, escolha da instrumentação adequada e a precisão e exatidão na dosagem dos metais nas amostras.

Em geral, procedimentos de digestão ácida são empregados para converter amostras sólidas em extratos líquidos para quantificação dos teores totais ou pseudototais dos elementos metálicos em solos. Este princípio consiste em liberar os metais presentes na matriz sólida para a solução ácida durante o processo de extração, sendo este procedimento necessário para a determinação dos metais por métodos convencionais, como espectrometria de emissão ótica ou absorção atômica.

Na literatura científica, há diversas digestões ácidas para determinação de metais pesados em solos. Estas variam desde ataques mais brandos, como a água-régia em sistema aberto, até a utilização de ácido fluorídrico (HF) em sistema fechado, a qual é considerada uma digestão total por destruir as matrizes silicatadas (Chen & Ma et al., 1998). Devido as grandes variações no teor de metais obtidas com os diversos métodos em uso, a digestão de amostras é o principal fator contribuinte para as incertezas dos resultados analíticos (Axelsson & Rodushkin, 2001; Kántor, 2001; Belarra et al., 2002; Al-Harashsheh et al., 2009). Atualmente, esta variação nos métodos dificulta a comparação dos dados obtidos, sendo fundamental que as agências regulamentadoras normatizem o método utilizado na determinação dos teores de metais em solos. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2009) estipula que, para digestão de amostras de solos para determinação de metais pesados para fins regulatórios, os métodos USEPA 3050, USEPA 3051 ou suas atualizações devem ser utilizados.

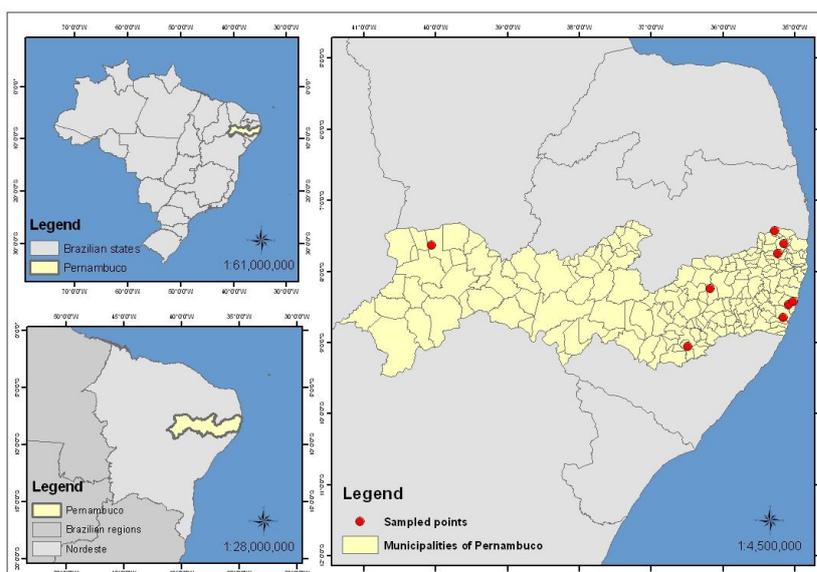
Os métodos 3050 e 3050B são considerados procedimentos convencionais por serem conduzidos em sistema aberto, no qual os elementos na fase sólida são extraídos por uma fonte de aquecimento na presença dos ácidos nítrico e clorídrico.

Este método possui a desvantagem de riscos de contaminações atmosférica e perdas de elementos mais voláteis (Nieuwenhuize et al., 1991), como mercúrio (Hg). O USEPA 3051A, por sua vez, é uma modificação do método 3051 por adicionar junto com ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) também o ácido clorídrico (HCl), visando melhorar a recuperação de prata (Ag), alumínio (Al), ferro (Fe) e antimônio (Sb) (USEPA, 1997). Este método, por ser realizado em sistema fechado de microondas, proporciona temperatura e pressão mais elevadas (Berghoff-Tetra et al. 2004), tornando a digestão mais rápida, segura e eficiente, sendo menos susceptível a perdas de elementos voláteis. Deve-se observar, no entanto, que os métodos 3050B e 3051A não são técnicas de digestão total, pois não recuperam 100% do elemento presente na amostra de solo (Sawhney and Stilwell, 1994). Para que a digestão seja total, recomenda-se a utilização do método 3052, também efetuado em microondas, que promove a decomposição total da amostra devido à presença do HF em sua composição (USEPA, 1995).

Diferenças sensíveis na recuperação dos metais são verificadas com o emprego de cada um destes métodos (Scancar, 2000; Chen & Ma, 2001; Campos et al., 2003; Tighe et al., 2004; Chander et al., 2008), muitas vezes com baixas correlações entre eles, indicando uma possível dependência da recuperação do metal com a composição mineralógica do solo e natureza do metal. Portanto, é importante avaliar esses métodos de digestão usando solos com características diversas. Neste sentido, o objetivo deste estudo foi comparar a eficiência de três métodos de digestão de amostras (3050B, 3051A e 3052) para determinação dos metais cobre (Cu), zinco (Zn), cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e mercúrio (Hg) em dez amostras de solos com diferentes características químicas, físicas e mineralógicas, além de fornecer subsídios para a legislação brasileira sobre o tema (Resolução N° 420 do CONAMA, de 28 de dezembro de 2009) no que concerne às metodologias analíticas.

## **2. Material e Métodos**

Foram coletadas amostras dos horizontes superficiais de dez classes de solos em diversos municípios no estado de Pernambuco (Figura 1).



**Figura 1.** Distribuição dos pontos amostrados de solos do estado de Pernambuco.

A Classificação dos solos analisados, suas coordenadas geográficas e municípios onde foram coletados encontram-se no Quadro 1, assim como suas análises granulométricas e características químicas são apresentadas no Quadro 2.

**Quadro 1.** Classe de solo, localização e município das amostras de solo

Perfil	Classe de Solo	Localização	Município
1	CHERNOSSOLO ARGILÚVICO Órtico típico	07°44'32"S 35°14'04"W	Nazaré da Mata
2	LATOSSOLO AMARELO Distrocoeso típico	08°38'39"S 35°09'15"W	Rio formoso
3	ARGISSOLO VERMELHO Eutrófico nitossólico	07°25'17"S 35°16'23"W	Camutanga
4	ARGISSOLO AMARELO Distrófico fragipânico	07°36'20"S 35°08'43"W	Alinça
5	ORGANOSSOLO HÁPLICO Hêrmico típico	08°27'37"S 35°04'48"W	Ipojuca
6	GLEISSOLO HÁPLICO Ta Eutrófico típico	08°25'22"S 35°01'14"W	Ipojuca
7	LATOSSOLO VERMELHO-AMARELO Distrófico húmico	08°14'19"S 36°10'28"W	Caruaru
8	ARGISSOLO AMARELO Distrófico abruptico húmico	09°03'00"S 36°29'00"W	Garanhuns
9	NEOSSOLO FLÚVICO Sódico salino A moderado	- -	Ibimirim
10	VERTISSOLO HÁPLICO Órtico chernossólico	07°37'44"S 40°03'14"W	Bodocó

