

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

DARLING SILVA MARQUES

JANETE ARAÚJO DA SILVA

**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DOS FERTILIZANTES
FOSFATADOS POR CÁDMIO, CHUMBO E CRÔMIO
EMPREGADOS NA AGRICULTURA**

CAMPINAS/SP
2020

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

DARLING SILVA MARQUES

JANETE ARAÚJO DA SILVA

**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO DOS FERTILIZANTES
FOSFATADOS POR CÁDMIO, CHUMBO E CRÔMIO
EMPREGADOS NA AGRICULTURA**

Projeto apresentado por Darling Silva Marques e Janete Araújo da Silva, como requisito para conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, da Faculdade de Tecnologia de Campinas, elaborado sob a orientação do Prof. Nelson Maniasso.

CAMPINAS/SP
2020

FICHA CATALOGRÁFICA
CEETEPS - FATEC Campinas - Biblioteca

S586e

SILVA, Janete Araujo da

Estudo da Contaminação dos fertilizantes fosfatados por cádmio, chumbo e crômio empregados na agricultura. Janete Araujo da Silva e Darling Silva Marques. Campinas, 2022.

51 p.; 30 cm.

Trabalho de Graduação do Curso de Processos Químicos – Faculdade de Tecnologia de Campinas.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Maniasso.

1. Metal pesado tóxico. 2. Absorção atômica. 3. Legislação. 4. Contaminantes. I. Autor. II. Faculdade de Tecnologia de Campinas. III. Título.

CDD 546

Catálogo-na-fonte: Bibliotecária: Aparecida Stradiotto Mendes – CRB8/6553

TG PQ 20.2

AGRADECIMENTOS

A DEUS nosso bem maior, pela saúde, força, por nos proporcionar a vida e tudo o que temos.

Aos nossos queridos pais pela paciência e suporte durante essa jornada.

Aos nossos irmãos e demais familiares que de alguma forma nos ajudaram e nos auxiliaram durante o curso.

Ao querido Douglas Delaqua pela ajuda, auxílio, sugestões, correções e por estar conosco desde o início deste trabalho incentivando e acreditando em nosso potencial.

A querida Cida, da biblioteca da Fatec, que com sua competência, carinho e muita boa vontade nos ajudou ao longo dos semestres. E neste último, o nosso muito obrigada pelos livros em pdf.

A Flávia Vosgrau pela disposição em nos ajudar fornecendo o suporte necessário para a execução do trabalho prático.

Ao nosso orientador professor doutor Nelson Maniasso.

Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas graças a Deus, não sou o que era antes.

Marthin Lutler King

RESUMO

O presente trabalho visou elucidar aspectos do mundo moderno onde, a busca pelo aumento da produtividade agrícola devido à alta demanda mundial de alimentos tem se intensificado por meio do uso de fertilizantes fosfatados, com a potencial finalidade de suprir as necessidades nutricionais do solo. Estes insumos agrícolas podem conter metais pesados tóxicos. Dentre as possíveis fontes de contaminação, a utilização dos resíduos provenientes da indústria de siderurgia como matéria prima, seria uma alternativa promissora. Ressalta-se que financeiramente a proposta seria viável, pois geraria menos custos de produção, porém ecologicamente apresenta danos ao meio ambiente e por consequência à saúde humana. Neste contexto, foi realizado o controle de qualidade em amostras de fertilizantes comerciais para verificação da presença de metais pesados tóxicos, utilizando método de digestão USEPA 3051A e técnica espectrofotométrica de Absorção Atômica para determinação dos elementos cádmio, chumbo e cromo. Para melhor compreensão dos resultados aqui descritos, utilizou-se referências e estudos previamente divulgados em artigos científicos, pareceres técnicos e demais bibliografias disponíveis, afim de confrontar os resultados encontrados neste estudo. Através das técnicas empregadas, foi possível constatar a presença de cádmio, chumbo e cromo em 76% das amostras analisadas. Apesar dos teores dos elementos analisados, estarem dentro dos limites máximos permitidos pela Instrução Normativa 27/2006 do Ministério da Agricultura, torna-se necessário o controle de qualidade das matérias-primas e do produto final, além das fiscalizações dos órgãos responsáveis, afim de evitar que tais substâncias sejam incorporadas ao solo, causando danos ambientais devido a sua toxicidade e efeito acumulativo.

Palavras-chave: metal pesado tóxico, absorção atômica, legislação, contaminante.

ABSTRACT

This present work aims to elucidate aspects of the modern world where, the search for increased agricultural productivity due to the high worldwide demand for food has intensified the use of phosphate fertilizer, in order to supply the nutritional needs of the soil. In order to reduce the production costs of phosphate fertilizers, some companies have used industrial inputs indiscriminately that contain heavy metals such as: cadmium, lead and chromium. Among the possible sources of contamination, the use of residues from the steel industry as raw material would be a promising alternative. It is noteworthy that the proposal would be financially viable, as it would generate less production costs, but ecologically it is harmful to the environment and consequently to human health. In this context, the objective of this study will be performed quality control in commercial fertilizers sample to check for the presence of toxic heavy metals, using USEPA 3051A digestion methods and atomic absorption spectrophotometric technique to determine the elements cadmium, lead and chromium. In order to better understand the results described here, the aims were to seek references and studies previous published in scientific articles, technical opinions and other available bibliographies in order to confront the possible results found by this study. Through the techniques employed, it was possible to verify the presence of contaminating substances that cause serious damage to the environment and man, in 76% of the total of 30 samples analyzed. Although the levels of cadmium, lead and chromium are within the ranges allowed by the current legislation for phosphate fertilizers, it is necessary to control the quality of raw materials and the final product, in addition to inspections by the responsible bodies, in order to prevent such substances do not cause environmental damage due to their toxicity and cumulative effect on soil and plants.

Key words: toxic heavy metal, atomic absorption, legislation, contaminant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo produtivo dos fertilizantes.....	23
Figura 2 Limites máximos permitidos e Resultados Analítico -Cádmio.....	36
Figura 3. Limites máximos permitidos e Resultados Analíticos - Chumbo.....	37
Figura 4. Limites máximos permitidos e Resultados Analíticos - Crômio.....	37

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Limites máximos de metais pesados tóxicos admitidos em fertilizantes minerais que contenham o nutriente fósforo, micronutrientes ou com fósforo e micronutrientes em mistura com os demais nutrientes.....	20
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Teores máximos de elementos tóxicos permitidos em fertilizantes fosfatados.....	21
Tabela 2. Teores de P_2O_5 e Micronutrientes nos fertilizantes analisados.....	35
Tabela 3. Limites máximos admitidos e resultados analíticos.....	36

LISTA DE SÍMBOLOS

AAPFCO	Associação Americana de Controle Oficial de Fertilizantes
CaO	Óxido de cálcio
Cd	Cádmio
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CNI	Conferência Nacional da Indústria
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cr	Crômio
Cu	Cobre
DAP	Fosfato de Diamônio
DFIA/DAS	Departamento de Fiscalização de Insumos Agrícolas
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAAS	Flame Atomic Absorption Spectrometry
Fe	Ferro
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente
FeO	Óxido de ferro
Fr	Fosfato de rocha
Hg	Merúrio
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IBRA	Instituto Brasileiro de Análises Químicas
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial
L.D.	Limite de Detecção
L.Q.	Limite de Quantificação
MAP	Fosfato de Monoamônio
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
Mg	Manganês
MgO	Óxido de magnésio
MMA	Ministério do Meio Ambiente

MnO	Óxido de manganês
NASA	National Aeronautics and Space Administration
NISA	Nippon Slag Association
nm	Nanômetros
NPK	Nitrogênio, Fósforo e Potássio
OEDC	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico
P ₂ O ₅	Pentóxido de Fósforo
Pb	Chumbo
PIB	Produto Interno Bruto
PROAM	Instituto Brasileiro de Proteção Ambiental
SIARGS	Sindicato da Indústria de Adubos
SiO ₂	Dióxido de silício
TSP	Super Fosfato Triplo
UFLA	Universidade Federal de Lavras
UFV	Universidade Federal de Viçosa
USEPA	Agência Americana de Proteção Ambiental

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO	15
1.2	JUSTIFICATIVA	16
1.3	OBJETIVOS	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	17
2.1	FERTILIZANTES	17
2.2	METAIS PESADOS CONTAMINANTES E SUAS CONSEQUÊNCIAS	18
2.2.1	Chumbo (Pb)	19
2.2.2	Cádmio (Cd).....	19
2.2.3	Crômio (Cr).....	20
2.3	NUTRIENTES DISPONÍVEIS NO SOLO.....	20
2.4	LEGISLAÇÃO BRASILEIRA SOBRE FERTILIZANTES CONTENDO MICRONUTRIENTES.....	21
2.5	LEGISLAÇÃO INTERNACIONAL SOBRE FERTILIZANTES FOSFATADOS.....	23
2.6	PRODUÇÃO DOS FERTILIZANTES FOSFATADOS	24
2.7	MATERIAIS SECUNDÁRIOS CONTENDO MICRONUTRIENTES – PROPOSTA DE REGULAMENTAÇÃO	26
2.7.1.	Alternativas na Agricultura para correção da acidez e nutrição do solo.....	30
2.8	TÉCNICA ANALÍTICA DE ABERTURA DE AMOSTRAS ASSISTIDA POR MICROONDAS.....	32
2.9	ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA	32
3.	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	35
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

1 INTRODUÇÃO

A população mundial cresce a cada dia e conseqüentemente a demanda por alimentos tem aumentado, e continuará ao longo dos anos como assegurado pelas Nações Unidas Brasil (2019). Além da necessidade de fornecer alimentos para os habitantes de seu país, as exportações de alimentos para outras nações constituem um mercado promissor e de grande lucratividade, podendo contribuir significativamente no aumento do produto interno bruto (PIB) (NAÇÕES UNIDAS BRASIL 2019).

“A qualidade do solo é a base de um sistema de produção agropecuário sustentável. As plantas retiram do solo nutrientes e água para o seu crescimento. O manejo da fertilidade do solo, envolvendo correção da acidez e adubação, é um fator determinante da produtividade das culturas. No entanto, o emprego desses insumos deve ser criterioso e equilibrado, considerando que o uso do solo deve ser feito de forma a manter sua fertilidade em equilíbrio com meio ambiente (ROSETTO; SANTIAGO (s.d)).

Neste contexto entram os fertilizantes que são produtos essenciais coadjuvantes para manter, aumentar e suprir a capacidade nutricional do solo em terras utilizadas para produção de alimentos. Se o solo não disponibilizar os nutrientes em concentrações adequadas para o emprego de determinada cultura, os alimentos não terão condições ideais para o seu desenvolvimento, podendo comprometer a sua qualidade e produtividade (NAÇÕES UNIDAS BRASIL 2016).

Segundo Kulaif (1999), fertilizantes ou adubos são substâncias que aplicadas ao solo são capazes de suprir as necessidades nutricionais do mesmo. Conforme suas composições, são classificados em: fertilizantes primários, composto por nitrogênio, fósforo e potássio.

Os macronutrientes secundários são os que possuem em sua formulação cálcio, magnésio e enxofre. Os que são formados por cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, boro, zinco e cobalto são denominados de micronutrientes. Quimicamente podem ser classificados em: orgânicos, organominerais ou minerais. (KULAIF 1999).

Conforme palavras de Alcarde et al., 1991 apud Kulaif Y, (1999, p.6):

Os fertilizantes orgânicos são provenientes de vegetais ou de origem animal, podendo conter um ou mais nutrientes. Os organominerais são constituídos da mistura de fertilizantes orgânicos e minerais. São produzidos com o objetivo de enriquecer o material orgânico de nutrientes presentes nos minerais. Os fertilizantes minerais são formados por compostos inorgânicos e sintéticos, podendo ser classificados como simples ou mistos. Dessa forma, os simples possuem em sua formulação um único composto químico, sendo de característica macro,

micronutrientes ou ambos. Por último, os mistos são constituídos pela mistura de dois ou mais fertilizantes considerados simples.

“A meta do manejo de nutrientes é fornecer suprimento adequado de todos os nutrientes essenciais para uma cultura durante o período de crescimento. Se a quantidade de qualquer nutriente é limitante em qualquer momento, existe potencial perda de produtividade” (REETZ, 2016. p.13).

Segundo a EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) nos últimos 40 anos o Brasil saiu da condição de importador de alimentos para se tornar um grande provedor para o mundo. A modernização da agricultura e o aumento da produção em cada hectare de terra, conseqüentemente causou um aumento na utilização de fertilizantes, sendo o Brasil considerado um dos maiores consumidores mundiais de fertilizantes, pois verifica-se que o aumento na produtividade está diretamente relacionado ao seu uso nas lavouras. (EMBRAPA. 2018).

Atualmente, o Brasil tem aumentado a sua produção agrícola e a utilização de fertilizantes têm seguido este crescimento. Para evitar desmatamentos de grandes áreas e inclusive áreas de reservas florestais, faz-se necessário remanejar, “reaproveitar”, buscando alternativas para manter a nutrição, fertilidade e produtividade do solo. Neste contexto, o uso dos fertilizantes ou adubos agrícolas para suprir as necessidades nutricionais dessas áreas cultiváveis se tornou essencial (REETZ, 2016. p.13).

