



# Revista Agrária Acadêmica

## [Agrarian Academic Journal](#)

Volume 3 – Número 3 – Mai/Jun (2020)



doi: 10.32406/v3n3/2020/174-181/agrariacad

**Determinação de Cd, Pb e Ni em amostras de fertilizantes orgânicos por espectrometria de absorção atômica.** Determination of Cd, Pb and Ni in samples of organic fertilizers by atomic absorption spectrometry.

[Joyse Brito Vieira](#)<sup>1\*</sup>, Karoline Dutra do Amaral Andrade<sup>2</sup>, José Moreira Gonçalves<sup>3</sup>, Douglas Gonçalves da Silva<sup>4</sup>

<sup>1\*</sup> Doutoranda em Ciências Agrárias, Laboratório INSECTA, Universidade Federal do Recôncavo da Bahia - UFRB - Cruz das Almas - BA - Brasil. E-mail: [joyse.brito@gmail.com](mailto:joyse.brito@gmail.com)

<sup>2</sup> Docente A do Departamento de Engenharia, Centro Universitário Anhanguera de Santo André - UNIA - Santo André - SP - Brasil.

<sup>3</sup> Doutorando em Produção Vegetal, Laboratório de Fitopatologia e Micologia / Clínica Fitossanitária, Universidade Estadual do Norte Fluminense - UENF - RJ - Brasil.

<sup>4</sup> Docente Titular do Departamento de Ciências Naturais, Laboratório de Química Analítica, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB - Vitória da Conquista - BA - Brasil.

### Resumo

Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de Cd, Pb e Ni em amostras de fertilizantes orgânicos bovino, suíno e caprino-ovino empregando espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS). Os limites de detecção estimados para os métodos propostos foram: 0,30, 41 e 2,6 mg Kg<sup>-1</sup> para Cd, Pb e Ni, respectivamente. As faixas de concentração encontradas variaram entre 3,2 ± 0,11 a 46,2 ± 1,40 mg Kg<sup>-1</sup> para o Cd, 76,6 ± 0,91 a 102,9 ± 1,23 mg Kg<sup>-1</sup> para o Pb e 18,2 ± 0,35 a 32,6 ± 0,76 para o Ni. Os resultados obtidos estão abaixo do limite máximo admitido pelo MAPA.

**Palavras-chave:** Resíduo. Metais tóxicos. GF AAS.

### Abstract

This work aimed at the development of analytical methods for determining Cd, Pb and Ni in samples of organic bovine, swine and sheep-goat fertilizers using atomic absorption spectrometry in a graphite oven (GF AAS). The detection limits estimated for the proposed methods were: 0.30, 41 and 2.6 mg Kg<sup>-1</sup> for Cd, Pb and Ni, respectively. The concentration ranges found ranged from 3.2 ± 0.11 to 46.2 ± 1.40 mg Kg<sup>-1</sup> for Cd, 76.6 ± 0.91 to 102.9 ± 1.23 mg Kg<sup>-1</sup> for Cd Pb and 18.2 ± 0.35 to 32.6 ± 0.76 for Ni. The results obtained are below the maximum limit allowed by MAPA.

**Keywords:** Waste. Toxic metals. GF AAS.

## Introdução

Os fertilizantes orgânicos são materiais de origem animal ou vegetal, muitas vezes considerados resíduos. São recomendados por sua capacidade de aumentar a fertilidade e promover a elevação da atividade biológica do solo. Dentre os muitos produtos que podem ser utilizados como fertilizante orgânico, destacam-se os dejetos animais, palhas e restos vegetais (KIEHL, 1985).

No meio rural grandes quantidades de dejetos de animais têm se tornado um problema ambiental devido a sua inadequada disposição no ambiente. Assim, a utilização desses resíduos como fertilizantes orgânicos, tem-se tornado uma possibilidade promissora para a destinação final e adequada desses rejeitos, principalmente nas atividades agrícolas (SEGANFREDO, 2005).

Os resíduos animais são aplicados no solo com diferentes finalidades, principalmente para o aproveitamento como fertilizantes, visando o rendimento de culturas agrícolas (STRECK et al., 2008). Possibilidade como essa pode ser considerada uma alternativa viável para substituição total ou parcial de adubos químicos, principalmente os nitrogenados sintéticos (OLIVEIRA et al., 1993; MOREIRA et al., 2000).

No Sudoeste da Bahia, os fertilizantes orgânicos, geralmente compostos por esterco de bovinos, suínos e caprino-ovinos têm sido muito empregados nas lavouras de café, promovendo efeitos benéficos para o solo (OLIVEIRA et al., 1993).