**Quadro 2.** Análises granulométricas e características químicas das amostras de solo

P.	Prof.	Areia <sup>(1)</sup>	Silte <sup>(1)</sup>	Argila <sup>(1)</sup>	pH (H <sub>2</sub> O)	Al <sup>3+</sup> (2)	Ca <sup>2+</sup> +Mg <sup>2+</sup> (2)	K <sup>+</sup> (3)	Na <sup>+</sup> (3)	P <sup>(3)</sup>	C.O <sup>(1)</sup>
	cm	g kg <sup>-1</sup>			(1:2,5)		cmolc dm <sup>-3</sup>			mg dm <sup>-3</sup>	g kg <sup>-1</sup>
1	0-30	498	214	288	5,2	0,2	5,3	0,27	0,16	31	24,6
2	0-10	498	74	428	5,1	1,6	0,4	0,1	0,06	3	22,4
3	0-17	381	338	282	4,8	0,2	2,7	0,58	0,07	3	16
4	0-28	792	73	135	5,7	0,2	1,5	0,08	0,05	38	7,2
5	0-20	222	373	405	4,2	6,5	10,6	0,14	0,14	6	380
6	0-20	61	226	713	5,8	0,2	17	0,17	0,04	85	160
7	0-12	520	90	390	4,2	2,2	1,7	0,24	0,07	5	40,5
8	0-15	660	60	280	4,7	1,1	0,6	0,09	0,01	3	35
9	0-25	491	262	246	7,9	0	18,2	1,26	0,97	102	8,5
10	0-25	418	189	393	5,7	0	19,8	0,35	0,02	3	11,6

(1) Embrapa (1997). (2) KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (DeFelipo & Ribeiro, 1997). (3) Mehlich-1(DeFelipo & Ribeiro, 1997). 1-Chernossolo Argilúvico; 2-Latossolo Amarelo; 3- Argissolo Vermelho; 4- Argissolo Amarelo; 5- Organossolo Háplico; 6- Gleissolo Háplico; 7- Latossolo Vermelho-Amarelo; 8- Argissolo Amarelo; 9- Neossolo Flúvico; 10- Vertissolo Háplico.

As amostras, após secas ao ar, foram passadas em peneiras de nylon com abertura de 2 mm. Alíquota deste material foi macerada em almofariz de ágata e passado em peneiras de 0,3 mm de abertura (ABNT n° 50), com malha de aço inoxidável, visando evitar contaminações.

Foram avaliados três métodos de digestão de amostras de solos, os quais são descritos abaixo. Todas as digestões foram efetuadas em duplicata.

*USEPA 3050B (USEPA, 1996):* Foi transferido 0,5 g da amostra pulverizada para béquer de teflon, onde foram adicionados 10 mL de HNO<sub>3</sub> a 50%. A solução foi aquecida em chapa a 95°C ± 5 °C, usando um vidro de relógio com nervuras de forma a permitir que a solução evaporasse até cerca de 5 mL, sem ebulição, durante duas horas. Posteriormente, 2 mL de água ultra pura (Sistema Direct-Q Milipore) e 3 mL de água oxigenanda (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30% foram adicionados aos béqueres. As soluções foram novamente aquecidas até diminuição da efervescência. A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% foi adicionada, em alíquotas de 1 mL, até que a efervescência fosse mínima ou a aparência da amostra não sofresse mais alterações. Depois se repetiu o procedimento de aquecimento para que a solução evaporasse até cerca de 5 mL, sem ebulição, durante duas horas. Por fim, foram adicionados 10 mL de HCl concentrado à solução, seguindo-se aquecimento em chapa (95°C ± 5°C) por 15 minutos.

*USEPA 3051A (USEPA, 1998):* transferiu-se 0,5 g das amostras pulverizadas para tubos de teflon, onde foram adicionados 9 mL de HNO<sub>3</sub> e 3 mL de HCl. O

conjunto foi mantido em sistema fechado, forno de microondas (Mars Xpress), por 8'40" na rampa de temperatura, tempo necessário para atingir 175°C, mantendo-se esta temperatura por mais 4'30".

*USEPA 3052 (USEPA, 1996)*: amostras pulverizadas de 0,5 g foram colocadas em tubos de teflon, no qual foram adicionados 9 mL de HNO<sub>3</sub> e 3 mL de HF concentrados de alta pureza analítica e submetidas à irradiação de microondas. O programa utilizado foi de 5'30" para atingir 180 °C, podendo atingir pressão máxima de 16 atm, e 4'30" min de digestão com temperatura e pressão constantes.

Após digestão, todos os extratos foram transferidos para balões certificados (NBR ISO/IEC) de 50 mL, completando-se o volume com água ultra-pura (Sistema Direct-Q Millipore) e filtrando-os em papel de filtro lento (Macherey Nagel®). Os ácidos utilizados nas análises possuíam elevada pureza (Merck PA). Para limpeza e descontaminação das vidrarias, as mesmas foram mantidas em solução de ácido nítrico 5% por 24 horas e enxaguadas com água destilada.

As curvas de calibração para determinação dos metais foram preparadas a partir de padrões 1000 mg L<sup>-1</sup> (TITRISOL®, Merck). As análises das amostras foram realizadas apenas quando o r<sup>2</sup> da curva de calibração foi superior a 0,999. Após a calibração inicial, a cada dez amostras analisadas a calibração era verificada e no caso de mais de 10% de desvio, o equipamento era recalibrado.

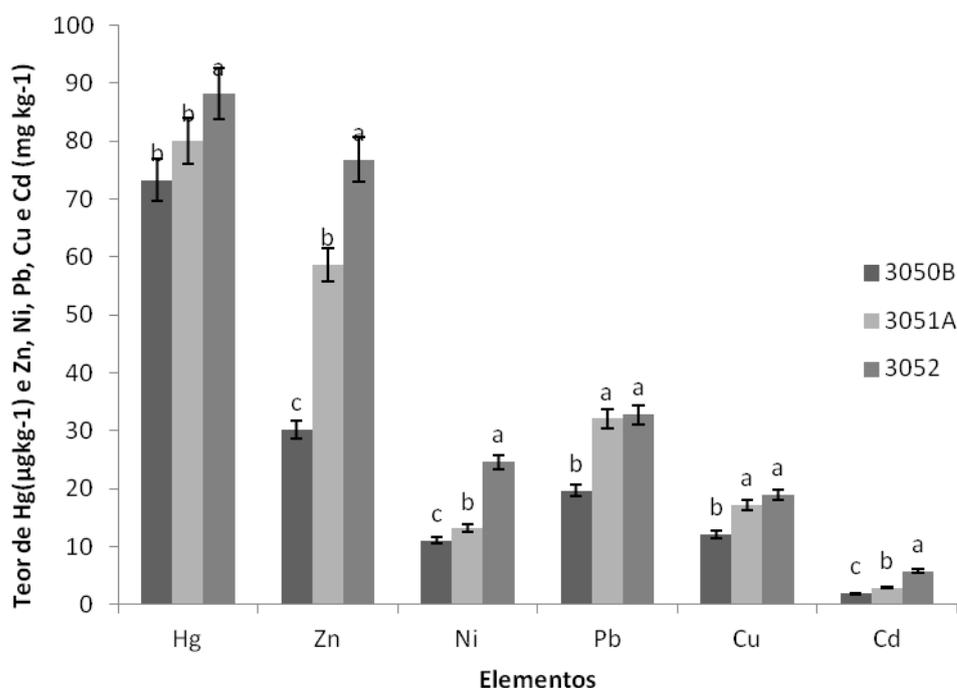
A concentração dos metais Zn, Ni, Cu, Pb e Cd nos extratos dos três métodos foram determinados por espectrofotômetro de absorção atômica (AAAnalyst 800 Perkin Elmer), utilizando a técnica de chama. O Hg foi determinado no mesmo equipamento acoplado a um gerador de hidretos (FIAS 100/Flow Injection System/Perkin Elmer) com lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL).

Os resultados foram submetidos à estatística descritiva, correlações lineares de Pearson entre os metais em cada método e a análise de variância. Como teste de comparação de médias, foi utilizado o teste Tukey ao nível de 5% (P<0,05) de probabilidade, por meio do programa SAS Learning Edition versão 2.0.

