

CONTAMINANTES INORGÂNICOS EM FONTES AGRÍCOLAS DE SILÍCIO

Anderson R. Trevizam¹, Cassio H. Abreu Junior¹, Mitiko Saiki², Felipe C. Alvarez Villanueva¹, Antonio E. Boaretto¹

¹ Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas – Centro de Energia Nuclear na Agricultura
Universidade de São Paulo (CENA / USP)
Av. Centenário, 303
13400-970 Piracicaba, SP
trevizam@cena.usp.br

² Laboratório de Análise por Ativação - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05422-970 São Paulo, SP
marmelin@curiango.ipen.br

RESUMO

O Si é um dos principais constituintes dos vegetais. Apesar de sua essencialidade para as plantas superiores não ter sido comprovada, tem demonstrado benefícios à maioria das espécies vegetais. Entretanto, existem regiões onde os solos agrícolas apresentam baixa disponibilidade do Si, sendo neste caso utilizadas fontes de Si para fornecer o elemento as plantas. Entre as fontes de Si há aquelas que são obtidas de agregados siderúrgicos, que podem apresentar potencial de contaminação ao solo. O presente trabalho avaliou a presença de 20 elementos inorgânicos potencialmente contaminantes, pela técnica de análise por ativação neutrônica instrumental, em duas escórias de siderurgia utilizadas como fontes de Si e no mineral Wollastonita. Constatou-se a presença de Co, Cr, Eu, La, Rb, Sb, Sc, Sm, Th, U, Yb, Fe, Mn e Zn nos três materiais estudados. Os teores de Cr e Mn na Escória 2 foram considerados altos. Apesar de constatada a presença de contaminantes inorgânicos nas fontes de Si, serão necessárias 1000 aplicações de 3 t ha⁻¹ para se atingir os valores de alerta de contaminação em solos agrícolas, para os contaminantes Co e Sb, conforme preconizado pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Porém, neste cenário os teores de Eu, La, Rb, Sc, Sm, Th e Yb no solo serão superiores a 100 mg kg⁻¹.

1. INTRODUÇÃO

O silício (Si) é o segundo elemento mais abundante na crosta terrestre e o principal constituinte dos minerais do grupo dos silicatos. O Si também é um constituinte das plantas. Apesar de sua essencialidade para as plantas superiores não ter sido comprovada. Tem-se demonstrado que seus benefícios à maioria das espécies vegetais, principalmente na proteção contra doenças[1].

Os solos tropicais são altamente intemperizados, onde os minerais primários contendo silício são quase inexistentes, entretanto solos localizados na região central do Brasil possuem pouco silício solúvel, ou seja, baixa disponibilidade para as plantas nos horizontes superficiais[3].

Para se elevar o teor disponível de Si em solos são utilizadas fontes do elemento, entre as quais destaca-se a wollastonita, escórias de siderurgia e silicato de cálcio (sub-produto da produção do fósforo elementar). As doses de aplicação de Si estão relacionadas com o tipo de fonte, de solo e da cultura envolvida[2].

Entretanto nem todas as fontes de Si, em especial as obtidas de agregados siderúrgicos, podem ser utilizados na agricultura, devido a possível contaminação, decorrente da existência de elementos potencialmente tóxicos[3].

Estudos indicam que a utilização de fertilizantes minerais podem introduzir elementos potencialmente ativos nos sistemas de produção agrícola[4]. Como por exemplo, a caracterização de fertilizantes contendo micronutrientes, do tipo “fritas”, pela análise de ativação com nêutrons, revelou a presença de elementos que não são comumente estudados em sistemas agrícolas brasileiros, como os elementos lantânio e samário com teores médios encontrados neste tipo de fertilizante, em mg kg^{-1} , de 8.438 e 1.022, respectivamente[5].

O presente trabalho avaliou a presença de arsênio (As), bromo (Br), cádmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), céscio (Cs), európio (Eu), ferro (Fe), lantânio (La), manganês (Mn), rubídio (Rb), antimônio (Sb), escândio (Sc), samário (Sm), urânio (U), tantálio (Ta), tório (Th), itérbio (Yb) e zinco (Zn) pela técnica de análise por ativação neutrônica instrumental, em escórias de siderurgia.

2. MATERIAL E MÉTODOS

O presente trabalho foi realizado nos Laboratórios de Nutrição Mineral de Plantas, do Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba – SP, e de Análise por Ativação, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo – SP.

