

QUANTIFICAÇÃO DE VINTE E DOIS CONSTITUINTES INORGÂNICOS EM FERTILIZANTES MINERAIS USANDO ÁCIDOS DILUÍDOS E DETECÇÃO POR ICP OES

Samir H. dos Santos^{1,2}; Sarah A. R. Soares³; Silvânio S. L. Costa⁴; Rennan G. O. Araujo^{1,5}

¹Universidade Federal da Bahia, Inst. Química, Depto de Química Analítica, Salvador, BA, Brazil, 40.170-115.

²Instituto de Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe, Aracaju, SE, Brazil, XX.XXX-XX.

³Universidade Federal da Bahia, Inst. de Geociências, Depto de Oceanografia, Salvador, BA, Brazil, 40.170-115.

⁴Universidade Federal de Sergipe, LTMA, São Cristóvão, SE, Brazil, 40.100-000.

⁵Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Energia e Ambiente, UFBA, Salvador, BA, Brazil, 40170-290

Palavras-Chave: Insumo agrícola, elementos traço, análise multivariada de dados.

Introdução

Os fertilizantes são compostos químicos, seja de origem mineral ou orgânica, amplamente utilizados no solo na agricultura. Eles têm a finalidade de promover o crescimento das plantas e o cultivo de diferentes tipos de vegetais, fornecendo os nutrientes essenciais para melhorar tanto a qualidade quanto a quantidade das colheitas (SIMANSKÝ et al., 2022; FAN et al., 2018; SUN et al., 2019; LIMA et al., 2016). Os fertilizantes inorgânicos ou minerais apresentam elevadas solubilidades e concentrações de nutrientes, fazendo com que sejam absorvidos com mais rapidez pelas plantas ou lixiviados com facilidade (EMBRAPA, 2010). No entanto, os fertilizantes inorgânicos são grandes fontes de impurezas e de contaminantes no solo (WANG, et al., 2021). Esses elementos químicos podem ser absorvidos pelas plantas e alcançar os lençóis freáticos, impactando também as comunidades microbianas do solo e das plantas. Isso pode representar sérios riscos à saúde humana e ao meio ambiente. (SINGH & SAPKOTA, 2022; POBLETE-GRANT et al., 2022; LIMA et al., 2016).

Os fertilizantes minerais são empregados para fornecer elementos essenciais ao crescimento das plantas, incluindo macronutrientes como cálcio (Ca) e magnésio (Mg), além dos principais, como nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), frequentemente utilizados na forma de nitrato de amônio e/ou ureia. Em menores quantidades, também são utilizados micronutrientes como zinco (Zn), boro (B), cobre (Cu), ferro (Fe), manganês (Mn) e molibdênio (Mo). No entanto, esses fertilizantes podem levar à contaminação do solo com elementos potencialmente tóxicos, como arsênio (As), cádmio (Cd), cromo (Cr), mercúrio (Hg) e chumbo (Pb), que podem estar presentes em sua composição. (SINGH & SAPKOTA, 2022; KONG et al., 2022; CHEN et al., 2020; BEBBER & RICHARDS, 2022). Um tipo de fertilizante bastante comum é o que tem como base o fósforo (P), elaborado a partir de rochas fosfáticas que contêm fluorapatita e hidroxiapatita.

O fósforo é o segundo macroelemento mais crucial para a produção agrícola, a nutrição humana e o crescimento das plantas, sendo que aproximadamente 90% da demanda global por fósforo é direcionada apenas para a agricultura (SINGH & SAPKOTA, 2022; WANG, et al., 2021; CHEN et al., 2021). A aplicação de fertilizantes fosfatados tem sido uma das principais fontes de contaminantes nos solos, devido à sua origem em rochas fosfáticas que podem conter quantidades significativas de impurezas. A literatura destaca três tipos principais de contaminantes: elementos radioativos como urânio (U), tório (Th) e polônio (Po), elementos de terras raras e diversos elementos traço. Entre os elementos traço, pode-se encontrar

concentrações de As, Cd, Hg, Ni, Pb, Sb, V, e entre outros. As concentrações desses elementos químicos variam conforme a região de origem das rochas fosfáticas, e a toxicidade depende das formas ou estados de oxidação em que se encontram (SINGH & SAPKOTA, 2022; CHEN et al., 2020).