### **3. Resultados e Discussões**

A maioria dos elementos analisados apresentou concentrações significativamente maiores quando extraídos pelo método de decomposição total da amostra (USEPA 3052), exceção feita para o Cu e o Pb, que apresentaram concentrações no extrato do 3051A estatisticamente iguais àquelas obtidas pelo

método 3052 (Figura 2). Como o método 3052 destrói os silicatos e libera os metais ligados a essa fração mais recalcitrante do solo, este resultado parece indicar que, para as amostras analisadas, as quantidades dos metais Cu e Pb ligados a minerais silicatados é muito baixa ou desprezível. Metais que participam da estrutura cristalina de minerais silicatados, só podem ser completamente recuperados por meio de digestões totais que envolvam HF (Hewitt et al., 1990; Sawhney & Stilwell, 1994). Para os demais elementos, as frações silicatadas parecem ter maior participação no teor total do metal no solo, sendo esta distribuição do metal nas diversas frações do solo dependente, além da própria natureza do metal, das características dos solos, como o teor e o tipo de argila. Estes resultados corroboram os de Chen & Ma et al., (1998), que observaram diferenças significativas entre as concentrações de Ni e Zn extraídos pelos métodos 3051A e 3052 em 40 solos da Flórida, mas também não detectaram diferenças em relação ao cobre.



**Figura 2.** Teores médios de metais extraídos pelos métodos USEPA 3050B, USEPA 3051A e USEPA 3052 em dez amostras de solos. Médias com a mesma letra são significativamente iguais pelo teste de Tukey ( $P < 0,05$ ).

Todos os elementos determinados, a exceção do Hg, apresentaram concentrações para as médias dos solos significativamente maiores quando extraídos pelo método 3051A do que pelo método 3050B (Figura 2). Esta menor

recuperação dos metais para o método 3050B é devido a menor agressividade do ataque ácido, realizado em sistema aberto e sob pressão atmosférica, bem como a maior possibilidade de perdas do analito, quando comparado ao sistema fechado em microondas. Nematí et al. (2009), comparando os teores de Zn, Cu, Ni, Pb e Cd em solo, também observaram recuperações superiores utilizando o procedimento de digestão em microondas em relação a digestão em sistema aberto. Eles atribuíram essas diferenças a perdas por volatilização e oxidação de alguns elementos na digestão em chapa. Em contraste, Sastre et al. (2002), obtiveram recuperações similares para Zn, Cu, Pb e Cd, com a digestão em microondas e com o método da água régia (sistema aberto), em vários materiais certificados e matrizes ambientais (solos, sedimentos e plantas).

Ao contrário do reportado por Nieuwenhuize et al. (1991), não houve diferença estatística para a média dos dez solos entre os métodos 3050B e 3051A resultante da perda de Hg durante a digestão em sistema aberto. Chen & Ma et al., (1998) também não encontraram diferenças significativas para o teor de Hg determinado em amostras de solo digeridas pelos dois métodos. Contudo, comparando os teores de Hg em amostras dentro de uma mesma classe de solo, observou-se maior recuperação pelo método 3051A em solos mais argilosos (Quadro 3). Por exemplo, o Argissolo Vermelho Eutrófico nitossólico com o dobro da concentração de silte + argila dos outros dois Argissolos, que possuíam teores de areia superiores a 660 g kg<sup>-1</sup> (Quadro 2), apresentou recuperação de Hg 40% superior quando extraído pelo método 3051A. Similarmente, para o Gleissolo com 710 g kg<sup>-1</sup> de argila, a recuperação de Hg pelo método 3151A foi 22% superior àquela obtida com o método 3050B (Quadro 3).

**Quadro 3.** Concentrações de Hg ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ), Zn, Ni, Pb, Cu e Cd ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) em amostras de dez solos digeridas pelos métodos 3050B, 3051A e 3052

Perfil	3050B	3051A	3052	3050B	3051A	3052
	Hg			Pb		
1	34 ± 0,0	36 ± 1,4	40 ± 8,5	11,3 ± 0,6	12,2 ± 1	15,8 ± 0,7
2	135 ± 0,0	135,2 ± 7,4	151,2 ± 3,2	9,4 ± 0,6	26,7 ± 1,7	28,2 ± 1,1
3	19,7 ± 2,5	32,75 ± 1,1	38,2 ± 0,3	43,6 ± 1,3	61,3 ± 3,4	61,5 ± 0,3
4	39 ± 2,8	45,7 ± 3,2	47,2 ± 8,1	6,8 ± 0,3	7,4 ± 0,2	11,9 ± 0,2
5	120,7 ± 0,3	132,5 ± 2,1	139 ± 3,5	26,1 ± 0,01	39,3 ± 0,2	33,5 ± 2,4
6	115,7 ± 2,5	146,7 ± 3,2	143,2 ± 0,3	37,4 ± 0,1	58,1 ± 1	54,6 ± 1,3
7	200,7 ± 1,1	196,5 ± 7,1	237 ± 1,4	15,6 ± 0,8	46,8 ± 0,4	37,5 ± 1,5
8	33,7 ± 1,1	32,2 ± 0,2	41,5 ± 5,7	11,8 ± 1,4	23,9 ± 1,2	26,4 ± 0,7
9	10 ± 0,7	11,7 ± 3,9	10,5 ± 0	12,6 ± 0,4	13,4 ± 0	30,4 ± 0,3
10	23,5 ± 0,7	30,7 ± 0	33 ± 0	21,8 ± 0,2	31,3 ± 0,8	28,1 ± 1,2
	Zn			Cu		
1	27,4 ± 0,2	45,4 ± 3,2	57,9 ± 5,8	3,7 ± 0,1	4,9 ± 0,6	5,7 ± 0,6
2	10,6 ± 3,3	29 ± 1,4	51,6 ± 1,6	2,0 ± 0,3	6,3 ± 0,3	11,7 ± 0,1
3	49 ± 12,4	54,5 ± 5,3	82,1 ± 9,0	16,2 ± 0,2	25,4 ± 11,1	21,6 ± 0,2
4	15,9 ± 0,9	35,3 ± 6,0	47,2 ± 0,5	7,1 ± 0,3	7,9 ± 0,0	10,8 ± 1,1
5	59,4 ± 4,4	102,7 ± 3,2	110 ± 21,2	28 ± 0,1	34,1 ± 0,5	36,7 ± 0,1
6	59,1 ± 9,0	110,5 ± 16,3	129,7 ± 17,3	23 ± 0	32,4 ± 1,1	35,9 ± 1,9
7	13,3 ± 5,0	30,4 ± 3,2	50,6 ± 1,9	3,6 ± 1,4	5,8 ± 0,9	4,9 ± 0,5
8	13,6 ± 2,7	34,9 ± 3,9	55,7 ± 13,8	4,9 ± 3,3	5,7 ± 0,2	7,3 ± 0,2
9	31,7 ± 3,6	50,9 ± 2,3	92,7 ± 5,3	12,2 ± 0,0	16,5 ± 0,4	17,15 ± 0
10	21 ± 1,0	92,5 ± 12,0	90,5 ± 2,1	19,3 ± 0,2	33,0 ± 0,3	36,9 ± 0,2
	Ni			Cd		
1	7,8 ± 0,2	4,7 ± 0,1	15,4 ± 0,5	1,5 ± 0,1	2,3 ± 0,1	5,6 ± 0,3
2	7,4 ± 0,2	7,5 ± 0,5	24,5 ± 0,3	1,3 ± 0,1	3,4 ± 0,1	5,2 ± 0,1
3	11,8 ± 0,6	12,8 ± 0,8	28,6 ± 0,7	1,3 ± 0,1	2,8 ± 0,2	5,5 ± 0,0
4	5,0 ± 0,0	5,8 ± 0,4	15,9 ± 0,2	1,1 ± 0,2	1,9 ± 0,1	5,3 ± 0,1
5	17,5 ± 0,1	22,3 ± 1,1	27,6 ± 1,3	2,8 ± 0,5	3,4 ± 0,1	5,1 ± 0,2
6	12,9 ± 0,4	19,2 ± 0,6	30,2 ± 2,5	2,8 ± 0,0	3,2 ± 0,1	5,8 ± 0,4
7	4,9 ± 0,1	7,6 ± 0,2	13,9 ± 0,1	2,4 ± 0,1	3,1 ± 0,0	6,1 ± 0,1
8	5,1 ± 0,6	6,1 ± 0,2	16,6 ± 0,7	1,7 ± 0,0	2,62 ± 0,1	6,1 ± 0,0
9	17,4 ± 0,1	15,9 ± 0,6	30,7 ± 1,1	1,8 ± 0,1	2,5 ± 0,0	6,3 ± 0,3
10	20,2 ± 0,7	28,9 ± 0,2	42,3 ± 0,6	1,9 ± 0,0	3,5 ± 0,2	6,2 ± 0,2