As amostras da Escória 1, Escória 2 e do mineral Wollastonita foram moídas manualmente, em gral de ágata, até que passassem por completo em peneira com abertura de malha de 0,84 mm (ABNT n° 20). Alíquotas de 200 mg, dos materiais, pesadas dentro de envelopes de polietileno, foram irradiadas no reator nuclear de pesquisas IEA-R1, do IPEN.

Soluções de referência certificadas de As, Br, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Eu, Fe, La, Mn, Rb, Sb, Sc, Sm, Ta, Th, U, Yb e Zn (Spex Certiprep) foram usadas para preparar os padrões desses elementos. Destas soluções pipetaram-se alíquotas (50-100 μL) sobre pequenas tiras de papel de filtro Whatman N° 41, que foram secas sob lâmpada de raios infravermelhos ou à temperatura ambiente, dependendo da volatilidade do elemento. Depois de seco, esses papéis de filtro foram colocados dentro de envelopes de polietileno, previamente limpos. Os padrões assim preparados continham as seguintes massas: As (25,0 μg), Br (24,5 μg), Cd (24,6 μg), Co (2,49 μg), Cr (2,5 μg), Cs (24,7 μg), Cu (14,9 μg), Eu (2,4 μg), Fe (245,0 μg), La (2,5 μg), Mn (4,4 μg), Rb (24,4 μg), Sb (2,5 μg), Sc (2,5 μg), Sm (2,5 μg), Ta (24,8 μg), Th (5,0 μg), U (2,5 μg), Yb (2,5 μg) e Zn (24,5 μg). A qualidade dos padrões foi confirmada por meio de determinações desses elementos, usando o método de análise por ativação, em vários materiais de referência.

As amostras e os padrões foram irradiadas dentro de um recipiente de nylon por períodos de tempo que variaram de 0,5 a 2 minutos, sob fluxo de nêutrons térmicos da ordem de 2×10^{11}

$n \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Depois de 90 minutos de decaimento, foi medida a radiação, por 3 minutos, para a detecção do radionuclídeo: ^{56}Mn (846 keV). Em outro caso, as amostras foram irradiadas em recipiente de alumínio por 8 horas, sob fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $2 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Depois de 3 dias de decaimento, os seguintes radionuclídeos foram medidos nas amostras: ^{76}As (559 keV), ^{82}Br (776 keV), ^{115}Cd (527 keV), ^{64}Cu (1345 keV), ^{140}La (1596 keV), ^{122}Sb (563 keV), ^{153}Sm (103 keV), U (^{239}Np 277 keV), ^{175}Yb (396 keV), enquanto que o ^{60}Co (1332 keV), ^{51}Cr (320 keV), ^{134}Cs (604 keV), ^{152}Eu (1408 keV), ^{59}Fe (1039 keV) ^{86}Rb (1076 keV), ^{46}Sc (889 keV), ^{182}Ta (1221 keV), Th (^{233}Pa 312 keV) e ^{65}Zn (1115 keV) foram medidos depois de 10 dias de decaimento.

O equipamento usado para a medida da radiação gama foi um Canberra modelo GX2020, acoplado a um detector de Ge hiperpuro, com um processador de sinal e sistema MCA 100, ambos da Canberra. O detector usado tinha resolução (FWHM) de 0,9 keV para o fotopico de radiação gama de 122 keV do ^{57}Co e, de 1,9 keV para o fotopico de 1332 keV do ^{60}Co . A análise do espectro foi feita usando um microcomputador, através do programa VERSÃO2 em linguagem Turbo Basic.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 encontram-se os elementos presentes nas escórias e na Wollastonita. Constatou-se a presença de Co, Cr, Eu, La, Rb, Sb, Sc, Sm, Th, U, Yb, Fe, Mn e Zn nos três materiais estudados. Na Escoria 1 o elemento As e na Escoria 2 os elementos Br e Cs apresentaram-se abaixo do limite de quantificação do método analítico utilizado. Na Wollastonita apenas o elemento Ta apresentou-se abaixo do limite de quantificação. Os elementos Cd e Cu apresentaram-se abaixo do limite de quantificação em todos os materiais analisados.

Comparando-se os teores dos elementos analisados com os de dois calcários analisados pela análise de ativação neutrônica, observou-se que os teores de As e Eu nas escórias ou na Wollastonita estão iguais ou inferiores aos teores encontrados nos calcários. O teor do elemento Br na Wollastonita e na Escoria 1 estão superiores ao calcário calcítico.

Os elementos Co, Sc e Ta nas escórias estão superiores ao teor encontrado no calcário calcítico. Os teores de La e Sm na Escória 1 estão superiores ao teor encontrado nos calcários. Os teores de Th, U e Zn nos materiais analisados estão superiores aos encontrados nos calcários. A Escória 2 apresentou 13 vezes mais teor de Mn em relação ao encontrado no calcário calcítico.