Devido a grande demanda por fertilizantes e com o objetivo de diminuir os custos na produção de fertilizantes e fornecer um destino aos resíduos gerados pela indústria de siderurgia e de fundição, Lopes (2014) considera que são incorporados subprodutos ao processo de fabricação de fertilizantes fosfatados. Questionamentos sobre assunto motivou a escolha do tema para o projeto.

Tendo em vista este cenário na indústria de fabricação de fertilizantes, realizaremos um estudo sobre a presença de metais pesados tóxicos em fertilizantes que possam contém em sua formulação matéria prima gerada a partir de resíduos da indústria siderúrgica que podem conter cádmio, chumbo e cromo. Estas substâncias tóxicas, segundo Lopes (2014), não oferecem benefícios nutricionais às plantas, mas podem contaminar o meio ambiente como um todo, gerando graves prejuízos à saúde humana. Portanto este trabalho apresenta como hipótese, a presença de metais pesados tóxicos em fertilizantes fosfatados podem causar impactos ambientais relevantes quando aplicados no solo e causar danos à saúde humana.

1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Os macros e micronutrientes necessários à produção agrícola, podem ser adquiridos de forma natural através dos minérios existentes nas rochas ou de forma artificial. Com o aumento progressivo do agronegócio e a crescente necessidade de otimizar a produtividade obtida, elevou-se o uso de nutrientes industrializados utilizados para o enriquecimento do solo. Estima-se que a busca pela redução de custos na produção, a falta de fiscalizações e o aumento da demanda das quantidades produzidas, estimularam as indústrias a introduzir substâncias contaminantes nos processos industriais (LOPES, 2014).

Segundo McLaughlin & Singh, 1999 apud Freitas et al. (2009), em solos agrícolas, as principais vias de contaminação por metais pesados tóxicos são representadas por resíduos industriais, aplicação de lodo e fertilizantes fosfatados. O uso dos fertilizantes fosfatados causa grande apreensão em relação as contaminações ambientais, pelo fato de conter teores de vários metais pesados tóxicos em sua composição, que são absorvidos pelas plantas e solo de forma acumulativa.

De acordo com Sharpley & Menzel, (1987) apud Camargo et al. (2000), os metais pesados como Cádmio (Cd), Crômio (Cr), Chumbo (Pb) e Mercúrio (Hg), incluindo-se os micronutrientes Ferro (Fe), Cobre (Cu) e Manganês (Mn) podem ser introduzidos na cadeia alimentar pela adição de fertilizantes, principalmente fosfatados. Conseqüentemente, a utilização indiscriminada destas substâncias tem comprometido a qualidade do solo, alterando as suas propriedades, prejudicando o desenvolvimento das plantas, contaminando a água e o ar e podendo causar danos à saúde humana. Devido aos recursos disponíveis para realização das análises, neste trabalho serão quantificados os parâmetros para cádmio, chumbo e crômio, por se tratar de materiais que possuem característica acumulativa nos organismos vivos. O mercúrio também possui potencial tóxico, mas não dispomos de equipamentos específicos para a sua determinação nas amostras de fertilizantes.

Todavia, a função do controle de qualidade em uma cadeia produtiva é assegurar que o produto fabricado esteja de acordo com as especificações, porém, quando analisamos os efeitos atribuídos ao uso dos fertilizantes, torna-se necessário analisar outros parâmetros. Segundo Sposito et al. 1982 apud Costa et al. (2007) as análises realizadas em solos contaminadas devem ser fracionadas, com o intuito de considerar o efeito da biodisponibilidade destas substâncias no solo analisado. Os compostos existentes no local

juntamente com atributos químicos e físicos são fatores essenciais para a absorção de metais pesados pelas plantas.

Dessa forma, os critérios devem cumprir os requisitos pertinentes que garantem a confiabilidade dos resultados obtidos, como por exemplo, a reprodutibilidade, baixo custo e adequação nas análises rotineiras, tendo resultado equivalente ao valor encontrado na extração do metal contaminante do solo e a quantidade absorvida pelo vegetal (ROCA & POMARES, 1991 apud CAMARGO et al., 2000).

1.2 JUSTIFICATIVA

Para atender a alta demanda por alimentos a busca por áreas cultiváveis têm intensificado o uso de fertilizantes no solo, garantindo a sua nutrição e conseqüentemente o aumento da produtividade agrícola. Porém com o intuito de reduzir os custos na produção, acredita-se que estão sendo utilizados nas formulações dos fertilizantes fosfatados, insumos industriais que podem conter em sua formulação resíduos tóxicos que possuem potencial acumulativo. Devido a este potencial, essas substâncias ao serem adicionadas ao solo, através dos fertilizantes, serão acumulados ao longo do tempo nas áreas agricultáveis e nas plantas, acarretando problemas ambientais e à saúde humana.

1.3 OBJETIVOS

Este trabalho apresentou como objetivo a determinação e quantificação, através da técnica de Absorção Atômica por chama, dos teores totais de metais pesados tóxicos cádmio, chumbo e crômio que possam estar presentes nas formulações de fertilizantes fosfatados comerciais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FERTILIZANTES

Fertilizantes são produtos sintéticos ou naturais utilizados para repor as necessidades nutricionais do solo garantindo a sua produção. São constituídos de nutrientes denominados essenciais para o crescimento das plantas. Conforme descrito por Reetz (2016), 17 nutrientes compõem o quadro de essenciais ao desenvolvimento agrícola: carbono, hidrogênio, oxigênio provenientes de fontes naturais (ar e água). Os denominados macronutrientes primários cuja composição é nitrogênio, fósforo e potássio são fornecidos pelo solo. Macronutrientes secundários são compostos por enxofre, cálcio e magnésio e por fim os micronutrientes são constituídos por boro, ferro, manganês, zinco, cobre, molibdênio, cloro e níquel.

Os fertilizantes fosfatados possuem em sua composição o elemento fósforo. Este nutriente é importante para a agricultura brasileira pois os solos brasileiros possuem deficiência deste composto devido a elevada absorção deste elemento ou as características do solo predominante. Conforme dados de Reetz (2016), os fertilizantes fosfatados estão divididos em:

- Fosfato de rocha (FR)

O fosfato é considerado essencial para o desenvolvimento das plantas assim como para os demais seres vivos, sendo que a deficiência deste componente pode ocasionar alterações na coloração das folhas, diminuição no desenvolvimento e estrutura da planta. Os vegetais necessitam da presença de potássio para realizar os processos de respiração, produção e fotossíntese (STAUFFER & SULEWSKI, 2003 apud CAMPOS et al., 2005).

- Superfosfato Simples (SSP)

Este tipo de fertilizante pode ser empregado em culturas que não exigem grande concentração de fósforo e elevada capacidade de produção, pois o maior benefício de sua utilização está na presença de enxofre que corresponde cerca de 12% do produto. Sua

utilização é capaz de fornecer os nutrientes cálcio, potássio e enxofre para o solo quando usado nas dosagens recomendadas (CUNHA, 2017)

- Superfosfato triplo (TSP)

Este fertilizante é obtido através da rocha fosfática e do ácido fosfórico. Encontra-se disponível na composição solúvel em água, fator determinante para facilitar a utilização durante as aplicações no solo. Sua concentração de P_2O_5 é superior quando comparado com o superfosfato simples, pois apresenta de 44% a 48% de P_2O_5 em sua composição (KULAIF, 1999)

- Fosfato de monoamônio

Pode ser adquirido na forma sólida ou em pó, sendo necessárias etapas adicionais no processo de fabricação para a purificação de ácido fosfórico para obtenção do fertilizante em pó. Apresenta como benefício da utilização a alta solubilidade e disponibilidade de NH_4^+ e $H_2PO_4^-$ para a planta (REETZ, 2016)

- Fosfato de diamônio

De acordo com Reetz (2016) possui elevada concentração de amônio e ácido fosfórico, não exige grandes cuidados com o armazenamento e aplicação. Devido à alta disponibilidade dos dois nutrientes essenciais para os vegetais, é considerado o fertilizante fosfatado mais comumente utilizado para suprir as características nutricionais do solo.

- Polifosfato

Encontra-se disponível na forma líquida, sendo que esta característica contribui para a homogeneidade do fertilizante e impede a presença de cristais, dessa forma, favorece a estabilidade do mesmo. Segundo Reetz (2016) pode adicionado a outros componentes químicos para proporcionar característica mais homogênea e permitir maior rendimento no momento da aplicação.

2.2 METAIS PESADOS CONTAMINANTES E SUAS CONSEQUÊNCIAS

2.2.1 Chumbo (Pb)

Ocorre de forma natural no solo, abundante na natureza, estando também presente nas plantas, sendo que o monitoramento realizado de forma mais efetiva em relação a contaminação ambiental é do ar. Quanto maior for a concentração deste metal poluente no solo, maior será a absorção realizada pela vegetação. (SCHIFER; JUNIOR; MONTANO, 2005, p.67)

Quando presente nos organismos humanos e animais é capaz de causar alterações no sistema imunológico, hematológico, metabólico e cardiovascular, comprometendo as funções dos órgãos afetados. Mesmo em baixas concentrações possui efeitos nocivos à saúde, possui facilidade de ingestão, sendo as vias respiratórias e gastrintestinais, as formas mais comuns de contaminação (FÓRUM AMBIENTAL DA ALTA PAULISTA, 2010)

O solo pode ser contaminado de forma natural, geológica, ou através de atividades exercidas pelo homem (LARINI et al., 1997 apud SCHIFER; JUNIOR; MONTANO, 2005). Dessa forma, é evidente a necessidade de minimizar a poluição proveniente deste elemento químico pela atividade humana, com o objetivo de impedir o acréscimo da concentração dessa substância no solo.

2.2.2 Cádmiio (Cd)

Diferentemente do elemento químico anterior, é encontrado em pequenas quantidades na natureza, sendo que as concentrações mais relevantes estão presentes no solo e na água em regiões onde predominam atividades industriais. O acúmulo mais evidente dessa substância ocorre nos rins, podendo comprometer efetivamente o funcionamento deste órgão (ENVIRONMENT AGENCY, 2009 apud RIBEIRO, 2013).

De certa forma, as mais variadas atividades sejam naturais ou humanas, contribuem para a poluição atmosférica decorrente da presença por Cd. A queima de combustíveis fósseis, rejeitos gerados pelas indústrias metalúrgicas e resíduos decorrentes da queima para ser destinado a aterros sanitários representam uma porcentagem considerável da formação do

contaminante. Desse modo, Alloway (1995) apud Ribeiro (2013) ressalta que a utilização dos fertilizantes fosfatos contribui para a contaminação pela presença de Cd, mais especificamente no cultivo destinado a obtenção de alimentos.

2.2.3 Crômio (Cr)

Este elemento químico não é encontrado na natureza na forma elementar, sendo disponível combinado com outras substâncias. De acordo com CCME (1999) apud Ribeiro (2013), representa alta utilização em escala industrial para produção de materiais utilizados na construção civil, sendo utilizados na conservação de madeiras e finalização de materiais metálicos. Possui nove estados diferentes de oxidação, sendo que as formações Cr III e Cr VI são as mais frequentes. O Cr (III) não representa grandes riscos aos humanos, entretanto o Cr (VI) constitui alto potencial cancerígeno (RIBEIRO, 2013).

Encontra-se disponível no solo o Cr III mais especificamente sob a forma de óxido de Cr insolúvel. Ocorre naturalmente a presença do Cr nos tecidos vegetais, podendo ter concentrações variáveis decorrentes de aspectos relacionados ao solo, espécie da planta e tecido analisado. A disponibilidade exagerada de cromo no corpo humano diminuiu a tolerância à glucose, eleva os níveis do hormônio secretado pelo pâncreas, de colesterol e de gordura no sangue (CCME, 1999 apud RIBEIRO, 2013).

2.3 NUTRIENTES DISPONÍVEIS NO SOLO

Compreende-se que as plantas precisam de água, sais minerais para seu sustento e desenvolvimento saudável, disponibilidade da luz natural para a realização da fotossíntese, onde são obtidos compostos orgânicos. Além disso é necessário que esteja acessível elementos químicos inorgânicos para que seja possível sintetizar vitaminas e aminoácidos. Para que estas funções ocorram, é essencial que o solo disponibilize os nutrientes indispensáveis e que a planta seja capaz de absorvê-los nas quantidades adequadas (RAVEN et al., 1996 apud CUNHA, 2017).

O solo é constituído por diversos elementos que são responsáveis pela variedade de nutrientes que podem estar presentes em diferentes concentrações. De fato, os componentes da superfície da crosta terrestre são classificados como: sólidos, líquidos e gasosos. O sólido é formado pela fração mineralógica e pela fração orgânica, que são provenientes da matéria orgânica decomposta e seres vivos. Substâncias dissolvidas na água representam a fase líquida e compreende-se como constituintes da parte gasosa: nitrogênio, oxigênio e dióxido de carbono. Dessa forma, define-se que o solo é formado pelos minerais, matéria orgânica, seres vivos, a água e o ar (FERGUSSON, 1990 apud RIBEIRO 2013).