Resultados são expressos como média ± desvio padrão. 1- Chernossolo Argilúvico; 2- Latossolo Amarelo; 3- Argissolo Vermelho; 4- Argissolo Amarelo; 5- Organossolo Háplico; 6- Gleissolo Háplico; 7- Latossolo Vermelho-Amarelo; 8- Argissolo Amarelo; 9- Neossolo Flúvico; 10- Vertissolo Háplico.

Embora haja elevada correlação positiva entre estes métodos para Hg (Quadro 4), dada a maior eficiência de extração para a maioria dos metais

analisados e a diminuição dos riscos de contaminação, a utilização do método 3051A é recomendada (Chen & Ma et al., 1998). Adicionalmente, Guven & Gorkem (2011) observaram que no método USEPA 3050B as amostras de solo foram extraídas em cerca de 180-200 minutos, incluindo o tempo de evaporação e resfriamento, com consumo de ácido variando entre 35-50 mL. Todos os programas de aquecimento por microondas, por outro lado, atingiram tempo de digestão total de apenas 26 minutos.

**Quadro 4.** Coeficientes de correlação para os teores de Hg, Zn, Ni, Pb, Cu e Cd extraídos de dez amostras de solos pelos métodos da USEPA 3050B, USEPA 3051A e USEPA 3052

Elemento	3050B x 3051A	3050B x 3052	3051A x 3052
Hg	0,99**	0,99**	0,99**
Zn	0,77**	0,83 **	0,90 **
Ni	0,92 **	0,89 **	0,90 **
Pb	0,87 **	0,89 **	0,93 **
Cu	0,94 **	0,94 **	0,96 **
Cd	0,54 *	0,18 <sup>ns</sup>	-0,03 <sup>ns</sup>

\*, \*\*, ns: significativos a 5, < 0,1 % e não significativos respectivamente.

Foram observadas altas correlações positivas entre os métodos 3050B e 3051A para todos os elementos analisados, exceção feita ao Cd, com baixa correlação (Quadro 4). Este baixo coeficiente de correlação para este elemento pode ser explicado pelos baixos teores de Cd nos solos estudados (Quadro 2), que acarreta alta variabilidade dos resultados. A maior quantidade de Cd (> 50%) nos solos estudados encontra-se em frações silicatadas, acessadas apenas pelo método 3052. Isto corrobora a baixa recuperação pelos outros dois métodos testados e explica a ausência de correlação entre os métodos 3050B e 3051A e o método 3052, para este elemento.

#### **4. Conclusões**

Dada a maior concentração de metais recuperados e os consequentes menores desvios padrão obtidos, o método USEPA 3052 apresentou o melhor desempenho entre os métodos avaliados. No entanto, por superestimar os teores ambientalmente disponíveis, este método não é recomendado para fins regulatórios pela legislação brasileira, que adota para os metais analisados neste trabalho (exceto o Hg) os métodos USEPA 3050, USEPA 3051 ou suas atualizações (CONAMA, 2009). Os resultados obtidos demonstram que o método USEPA 3051A mais eficiente que o USEPA 3050B na extração dos teores considerados ambientalmente disponíveis dos metais Zn, Cu, Cd, Pb e Ni, pois, além de proporcionar maiores recuperações destes elementos, exige menor tempo de digestão, menor consumo de ácidos e reduzidos riscos de contaminações e perdas de elementos. O USEPA 3051A apresentou ainda maior eficiência para extração de Hg para solos com maiores teores de argila, devendo ser indicado para situações em que uma ampla gama de solos com diferentes características mineralógicas são analisados ou visando diminuir as perdas por volatilização do elemento em sistemas abertos.

## 5. Referências Bibliográficas

Al-Harashseh, M.; Kingman, S.; Somerfield, C.; Ababneh, F. 2009. Microwave-assisted total digestion of sulphide ores for multi-element analysis, *Anal. Chim. Acta* 638:101-105.

Axelsson, M.; Rodushkin, I. 2001. Determination of major and trace elements in sphalerite using laser ablation double focusing sector field ICP-MS, *J. Geochem. Explor.* 72:81-89.

Belarra, M.A.; Resano, M.; Vanhaecke, F.; Moens, L. 2002. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how? *TRAC, Trends Anal. Chem.* 21: 828-839.

Berghoff-Tetra. 2004. *Last Improvements in Microwave Digestion Systems*. Izmir, Turkey.

Campos, M. L.; Pierangeli, M. A. P.; Guilherme, I. R. G.; Marques j. J.; Curi, N. 2003. Baseline Concentration of Heavy Metals in Brazilian Latosols. *Comm. Soil Sci. and Plant. Anal.* 34: 547–557.

Chander, K.; Hartmann, G.; Joergensen, R. G.; Khan, K. S.; Lamersdorf, N. 2008. Comparison of methods for measuring heavy metals and total phosphorus in soils contaminated by different sources. *Archives of Agronomy and Soil Science* 4:413-422.

Chen, M.; Ma, L.Q.; Harris, W. 1998. Background Concentrations of Trace Metals in Florida Surface Soils: Comparison of Four EPA Digestion Methods and Baseline Concentration of 15 Metals. *Annual Progress Report, University of Florida*. 71p.

Chen, M.; Ma, L.Q. 2001. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 65: 491-499.

CONAMA - National Environment Council. 2009. Resolution nº. 420 of 28 Dec., 2009). Available at: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiano1.cfm?codlegitipo=3&ano=2009>> p.81-84. [Accessed May 16, 2012]. (In Portuguese).

De Filippo, B.V. and Ribeiro, A.C. 1997. *Chemical analysis of soil - methodology*. 2.ed. Viçosa, Universidade Federal de Viçosa, 26p. (In Portuguese)

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA. 1997. National Research Center of Soils. Manual methods of soil analysis. 2.ed. Rio de Janeiro, 212p. (EMBRAPA-CNPS. Documentos 1) (In Portuguese)

Güven, D. E. and Akinci, G. 2011. Comparison of acid digestion techniques to determine heavy metals in sediment and soil samples. *Gazi University Journal of Science*. 24: 29-34.

Hewitt, A.D. and Reynolds, C.M. 1990. Dissolution of metals from soils and sediments with a microwave-nitric acid digestion technique. *Atomic Spectrosc.* 11: 187-192.

Kántor, T. 2001. Electrothermal vaporization and laser ablation sample introduction for flame and plasma spectrometric analysis of solid and solution samples. *Spectrochim. Acta, Part B: Atom. Spectrosc.* 56:1523-1563.

Nemati, K. Abu Bakar, N.K. Abas, M.R. 2009. Investigation of heavy metals mobility in shrimp aquaculture sludge- comparison of two sequential extraction procedures, *Microchem. J.* 91:227-231.

Nieuwenhuize, J., C.H. Poley-Vos, A.H. Van Den Akker, and W. Van Delft. 1991. Comparison of microwave and conventional extraction techniques for determination of metals in soil, sediment and sludge samples by atomic spectrometry. *Analyst* 116:347-351.