Os teor de Cr nas escórias é superior ao teor encontrado nos calcários. Na Escoria 2 é 230 vezes superior que o teor de Cr no calcário dolomítico. O elemento Fe encontrou-se superior ao encontrado nos calcários, destacando-se o teor de Fe na Escoria 2 que se apresentou 23 vezes superior ao teor encontrado no calcário dolomítico.

Tabela 1. Elementos contaminantes inorgânicos nas fontes de silício e teores dos elementos contaminantes em calcários.

| Elemento | Unidade | Wollastonita | Escória 1 | Escória 2 | Calcários ¹ | |
|----------|---------------------|--------------|------------|-----------|------------------------|-----------|
| | | | | | Dolomítico | Calcítico |
| As | mg kg ⁻¹ | 0,28±0,05 | -* | 1,90±0,10 | 2,13 | 11,2 |
| Br | mg kg ⁻¹ | 0,75±0,05 | 0,38±0,08 | -* | ---** | 0,24 |
| Cd | mg kg ⁻¹ | -* | - | - | --- | ---** |
| Co | mg kg ⁻¹ | 0,29±0,05 | 5,40±0,10 | 2,44±0,06 | --- | 1,48 |
| Cr | mg kg ⁻¹ | 0,48±0,16 | 63,10±0,70 | 2028±22 | 8,75 | 5,6 |
| Cs | mg kg ⁻¹ | 0,11±0,04 | 0,64±0,03 | - | --- | --- |
| Cu | mg kg ⁻¹ | - | - | - | --- | --- |
| Eu | mg kg ⁻¹ | 0,10±0,02 | 1,33±0,07 | 0,23±0,01 | 0,12 | 1,32 |
| La | mg kg ⁻¹ | 4,22±0,04 | 46,20±0,20 | 5,88±0,03 | --- | 5,1 |
| Rb | mg kg ⁻¹ | 1,2±0,8 | 16,0±1,0 | 8,0±1,0 | 8,5 | 13 |
| Sb | mg kg ⁻¹ | 0,10±0,01 | 0,30±0,01 | 0,81±0,02 | --- | --- |
| Sc | mg kg ⁻¹ | 0,53±0,01 | 4,69±0,01 | 1,73±0,01 | 0,89 | 0,75 |
| Sm | mg kg ⁻¹ | 0,88±0,01 | 13,15±0,03 | 0,88±0,01 | --- | 0,81 |
| Ta | mg kg ⁻¹ | - | 0,11±0,03 | 0,70±0,10 | --- | 0,04 |
| Th | mg kg ⁻¹ | 6,30±0,07 | 4,13±0,04 | 1,50±0,02 | 1,16 | 0,84 |
| U | mg kg ⁻¹ | 4,2±0,3 | 151,0±9,0 | 3,2±0,2 | --- | 0,36 |
| Yb | mg kg ⁻¹ | 0,44±0,01 | 4,44±0,06 | 0,45±0,01 | --- | --- |
| Mn | mg kg ⁻¹ | 233±1 | 319±2 | 16387±575 | 239 | 1247 |
| Fe | g kg ⁻¹ | 1,78±0,04 | 16,11±0,09 | 187,0±1,0 | 4,94 | 8,13 |
| Zn | g kg ⁻¹ | 240±20 | 410±20 | 140±10 | 0,01 | 0,02 |

¹ Referencia 4

* abaixo do limite de quantificação: As 0,034 mg kg⁻¹, Cd 0,42 mg kg⁻¹, Cs 0,01 mg kg⁻¹ Cu 93 mg kg⁻¹ e Ta 0,02 mg kg⁻¹

** não determinado pelo autor do trabalho

Na tabela 2 encontram-se o número de aplicações das escórias e da Wollastonita para atingirem os limites de alerta estabelecidos pela Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental (CETESB)^[6] para solos do Estado de São Paulo, considerando-se a aplicação anual de 3 t ha⁻¹ e densidade do solo 1,0 g dm⁻³. Nota-se que o número de aplicações para atingir o valor alerta de Zn no solo é baixo em todos os materiais, decorrente do alto teores de Zn encontrado nesses materiais. Na Escória 2 o elemento Cr para atingir o valor de alerta necessita apenas de 25 aplicações desta escória.