2.4 LEGISLAÇÃO BRASILEIRA SOBRE FERTILIZANTES CONTENDO MICRONUTRIENTES

O MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento), é o órgão federal responsável pela fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes destinados à agricultura brasileira, bem como pela elaboração das leis que regulamentam os teores máximos permitidos incorporados na fabricação dos produtos. A lei nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980, alterada pela nº 12.890 de 10 de dezembro de 2013, para incluir os remineralizadores como uma categoria de insumo destinado à agricultura, e dá outras providências. “Dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, remineralizadores e substratos para plantas, destinados à agricultura, e dá outras providências”. Fertilizantes segundo sancionado pela lei 6.894 caracteriza-se como sendo a substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes vegetais (BRASIL, 2013).

No entanto, estipular concentrações máximas permitidas para micronutrientes em fertilizantes não garante a qualidade dos produtos. Além da eficiência, fiscalizar a matéria prima quanto a segurança destes, em relação aos teores de contaminantes Arsênio, Cádmiio, Cromo, Chumbo e Mercúrio é responsabilidade do Ministério da Agricultura, do Meio Ambiente, da Saúde e entidades ambientalistas. A INSTRUÇÃO NORMATIVA SDA Nº 27, 05 DE JUNHO DE 2006 (Alterada pela IN SDA Nº 7, de 12/04/2016, republicada em 02/05/2016), “Dispõe sobre as concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas em

fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes para serem produzidos, importados ou comercializados”. De acordo com o artigo 2º da instrução, “Os estabelecimentos que produzam ou importem fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes deverão manter controle periódico das matérias primas e dos produtos no que se refere aos contaminantes previstos na Instrução Normativa”. De acordo com a referida norma, os limites máximos de metais pesados tóxicos em fertilizantes minerais, contendo o macronutriente fósforo ou misturas com os demais micronutrientes e nutrientes, são expressos em mg/kg na massa total do fertilizante (BRASIL,2006).

Quadro 1. Anexo I. Limites máximos de metais pesados tóxicos admitidos em fertilizantes minerais que contenham o nutriente fósforo, micronutrientes ou com fósforo e micronutrientes em mistura com os demais nutrientes.

Metal Pesado	Valor admitido em miligrama por quilograma (mg/kg) por ponto percentual (%) de P ₂ O ₅ e por ponto percentual da somatória de micronutrientes (%)		Valor máximo admitido em miligrama por quilograma (mg/kg) na massa total do fertilizante	
	Coluna A	Coluna B	Coluna C	Coluna D
	P ₂ O ₅	Somatório da garantia de micronutrientes	Aplicável aos Fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes	Aplicável aos Fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes e aos fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes
Arsênio (As)	2,00	500,00	250,00	4.000,00
Cádmio (Cd)	4,00	15,00	57,00	450,00
Chumbo (Pb)	20,00	750,00	1.000,00	10.000,00
Cromo (Cr)	40,00	500,00		-
Mercurio (Hg)	0,05	10,00		-

Fonte: Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA N° 27, de 05 de junho de 2006 Anexo 1.

Notas:

1. Para os fertilizantes minerais fornecedores exclusivos de micronutrientes e para os fertilizantes minerais com macronutrientes secundários e micronutrientes, o valor máximo admitido do contaminante será obtido pela multiplicação da somatória das percentagens garantidas ou declaradas de micronutrientes no fertilizante pelo valor da coluna B. O máximo de contaminante admitido será limitado aos valores da coluna D;
2. Para os fertilizantes minerais simples que contenham P₂O₅ e não contenham micronutrientes, o valor máximo admitido do contaminante será obtido pela multiplicação do maior percentual de P₂O₅ garantido ou declarado pelo valor da coluna A;
3. Para os fertilizantes minerais mistos e complexos que contenham P₂O₅ e não contenham micronutrientes, o valor máximo admitido do contaminante será obtido pela multiplicação do maior percentual de P₂O₅ garantido ou declarado pelo valor da coluna A. O máximo de contaminante admitido será limitado aos valores da coluna C;
4. Para os fertilizantes mistos e complexos que contenham P₂O₅ e micronutrientes, o valor máximo admitido do contaminante será obtido pela multiplicação da somatória das percentagens garantidas ou declaradas de micronutrientes no fertilizante pelo valor da coluna B, somado ao valor obtido pela multiplicação do maior percentual de P₂O₅

garantido ou declarado pelo valor da coluna A. O máximo de contaminante admitido será limitado aos valores da coluna C;

5. Para os fertilizantes mistos e complexos que contenham Nitrogênio e/ou Potássio e micronutrientes, sem garantia de P_2O_5 , o valor máximo admitido do contaminante será obtido pela multiplicação da somatória das percentagens garantidas ou declaradas de micronutrientes no fertilizante pelo valor da coluna B, somado ao valor definido no Anexo II desta Norma. O máximo de contaminante admitido será limitado aos valores da coluna C;

6. Para os fertilizantes minerais com Fósforo cujo maior valor garantido ou declarado de P_2O_5 seja de até 5% e que não contenham micronutrientes, aplicam-se os valores máximos de contaminantes definidos no Anexo II desta Norma.

De acordo com a tabela acima, o MAPA estabelece valores máximos permitidos para metais pesados tóxicos em fertilizantes, desde que sejam obedecidas as instruções para cálculo das concentrações, bem como a presença de P_2O_5 e micronutrientes nas formulações.

2.5 LEGISLAÇÃO INTERNACIONAL SOBRE FERTILIZANTES FOSFATADOS

Os valores máximos permitidos de elementos tóxicos presentes nos fertilizantes fosfatados variam de acordo com a legislação estabelecida no país. Algumas nações realizaram estudos sobre os agravantes causados pelo excesso de substâncias de potencial tóxico no solo e restringiram os teores permitidos. Pesquisas foram realizadas no Estado de Washington, EUA, por um período de dois anos, envolveram um custo em torno de milhão de dólares. Este investimento contribuiu para estabelecer a primeira legislação para controle de substâncias tóxicas proveniente da utilização de fertilizantes no país (RODELLA, 2005)

Tabela 1. Teores máximos de elementos tóxicos permitidos em fertilizantes fosfatados.

Instituição	País	Teor(mg/kg)		
		Cd	Pb	Cr
OECD ¹	Suíça	50	-	-
	Suécia	100	-	-
	Nova Zelândia	280	-	-
	Alemanha	200	-	-
AAPFCO ²	EUA	10*	61	-

USEPA ³	Austrália	300	-	-
	Japão	343	100	-
	China	8	100	

¹ Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Econômico; ² Associação Americana de Controle Oficial de Fertilizantes. ³ Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. *mg de ETs por 1% de P₂O₅.
Fonte: Adaptado de Hooda (2010) e Malavolta e Moraes (2006) apud Valle (2012).

Analisando os teores máximos de elementos tóxicos permitidos que podem estar presentes nos fertilizantes fosfatados, é perceptível a discrepância entre os valores estabelecidos pelos países que constam na tabela apresentada. Isso revela a preocupação que a nação tem pela preservação do solo e o entendimento sobre as consequências da introdução de substâncias contaminantes na agricultura (VALLE, 2012)

Por exemplo, o limite máximo estabelecido pelo EUA para cádmio é de 10(mg/kg) enquanto que a Austrália permite um valor 30 vezes maior para o mesmo elemento. É importante salientar que a utilização de matérias-primas contendo baixo teor de metais pesados associado a uma fiscalização eficiente, contribuem para a nutrição do solo sem causar grandes impactos ambientais (VALLE, 2012)

2.6 PRODUÇÃO DOS FERTILIZANTES FOSFATADOS

O processo de fabricação dos fertilizantes fosfatados envolve etapas importantes como: extração das matérias-primas, fabricação dos produtos intermediários, produção de fertilizantes básicos, granulação e mistura de formulações de nitrogênio, fósforo e potássio, conhecido comercialmente como NPK, bem como distribuição seguida da comercialização. Inicialmente é realizada a extração do minério a partir da rocha que contém alta concentração de fosfato de cálcio. Para Costa e Silva (2012), esta etapa é realizada pela indústria extrativa mineral, sendo responsável pelo fornecimento das matérias-primas para as indústrias de fertilizantes.

De acordo com Dias e Lajolo (2010), com o intuito de obter elevada solubilidade do fosfato disponível no sólido consolidado, utiliza-se ácido fosfórico ou sulfúrico, sendo possível também a utilização de ambos nesta etapa para a obtenção do superfosfato. Estes

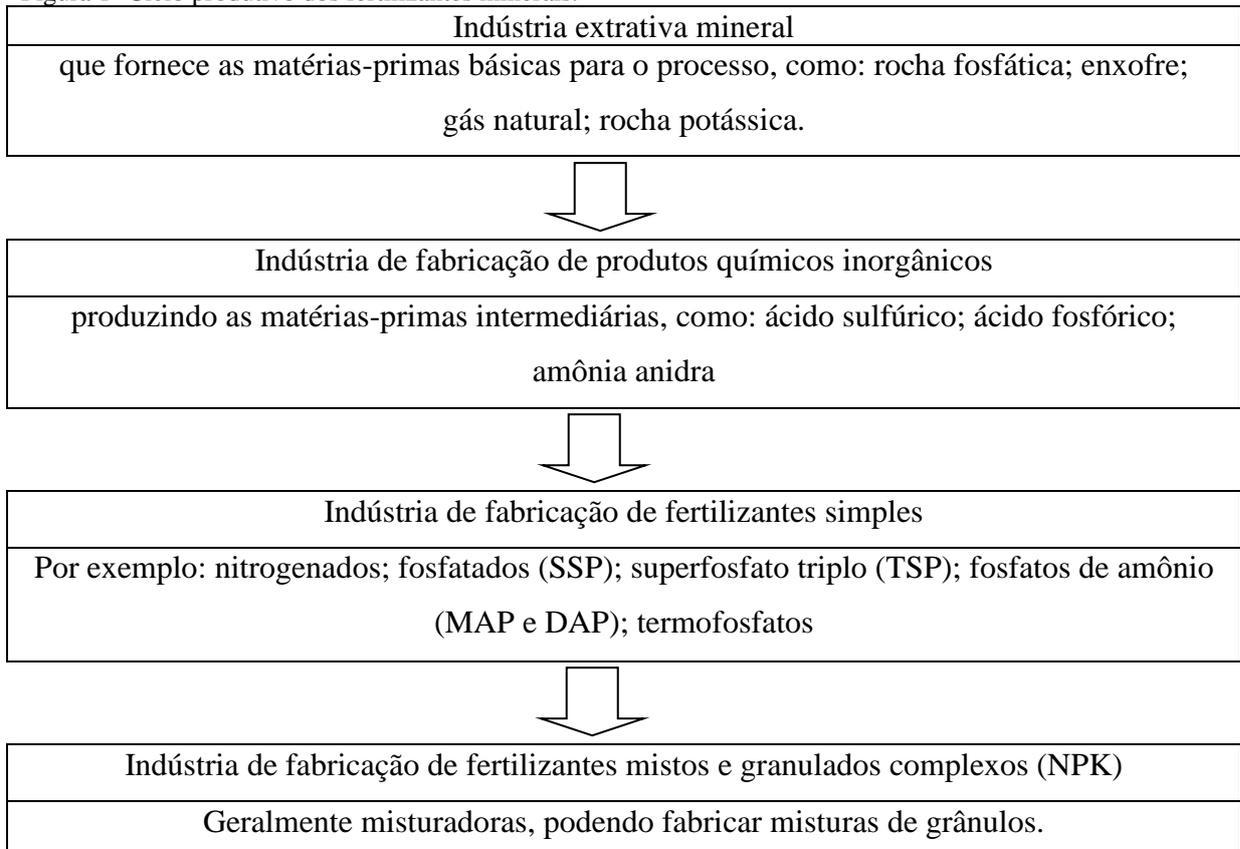
reagentes utilizados nesta etapa do processo são produzidos pelas indústrias químicas através dos insumos obtidos na indústria extrativa.

Ao realizar o ataque por ácido sulfúrico é possível obter o superfosfato simples (SSP). Segundo Dias e Lajolo (2010), concentrado fosfático e ácido sulfúrico utilizados em concentrações diferentes tem como resultado de sua reação a formação de ácido fosfórico. Dessa forma, para a obtenção do superfosfato triplo (TSP) efetua-se o ataque pela utilização do concentrado fosfático por ácido fosfórico. Por último, obtemos o fosfato de monoamônio (MAP) e fosfato de diamônio (DAP) através da reação da amônia com o ácido fosfórico.

Dessa forma, a quarta etapa do processo produtivo dos fertilizantes é constituída pela granulação e mistura de formulações NPK, processo que visa garantir a homogeneidade do fertilizante produzido. Finalmente, os fertilizantes são transportados e seguem para a comercialização (COSTA E SILVA, 2012).

Sendo assim, o ciclo produtivo para fertilizantes fosfatados pode ser representado como a figura a seguir:

Figura 1- Ciclo produtivo dos fertilizantes minerais.



Fonte: Kulaif, 1999- Modificado

Tendo em vista a diminuição da quantidade de rejeitos que são destinados aos aterros sanitários e a redução dos custos na fabricação, algumas empresas de fertilizantes podem adicionar às formulações resíduos de siderurgia que possuem elementos essenciais para as

plantas. Entretanto segundo parecer técnico de Élio Lopes dos Santos, os micronutrientes de interesse, precisam estar em formas disponíveis para que a planta possa absorver. Ocorre que tais insumos alternativos podem conter altas concentrações de cádmio, crômio e chumbo, que não participam de seu metabolismo, mas acabam se acumulando na planta, solos e recursos hídricos (SANTOS. PARECER TÉCNICO, s.d.).