Sastre, S., Sahuquillo, A., Vidal, M., Rauret, G. 2002. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction, *Anal. Chim. Acta* 462:59-72.

Sawhney, B.L.; Stilwell, D.E. 1994. Dissolution and elemental analysis of minerals, soils and environmental samples. p. 49-82. In J.E. Amonette and L.W. Zelazny (ed.) *Quantitative methods in soil mineralogy*. ASA, Madison, WI.

Scancar, J.; Milacic, S.; Horvat, M. 2000. Comparison of various digestion and extraction procedures in analysis of heavy metals in sediments. *Water, Air, and Soil Pollution* 118:87-99.

Tighe, M.; P; Lockwood.; S., Wilson; Lisle, L. 2004. Comparison of Digestion Methods for ICP-OES Analysis of a Wide Range of Analytes in Heavy Metal

Contaminated Soil Samples with Specific Reference to Arsenic and Antimony. Comm. in Soil Sci. and Plant Anal. Vol. 35, Nos. 9 - 10, p. 1369–1385.

U.S. Environmental Protection Agency. 1995. Test methods for evaluating solid waste. Vol. IA: Laboratory manual physical/chemical methods, SW 846, 3rd ed. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.

U.S. Environmental Protection Agency. 1996. Soil screening guidance: Technical background document. USEPA Rep. 540/R-95/128. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.

U.S. Environmental Protection Agency. 1997. Comparison of microwave vs. hot-plate digestion for nine real-world river sediments. J. Environ. Qual. 26:764-768.

U.S. Environmental Protection Agency. 1998. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.

## CAPÍTULO II

### COMPARAÇÃO DE MÉTODOS DE DIGESTÃO PARA METAIS PESADOS EM FERTILIZANTES

#### Resumo

A ausência de normatização de um método padrão para determinação de metais pesados em fertilizantes no Brasil e a consequente utilização de diversos métodos de digestão tem provocado variações nos resultados, dificultando a interpretação dos mesmos. Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi comparar a eficiência de três métodos de digestão de fertilizantes para determinação dos metais Cd, Ni, Pb e Cr. Foram utilizadas 45 amostras de fertilizantes comercializados no Nordeste do Brasil, além de um material certificado (NIST 695), incluindo amostras de fosfato natural, fertilizante organomineral com fosfato natural, superfosfato simples, superfosfato triplo, fertilizante misto e fertilizante com micronutrientes, os quais foram digeridos pelos métodos do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2006), USEPA 3051A e USEPA 3052. Os resultados demonstraram que o método USEPA 3052 apresentou maiores recuperações para metais mais insolúveis, como Ni e Pb, evidenciando que os teores totais desses elementos são subestimados pelos métodos convencionais de digestão para fertilizantes. O método USEPA 3051A apresentou resultados muito semelhantes ao método atualmente em uso no Brasil (MAPA, 2006), sendo preferido seu uso devido à diminuição dos custos com ácidos, menor tempo de digestão e maior reprodutibilidade.

Palavras-chave: contaminação de solos; poluição de solos; extratores químicos.

Palavras-chaves: extrações ácidas; poluição ambiental por fertilizantes, métodos de digestão.

## CHAPTER II

### COMPARISON OF DIGESTION METHODS TO DETERMINE HEAVY METALS IN FERTILIZERS

#### Abstract

The lack of regulation of a standard method for heavy metals determinations in Brazilian fertilizers and the use of several methods of digestion has provoked variations on the results, becoming difficult the interpretation. Thus, the aim of this research was to compare the effectiveness of three digestion methods of fertilizers for determination of metals, such as, Cd, Ni, Pb and Cr. It was used 45 fertilizers samples marketed in northeastern Brazil, further a certificated material (NIST 695), including samples of rock phosphate, biofertilizer with rock phosphate, superphosphate, triple superphosphate fertilizer, mixed fertilizer and fertilizer with micronutrients, which were digested by the methods of the Ministry of Agriculture, Livestock and Supply (MAPA, 2006), USEPA methods 3051A and 3052. The USEPA method 3052 showed higher recoveries for metals more insoluble, such as, Ni and Pb, indicating that the total amounts of these elements are underestimated by digestion conventional methods for fertilizers. The USEPA method 3051A showed results way too similar to the method currently used in Brazil (MAPA, 2006). As a result, it is preferred to use this method due to the decrease in cost with acids, less digestion time and also greater reproducibility.

Keywords: acid extractions, environmental pollution by fertilizers, digestion methods.

## 1. Introdução

A crescente aplicação de fertilizantes para suprir às exigências nutricionais das culturas tem provocado transferência anual de centenas de toneladas de metais pesados aos solos, devido às impurezas presentes nos constituintes destes fertilizantes (Lottermoser, 2009). Fertilizantes comerciais abrangem uma gama extremamente variável de produtos, provenientes de matérias primas diferentes, resultando em diversos tipos de matrizes (Kane & Hall, 2006). Nesse contexto, a utilização de métodos eficazes para o monitoramento destes metais em fertilizantes tem grande importância para a avaliação do risco potencial quanto à sua aplicação aos solos.

Em todo mundo, há diversas legislações que regulam os teores de metais em fertilizantes (Mackey et al., 2007; Malavolta & Moraes, 2006). A legislação internacional apresenta ampla variação em relação aos valores permitidos de metais em fertilizantes. Por exemplo, os teores máximos de cádmio (Cd) e chumbo (Pb) em fertilizantes fosfatados são de 10 e 61 mg kg<sup>-1</sup> nos Estados Unidos (Westfall et al., 2005), de 8 e 100 mg kg<sup>-1</sup> no Japão e China (AFPC, 2012) e 4 e 20 mg kg<sup>-1</sup>, por ponto percentual (%) de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, no Brasil (Brasil, 2006). No Brasil os limites máximos permitidos dos metais pesados Cd, Pb, níquel (Ni), cromo (Cr) em fertilizantes minerais e orgânicos foram regulamentados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), mediante a Instrução Normativa nº 27/2006 (Brasil, 2006). Contudo, devido ainda não existir a normatização de um método padrão de consenso no país para extração de metais pesados em fertilizantes, tem-se utilizado diversos métodos de digestões ácidas para determinação dos teores de metais pesados em fertilizantes, que podem utilizar ácido clorídrico HCl concentrado em sistema aberto (MAPA, 2006) ou sistemas fechados (microondas) com a utilização de ácidos clorídrico e nítrico (Campos et al., 2005).

O uso de diferentes métodos para recuperação dos metais em fertilizantes resulta em elevada variabilidade dos teores de metais pesados para uma mesma amostra (Kane & Hall, 2006) e dificulta a comparação de resultados. Campos et al., (2005), comparando dois métodos recomendados para determinação de metais pesados em fertilizantes pela instrução normativa nº 24 de 2007, observaram que o Pb foi extraído em maior quantidade pelo método 3051A, enquanto Cd obteve maior recuperação pelo método 3050B.

O método proposto pelo MAPA (2006) é considerado um procedimento convencional por ser conduzido em sistema aberto, em que os metais são extraídos por uma fonte de aquecimento (chapa aquecedora) na presença do HCl concentrado. Apesar de ser amplamente utilizado, este método proporciona sérios riscos à saúde dos laboratoristas responsáveis pela execução da análise, por contaminar a atmosfera com gases tóxicos. O método apresenta ainda eficiência reduzida devido às perdas dos elementos mais voláteis (Nieuwenhuize et al., 1991). Em adição, a ausência de detalhes analíticos fundamentais desse método, como temperatura a ser mantida durante aquecimento em chapa e tempo de digestão, também contribui para variações e incertezas. Por outro lado, o método proposto pela USEPA 3051A, por misturar ácidos clorídrico e nítrico, melhora a recuperação de alguns metais como prata, alumínio, ferro e antimônio (USEPA, 1997) e, por ser conduzido em microondas, proporciona temperatura e pressão mais elevadas (Berghoff-Tetra et al. 2004), tornando a digestão mais rápida, segura e eficiente, reduzindo as perdas de elementos voláteis e economizando ácidos.