A dependência do uso de fertilizantes para melhorar a eficiência e o rendimento das colheitas tem crescido anualmente, o que gera preocupações em relação aos riscos à saúde dos seres vivos e aos impactos ambientais resultantes do acúmulo de elementos potencialmente tóxicos no solo e nas plantas. Assim, a realização de estudos sobre os constituintes inorgânicos nos fertilizantes é fundamental para levantar questionamentos e alertas, aumentando o interesse por novas alternativas de fertilização do solo. Poucos estudos foram relatados na literatura sobre os altos níveis de elementos potencialmente tóxicos em fertilizantes, assim, o presente estudo mostra a importância de avaliar a concentração desses elementos químicos. Amostras de fertilizantes minerais do tipo fosfatados, superfosfato simples, superfosfato triplo, fertilizantes fosfatados com Mn e K e sulfato de Mg foram preparadas utilizando ácidos diluídos através de bloco digestor com sistema fechado e analisadas por meio da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para determinar as concentrações de Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn.

Material e Métodos

O procedimento de extração de constituintes inorgânicos desenvolvido e validado para as amostras de solo urbano foi aplicado para o preparo das amostras de fertilizantes minerais. Cerca de 0,5000 ($\pm 0,0001$) g de amostra de fertilizante mineral foi transferido para frascos de politetrafluoretileno (PTFE), onde foram adicionados um volume de 0,865 mL de HNO_3 65% m m^{-1} , 0,416 mL de HCl 37% m m^{-1} e 3,72 mL de água deionizada, totalizando um volume reacional de 5,0 mL. Depois, os frascos foram fechados e submetidos a aquecimento em um bloco digestor a uma temperatura de 180 °C por um tempo de 120 minutos.

Após a finalização do processo de aquecimento, foi aguardado o resfriamento dos frascos e, em seguida, a solução foi transferida, quantitativamente, para tubos de centrífuga e avolumados para 15 mL com água deionizada e, em seguida, armazenados para posterior determinação de 22 constituintes inorgânicos por ICP OES.

A precisão e exatidão do método proposto foram avaliadas através das análises química de seis materiais de referência certificado (CRM) de solo arenoso leve (BCR 142 - *Trace Elements in a Light Sandy Soil*), Rocha fosfática marroquina natural (fosforita) (BCR 032 - *Natural Moroccan Phosphate Rock (Phosphorite)*), Rocha fosfática da Florida (NIST SRM 120C - *Florida Phosphate Rock*), Rocha fosfática do oeste (NIST SRM 694 - *Western Phosphate Rock*), Elementos traço em fertilizantes multi-nutrientes (NIST SRM 695 - *Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer*) e Solo de Montana com elevadas concentrações de elementos traço (NIST SRM 2710a - *Montana I Soil Highly Elevated Trace Element Concentrations*). Todas as amostras foram preparadas em triplicata, incluindo triplicatas da solução do branco analítico dos reagentes para cada dia de preparo das amostras para o controle de qualidade.

Resultados e Discussão

A precisão foi expressada como valores de desvio padrão relativo (RSD, $n=3$), que variaram entre 0,06 (Cr) e 5,9% (U), para os microelementos, e variaram entre 0,72 (Mg) e 1,4% (Ca) para os macroelementos, mostrando que o procedimento de extração ácida apresentou boa precisão com valores menores do que 10%, para análise química em triplicatas das amostras ($n=3$).

Os resultados obtidos para os elementos químicos Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn mostraram boas concordâncias, variando entre 83,7 ($\pm 1,8\%$, As) e 102,5 ($\pm 4,0\%$, Co) para os microelementos, e variou entre 98,2 ($\pm 0,7\%$, Mg) e 104,8 ($\pm 1,1\%$, P) para os macroelementos. Esses resultados mostraram que o método de extração ácida dos constituintes inorgânicos em amostras de fertilizantes inorgânicos mostrou boa exatidão na determinação multielementar em seis tipos de CRMs, garantindo a qualidade e eficiência do método proposto.