2.7 MATERIAIS SECUNDÁRIOS CONTENDO MICRONUTRIENTES – PROPOSTA DE REGULAMENTAÇÃO

Até a década de 80 não ocorria o gerenciamento dos resíduos sólidos, tão pouco a preocupação com a destinação dos mesmos. Assim era comum a comercialização de lixo tóxico entre os países industrializados e os em desenvolvimento. Diante de fatos ocorridos, aumentou-se a preocupação em controlar o trânsito de resíduos sem qualquer fiscalização. Elaborou-se então uma conferência diplomática para regular a ordem da movimentação dos resíduos (LIMA, 2011).

O Controle dos Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e seu Depósito foi debatido em uma Convenção na cidade de Basiléia - Suíça, em 22 de março de 1989. Após a sua conclusão foi deliberado mecanismos internacionais de controle dos movimentos de exportação e trânsito de resíduos perigosos. O Brasil ratifica sua participação na Convenção de Basiléia em 1993, através do decreto 875, datado de 19/07/1993. Efetivamente foi regulamentada pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) sob a lei nº 23 de 12/12/96 e revogada em 02/07/2012 na Resolução CONAMA 452/2012. Dispõe o artigo 2º da referida lei a proibição à importação de resíduos perigosos – Classe I, em todo território nacional, indiferente da forma e para qualquer fim a qual se destina. De acordo com o artigo 1º da resolução CONAMA, “resíduo Classe I, são os resíduos perigosos (BRASIL, 2012).

No entanto segundo parecer técnico do Ministério Público do Estado de São Paulo, a adição de qualquer elemento ao solo, que não possua valor nutricional para a planta, deve possuir embasamento científico, levando em consideração todos os efeitos nas plantas, passando por seres humanos, biota do solo, água subterrânea, ecossistemas, além dos efeitos de bioacumulação. (BRASIL. Ministério Público do Estado de São Paulo. 2013).

Apesar de o Brasil ser signatário da Convenção de Basiléia, em 2008 o CONAMA com o intuito de regulamentar a destinação de resíduos industriais, também chamados de

materiais secundários, para a fabricação de insumos agrícolas, propôs um Grupo de Trabalho, intitulado GT Micronutrientes – Grupo de Trabalho sobre uso de Resíduos Industriais indicados como matéria-prima para fabricação de produtos fornecedores de micronutrientes utilizados como insumos agrícolas. A criação da GT foi motivada diante de fatos que já ocorriam sem qualquer regulamentação: a prática de utilizar resíduos industriais, sem tratamento adequado, nas indústrias de fertilizantes, bem como o seu envio para instalações em outros estados, além da autorização para serem aplicados diretamente no solo. A primeira reunião foi coordenada por Lady Virgínia da CETESB. (BRASIL. CONAMA 1ª reunião da GT - 2008).

A partir da ocorrência da 1ª GT em 2008, ao longo dos anos foram realizadas várias reuniões contando com a presença de vários representantes que apoiavam a regulamentação da Proposta de Resolução e outros apresentando argumentos para inviabilizarem a sua normatização. Segundo documento da 9ª GT realizada em 2011 coordenada por Alfredo Carlos Cardoso Rocca, engenheiro na CETESB (SP), representantes do Ministério do Meio Ambiente, MAPA, IBAMA, CETESB, FEAM, EMBRAPA CERRADOS, ANDA e SIARGS (associação representant³⁴

e das indústrias do setor de fertilizantes), CNI e professores Luiz Roberto Guimarães Guilherme (UFLA) e Caetano Marciano de Souza (UFV) consideravam importante a regulamentação desde que estabelecidas regras bem restritivas.

- micronutrientes disponíveis para a plantas, ausentes de metais pesados com potencial cancerígeno;
- metodologias para avaliar suas propriedades físico-químicas, toxicológicas e capacidade de absorção pelas plantas;
- maior fiscalização por parte de órgãos ambientais competentes durante as etapas do processamento dos micronutrientes, visando um maior controle de processo;
- proibição de resíduos perigosos;
- realizar avaliações específicas para cada resíduo individualmente, bem como para cada processo de geração (BRASIL. CONAMA Resultados da 9ª Reunião da GT-2011).

Em contrapartida, mediante argumentos relevantes, representantes de órgãos competentes: Ministério Público do Estado de São Paulo, Ministério da Saúde, entidades ambientalistas, Associação Brasileira de Agroecologia e do Instituto Ambiental do Paraná,

levantaram vários questionamentos buscando medidas proibitivas para cessar a utilização de material tóxico na formulação de insumos agrícolas que venham comprometer a saúde humana, bem como o solo e águas. Segundo opositores à proposta de regulamentação CONAMA Processo n. 02000.002955/2004-69, estes materiais podem conter elementos poluentes (chumbo, cádmio, arsênio, mercúrio, crômio; entre outros) que não possuem valor nutricional para as plantas. Ressaltaram que estipular valores máximos permitidos para tais substâncias não impede a sua propagação já que possui potencial acumulativo no solo. Sugerem ainda que alternativamente, esses produtos poderiam ser utilizados como matéria, desde que sofressem tratamento prévio adequado afim de eliminar a carga tóxica (FALCONI et al. PARECER TÉCNICO. 2013)

O parecer técnico do Ministério Público do Estado de São Paulo prevê que após instituição da Instrução Normativa, as indústrias fabricantes de fertilizantes, poderão fazer o uso indiscriminado de insumos tóxicos, ausente de qualquer controle de qualidade, sem ao menos se certificar dos possíveis danos que tal prática poderá causar ao meio ambiente. Além disso não foram discutidas nas reuniões da GT tecnologias viáveis para eliminar poluentes orgânicos e inorgânicos antes de sua utilização na formulação de fertilizantes. Outrossim foram destacadas alternativas para diluições limitando-se apenas a reduzir suas concentrações de modo a atender as especificações da IN 27 do MAPA (BRASIL. Ministério Público do Estado de São Paulo. 2011).

Considerando ainda a inviabilização da proposta, o Instituto Brasileiro de Proteção Ambiental (PROAM), promoveu uma moção contrária à proposta da resolução “Moção Contra A Poluição Do Solo Brasileiro E Por Uma Produção Agrícola Saudável” sendo subscrita por vários órgãos ambientais (BRASIL. PROAM. 2011).

Salienta-se também sobre pareceres técnicos encaminhados ao CONAMA, de especialistas da área e professores de universidades evidenciando sua preocupação com relação a proposta em questão. Ressalta-se para o Parecer Técnico “Formulação de Micronutrientes com Resíduos Industriais Perigosos” elaborado por Élio dos Santos engenheiro e consultor ambiental, bem como o parecer do professor da Universidade Estadual do Oeste do Paraná Doutor Affonso Celso Gonçalves Junior (2010). O consultor ambiental em um documento de 54 páginas, alerta sobre o interesse estritamente comercial por parte das indústrias envolvidas, de um lado a geradora do resíduo e do outro a fabricante dos fertilizantes. A empresa geradora do resíduo isenta-se de tratar ou dispor seus resíduos de maneira adequada, enquanto que a produtora dos insumos agrícolas obtém “matéria prima” a custos reduzidos. Em seu parecer, Lopes denuncia a importação de resíduos perigosos de

outros países. Comprova ainda que a prática da incorporação de resíduos químicos perigosos nas formulações de fertilizantes, promove o acúmulo desses elementos tóxicos (cádmio, crômio, chumbo, mercúrio) nos solos agricultáveis, rios e alimentos, comprometendo o meio ambiente e à saúde pública (SANTOS. PARECER TÉCNICO (s.d)).

No documento endereçado ao CONAMA, doutor Affonso Celso Gonçalves Junior, revela preocupação sobre a proposta de normatização do uso de resíduos industriais indicados como matéria prima nos fertilizantes e questiona sobre a ausência, nas reuniões da GT CONAMA, de pesquisadores envolvidos em estudos científicos relacionados às questões ambientais, ou seja, esses profissionais não estavam sendo convidados para participarem das reuniões (JUNIOR. PARECER TÉCNICO. 2010).

Diante dos eventos ocorridos nas reuniões da GT em prol da normatização da proposta de resolução CONAMA processo 02000.002955/2004-69 “Uso De Resíduos Industriais Indicados Como Matéria-Prima Para Fabricação De Produtos Fornecedores De Micronutrientes Utilizados Como Insumo Agrícola”, não foi possível estabelecer um consenso entre os representantes das instituições e entidades participantes. Em suma de acordo com os resultados apresentados na 111ª Reunião Ordinária ocorrida entre 04 a 05/09/2013, a tramitação foi sobrestada, nos termos do artigo 20 do Regime Interno do Conama Portaria MMA nº 452/2011 de 17/11/2011 (BRASIL. CONAMA. 2013). Sendo assim, as questões relacionadas a este assunto não seguiram investigadas/avaliadas para concretizar a regulamentação para utilização desses resíduos como matéria prima. Outrossim existe a legislação do MAPA IN 27/2006, que estabelece limites máximos permitidos para metais pesados tóxicos serem adicionados ao solo.

Mediante as discussões sobre regularização de legislação que possibilita a contaminação do solo via “fertilizantes contaminados”, o trabalho realizado por Nacke 2011, relata que na produção de milho fertilizado com diferentes fontes e doses de zinco, observou-se que não ocorreu acúmulo de metais tóxicos (cádmio, chumbo e crômio) nos grãos de milho; no entanto, o mesmo não ocorreu no solo e na planta, uma vez que foi disponibilizado chumbo nas plantas em concentração considerada alta e no solo, as fontes de zinco proporcionaram o aumento das concentrações de cádmio, chumbo e crômio. Essa mesma contaminação no solo e na planta foi descrita no estudo realizado por Nava 2008, onde observou-se que no cultivo da soja, além da contaminação por esses elementos tóxicos, houve também o impedimento da absorção de zinco e cálcio pelas plantas.

2.7.1. Alternativas na Agricultura para correção da acidez e nutrição do solo.

Com o intuito de aumentar a fertilidade do solo são adicionados nutrientes e realizadas correções de acidez capazes de proporcionar melhor rendimento e qualidade na agricultura. Objetivando o aumento da eficiência e buscando a redução dos custos na produção dos fertilizantes, o uso de materiais alternativos aos substratos comerciais permitiu a utilização de resíduos agrícolas e industriais. Neves et al. (2010) apud Oza et al. (2018) afirmam que o reaproveitamento de rejeitos provenientes de processos contribui para a redução dos impactos ambientais, reduzindo de forma significativa o acúmulo de resíduos e contaminações no meio ambiente.

De acordo com a NASA (2018b) apud Silva (2019) a escória é composta pelos subprodutos gerados através do processo cuja finalidade é separar um metal do seu minério. Freitas (2018) definiu a escória de aciaria como resíduo gerado pelos processos em siderurgias na etapa de refino do aço. Esses dois tipos de agregados siderúrgicos possuem propriedades químicas capazes de uso como matérias-primas secundárias na agricultura, construção civil e indústrias cimenteiras.

O Brasil é considerado um dos maiores produtores mundiais de ferro-gusa, processo que gera grande quantidade de resíduo industrial, tendo como subproduto dessa atividade aproximadamente a geração de 6,25 milhões de toneladas de escória anualmente (PREZOTTI; MARTINS; 2012). Considerando a disponibilidade desse material, a escória de siderurgia é considerada uma alternativa pelo fato de possuírem propriedades neutralizantes da acidez do solo, como silicatos, e nutrientes, como o cálcio, o magnésio e o fósforo, dentre outros.

Apesar de ser uma alternativa promissora para a aplicação na agricultura, alguns aspectos importantes devem ser considerados mediante a utilização da escória de siderurgia. Prado; Fernandes; Natale; (2002) declaram que para obter resultados semelhantes a utilização do calcário, é essencial avaliar os efeitos nutricionais da planta, verificar se os materiais corretivos interferem na fertilidade do solo, acompanhar a disponibilidade dos elementos no solo, a absorção e a possibilidade de translocação de nutrientes.

Embora contenha metais pesados, a utilização da escória de até 10 toneladas por hectare no solo não é considerada agravante tóxico para o plantio. (CAETANO et al., 2016 apud OZA et al., 2018). Deve-se considerar que para garantir o fornecimento nutricional utilizando a escória de aciaria, torna-se necessário a aplicação numa proporção adequada seguida de controle dos parâmetros específicos para cada cultura.

Oza et al. (2018) avaliaram experimentalmente os níveis de concentração ideais de escória de siderurgia, considerando como variáveis, o crescimento e a qualidade no plantio de mudas de pimenteira dedo-de-moça. Experimentalmente, foram utilizadas as concentrações de 0%, 2,5%, 5%, 10% e 20% de agregado siderúrgico. Com o intuito de evitar quaisquer interferências nos resultados obtidos, não foram realizadas correções da acidez no solo e nem utilizados fertilizantes no solo cultivado. Foi comprovado a máxima eficiência na aplicação da escória na concentração de 10%, isso evidencia que o aumento da concentração para 20% interferiu de forma significativa, comprometendo a biodisponibilidade dos nutrientes e prejudicando o crescimento das plantas.