O objetivo deste trabalho foi comparar a eficiência de três métodos de digestão de amostras de fertilizantes para determinação dos metais Cd, Ni, Pb e Cr em 45 amostras de fertilizantes minerais. O trabalho visa ainda fornecer subsídios para o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) no que concerne aos métodos analíticos para metais em fertilizantes e sua padronização.

## **2. Material e Métodos**

O trabalho foi realizado utilizando 45 amostras de fertilizantes comercializados no Nordeste do Brasil, incluindo amostras de fosfato natural, fertilizante organomineral com fosfato natural, superfosfato simples, superfosfato triplo, fertilizante misto (NPK) e fertilizante com micronutrientes, todas fornecidas pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), por meio do Laboratório Nacional Agropecuário em Pernambuco (LANAGRO-PE) (Quadro 1). As amostras foram maceradas em almofariz de ágata e passadas em peneiras de 0,3 mm de abertura (ABNT nº 50), com malha de aço inoxidável, visando evitar contaminações.

**Quadro 1.** Relação dos fertilizantes avaliados

<b>N.</b>	<b>FERTILIZANTES</b>	<b>N.</b>	<b>FERTILIZANTES</b>
1	(12-24-18 + 3% S)	24	(Super Simples)
2	(6-24-18 + 4% Ca + 5% S)	25	(Super Simples)
3	(10-10-10 + 4% Ca + 12% S)	26	(Super Simples)
4	(4-14-8 +12,9% Ca 11,3% S)	27	(Super Simples)
5	(6-24-12 +6,9 Ca + 6,8% S)	28	(Super Simples)
6	(10-10-10 6,19% Ca + 14,2% S)	29	(Super Simples)
7	(20-10-20 + 3,4% Ca)	30	(Super Simples)
8	(4-14-8 + micro)	31	(SuperTriplo)
9	(12-24-18 + micro)	32	(SuperTriplo)
10	(16-16-16)	33	Organomineral (1-00-00)
11	(16-16-16)	34	Organomineral (1-14-11)
12	(16-16-16)	35	Organomineral (13-00-5)
13	(20-10-20)	36	Organomineral (10-00-2)
14	(20-10-20)	37	Organomineral com Fosfato Natural
15	(10-10-10)	38	Organomineral com Fosfato Natural
16	(6-24-12)	39	Organomineral com Fosfato Natural
17	(Super Simples)	40	Organomineral com Fosfato Natural
18	(Super Simples)	41	Fosfato Natural
19	(Super Simples)	42	Fosfato Natural
20	(Super Simples)	43	Fosfato Natural
21	(Super Simples)	44	Fosfato Natural
22	(Super Simples)	45	Fosfato Natural
23	(Super Simples)		

N – numeração das amostras.

Foram avaliados três métodos de digestão de fertilizantes, os quais são descritos abaixo. Todas as digestões foram efetuadas em duplicata.

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

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

*USEPA 3052 (USEPA, 1996)*: 0,5 g das amostras foram colocadas em tubos de teflon, no qual foram adicionados 9 mL de HNO<sub>3</sub> e 3 mL de HF concentrados,

submetidas à irradiação de microondas. O programa utilizado foi de 5'30" para atingir 180 °C mantendo-se esta temperatura por mais 4'30".

Após digestão, os extratos foram transferidos para balões certificados (NBR ISO/IEC) de 25 mL, cujo volume foi completando com água ultra-pura (Sistema Direct-Q Millipore), e filtrado em papel de filtro lento (Macherey Nagel®). Todos os ácidos utilizados nas análises possuíam elevada pureza (Merck PA). O controle de qualidade das análises foi realizado utilizando uma amostra de fertilizante multielementar com teores de metais certificados (SRM 695) pelo *National Institute of Standards and Technology* (NIST) e soluções multielementares (*Spikes*) com concentrações conhecidas dos metais analisados, além de brancos. Os spikes foram preparados usando soluções-estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> (TITRISOL®, Merck), com concentração igual ao ponto médio da curva de calibração do aparelho, para cada metal. Os controles (*SRM 695*, *Spike* e *branco*) foram introduzidos a cada 20 amostras analisadas e foram submetidas aos mesmos procedimentos de digestão e determinação dos metais. As curvas de calibração para determinação dos metais foram preparadas a partir de padrões TITRISOL®, Merck sendo as análises das amostras realizadas apenas quando o r<sup>2</sup> da curva de calibração fosse superior a 0,999. Após a calibração inicial, a cada 20 amostras analisadas a calibração era verificada e no caso de mais de 10% de desvio, o equipamento era recalibrado.

A determinação dos teores de Cd, Cr, Ni e Pb nos extratos foi realizada por espectrometria de emissão ótica (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer) com modo de observação dupla (axial e radial) e detector de estado sólido, com sistema de introdução via amostrador automático AS 90 plus. Os resultados foram submetidos à estatística descritiva, correlações lineares de Pearson entre os metais em cada método e a análise de variância. Como teste de comparação de médias, foi utilizado o teste Tukey ao nível de 5% (P<0,05) de probabilidade, por meio do programa SAS Learning Edition versão 2.0.

### **3. Resultados e Discussões**

As maiores taxas de recuperação média dos metais no NIST SRM 695 foram obtidas pelo método USEPA 3052 (Quadro 2), devido a adição do ácido fluorídrico no procedimento de digestão, que solubiliza os metais contidos em frações ambientalmente não disponíveis.

**Quadro 2.** Recuperação dos metais Cd, Ni, Pb e Cr no NIST SRM 695, valores certificados e médias dos valores encontrados

<b>Método</b>	<b>Valor certificado</b> ----- <b>mg kg<sup>-1</sup></b> -----	<b>Valor encontrado</b> -----	<b>Desvio Padrão</b> ----- <b>%</b> -----	<b>Recuperação</b> -----
<b>----- Cádmio -----</b>				
<b>MAPA</b>		15,47	1,98	92,63
<b>3051A</b>	16,7	15,37	0,98	92,03
<b>3052</b>		16,76	1,63	100,3
<b>----- Níquel -----</b>				
<b>MAPA</b>		85,16	5,56	64,00
<b>3051A</b>	133	82,73	4,38	62,2
<b>3052</b>		115,80	12,77	87,06
<b>----- Chumbo -----</b>				
<b>MAPA</b>		188,00	12,48	73,43
<b>3051A</b>	256	195,40	10,51	76,32
<b>3052</b>		227,00	18,40	97,42
<b>----- Cromo -----</b>				
<b>MAPA</b>		165,60	16,41	69,57
<b>3051A</b>	238	167,20	9,23	70,25
<b>3052</b>		192,80	11,87	81,00

Chumbo e Ni apresentaram as maiores diferenças nas taxas de recuperações (> 20%) quando extraídos pelos 3052 e pelos métodos 3051A e MAPA (2006), evidenciando a maior associação destes elementos na amostra certificada a frações não acessadas pelos métodos tradicionalmente utilizados para determinação de metais em fertilizantes. Os metais Cd e Cr apresentaram menor associação a frações mais recalcitrantes, apresentando teores de 8% e 11% superiores, respectivamente, pelo método USEPA 3052 (Quadro 2).

As recuperações observadas no NIST SRM 695 utilizando o método proposto pelo MAPA (2006) foram semelhantes às recuperações obtidas pelo método 3051A (Quadro 2). As baixas recuperações de Cr pelos métodos pseudototais corroboram os resultados de Kane & Hall (2006), que enviaram o NIST SRM 695 para determinação de metais em diversos laboratórios, e também observaram baixa recuperação média do Cr (73%), utilizando o HNO<sub>3</sub> concentrado, como procedimento de digestão, em sistema fechado no forno microondas.