Foram analisadas 19 amostras de fertilizantes minerais, para determinação de Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn por ICP OES. As concentrações dos elementos químicos nas amostras de fertilizantes variaram entre 0,160 ($\pm 0,004$) mg kg^{-1} (Cd) e $427 \pm 0,8$ g kg^{-1} (P), amostras Fert.2 e Fert.16, respectivamente. Entre os microelementos, as concentrações encontradas variaram entre 0,160 ($\pm 0,004$) mg kg^{-1} (Cd) e 5432 ± 15 mg kg^{-1} (Mo), amostras Fert.2 e Fert.12, respectivamente, e para os macroelementos, as concentrações variaram entre 0,0070 ($\pm 0,0004$) g kg^{-1} (Mg) e $427 (\pm 0,80)$ g kg^{-1} (P), amostras Fert.3 e Fert.16, respectivamente. As amostras de fertilizantes apresentaram ordem decrescente de concentração média na seguinte forma: $\text{Ca} > \text{P} > \text{S} > \text{K} > \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Na} > \text{Mo} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Sr} > \text{Pb} > \text{As} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{U} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Sb}$.

Neste trabalho, a partir das análises químicas das amostras, foram encontradas as máximas concentrações de As (216 mg kg^{-1} , amostra Fert.16), Cd (43,3 mg kg^{-1} , Fert.12), Co (124 mg kg^{-1} , Fert.12), Cr (401 mg kg^{-1} , Fert.12), Cu (2551 mg kg^{-1} , Fert.12), Mo (5432 mg kg^{-1} , Fert.12), Ni (310 mg kg^{-1} , Fert.12), Pb (2461 mg kg^{-1} , Fert.12), Sb (8,60 mg kg^{-1} , Fert.14), Sr (838 mg kg^{-1} , Fert.18), U (130 mg kg^{-1} , Fert.15), V (213 mg kg^{-1} , Fert.15) e Zn (3582 mg kg^{-1} , Fert.12). Essas concentrações elevadas mostraram que com a aplicação frequente e/ou excessiva de fertilizantes nos solos, pode levar ao acúmulo desses elementos químicos e causar sérios impactos ao meio ambiente e ao cultivo de gêneros alimentícios. Esses resultados mostram os riscos que a utilização de fertilizantes minerais, sem um planejamento consciente, pode causar nos seres vivos, podendo impactar ao longo da cadeia alimentar.

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), através da instrução normativa SDA nº 27, 05 de junho de 2006, foram estabelecidos os limites máximos permitidos para As, Cd, Cr, Hg e Pb presentes em fertilizantes minerais (MAPA, 2022). Como mostrado na Tabela 28, para a concentração de As, as amostras Fert.12, 14, 15, 16 e 18 apresentaram valores de 61,9 - 44,7 - 67,1 - 216 - 11,0 mg kg^{-1} , respectivamente, sendo, encontrados valores maiores do que 10,0 mg kg^{-1} , como limite máximo permitido. Para o metal tóxico Cd, as amostras Fert.12, 14 e 15 apresentaram concentrações 43,3 - 22,0 - 28,3 mg kg^{-1} , respectivamente, maiores do que limite máximo permitido de 20,0 mg kg^{-1} . Com relação aos metais Cr e Pb, somente a amostra Fert.12 apresentou concentrações de 401 e 2461 mg kg^{-1} , respectivamente, maiores do que o limite máximo permitido de (200 e 100,0 mg kg^{-1} , Cr e Pb, respectivamente). A amostra Fert.14 foi um fertilizante do tipo superfosfato simples, ao passo

que, as amostras Fert.15 e 16 são fertilizantes do tipo superfosfato triplo e a amostra Fert.18 foi um fertilizante fosfatado contendo Mn. O fósforo apresentou elevadas concentrações em diversas amostras, principalmente nas amostras do tipo fosfatadas e super fosfatadas, variando entre $9,0 \text{ mg kg}^{-1}$ e 427 g kg^{-1} , amostras Fert.3 e 16, respectivamente. Ao longo do tempo, com o acúmulo de elevadas concentrações no solo, pode causar grandes alterações nas suas propriedades, levando à acidificação e aumentando a lixiviação e perda de nutrientes no solo, podendo causar, também, a eutrofização (SINGH & SAPKOTA, 2022).