Vários países também utilizam fontes alternativas para o tratamento do solo. No Japão a Nippon Slag Association – NiSA (2017) apud Silva (2019) relata que a escória se torna eficiente devido à presença de óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO) e o dióxido de silício (SiO₂) na sua estrutura, podendo ser aplicados como fertilizante de silicato. Outros elementos importantes encontram-se disponíveis na escória, como por exemplo, óxido ferroso (FeO), óxido de manganês (MnO) e pentóxido de fosforo (P₂O₅) podendo ser utilizadas para corrigir a acidez no solo e fornecer nutrientes.

Os resultados de Andrade (2006), em seu estudo sobre a avaliação do potencial agrícola de resíduo de lama concentrada de altos-fornos como fonte de zinco em cultura de arroz, demonstraram que embora o resíduo utilizado foi eficiente como fornecer de zinco para a planta, seu uso deverá ser restringido, pois a alta concentração de chumbo presente no subproduto, o impedia de ser utilizado. Ainda segundo o autor, ocorreu maior acúmulo de zinco e chumbo nas raízes da planta, enquanto que o cádmio se concentrou na parte aérea, no entanto, não houve concentração de chumbo e cádmio nos grãos. Um estudo também envolvendo pó de forno elétrico de siderurgia como fonte de micronutrientes para cultura de milho foi desenvolvido por Accioly et al. (2000), os resultados obtidos demonstraram que o resíduo possuía potencial como fonte de micronutrientes do milho, porém a presença de cádmio e chumbo limitava seu uso na agricultura principalmente em doses elevadas.

De fato, a utilização das escórias não se restringe apenas a agricultura. A implementação nos processos produtivos nas indústrias cimenteiras e de construção civil tem apresentado resultados positivos. Pacheco et al. (2014) apud Freitas (2018) realizaram um estudo com o objetivo de verificar a viabilidade do uso das escórias de forma ampla nas edificações urbanas e constataram que não caracterizam resíduos perigosos, podendo ainda ser recicladas.

Diante de toda essa perspectiva de aplicações, torna-se essencial o desenvolvimento de métodos experimentais que possibilitem a ampliação da utilização dos resíduos gerados pelas indústrias siderúrgicas, estimulando o desenvolvimento sustentável e reduzindo os impactos ambientais.

2.8 TÉCNICA ANALÍTICA DE ABERTURA DE AMOSTRAS ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

A técnica analítica assistida por micro-ondas é muito empregada para abertura de amostras, pois o aquecimento proporciona digestões mais rápidas e seguras com relação às técnicas convencionais. As micro-ondas são ondas eletromagnéticas e portadoras de energia. A potência gerada em um forno de micro-ondas convencional ou analítico cobre uma faixa de 600 a 700 W. Quando um material não transparente às microondas absorve este tipo de radiação, ocorre um aumento na sua temperatura. O processo ocorre devido à interação das micro-ondas com o solvente utilizado no processo de digestão. Recipientes fabricados com material de alta resistência mecânica, como TEFLON, PFA E TFM permitem o emprego de temperaturas e pressões elevadas (NOGUEIRA et al. 2000).

Para Silva (2011) o método de dissolução em sistema fechado aquecido por micro-ondas possui várias vantagens, dentre as quais, redução de erros sistêmicos e a obtenção de menores limites de detecção, pois não ocorre perdas dos analitos. Ainda segundo o autor, redução de contaminação, menor consumo de ácido e conseqüentemente redução de custos; maior pressão, seguida de maior temperatura e decomposição apenas com ácido nítrico.

2.9 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA

A técnica de absorção atômica contribuiu de forma significativa ao longo da história, tendo as aplicações analíticas modernas decorrentes no final da década de 50. No ano de 1954, Alan Wash desenvolveu um método cujo objetivo era realizar a determinação de metais utilizando a espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS - Flame Atomic

Absorption Spectrometry). Entretanto, como todo mecanismo experimental na etapa de desenvolvimento e implementação, era necessário aperfeiçoar os equipamentos existentes na época, desenvolver novas fontes de radiação e reduzir os limites de detecção para ampliar a eficiência da técnica. (WALSH; ALKEMADE; MILATZ 1955 apud AMORIM 2008).

O espectrômetro de absorção atômica é constituído pelos seguintes componentes: fonte de radiação, sistema de atomização, conjunto monocromador, detector e processador. Contudo, o atributo peculiar da espectrometria de absorção atômica utilizada neste trabalho é a atomização com chama. Esse mecanismo tem a função de conduzir os átomos para o estado fundamental que posteriormente absorverão a radiação de comprimento de onda específico causada pela fonte de radiação utilizada (lâmpada de cátodo oco). De forma sucinta, o processo que ocorre durante as análises de absorção atômica consiste em determinar a medida da absorção da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação, por átomos gasosos no estado fundamental. (LOBO et al. 2005).

Para a determinação analítica das concentrações dos elementos nas amostras, realiza-se uma calibração inicial do equipamento utilizando um conjunto de soluções de trabalho. Também conhecidas como soluções de calibração, contém concentrações conhecidas do analito de interesse dentro de uma faixa pré-estabelecida, geralmente possuem entre 4 a 5 pontos (CHUI; ZUCCHINI; LICHTIG, 2001, p.374-380).

Afim de assegurar resultados analíticos confiáveis, o Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial (INMETRO), estabelece diretrizes para serem aplicadas nas determinações analíticas, garantindo assim que os ensaios praticados sejam obtidos com a qualidade exigida. Baseando-se em métodos normatizados por órgãos reconhecidos ou desenvolvidos pelo próprio laboratório, a instituição deve dispor de meios e critérios de validação para demonstrar que as execuções de seus trabalhos resultam em resultados confiáveis (INMETRO, 2003).

Campos et al. (2005) realizaram um estudo com o objetivo de comparar os seguintes métodos de extração: EMBRAPA, USEPA3051A e USEPA3051B, utilizados para extração de substâncias contaminantes que podem estar presentes nos fertilizantes fosfatados. As determinações de cádmio, cromo, cobre, níquel, chumbo e zinco utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica por chama ar-acetileno, constataram que são eficientes para análises de fertilizantes. Obtiveram a constatação que o método USEPA 3051A mostrou-se mais efetivo na digestão das amostras, pelo fato de utilizar menos reagentes, reduzir as possibilidades de contaminações durante os preparos das amostras e demandar menos tempo neste processo.

Não iremos enumerar todos os parâmetros exigidos para validação de métodos, pois não é objetivo do nosso trabalho. Merece atenção, porém não mais importante que os demais, a avaliação dos limites de detecção (L.D.) e limites de quantificação (L.Q.) do equipamento. Entende-se por limite de detecção a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não quantificada pelo instrumento. Quanto ao limite de quantificação, pode ser definido como a menor quantidade de analito que pode ser identificada e quantificada por um equipamento. (NATA, 2018).

Baseados na performance, robustez, eficiência e confiabilidade a espectrometria de absorção atômica com chama foi escolhida como metodologia a ser empregada neste projeto, para a determinação de cádmio, cromo e chumbo em amostras de fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura. Para Sá et al. (2018), os procedimentos analíticos utilizando este equipamento oferece baixo custo por análises realizadas, proporciona alta seletividade, rapidez e constitui um método simples de análise muito empregado em laboratórios que fazem análises de rotina.

3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Quanto ao método de extração dos teores totais de Cádmio, Chumbo e Crômio, o USEPA (2007) foi utilizado para abertura das amostras dos fertilizantes. Sendo este oficial do MAPA recomendado na IN 24. (BRASIL. Instrução Normativa SDA nº 24, de 20 de junho de 2007 Anexo I). As análises foram realizadas no Instituto Brasileiro de Análises Químicas – IBRA no laboratório de Análises Ambientais que possui certificação segundo Instrução Normativa ISO 170025 do INMETRO. No entanto, para verificar a exatidão dos resultados, nas extrações juntamente com as amostras, foram utilizados um branco de método, e uma amostra certificada NIST 2782. A determinação analítica foi realizada em equipamento de Absorção Atômica marca THERMO, sendo os elementos cádmio e chumbo quantificados por chama acetileno/ar, enquanto que o crômio foi determinado por chama acetileno/óxido nitroso.

O projeto foi realizado a partir da quantificação de cádmio, chumbo e crômio em 30 amostras de fertilizantes comerciais provenientes de doações, porém para manter o sigilo e evitar exposições, as marcas não serão divulgadas.

A digestão foi realizada em forno de micro-ondas marca Provecto Analítica modelo DGT 100 Plus, em frascos de teflon TFM, aplicando-se 600W por 10 minutos. Conforme descrito no método USEPA 3051A, pesou-se 0,5 g de amostra em tubo de teflon, adicionou-se 10 mL de ácido nítrico concentrado. Após o tempo de digestão e posterior resfriamento do extrato, filtrou-se utilizando papel filtro filtração lenta (faixa azul), transferiu-se para balão volumétrico de 50 mL, completando-se o volume com água deionizada. O branco do método foi constituído somente do reagente sem adição de amostra.

Foram utilizados padrões certificados para a preparação das curvas de calibração com as concentrações transcritas abaixo. As unidades dos comprimentos de onda, utilizados para as leituras de cada elemento, estão descritos entre parênteses juntamente com as curvas.

- Cádmio: 0 – 0,25 – 0,5 – 1,0 – 2,0 – 3,0 mg/L (228,8 nm);
- Chumbo: 0 – 1,0 – 2,0 – 3,0 – 4,0 – 5,0 mg/L (217,0 nm);
- Crômio: 0 – 1,0 – 2,0 – 4,0 – 5,0 – 6,0 mg/L (357,9 nm).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foram analisadas 30 amostras de fertilizantes, as marcas não serão divulgadas pois trata-se de amostras de clientes da empresa do Instituto Brasileiro de Análises, evitando assim questões jurídicas. Conforme resultados analíticos transcritos na tabela 3, 76% apresentaram resultados para cádmio, chumbo ou crômio nas leituras, enquanto que 24% apresentaram resultados negativos. Considerando o potencial acumulativo e tóxico, e que o destino final dessas substâncias será o solo e plantas, valores abaixo dos limites de detecção para esses elementos, seria o recomendado nos fertilizantes. Contudo, ressalta-se que as amostras que apresentaram resultados positivos para os metais cádmio, chumbo e crômio estão abaixo dos valores máximos admitidos pela legislação do MAPA IN 27/2006.

Na tabela 2 as amostras de fertilizantes estão dispostas de acordo com a disponibilidade de micronutrientes e teor de fosfato. Os dados são necessários para a realização dos cálculos para a verificação dos valores máximos admitidos de metais pesados tóxicos nos fertilizantes.

Tabela 2. Teores de P₂O₅ e Micronutrientes nos fertilizantes analisados

Amostra	Concentração %		Micronutrientes				
	P ₂ O ₅	B	Cu	Mn	Mo	Si	Zn
1	40	0,20	0,05	0,10	0,02	-	0,10
2	10	0,03	0,05	0,10	0,02	-	0,10
3	10	1,00	0,05	0,10	0,05	-	7,00
4	10	0,10	0,05	4,00	0,05	-	3,00
5	5	1,00	0,10	10,00	0,05	-	1,00
6	17,5	0,10	0,05	0,30	-	10,00	0,55
7	17,5	0,10	0,05	0,30	-	10,00	0,55
8	17,5	0,10	0,05	0,30	-	10,00	0,55
9	27	0,06	-	0,18	-	6,00	0,30
10	27	0,06	-	0,18	-	6,00	0,30
11	0,64	0,02	4,76	-	61,51	-	69,55
12	18	0,7	-	0,30	-	9,0	-

13	8,5	0,07	-	20,5	-	8,59	-
14	12	0,03	-	0,10	0,04	-	0,10
15	33	0,04	-	0,10	-	4,00	0,23
16	22	0,10	-	-	-	2,00	0,30
17	40	0,05	-	-	-	-	0,40
18	20	0,10	-	-	-	-	-
19	26	0,10	-	-	-	-	-
20	34,5	-	-	-	-	10,00	-
21	16-20	-	-	-	-	-	-
22	61	-	-	-	-	-	-
23	52	-	-	-	-	-	-
24	25	-	-	-	-	-	-
25	12	-	-	-	-	-	-
26	20	-	-	-	-	-	-
27	52	-	-	-	-	-	-
28	45-46	-	-	-	-	-	-
29	45-46	-	-	-	-	-	-
30	45-46	-	-	-	-	-	-

Fonte: Próprios autores

Conforme tabela do Anexo 1 da Instrução Normativa do MAPA SDA Nº 27/2006, os valores máximos admitidos de metais pesados tóxicos serão obtidos a partir do somatório dos micronutrientes presentes no fertilizante, multiplicado pelo valor do metal correspondente que consta na coluna B, este resultado será somado ao valor obtido pela multiplicação do teor de fosfato na amostra pelo valor correspondente ao metal pesado na coluna A. Vejamos um exemplo utilizando a amostra 1. Somatório dos micronutrientes ($0,20+0,05+0,10+0,02+0,01=0,38$) este valor multiplica-se pelo valor da Coluna B correspondente ao cádmio ($0,38 \times 15,00=5,7$). Este valor será somado ao resultado da multiplicação de teor de fosfato pelo valor da coluna A ($5,7 + (40 \times 4) = 165,7$ mg/kg). Da mesma forma para chumbo multiplica-se o valor da coluna B pelo somatório de micronutrientes ($0,38 \times 750=285$ mg/kg), este resultado somado à multiplicação da concentração de fosfato pelo valor da coluna será o limite máximo admitido de chumbo no fertilizante ($285 + (40 \times 20) = 1085$ mg/kg). Para crômio procede-se da mesma forma ($0,38 \times 500=190$) + $(40 \times 40) = 1790$ mg/kg). No entanto, deve-se atentar para os limites

máximos estabelecidos na coluna C da Instrução Normativa para cádmio e chumbo que não deverão ultrapassar 57 e 1000 mg/kg respectivamente.