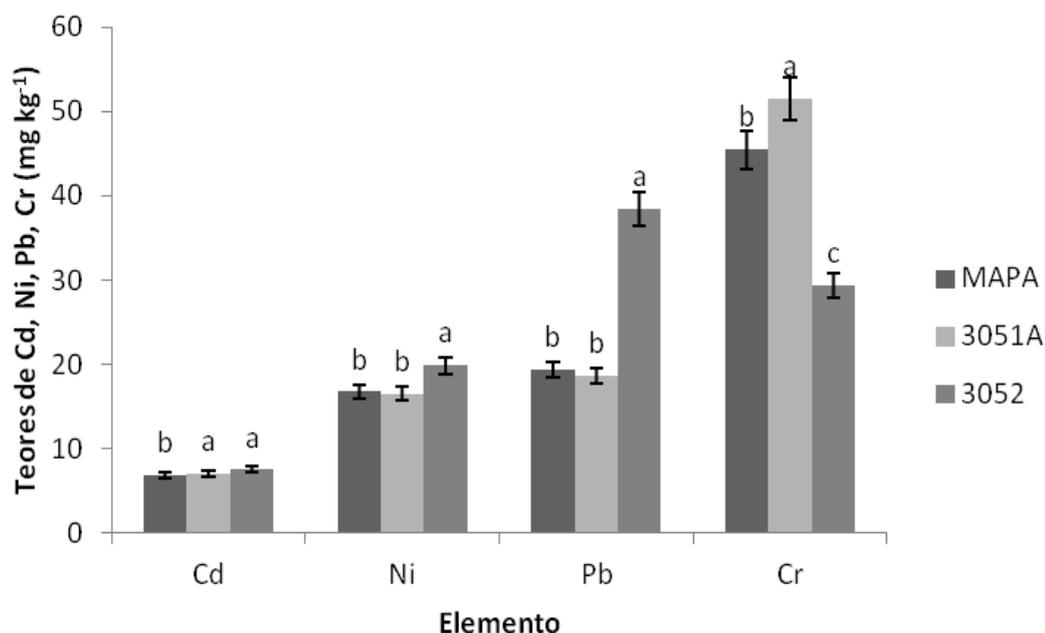
Em relação ao controle de qualidade das análises por meio dos spikes, as recuperações médias dos metais pesados, nos três métodos, foram consideradas muito boas, entre 96 e 110% para todos os metais, em todos os métodos. Estes

resultados descartam possíveis perdas nos teores de metais por volatilização, durante o procedimento de digestão das amostras (Quadro 3).

**Quadro 3.** Recuperação média dos metais Cd, Ni, Pb e Cr nos spikes

<b>Método</b>	<b>Valor esperado</b>	<b>Valor encontrado</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Recuperação</b>
		<b>mg kg<sup>-1</sup></b>		<b>%</b>
<b>Cádmio</b>				
<b>MAPA</b>		1,28	0,16	106
<b>3051A</b>	1,20	1,20	0,14	100
<b>3052</b>		1,20	0,05	100
<b>Níquel</b>				
<b>MAPA</b>		1,30	0,17	108
<b>3051A</b>	1,20	1,20	0,11	100
<b>3052</b>		1,25	0,07	104
<b>Chumbo</b>				
<b>MAPA</b>		6,41	1,00	107
<b>3051A</b>	6,00	6,04	0,58	100
<b>3052</b>		6,46	0,49	107
<b>Cromo</b>				
<b>MAPA</b>		3,31	0,52	110
<b>3051A</b>	3,00	3,28	0,33	109
<b>3052</b>		2,88	0,01	96

Os teores médios de Pb e Ni nos fertilizantes analisados foram significativamente maiores quando extraídos pelo método 3052 (Figura 1), mais uma vez indicando que quantidade considerável destes metais encontram-se ligados a frações mais recalcitrantes dos fertilizantes. A concentração média de Cd nos extratos do método 3051A foram estatisticamente iguais aos obtidos pelo método 3052, indicando a maior solubilidade deste metal e menor quantidade ligada à frações ambientalmente não disponíveis. Estes resultados corroboram Bizarro et al. (2008), que comparando a eficiência dos métodos nitroperclórico e o USEPA 3050B para extração de Cd em fertilizantes, observaram correlação positiva. Gonçalves et al. (2008), analisando seis fertilizantes fosfatados, também evidenciaram que os teores de Cd extraídos pelo método nitroperclórico eram biodisponíveis. Devido à sua alta biodisponibilidade, Cd tem sido um dos mais estudados em trabalhos sobre contaminação no solo por fertilizantes (Taylor, 1997; Mendes et al., 2006; Nziguheba & Smolder, 2008; Freitas et al., 2009; Jiao et al., 2012).



**Figura 1.** Teores médios de metais extraídos pelos métodos MAPA (2006), USEPA 3051A e USEPA 3052 em 45 amostras de fertilizantes. Médias com a mesma letra são significativamente iguais pelo teste de Tukey ( $P < 0,05$ ).

O teor de Cr nos extratos dos fertilizantes foi significativamente menor no método 3052 do que nos métodos considerados pseudototais (Figura 1), Este fato pode ser explicado, provavelmente, devido ao Cr (III) formar complexos ligantes inorgânicos com o fluoreto, (Calder 1988). Em adição, Kane and Hall (2006) relatam que algumas formas de Cr são mais difíceis para solubilizar sem a presença de HCl na mistura dos ácidos utilizados no processo de digestão, acarretando maior variação dos valores para Cr. Contudo, fato contrário foi observado com a extração deste elemento no NIST SRM 695, em que o método 3052 proporcionou maior extração média deste elemento em relação aos demais métodos.

Não houve diferença significativa entre as concentrações médias dos metais Ni e Pb extraídas pelos métodos 3051A e o MAPA (2006), mas as recuperações médias de Cd e Cr foram significativamente maiores quando extraídos pelo método 3051A (Figura 1). Nemati et al. (2009) também observaram recuperações inferiores de Cd em lodo de esgoto digerido em chapa aquecedora em relação ao sistema fechado e atribuíram estes resultados às maiores possibilidades de perdas por volatilização e oxidação deste elemento. Campos et al., (2005) comparando a recuperação de metais em fertilizantes minerais também não observaram diferença

significativa na extração de Ni entre os métodos USEPA 3051A e o conduzido em sistema aberto (3050B).

O emprego de procedimento de extração com ácidos fortes ( $\text{HNO}_3$  e/ou  $\text{HCl}$ ) pelos métodos MAPA (2006) e USEPA 3051A, tem por finalidade determinar o potencial de disponibilidade e de mobilidade dos metal pesados no ambiente. O método MAPA (2006) apresentou alta correlação (0,99  $p < 0,01$ ) com o método 3051A para todos os metais analisados, o que indica que ambos podem ser apropriados para determinação de teores considerados ambientalmente disponíveis destes metais. Contudo, o método 3051A pode ser a melhor alternativa para extração dos metais analisados nos fertilizantes por reduzir os riscos de liberar gases tóxicos no laboratório, como também diminuir as perdas de elementos por volatilização e secagem da solução extratora. Além disso, o método 3051A exige menor tempo de digestão para recuperação dos metais e demanda menor quantidade de ácidos. Estes resultados corroboram os de Campos et al., (2005), que também evidenciaram que tanto o método 3051A quanto métodos convencionais são viáveis para determinar metais pesados em fertilizantes. Contudo, esses autores também destacaram o método conduzido em microondas como mais vantajoso.