Na tabela 3 encontram-se os números de aplicações das escórias e da Wollastonita para atingirem 100 mg kg⁻¹ de cada um dos elementos não estabelecidos pela CETESB. Com exceção do Mn, U e Fe os demais elementos analisados nos três materiais, são necessárias mais de 400 aplicações destes materiais para atingirem a concentração de 100 mg kg⁻¹ no solo. Aplicando-se 4 vezes a Escória 2 atingi-se a concentração de 100 mg de kg⁻¹ no solo, com o elemento Mn. O elemento Fe para atingir a concentração de 100 mg kg⁻¹ no solo, necessita de 0,4 aplicações da Escória 1; 4 aplicações da Escoria 2; e 37 aplicações da Wollastonita.

Tabela 2. Número de aplicações dos resíduos para atingir os valores de alerta no solo, considerando aplicação de 3 t ha⁻¹.

| Elemento | CETESB ¹ | Wollastonita | Escória 1 | Escória 2 |
|----------|---------------------|--------------|-----------|-----------|
| | mg kg ⁻¹ | | | |
| As | 15 | 35.714 | - | 5.263 |
| Cd | 3 | - | - | - |
| Co | 25 | 57.471 | 3.086 | 6.831 |
| Cu | 60 | - | - | - |
| Cr | 75 | 104.167 | 792 | 25 |
| Sb | 2 | 13.333 | 4.444 | 1.646 |
| Zn | 300 | 8 | 5 | 14 |

¹ Valores estabelecidos segundo CETESB, no estado de São Paulo[6]

Tabela 3. Número de aplicações dos resíduos para atingir 100 mg kg⁻¹ dos contaminantes no solo, considerando aplicação de 3 t ha⁻¹.

| Elemento | Wollastonita | Escória 1 | Escória 2 |
|----------|--------------|-----------|-----------|
| Br | 88.889 | 175.439 | - |
| Cs | 606.061 | 104.167 | - |
| Eu | 666.667 | 50.125 | 289.855 |
| La | 15.798 | 1.443 | 11.338 |
| Mn | 286 | 209 | 4 |
| Rb | 55.556 | 4.167 | 8.333 |
| Sc | 125.786 | 14.215 | 38.536 |
| Sm | 75.758 | 5.070 | 75.758 |
| Ta | - | 606.061 | 95.238 |
| Th | 10.582 | 16.142 | 44.444 |
| U | 15.873 | 442 | 20.833 |
| Yb | 151.515 | 15.015 | 148.148 |
| Fe | 37 | 4 | 0,4 |

4. CONCLUSÃO

Os níveis de Cr, Mn e Zn na Escória 2 e de Zn na Escória 1 e Wollastonita estão altos, para se utilizar estas fontes de Si em solos agrícolas.

Apesar de constatada a presença de As, Co, Sb, Br, Cs, Eu, La, Rb, Sc, Sm, Ta, Th e Yb nas fontes de Si, serão necessárias 1000 aplicações de 3 t ha⁻¹ para se atingir os valores de alerta de contaminação em solos agrícolas, para os contaminantes Co e Sb, conforme preconizado

pela Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo, neste cenário os teores de Eu, La, Rb, Sc, Sm, Th e Yb no solo serão superiores a 100 mg kg⁻¹.

AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo auxílio à pesquisa e ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pela bolsa de estudo concedida.

REFERENCIAS

1. L. E. DATNOFF, R. N. RAID, G. H. SNYDER, D. B. JONES “Effect of calcium silicate on blast and brown spot intensities and yield of rice”. *Plant Dis*, v. **74**, p.729-732 (1991).
2. G.H. KORNDÖRFER, H.S. PEREIRA, M. S. CAMARGO “*Silicatos de cálcio e magnésio na agricultura*” Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-Minas Gerais (2004).
3. G.H. KORNDÖRFER, N. M. COELHO, G.H. SNYDER, C.T. MIZUTANI “Avaliação de métodos de extração de silício para solos cultivados com arroz de sequeiro”, *Revista Brasileira de Ciência Solo*, v. **23**, n.1, p.101-106 (1999).
4. O. PIMAVESI, R. M. PIASENTIM, M.J.A ARMELIN, A.C.P.A PRIMAVESI, A. PEDROSO “Caracterização mineral de insumos agrícolas, pelo método de análise por ativação com nêutrons”, *Anais II Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária*, São Paulo, p. 148-153 (2000).
5. A. R. TREVIZAM, C H. ABREU J., M.J.A ARMELIN, F. C. ALVAREZ V., M. SAIKI "Contaminantes en fertilizantes comerciales brasileños del tipo fritas", *Anais II Congresso de Agricultura Tropical*, Havana-Cuba, p. 1-15 (2004). CD
6. COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo*. São Paulo, Brasil (2001).