A análise multivariada de dados foi também utilizada pra avaliar as tendências nas contribuições das concentrações nas amostras de fertilizantes minerais através dos métodos não supervisionados, como análise de componentes principais (PCA) e a análise de agrupamento hierárquico (HCA).

A PC1 foi responsável por explicar 51,4% da variância total dos dados, apresentando valores de pesos negativos e significativos para as concentrações das variáveis, Al (-0,95), Cd (-0,91), Co (-0,85), Cr (-0,98), Cu (-0,96), Fe (-0,90), Mn (-0,95), Mo (-0,93), Ni (-0,97), Pb (-0,93), Sb (-0,76), U (-0,82) e Zn (-0,97), mostrando que as concentrações desses elementos químicos estão relacionadas. A PC2 foi responsável por explicar 21,2% da variância total dos dados para os valores de pesos positivos e significativos das variáveis Ca (0,85), Na (0,71), P (0,56), S (0,71), Sr (0,90) e V (0,66).

Os valores de pesos contribuíram para a tendência de formação de um grupo bem definido entre amostras de fertilizantes Fert.3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 13. Este grupo recebeu maiores contribuições das concentrações dos macroelementos Mg e principalmente do K, no eixo dos valores de pesos negativos da PC2 e nos valores de pesos na PC1. Essas amostras apresentaram as menores concentrações para todos os elementos químicos determinados, fazendo com que se distanciassem das outras amostras.

O grupo das amostras Fert.1, 2, 7, 17 e 19 foram os que apresentaram concentrações intermediárias em relação a todas as amostras analisadas. As concentrações de As, Ca, Na, P, S, Sr e V estão relacionadas com essas amostras, deslocando as mesmas para o eixo dos valores positivos da PC2. As concentrações de Mg e K contribuíram para o deslocamento em valores positivos da PC1, com exceção da Fert.1, principalmente na amostra Fert.19, que foi um fertilizante do tipo sulfato de K e Mg. A amostra Fert.1 se deslocou para o eixo dos valores negativos da PC1 devido às contribuições das concentrações dos elementos Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, U e Zn, apresentando quantidades intermediárias de elementos químicos considerados como impurezas nos fertilizantes minerais.

As amostras Fert.12, 14, 15, 16 e 18 apresentaram as maiores concentrações em todas as amostras de fertilizantes minerais, que receberam mais influências de todos os elementos analisados. Com exceção da amostra Fert.12, as amostras Fert.14, 15, 16 e 18 receberam maiores contribuições dos macro e microelementos Ca, Na, P, S, Sr e V, deslocando as amostras para os valores positivos da PC2, se dispersando mais das outras amostras. Como os elementos químicos Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, U e Zn também apresentaram elevadas concentrações nessas amostras, acabaram deslocando as mesmas para o eixo dos valores de pesos negativos da PC1. As amostras Fert.14, 15, 16 e 18 são fertilizantes minerais do tipo superfosfato simples e triplo, mostrando que esses tipos de fertilizantes possuem maiores

quantidades de elementos potencialmente tóxicos ou impurezas. A amostra Fert.12 foi a que mais se distanciou das demais amostras, devido aos valores de pesos das concentrações de Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, U e Zn. Estes elementos químicos estão relacionados entre si, pois se agruparam na região dos valores de pesos negativos da PC1 e, por apresentarem as maiores concentrações na amostra Fert.12 para a maioria dos elementos, contribuíram no sentido de deslocar a amostra Fert.12 no eixo dos valores negativos da PC1 e PC2.

Conclusões

Neste trabalho, foi aplicado um método analítico utilizando ácidos diluídos em bloco digestor com sistema fechado, para extração ácida de 22 constituintes inorgânicos (Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Sr, U, V e Zn) em fertilizantes minerais e detecção por ICP OES.