Os resultados analíticos e os valores máximos admitidos de cádmio, chumbo e cromo nos fertilizantes, estão descritos na tabela 3.

Tabela 3. Limites máximos admitidos e resultados analíticos.

Amostra	Limites máximos admitidos (mg/kg)			Resultados analíticos (mg/kg)		
	Cd	Pb	Cr	Cd	Pb	Cr
1	167,05	1152,50	1835,00	<L.Q. ¹	<L.Q. ²	<L.Q. ³
2	44,50	425,00	550,00	<L.Q. ¹	<L.Q. ²	<L.Q. ³
3	163,00	6350,00	4500,00	<L.Q. ¹	<L.Q. ²	<L.Q. ³
4	148,00	5600,00	4000,00	<L.Q. ¹	<L.Q. ²	<L.Q. ³
5	202,25	9212,50	6275,00	0,79	<L.Q. ²	<L.Q. ³
6	235,00	8600,00	6200,00	<L.Q. ¹	114,85	1459,76
7	235,00	8600,00	6200,00	<L.Q. ¹	225,33	1418,47
8	233,50	8525,00	6150,00	<L.Q. ¹	111,80	151,04
9	206,10	5445,00	3270,00	<L.Q. ¹	69,41	511,45
10	206,10	5445,00	3270,00	<L.Q. ¹	29,38	554,27
11	2040,16	101892,80	67945,60	<L.Q. ¹	<L.Q. ²	<L.Q. ³
12	222,00	7860,00	5720,00	<L.Q. ¹	35,15	1269,47
13	471,40	22040,00	14920,00	<L.Q. ¹	<L.Q. ²	<L.Q. ³
14	52,05	442,50	615,00	<L.Q. ¹	<L.Q. ²	<L.Q. ³
15	197,55	3937,50	3505,00	<L.Q. ¹	48,80	546,18
16	124,00	2240,00	2080,00	<L.Q. ¹	51,02	367,40
17	167,50	1175,00	1850,00	0,92	20,38	123,71
18	81,50	475,00	850,00	<L.Q. ¹	29,98	196,63
19	105,50	595,00	1090,00	<L.Q. ¹	<L.Q. ²	142,65
20	288,00	8190,00	6380,00	<L.Q. ¹	101,17	1310,08
21	64,00	320,00	640,00	<L.Q. ¹	<L.Q. ²	57,36
22	244,00	1220,00	2440,00	<L.Q. ¹	<L.Q. ²	<L.Q. ³
23	208,00	1040,00	2080,00	<L.Q. ¹	<L.Q. ²	27,59
24	100,00	500,00	1000,00	<L.Q. ¹	<L.Q. ²	23,35
25	48,00	240,00	480,00	<L.Q. ¹	21,13	42,69
26	80,00	400,00	800,00	<L.Q. ¹	163,96	57,85
27	208,00	1040,00	2080,00	<L.Q. ¹	<L.Q. ²	88,96

28	180,00	900,00	1800,00	7,61	<L.Q. ²	51,61
29	180,00	900,00	1800,00	3,12	<L.Q. ²	43,35
30	180,00	900,00	1800,00	<L.Q. ¹	<L.Q. ²	19,14

Fonte: Próprios autores.

¹L.Q. para cádmio = 0,09 mg/kg

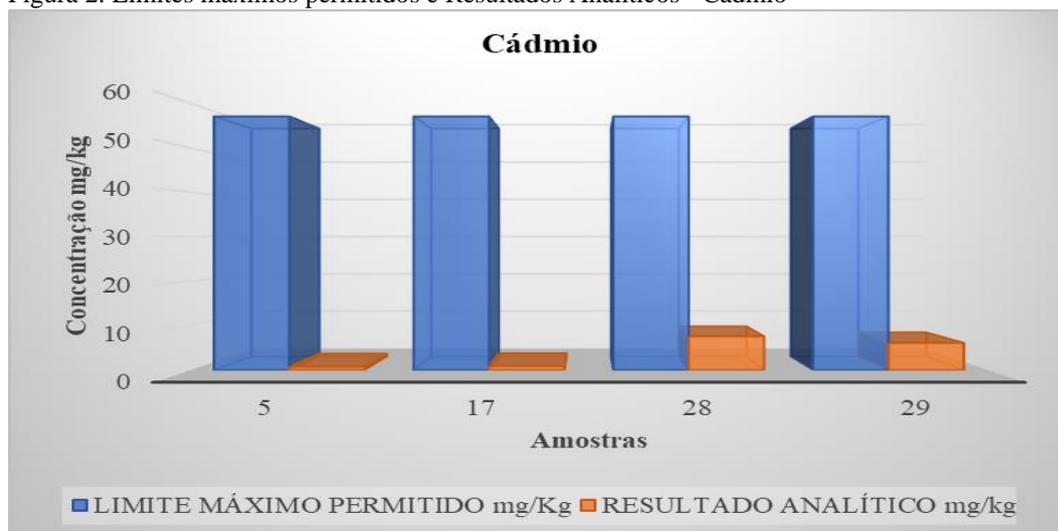
²L.Q. para chumbo = 0,38 mg/kg

³L.Q. para crômio = 0,30 mg/kg

Conforme resultados apresentados em mg/kg na tabela 3, em 30 fertilizantes analisados, 4 amostras apresentaram resultados para cádmio, 13 amostras apresentaram resultados para chumbo e em 21 amostras constatou-se a presença de crômio. Sendo que o valor médio de chumbo nas amostras que apresentaram maiores concentrações está na faixa de 143 mg/kg. Já para crômio a média dos valores alcançou 1379 mg/kg.

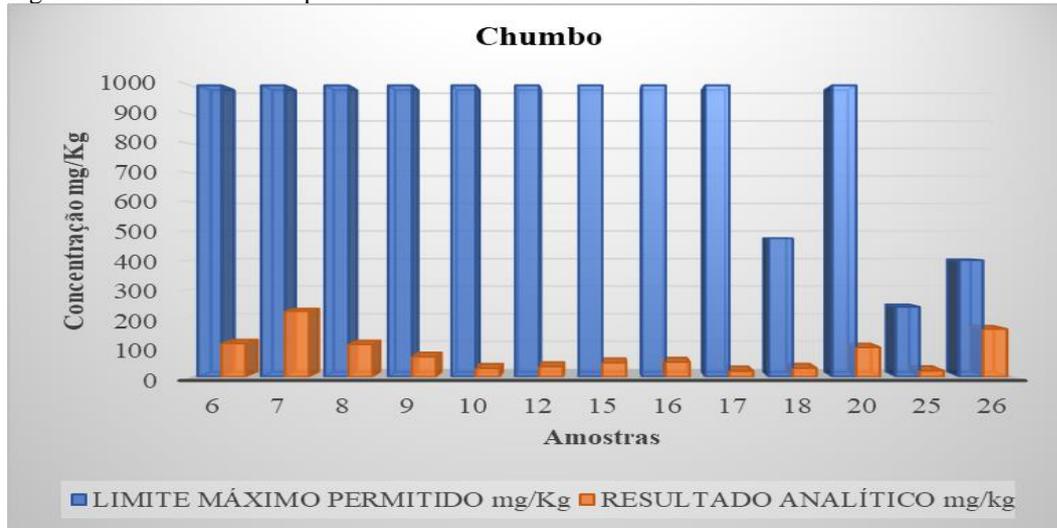
Os resultados analíticos foram plotados em gráficos separados por elementos, para melhor visualização da concentração de cádmio, chumbo e crômio nas amostras que apresentaram resultados positivos. Nos gráficos é possível comparar os resultados obtidos com os valores máximos admitidos pela IN 27/2006. Os gráficos 1, 2 e 3 demonstram que os resultados obtidos estão abaixo dos valores máximos permitidos pelo Instrução Normativa 27/2006 do MAPA. Analisando a tabela 3, observou-se que os limites máximos admitidos para cádmio, chumbo e crômio variam para cada fertilizante, esta discrepância entre os valores é resultante dos cálculos para limites máximos dos elementos que são realizados de acordo com a disponibilidade de micronutrientes e fosfato presentes nas amostras (tabela 2).

Figura 2. Limites máximos permitidos e Resultados Analíticos - Cádmio



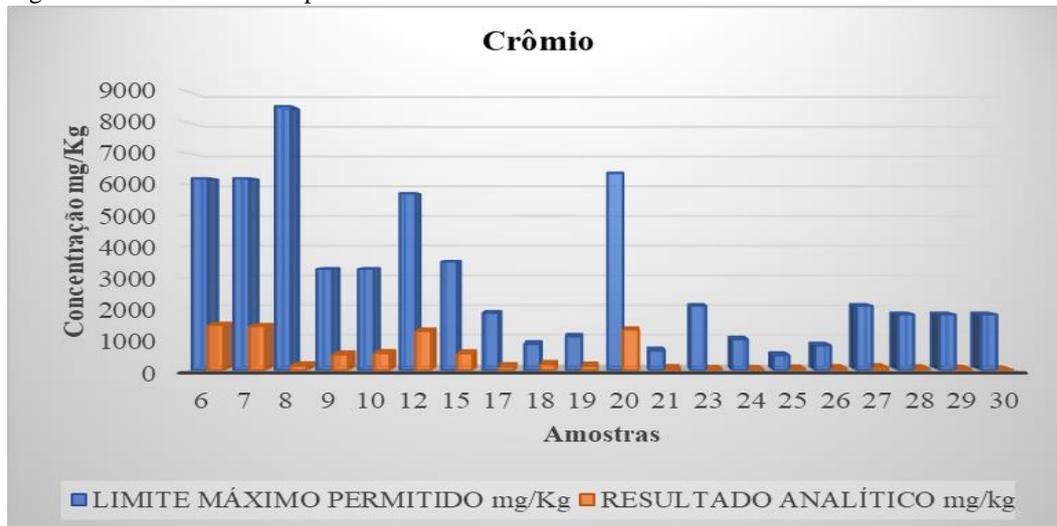
Fonte: Próprios autores.

Figura 3. Limites máximos permitidos e Resultados Analíticos - Chumbo



Fonte: Próprios autores.

Figura 4. Limites máximos permitidos e Resultados Analíticos - Crômio



Fonte: Próprios autores.

Analisando a tabela 3 verificou-se que 4 amostras apresentaram resultados positivos para cádmio. Sendo que na amostra 5 foi encontrada uma menor concentração, 0,79 mg/kg quando comparada com as amostras 18, 28 e 29 que apresentaram valores maiores, 6,17 mg/kg, 7,62 mg/kg e 3,12 mg/kg respectivamente. Comparando as amostras 5, menor teor de cádmio, com a amostra 28 que apresentou maior teor, observou-se que ocorreu um aumento de aproximadamente 8 vezes da concentração de cádmio. As concentrações obtidas nos fertilizantes estão abaixo dos teores encontrados por Campos et al. (2005), que em seu estudo sobre a determinação de metais pesados em fosfatos de rocha, obtiveram 8,7 mg/kg de cádmio em fertilizantes nacionais, ao passo que em fertilizantes importados o teor médio foi de 77 mg/kg.

Teores de chumbo foram encontrados em 40% das amostras analisadas. Dentre os fertilizantes com resultados positivos, as amostras 10, 12, 15, 17, 18 e 25 apresentaram teores médios de 31 mg/kg de chumbo. Em duas amostras (9 e 16) foram encontrados teores médios duas vezes maiores que as anteriores (60 mg/kg de chumbo). As amostras 6, 8, 20 apresentaram teores aproximados de 109 mg/kg. Observou-se que duas amostras (7 e 26) foram as que apresentaram concentrações maiores, 225,33 mg/kg e 163,96 mg/kg de chumbo respectivamente, em relação as demais. Os teores encontrados neste estudo concordam com os resultados obtidos por Campos et al. (2005), onde obteve-se teores médios nas amostras analisadas de 215, 35 e 81 mg/kg de chumbo.

Verificando a tabela 3 obtida após a realização dos cálculos, foi possível constatar a presença de cromo em 21 amostras de fertilizantes fosfatos comerciais. De acordo com os resultados obtidos evidenciou-se que as concentrações mais elevadas do elemento cromo estão presentes na amostra 6 representando 1459,76 (mg/kg), amostra 7 possuindo 1418,47 (mg/kg), na amostra 12 foi encontrado 1269,47 (mg/kg) e na amostra 20 constatou-se 1310,09 (mg/kg) de cromo.