#### **4. Conclusões**

O método USEPA 3052 apresentou maiores recuperações para metais mais insolúveis, como Ni e Pb, evidenciando que os teores totais desses elementos são subestimados pelos métodos convencionais de digestão para fertilizantes.

O método USEPA 3051A apresentou resultados muito semelhantes ao método atualmente em uso no Brasil (MAPA, 2006), sendo preferido seu uso devido à diminuição dos custos com ácidos, menor tempo de digestão e maior reprodutibilidade.

## 5. Referências Bibliográficas

Association of Fertilizers And Phosphate Chemists - AFPC. Disponível em: <<http://www.afpc.net/Metal%20Regulations.html>>. Acesso em 18 jun. de 2012.

BRASIL – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Método Físico-Químicos e Físicos Oficiais de Fertilizantes Orgânicos, Organo-Minerais, Minerais e Corretivos. 2006. Disponível em: <[www.agricultura.gov.br](http://www.agricultura.gov.br)> acessado em: Junho 2012.

Berghoff-Tetra. 2004. Last Improvements in Microwave Digestion Systems. Izmir, Turkey.

Bizarro, V.G.; Meurer, E.J.; Tatsch, F.R.P. 2008. Teor de cádmio em fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil. *Ciência Rural*, 38: 247-250.

Calder, L.M. 1988. Chromium contamination of groundwater. Em: Nriagu, J.O. & Nieboer, E. Chromium in the natural and human environments. New York: Wiley. 215-230

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

Freitas, E.V.S.; Nascimento, C.W.A.; Goulart, D.F.; Silva, J.P.S. 2009. Disponibilidade de Cádmio e Chumbo para Milho em solo adubado com Fertilizantes Fosfatados. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 33: 1899-1907.

Gonçalves, V.C.; Meurer, E.J.; Tatsch, F.R.P.; Carvalho, S.A.; Santos Neto, O. A Dos. 2008. Biodisponibilidade de cádmio em fertilizantes fosfatados. *Revista Brasileira em ciência do solo*, 32: 2871-2875.

Jiao, W.; Chen, W.; Chang, A.C.; Albert, L. 2012. Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review *Review Article Environmental Pollution*, 168: 44-53.

Kane, P.F. and Hall, W.L.Jr. 2006. Determination of Arsenic, Cadmium, Cobalt, Chromium, Lead, Molybdenum, Nickel, and Selenium in Fertilizers by Microwave

Digestion and Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry Detection: Collaborative Study, *Journal of AOAC International*, 89: 1447- 1466.

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

Mackey, E.A.; Cronise, M.P.; Fales, C.N.; Greenberg, R.R.; Leigh, S.D.; Long, S.E.; Marlow, A.F.; Murphy, K.E.; Oflaz, R.; Sieber, J.R.; Rearick, M.S.; Wood, L.J.; Yu, L.L.; Wilson, S.A.; Briggs, P.H.; Brown, Z.A.; Kane, P.F., Hall JR, W.L. 2007. Development and Certification of the new SRM 695 trace elements in multi-nutrient fertilizer. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387: 2401-2409.

Malavolta, E.; Moraes, M.F. 2006. Sobre a sugestão dos metais pesados tóxicos em fertilizantes e sobre a portaria 49 de 25/09/2005 da secretaria de defesa agropecuária do ministério da agricultura, pecuária e abastecimento. *Informações Agronomicas*. Nº 114.

Mendes, A. M. S.; Duda, G. P.; Nascimento, C. W. A.; Silva, M. O. 2006. Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. *Scientia Agrícola*, 63: 328-332.

Nemati, K. Abu Bakar, N.K. Abas, M.R. 2009. Investigation of heavy metals mobility in shrimp aquaculture sludge- comparison of two sequential extraction procedures, *Microchem. J.* 91:227-231.

Nieuwenhuize, J., C.H. Poley-Vos, A.H. Van Den Akker, and W. Van Delft. 1991. Comparison of microwave and conventional extraction techniques for determination of metals in soil, sediment and sludge samples by atomic spectrometry. *Analyst* 116:347-351.

Nziguheba, G.; Smolders, E. 2008. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizer in European countries. *Science of Total Environment*. 390: 53-57.

Taylor, M.D. 1997. Accumulation of cadmium derived from fertilisers in New Zealand soils. *The Science of the Total Environment*, 208: 123-126.

U.S. Environmental Protection Agency. 1996. Soil screening guidance: Technical background document. USEPA Rep. 540/R-95/128. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.

U.S. Environmental Protection Agency. 1997. Comparison of microwave vs. hot-plate digestion for nine real-world river sediments. *J. Environ. Qual.* 26:764-768.

U.S. Environmental Protection Agency. 1998. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.

Westfall, D.G.; Mortvedt, J.J.; Peterson, G.A. & Gangloff, W.J. 2005. Efficient and environmentally safe use of micronutrients in agriculture. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 36:169-182.

## Considerações Finais

Apesar de, no geral, o método USEPA 3052 ter promovido digestão mais completa entre os métodos avaliados, tanto para amostras de solos como para fertilizantes, este método não deve ser recomendado para fins regulatórios pela legislação brasileira, por extrair das amostras de solos e fertilizantes concentrações de metais ambientalmente não disponíveis presentes em frações mais recalcitrantes. Desse modo, não fornecem informações sobre a proporção real da concentração dos metais pesados que possam passar à cadeia trófica e causar danos ao ecossistema e ao seres vivos. Nesse contexto, os resultados obtidos pelo método USEPA 3052 não servem de parâmetro para que os órgãos responsáveis pelo monitoramento ambiental realizem avaliação potencial de risco e da toxicidade destes elementos no solo.

Os resultados obtidos na comparação dos métodos pseudototais em amostras de solos demonstram que o método USEPA 3051A é a melhor alternativa a ser adotada pelos órgãos de monitoramento ambiental para determinação dos teores de metais pesados considerados ambientalmente disponíveis, pois proporcionou extrações superiores de todos os metais avaliados, com exceção do Hg. Entretanto, comparando amostras da mesma classe de solos, ficou evidente que o método 3051A é mais eficiente na recuperação deste elemento em solos mais argilosos. Portanto, visando evitar erros na determinação de metais pesados em solos, em virtude da escolha do método de digestão inadequado, recomenda-se utilizar o método USEPA 3051A como padrão também para extração do Hg.

Comparando os métodos pseudototais em fertilizantes, observa-se que o método atualmente em uso no Brasil (MAPA, 2006) apresentou resultados semelhantes ao método USEPA 3051A para metade dos metais avaliados. Em adição, a elevada correlação positiva entre os métodos, para todos os metais avaliados, confirma que o método MAPA (2006) pode ser apropriadamente utilizado por laboratórios que não disponham de equipamento de microondas para determinação de metais em fertilizantes, como ainda é o caso de grande parte dos laboratórios do país.

As maiores recuperações observadas para alguns metais extraídos pelo método USEPA 3051A, tanto em solos como em fertilizantes, foi devido ao processo de digestão ser realizado em sistema fechado (forno de microondas), que promove

maior agressividade do ataque ácido, resultando em pressão no interior dos tubos superior ao observado na atmosfera. Assim como, pelo método ser conduzido em sistema fechado, diminuindo as possibilidades de perdas do analito por volatilização e secagem da solução extratora.

Por fim, é válido ressaltar que mesmo não havendo diferenças significativas entre os métodos pesudototais para alguns metais, tanto em solos quanto em fertilizantes, é preferível a escolha do método USEPA 3051A para determinação dos metais pesados, devido a este método proporcionar digestão mais rápida, menos trabalhosa e com menor consumo de ácidos, além de reduzir os riscos de liberação de gases tóxicos, tornando o procedimento mais seguro para a saúde dos usuários. Nesse contexto, a utilização de métodos de digestão em sistema aberto seria mais apropriada apenas em caso da impossibilidade do uso do forno de microondas.