As amostras de fertilizantes superfosfatadas Fert.12, 14, 15, 16 e 18 apresentaram as maiores concentrações para a maioria dos elementos químicos determinados, onde, de acordo com a legislação brasileira vigente, os elementos potencialmente tóxicos como As, Cd, Cr e Pb apresentaram concentrações acima do limite máximo permitido. Para os demais elementos químicos determinados, não há limites máximos permitidos estabelecidos por órgãos reguladores, tornando ainda mais importante esse estudo, visto que os resultados das concentrações desses elementos químicos mostram como os fertilizantes minerais podem impactar o meio ambiente.

Com a aplicação da análise multivariada de dados foi possível visualizar que os fertilizantes superfosfatados podem possuir, em sua composição, maiores concentrações de elementos potencialmente tóxicos ou outros elementos químicos presentes como impurezas. Os fertilizantes minerais têm sido produtos importantes para a geração de maior rendimento e aumento na produção agrícola e diversos tipos de culturas. No entanto, no presente estudo, os resultados mostraram que são substâncias que possuem uma ampla gama de constituintes inorgânicos não essenciais para os solos e plantas. Além disso, diversos elementos potencialmente tóxicos podem ser encontrados em elevadas concentrações nesses fertilizantes, que podem se acumular no meio ambiente ao longo do tempo com a utilização excessiva e sem planejamento, gerando sérios impactos aos seres vivos e meio ambiente.

Agradecimentos

UFBA, FAPESB, CNPq, GPEQAA, LEPETRO/NEA, LTMA.

Referências

- BEBBER, D. P.; RICHARDS, V. R. A meta-analysis of the effect of organic and mineral fertilizers on soil microbial diversity. *Applied Soil Ecology*, v. 175, p. 104450, 2022.
- CHEN, X.X.; LIU, Y.M.; ZHAO, Q.Y.; CAO, W.Q.; CHEN, X.P.; ZOU, C.Q. Health risk assessment associated with heavy metal accumulation in wheat after long-term phosphorus fertilizer application. *Environmental Pollution*, v. 262, p. 114348, 2020.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. *Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento: Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais*. 1a ed., Campinas: Embrapa, 2010.
- FAN, Y.; LI, Y.; LI, H.; CHENG, F. Evaluating heavy metal accumulation and potential risks in soil-plant systems applied with magnesium slag-based fertilizer. *Chemosphere*, v. 197, p. 382-388, 2018.



KONG, Y.; MA, R.; LI, G.; WANG, G.; LIU, Y.; YUAN, J. Impact of biochar, calcium magnesium phosphate fertilizer and spent mushroom substrate on humification and heavy metal passivation during composting. *Science of the Total Environment*, v. 824, p. 153755, 2022.

LIMA, A. F.; LIMA, F. F.; RICHTER E. M.; MUNOZ, R. A. A. Combination of sonication and heating for metal extraction from inorganic fertilizers prior to microwave-induced plasma spectrometry determinations. *Applied Acoustics*, v. 103, p. 124-128, 2016.

POBLETE-GRANT, P.; CARTES, P.; PONTIGO, S.; BIRON, P.; MORA, M. L.; RUMPEL, C. Phosphorus fertiliser source determines the allocation of root-derived organic carbon to soil organic matter fractions. *Soil Biology and Biochemistry*, v. 167, p. 108614, 2022.

SIMANSKÝ, V.; JONCZAK, J.; HORVÁTHOVÁ, J.; IGAZ, D.; AYDIN, E.; KOVÁČIK, P. Does long-term application of mineral fertilizers improve physical properties and nutrient regime of sandy soils? *Soil & Tillage Research*, v. 215, p. 105224, 2022.

SUN, Y.; QIU, T.; GAO, M.; SHI, M.; ZHANG, H.; WANG, X. Inorganic and organic fertilizers application enhanced antibiotic resistance in greenhouse soils growing vegetables. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 179, p. 24-30, 2019.

WANG, Z.; WANG, Z.; LI, T.; WANG, C.; DANG, N.; WANG, R.; JIANG, Y.; WANG, H.; LI, H. N and P fertilization enhanced carbon decomposition function by shifting microbes towards an r-selected community in meadow grassland soils. *Ecological Indicators*, v. 132, p. 108306, 2021.