Embora as concentrações das substâncias com potencial tóxico estejam abaixo do limite máximo permitido (mg/kg) de acordo com a legislação brasileira vigente, é preocupante a existência destes metais pesados nos solos. Considerando os efeitos acumulativos do cromo ao longo do tempo, essas concentrações tendem a aumentar e conseqüentemente, podem introduzir tal substância tóxica na alimentação humana, devido ao fato de serem aplicados fertilizantes fosfatados que contém este elemento. De acordo com informações descritas neste trabalho, valores elevados de cromo no corpo humano produzem efeitos nocivos a saúde, podendo elevar os níveis de gordura no sangue, aumentando a quantidade de glicose no organismo, além de contribuir para o surgimento de doenças como o câncer.

Observando os resultados obtidos nas análises, constatou-se que 7 amostras não apresentaram teores de cádmio, chumbo e cromo. Isso evidencia que os fabricantes destes fertilizantes fosfatados comerciais possuem um controle de qualidade efetivo das matérias primas utilizadas, desta forma, não incorporam substâncias contaminantes nos processos industriais.

Convém considerar que estudos realizados por Ramalho; Amaral Sobrinho e Velloso (1996) demonstraram que os solos adubados com fertilizantes fosfatados ao longo de 25 anos apresentaram aumento significativo de cádmio nas áreas de cultivo de cana-de-açúcar, mas os valores não foram considerados de nível crítico. Contudo com as adições sucessivas desses insumos, poderão acarretar riscos futuros de toxidez desse metal nas plantas.

Quanto a biodisponibilidade do cádmio, estudos realizados por Bizarro (2007), demonstraram que na utilização de fertilizantes fosfatados como fonte de micronutrientes em plantação de aveia preta, foram encontrados altos teores do elemento no tecido da planta.

Campos et al. (2005) avaliaram a concentração de metais pesados em fosfatos de rochas nacionais e importados, os resultados demonstraram concentrações significativas superiores de crômio, chumbo e cádmio, além de outros metais.

No que tange a contaminação do solo, a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), estabelece os valores orientativos para Solos e Águas Subterrâneas para o Estado de São Paulo. Os valores máximos permitidos para cádmio, chumbo e crômio em solo a níveis de intervenção, são 3,6 mg/kg, 150 mg/kg e 150 mg/kg respectivamente (CETESB, 2005).

Os valores máximos permitidos estabelecidos pelo Instrução Normativa 27/2006 do MAPA, contidos no quadro 1 coluna C, onde para cádmio são tolerados 57,0 mg/kg, 1000 mg/kg são os valores máximos para chumbo. Quanto ao crômio, segundo a Instrução Normativa, os valores máximos permitidos serão calculados de acordo com a concentração de micronutrientes e fosfato presentes nas formulações dos fertilizantes.

Analisando as tolerâncias estabelecidas em cada instituição e considerando que a CETESB se refere ao solo e o MAPA aos fertilizantes, nota-se que os valores da CETESB são menores em relação ao MAPA. Mesmo considerando que parte desses elementos poderão se encontrar na forma insolúvel, alerta-se para a adição continuada dos insumos agrícolas aos solos, que ao longo dos anos poderão apresentar índice de toxicidade acima dos limites estabelecidos pelo Companhia Ambiental.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nas amostras que apresentaram concentrações de cádmio, chumbo e cromo nota-se evidências de que algum material contaminado está sendo utilizado como matéria prima, ou alguma mistura está sendo incorporada ao processo. No entanto não existe uma permissão para tal prática, tão pouco uma proibição, e sim uma legislação que determina valores máximos admitidos para elementos com potencial tóxico.

Apesar das concentrações presentes nos fertilizantes estarem abaixo dos valores permitidos pela Instrução Normativa 27 do MAPA, evidenciou-se, a presença de substâncias contaminantes que causam graves danos ao meio ambiente e ao homem, em 76% do total de 30 amostras analisadas. Contudo, considerando o potencial acumulativo dessas substâncias tóxicas, ao serem empregadas no solo, poderá desencadear uma contaminação ao longo dos anos, que pode prejudicar a produção agrícola, além de comprometer a saúde humana.

O uso de fertilizantes na agricultura é muito importante para manter e aumentar a produtividade de solos agricultáveis. No entanto, essas áreas bem como os insumos utilizados como fonte de micronutrientes, requerem monitoramentos e estudos constantes para avaliar a concentração tanto dos elementos essenciais para as culturas, quanto a presença dos não essenciais.

Considerando os gastos referentes à busca por novas tecnologias, bem como alternativas para descontaminação de áreas poluídas, geralmente, pela intervenção humana, essas substâncias não deveriam ser permitidas nas formulações dos fertilizantes, mesmo que em baixas concentrações, pelo fato de se acumularem no solo e serem transportadas para as culturas fertilizadas com material contaminado.

Tendo em vista o cenário atual relacionado às questões ambientais, o presente trabalho agrega substancialmente no âmbito científico sobre os limites máximos nos fertilizantes fosfatados e salienta a necessidade de uma visão mais holística sobre o assunto, em virtude do poder acumulativo desses metais nos solos mesmo estando abaixo do permitido pela IN 27/2006 do Ministério da Agricultura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCIOLY, Adriana Maria de Aguiar et al. Pó de forno elétrico de siderurgia como fonte de micronutrientes e de contaminantes para plantas de milho. *Pesq. Agrop. Bras.* V. 35 n. 7 Brasília jul. 2000. Disponível em: <https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-204X2000000700024&lng=pt&tlng=pt> Acesso em 25 out. 2020.

AMORIM, Fábio Alan Carqueija et al. **Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares.** *Quím. Nova*, São Paulo, v. 31, n. 7, p. 1784-1790, 2008. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000700033&lng=pt&nrm=iso>. Acesso em 19 abr. 2020.

ANDRADE, André Fernão Martins de, 2006 **Avaliação do potencial de uso do resíduo de lama concentrada de alto-fornos como fonte de zinco em cultura de arroz.** Disponível em:<[http://www.ia.ufrj.br/cpacs/arquivos/teses_dissert/48_Dissertacao_Andre_Fernao__\(M E2006\).pdf](http://www.ia.ufrj.br/cpacs/arquivos/teses_dissert/48_Dissertacao_Andre_Fernao__(M E2006).pdf)>. Acesso em 18 out. 2020.

BIZARRO, Veridiana Gonçalves. 2007. **Teor e Biodisponibilidade de cádmio em fertilizantes fosfatados.** Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/11805/000615148.pdf?sequence=1>>. Acesso em 17 out. 2020.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. CONAMA. **Regimento Interno CONAMA Portaria Ministério do Meio Ambiente Nº 452/2011** - Data da legislação: 17/11/2011 - Publicação DOU, de 17/11/2011. Revogada pela Portaria nº 630, de 05 de novembro de 2019, publicada no DOU, de 08/11/2019, Edição: 217, Seção 1, Pág. 117. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=656>>. Acesso em: 26 de abr. 2020.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução CONAMA Nº 023/1996 - "Regulamenta a importação e uso de resíduos perigosos"**. - Data da legislação: 12/12/1996 - Publicação DOU nº 013, de 20/01/1997, págs. 1116-1124. Revoga a Resolução nº 37, de 1994. Alterada pelas Resoluções nº 235, de 1998, e nº 244, de 1998. Revogada pela Resolução nº 452, de 2012. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=222>>. Acesso em: 25 de abr. 2020

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. **Instrução Normativa SDA nº 24, de 20 de junho de 2007 Anexo I.** Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-24-de-20-06-2007-metodos-met-pesados-em-fert-corret-cond-solo-e-substratos.pdf>>. Acesso em: 26 de abr. 2020.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA Nº 27, de 05 de junho de 2006 (Alterada pela IN SDA nº 7, de 12/04/2016, republicada em

02/05/2016). **Estabelece os limites de concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas para produzir, importar ou comercializar fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes.** Diário Oficial da União de 09/06/2006, Seção 1, Página 15-16. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-sda-27-de-05-06-2006-alterada-pela-in-sda-07-de-12-4-16-republicada-em-2-5-16.pdf>. Acesso em: 25 de abr. 2020.

BRASIL. Presidência da República. Subchefia para Assuntos Jurídicos. **Decreto 875, de 19/07/1993. Promulga o texto da Convenção sobre o Controle de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e seu Depósito. Publicada no Diário Oficial da União em 20/07/1993, P. 10050.** Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/D0875.htm#_blank> (decreto 875). Acesso em: 25 de abr. 2020.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. Lei Nº 6.894, de 16 de dezembro de 1980. Alterada pela lei 12.890 de 2013. **Dispões sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes, destinados à agricultura, e dá outras providências.** Diário Oficial da União de 17/12/1980, Seção 1, Página 25289. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/lei-6894-de-16-12-80-alterada-pela-lei-12890-2013.pdf>>. Acesso em: 25 abr. 2020.

BRASIL. Presidência da República. Subchefia para Assuntos Jurídicos. **Decreto 875, de 19/07/1993. Promulga o texto da Convenção sobre o Controle de Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos e seu Depósito. Publicada no Diário Oficial da União em 20/07/1993, P. 10050.** Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/D0875.htm#_blank> (decreto 875). Acesso em: 25 de abr. 2020.

CAMARGO, Mônica Sartori de et al. **Adubação fosfatada e metais pesados em Latossolo cultivado com arroz.** Scientia Agrícola, Piracicaba, v. 57, n. 3, p.513-518, jul. /set. 2000. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-90162000000300022>. Acesso em: 29 nov. 2019.

CAMPOS, Mari Lucia et al. **Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha.** Pesq. agropec. bras., Brasília, v. 40, n. 4, p. 361-367, Apr. 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-204X2005000400007&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 19 jun. 2020.

CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. Decisão de Diretoria Nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. **Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005,** em substituição aos Valores Orientadores de 2001 e dá outras providências. CETESB. São Paulo, 2005. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/18/2014/12/valores-orientadores-nov-2014.pdf>> Acesso em: 22 nov.2020.

CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J. **Qualidade de medições em química analítica. Estudo de caso: Determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama.** QUÍMICA NOVA. Vol. 24, Nº. 3, p.374-380, 2001. Disponível em:<<http://submission.quimicanova.s bq.org.br/qn/qnol/2001/vol24n3/13.pdf?agreq=AbsorÃ§Ão%20AtÃmica&agrep=jbcs,qn,qnesc,qnint,rvq>>. Acesso em 01 maio 2020.

COSTA, Claudia das Neves et al. **Fracionamento sequencial de cádmio e chumbo em solos.** Ciência Rural, Santa Maria, v. 37, n. 5, p.1323-1328, set. /out.2007. Disponível em:<https://www.academia.edu/7973695/Fracionamento_sequencial_de_cÃdmio_e_chumbo_em_solos>. Acesso em: 06 dez. 2019.

COSTA, Letícia Magalhães da; SILVA, Martim Francisco de Oliveira e. **A indústria química e o setor de fertilizantes** In: BNDES 60 anos: perspectivas setoriais. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2012. p. 12-60. Disponível em: <http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/2025>. Acesso em: 29 mar. 2020.

1º CT Qualidade Ambiental e Gestão de Resíduos. Data: 08 a 09/02/12. **Uso de resíduos industriais como matéria prima para a fabricação de micronutrientes para a agricultura.** Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/processos/10F798CF/Apres_MICRO_08jan12.pdf> Acesso em: 25 abri. 2020.

CUNHA, Luiza Gonzaga Sreeldin. **Cenários e desafios da indústria de fertilizantes.**2017. 63 f. Monografia (Especialização) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal Uberlândia, Uberlândia, 2017. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/20598/1/Cen%C3%A1riosDesafiosInd%C3%BAstria.pdf>>. Acesso em: 08 dez. 2019.

DIAS, E. G.; LAJOLO, R. D. **O meio ambiente na produção de fertilizantes fosfatados no Brasil.** In: Agrominerais para o Brasil. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap.6, p.105-124.

EMBRAPA. Visão 2030: **O futuro da agricultura brasileira.** – Brasília, DF: Embrapa, 2018. 212 p.: il. color; 18,5 cm x 25,5 cm. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/documents/10180/9543845/Vis%C3%A3o+2030++o+futuro+da+agricultura+brasileira/2a9a0f27-0ead-991a-8cbf-af8e89d62829>>. Acesso em: 21 jun. 2020.

FALCONI, José Roberto Ramos; VARJABEDIAN, Roberto. **Parecer Técnico do Ministério Público do Estado de São Paulo, 2013.** Disponível em: <<http://www.proam.org.br/2008/imagens/clippings/arquivos/210.pdf>>. Acesso em 25 abr. 2020.

FÓRUM AMBIENTAL DA ALTA PAULISTA: METAIS PESADOS: FONTE E AÇÃO TOXICOLÓGICA. São Paulo: ANAP, v. 6, 2010. Disponível em: <http://www.amigosdanatureza.org.br/publicacoes/index.php/forum_ambiental/article/viewFile/26/28>. Acesso em: 26 fev. 2020.

FREITAS, Eriberto Vagner de Souza et al. **Disponibilidade de cádmio e chumbo para milho em solo adubado com fertilizantes fosfatados**. R. Bras. Ci. Solo, Recife, v. 33, p.1899-1907, ago. 2009. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v33n6/a39v33n6.pdf>>. Acesso em: 04 dez. 2019.

FREITAS, Suzy Magaly Alves Cabral de. **Escória de aciaria: caminhos para uma gestão sustentável**. 2018. 116 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2018. Disponível em: https://www.repositorio.ufop.br/bitstream/123456789/9939/1/TESE_EscóriaAciáriaCaminhos.pdf. Acesso em: 27 abr. 2020.

GT Micronutrientes. 1ª Reunião. **uso de resíduos industriais indicados como matéria-prima para fabricação de produtos fornecedores de micronutrientes utilizados como insumo agrícola**. Data: 14/10/08. Disponível em: http://www2.mma.gov.br/port/conama/reunalt.cfm?cod_reuniao=1079. Acesso em: 25 abr. 2020.

GT Micronutrientes. 5ª Reunião Ordinária do 5º GT. Ministério Público de São Paulo. **5ª GT Uso de resíduos industriais indicados como matéria-prima para fabricação de produtos fornecedores de micronutrientes utilizados como insumo agrícola**. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/processos/10F798CF/Parecer%205GT-Conama-Usoderesduosindustriasformulacaodem micronutrientes.pdf>>. Acesso em: 24 abr. 2020.

GT Micronutrientes. 9ª Reunião - **Uso de resíduos industriais indicados como matéria-prima para fabricação de produtos fornecedores de micronutrientes utilizados como insumo agrícola**, Data: 19/04/11. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/reuniao/dir1411/Resultado9aReuniao22mar11.pdf>> Acesso em: 25 abr. 2020.

INMETRO. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008**. Revisão 01. março 2003. Disponível em: <www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_01.pdf>. Acesso em: 03 mai. 2020.

Instituto Brasileiro de Proteção Ambiental. PROAM. **Licença para poluir? Acontecimentos**. Disponível em: <<http://www.proam.org.br/acontecimento.asp?ID=96>>. Acesso em: 25 abr. 2020.

JUNIOR, Affonso Celso Gonçalves. **Parecer técnico 15/09/2010**. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/reuniao/dir1411/Parecer_ProfAffonsoCONAMA.pdf>. Acesso em 13 jun. 2020.

KAUER. F. Apresentação da SHIMADZU do Brasil no **Seminário de Química – C&C e CTGÁS em 20-24 de outubro de 2008 – Natal – RN**. Disponível

em:<http://www.shimadzu.com.br/analitica/noticias/seminarios/seminario_de_quimica-cc_e_ctgas/AAS-Fundamentos_e_Instrumentacao.pdf>. Acesso em: 01/05/2020.

KRUG, Francisco José; NÓBREGA, Joaquim Araújo; OLIVEIRA, Pedro Vitoriano de. **Espectrometria de absorção atômica: parte 1. Fundamentos e atomização com chama.** 2004. 39 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, USP, Piracicaba/SP, 2004. Disponível em: <http://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/AAS-geral-parte-1-revisada.pdf>. Acesso em: 25 abr. 2020.

KULAIIF, Yara. **A Nova Configuração da Indústria de Fertilizantes no Brasil.** Rio de Janeiro: Ministério da Ciência e Tecnologia, Centro de Tecnologia Mineral, 1999. 244 p. (Estudos e Documentos Volume 42). Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/265/1/sed-42.pdf>>. Acesso em: 07 dez. 2019.

LIMA, Cláudia Ligia Miola. **Convenção da Basiléia – controle de movimentos transfronteiriços de resíduos perigosos e seu depósito. Revista Âmbito Jurídico nº 88 01/05/2011.** Disponível em: <<https://ambitojuridico.com.br/edicoes/revista-88/convencao-da-basileia-controle-de-movimentos-transfronteiricos-de-residuos-perigosos-e-seu-deposito/>>. Acesso em 25/04/2020.

LIMA, C. L. (01 de Maio de 2011). **Convenção da Basiléia – controle de movimentos transfronteiriços de resíduos perigosos e seu depósito.** Disponível em Âmbito Jurídico: <<https://ambitojuridico.com.br/edicoes/revista-88/convencao-da-basileia-controle-de-movimentos-transfronteiricos-de-residuos-perigosos-e-seu-deposito/>>. Acesso em 21 abr. 2020.

LOBO, F. A. et al. **Sistema TS-FF-AAS com chama acetileno-ar como alternativa em relação à chama acetileno-óxido nitroso em FAAS na determinação de estanho.** *Eclet. Quím.*, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 61-68, 2005. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S010046702005000200008&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 19 Apr. 2020.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **FAO: Como alimentar a crescente população global?** Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/fao-como-alimentar-a-crescente-populacao-global/>>. Acesso em: 10 nov. 2019.

NAÇÕES UNIDAS BRASIL. **População mundial deve chegar a 9,7 bilhões de pessoas em 2050, diz relatório da ONU.** Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/populacao-mundial-deve-chegar-a-97-bilhoes-de-pessoas-em-2050-diz-relatorio-da-onu/>>. Acesso em: 10 nov. 2019.

NACKE, Hebert. **Produtividade e componentes de produção do milho fertilizado com diferentes fontes e doses de Zn e disponibilidade dos metais pesados tóxicos Cd, Pb, Cr.**

Paraná, 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Marechal Cândido Rondon. Disponível em:
< http://tede.unioeste.br/bitstream/tede/1400/1/Herbert_Nacke_2011> Acesso em 25 Out. 2020.

NATA. **General Accreditation Guidance — Validation and verification of quantitative and qualitative test methods.** January, 2018. Disponível em:
<<https://www.nata.com.au/phocadownload/gen-accreditation-guidance/Validation-and-Verification-of-Quantitative-and-Qualitative-Test-Methods.pdf>>. Acesso em: 03/05/2020.

NAVA, Ivair Andre. **Produtividade de soja em função da aplicação de fertilizantes comerciais formulados com diferentes fontes de zinco e fitodisponibilidade dos metais pesados tóxicos cádmio, chumbo e crômio.** Paraná, 2008. Dissertação (Mestrado) – Univerdade Estadual do Oeste do Paraná. Marechal Cândido Rondon.

NOGUEIRA, Ana Rita; KNAPP, Guenter; KRUG, Francisco José; NÓBREGA, Joaquim de Araújo. **Métodos de decomposição de amostras. digestão de amostras assistida por microondas.** p. 106- III WORKSHOP SOBRE PREPARO DE AMOSTRAS. De 23 a 27 de outubro de 2020. Universidade Federal de São Carlos – SP. Disponível em:
<<https://core.ac.uk/download/pdf/45535664.pdf>>. Acesso em 25 out. 2020.

OZA, Eduardo France et al. **Aproveitamento de escória de siderurgia em substratos alternativos para produção de mudas de pimenteira Dedo-de-moça.** *Rev. Ceres*, Viçosa, v. 65, n. 1, p. 104-109, Feb. 2018. Disponível em:
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-737X2018000100104&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 25 abr. 2020.

PEREIRA, Camila Corrêa et al. **Determinação de Mn e Zn por FAAS após tratamento em microescala de óxidos mistos para sua caracterização.** *Seminário: Ciências Exatas e Tecnológicas*, [s.l.], v. 38, n. 1, p. 21-30, 4 out. 2017. Universidade Estadual de Londrina. <http://dx.doi.org/10.5433/1679-0375.2017v38n1p21>. Disponível em:
<http://www.uel.br/revistas/uel/index.php/semexatas/article/view/25980>. Acesso em: 23 abr. 2020.

PRADO, Renato de Mello; FERNANDES, Francisco Maximino; NATALE, William. **Calcário e escória de siderurgia avaliados por análise foliar, acúmulo, e exportação de macronutrientes em cana-de-açúcar.** *Sci. agric. (Piracicaba, Braz.)*, Piracicaba, v. 59, n. 1, p. 129-135, Mar. 2002. Disponível em
<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-90162002000100019&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 25 abr. 2020.

PREZOTTI, Luiz Carlos; MARTINS, André Guarçoni. **Efeito da escória de siderurgia na química do solo e na absorção de nutrientes e metais pesados pela cana-de-açúcar.** *Rev. Ceres*, Viçosa, v. 59, n. 4, p. 530-536, Aug. 2012. Disponível em

<http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-737X2012000400014&lng=en&nrm=iso>. Acesso em 25 abr. 2020.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X. **Acúmulo de metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso contínuo de adubação fosfatada e água de irrigação. Rio de Janeiro. 1996.** Revista Brasileira de Ciência do Solo, vol. 23, núm. 4, 1999, pp. 971-979 Sociedade Brasileira de Ciência do Solo Viçosa, Brasil. Disponível em: < <https://www.redalyc.org/pdf/1802/180218348025.pdf>> . Acesso em: 17 out. 2020.

REETZ , HAROLD F. (França). **Fertilizantes e seu uso eficiente.** Paris: Copyright, 2016. 178 p. Tradução: Alfredo Scheid Lopes. Disponível em: <<file:///D:/4%20SEMESTRE/PTG/Fertilizantes-e-seu-uso-eficiente-WEB-Word-Ouubro-2017x-1.pdf>>. Acesso em: 07 dez. 2019.

Resolução CONAMA N° 452/2012 - "**Dispõe sobre os procedimentos de controle da importação de resíduos, conforme as normas adotadas pela convenção da Basiléia sobre o controle de movimentos transfronteiriços de resíduos perigosos e seu depósito.**" - Data da legislação: 02/07/2012 - Publicação de 04/07/2012, pág. 84 Status: Revoga as Resoluções n° 08/1991, n° 23/1996, n° 235/1998 e n° 244/1998. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=676>. Acesso em: 23 abr. 2020.

RIBEIRO, Marcos André do Côto. **Contaminação do solo por metais pesados.** 2013. 249 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia do Ambiente, Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Lisboa, 2013. Disponível em: <<http://recil.grupolusofona.pt/bitstream/handle/10437/4770/TeseFinalMarcosRibeiro27-01-14.pdf?sequence=1>>. Acesso em: 07 dez. 2019.

ROSSETTO, Raffaella; SANTIAGO, Antonio Dias. Disponível em: https://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_6_71120_05_16715.html. Acesso em: 22 jun. 2020.

SA, Ivero P. et al. **Pré-concentração baseada na coprecipitação usando cromato de prata como carreador para determinação de cobre por faas.** **Quím. Nova**, São Paulo, v. 42, n. 1, p. 10-16, Jan. 2019. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422019000100010&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 19 Apr. 2020.

SANTOS, Élio Lopes dos. **Parecer técnico - Formulação de fertilizantes com resíduos industriais perigosos.** Link Resíduos - micronutrientes. Disponível em: < <https://acpo.org.br/biblioteca-virtual/residuos/> >. Acesso em: 08 dez. 2019.

SANTOS, Élio Lopes dos. **Artigo: Resíduo industrial perigoso na agricultura.** Disponível em: <http://ecelambiental.com.br/Arquitetura/PDF/USO_DE_RES%C3%84DUO_INDUSTRIAL_PERIGOSO_NA_AGRICULTURA.pdf>. Acesso em: 08 dez. 2019.

SANTOS, Élio Lopes dos. **Uso de resíduos industriais na agricultura e suas implicações ambientais, contaminação do solo, águas superficiais e subterrâneas.** IV SEMANA DE CIÊNCIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO, 6., 16/10/2014, Santos. Anais... Santos: UNISANTOS, 2014.

SCHIFER, Tiago dos Santos; Bogusz JUNIOR, Stanislaw; MONTANO, Marco Aurélio Echart. **Aspectos toxicológicos do chumbo.** Infarma, [s.l.], v. 17, n. 5/6, p.67-72, 2005. Disponível em: <<http://cebrim.cff.org.br/sistemas/geral/revista/pdf/18/chumbo.pdf>>. Acesso em: 05 dez. 2019.

SILVA, Julio C. J. **Metodologia Analítica - Abertura de Amostras.** 2011. Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF) Instituto de Ciências Exatas. Departamento de Química. Disponível em: <https://www.ufjf.br/baccan/files/2011/05/Aula-3-Preparo_amostra_Julio_29_11_12.pdf>. Acesso em 01 nov. 2020.

SILVA, Luiz Otávio Borges. **Caracterização física, química e mineralógica de subprodutos do processo de beneficiamento metalúrgico de manganês e níquel para fins de uso agrícola.** 2019. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologias e Inovações Ambientais, Universidade Federal de Lavras, Lavras – Mg, 2019. Disponível em: http://repositorio.ufla.br/jspui/bitstream/1/33614/1/DISSERTAÇÃO_Caracterização%20física%20química%20e%20mineralógica%20de%20subprodutos....pdf. Acesso em: 27 abr. 2020.

SOARES, E. (2010). **Adubação bilateral, um conceito inovador.** Análise de solo, planejando a produtividade da próxima safra , pp. 34-38.

USEPA. 2007. **“Method 3051A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Oils,”** Revision 1. Washington, DC. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>>. Acesso em: 26 abr. 2020.

111ª Reunião Ordinária, Data: 04 a 05/09/13. **Processo: 02000.002955/2004-69 Proposta de resolução. uso de resíduos industriais indicados como matéria-prima para fabricação de produtos fornecedores de micronutrientes utilizados como insumo agrícola.** Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/processo.cfm?processo=02000.002955/2004-69>> Acesso em: 26 abr. 2020