Nas últimas três décadas, a Bahia tem contribuído para que o Brasil mantenha a posição de maior produtor e exportador de café, além de segundo maior consumidor em nível mundial. O estado, nos últimos anos, não só agregou o café à sua produção agrícola, como também se tornou uma das grandes regiões produtoras de café arábica no Brasil (AGUIAR et al., 2014).

Os fertilizantes orgânicos permitem que os minerais e a matéria orgânica contida neles retornem ao solo, os quais servirão aos vegetais como nutrientes trazendo benefícios às propriedades do solo. No entanto, estes resíduos podem apresentar elementos tóxicos à saúde humana, de forma que seu caráter poluente deve ser considerado.

O solo é capaz de absorver grandes quantidades de contaminantes, sem sofrer grandes transformações. Entretanto, com o passar do tempo, estas transformações são quase sempre irreversíveis e os danos causados ao meio ambiente são de difícil recuperação (CAMARGO et al., 2018). A presença de contaminantes inorgânicos, como Cd, Pb e Ni nos fertilizantes orgânicos, faz com que seu uso seja monitorado com rigor, pois pode afetar a saúde da população. No Brasil, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento é o órgão responsável pelas especificações dos fertilizantes orgânicos (MAPA, 2009) e por estabelecer os limites máximos de contaminantes admitidos nestes produtos (MAPA, 2006).

Este trabalho teve como objetivo empregar a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) para a quantificação de Cd, Pb e Ni em amostras de fertilizantes orgânicos bovinos, suínos e caprino-ovinos. A GF AAS reúne condições favoráveis para a determinação de elementos em nível de traço, tais como baixo limite de detecção, boa seletividade e sensibilidade (NAOZUKA et al., 2011).

## Material e métodos

Todas as vidrarias, frascos e materiais utilizados nos procedimentos analíticos foram lavados com detergente neutro e submersos em solução de HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) por no mínimo 24 h para

descontaminação. Após este período foram lavados com água ultrapura por três vezes e secos ao ar, em ambiente livre de poeira.

Os reagentes utilizados foram de alto grau de pureza e as soluções foram preparadas com água ultrapura, obtida a partir de um sistema (ELGA, Purelab classic) com resistividade específica de  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ .

Para digestão das amostras de fertilizantes orgânicos foram utilizados  $\text{HNO}_3$  (Vetec) 65% (v/v). As soluções de referência de Cd, Pb e Ni foram preparadas em  $\text{HNO}_3$  5% (v/v) por diluições da solução estoque de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Fluka, Analytical). Soluções de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de Pd (Fluka, Analytical) foram utilizadas como modificadores químicos no tratamento dos tubos de grafite para determinação de Cd e Pb.

Foram coletadas três diferentes amostras para cada um dos esterco, bovino, caprino-ovino e suíno, usualmente empregados como fertilizantes orgânicos em lavouras de cafés do sudoeste da Bahia. Posteriormente, as amostras foram alocadas em sacos plásticos, vedadas e encaminhadas ao Laboratório de Química Analítica na Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, *Campus* de Vitória da Conquista - BA.

As amostras de fertilizantes orgânicos foram submetidas à secagem a uma temperatura de  $60^\circ \text{C}$  por 24 horas. Depois de secas, as amostras foram tamisadas em peneiras de  $63 \mu\text{m}$ , de acordo com o método US-EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América). Em um frasco de teflon, pesou-se  $0,5000 \pm 0,0001 \text{ g}$  da amostra do fertilizante orgânico. Em seguida, adicionou-se 3 mL de  $\text{HNO}_3$  P.A. Lacrou-se o frasco e levou-o ao forno de micro-ondas (Provecto Analítica, DGT 100 Plus) para digestão das amostras. Após a digestão o conteúdo foi filtrado e transferido para balão volumétrico de 25,00 mL e aferido com água desionizada.

As digestões das amostras de fertilizantes orgânicos realizadas em micro-ondas foram processadas conforme programação descrita da tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros de operação do forno micro-ondas para a digestão ácidas das amostras

Passo	Temperatura ( $^\circ \text{C}$ )	Rampa (minutos)	Pressão (bar)	Tempo (minutos)	Potência (%)
1	140	5	30	5	70
2	160	3	30	5	80
3	175	3	35	20	80
4	50	1	25	10	0
5	50	0	0	0	0

Fonte: Provecto Analítica, 2008

Para as determinações de Cd, Pb e Ni nas amostras de fertilizantes orgânicos, utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite (Perkin-Elmer – modelo Analyst 600) com correção de fundo por lâmpada de deutério e amostrador automático (AS-800, Perkin Elmer, precisely). Lâmpada de catodo oco mono-elementar de Cd, Pb e Ni (Perkin Elmer) foram utilizadas através de parâmetros instrumentais sugeridos pelo fabricante, conforme mostra a tabela 2:

Tabela 2 - Condições operacionais das fontes primárias de radiação

Parâmetro	Cd	Pb	Ni
Comprimento de onda (nm)	228,8	283,3	232,0
Corrente da lâmpada (mA)	4,0	10	10
Fenda espectral	0,7	0,7	0,5

Fonte: Perkin Elmer, 1997

Como gás de purga foi usado argônio de alta pureza (99,99% da White Martins, Salvador, BA, Brasil). Em todas as determinações foram empregados tubos de grafite pirolítico com plataforma integrada (Perkin Elmer part number B3 001264). As medidas foram feitas por meio da absorvância integrada (área do pico) e o volume injetado no tubo de grafite foi de 20  $\mu\text{L}$  para os padrões de metais e 20  $\mu\text{L}$  para as amostras fertilizantes orgânicos.

A programação do forno está descrita na tabela 3. Para a quantificação do Cd e Pb empregou-se o paládio como modificador químico. Avaliou-se a linearidade do método por meio das curvas de calibração. As mesmas foram construídas com soluções padrão dos respectivos metais em água desionizada.

Tabela 3 - Programação de aquecimento do GF AAS

Etapa	Temperatura (° C)	Rampa (s)	Permanência (s)	Vazão do gás (mL min <sup>-1</sup> )
Secagem I	110	1	30	250
Secagem II	130	15	30	250
Pirólise	-	10	20	250
Atomização	-	0	5	0
Limpeza	2450	1	3	250

Fonte: Perkin Elmer, 1997

## Resultados e Discussão

Com o objetivo de avaliar as melhores condições do programa de aquecimento para a determinação de Cd, Pb e Ni em amostras de fertilizantes por GF AAS, foi realizada a construção e análise das curvas de pirólise e atomização em função do sinal analítico obtido para cada elemento.

A tabela 4 apresenta o intervalo de temperatura estudado para as curvas de pirólise e atomização obtidas para determinação de Cd e Pb. Esses elementos são relativamente voláteis, por isso modificadores químicos são empregados com a finalidade de retardar a volatilização do analito e/ou aumentar a eficiência de eliminação da matriz na etapa de pirólise, proporcionando temperaturas mais adequadas para essa etapa (ROSINI et al., 2006). Nesse sentido, com base em estudos preliminares da literatura empregou-se o Pd 0,1% m v<sup>-1</sup> (5,0  $\mu\text{g}$  de Pd) como modificador químico para determinação de Cd e Pb nas amostras de fertilizantes (FROES et al., 2006).

Por meio dos picos de absorvância obtidos em cada temperatura foi possível verificar que na presença do paládio, não houve perdas do analito em temperatura de pirólise igual a 500° C para o Cd e 1000° C para o Pb.

Com relação à temperatura de atomização, maiores sinais de absorvância foram obtidos em temperaturas de 1500° C para o Cd e 1800° C para o Pb.

Analisando as curvas de temperatura de pirólise e atomização sem o emprego de modificador químico, observou-se o perfil do pico de absorvância bastante largo, resultando assim em menor precisão das medidas.

Tabela 4 - Temperaturas de pirólise e atomização otimizadas para de Cd e Pb e Ni

Analito	Temperatura (° C)		
		Faixa avaliada	Selecionada
Cd	Pirólise	300 – 900	500
	Atomização	1000 – 1600	1500
Pb	Pirólise	500 – 1200	1000
	Atomização	1300 – 2000	1800
Ni	Pirólise	400 – 900	500
	Atomização	1000 - 1600	1300

Fonte: Dados de pesquisa

Para avaliar o ganho de estabilidade térmica frente ao uso de modificadores químicos na determinação de Ni, foram construídas curvas de temperatura de pirólise e atomização na ausência de modificador químico. As amostras de fertilizantes na ausência do modificador de matriz apresentaram maior sensibilidade para Ni nas temperaturas de pirólise e atomização de 500° C e 1300° C, com picos simétricos e definidos. Diante deste resultado, verificou-se que não é conveniente a determinação de Ni em amostras de fertilizantes na presença de modificador químico.

Os parâmetros de mérito obtidos com as curvas de calibração de Cd, Pb e Ni por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS), a partir dos procedimentos propostos, estão apresentados na tabela 5.

Os valores do coeficiente de correlação ao quadrado ( $R^2$ ) foram superiores a 0,99, revelando uma boa linearidade do método. Os limites de detecção (LD) para Cd, Pb e Ni variaram de 0,30 a 4,1 mg Kg<sup>-1</sup> e os limites de quantificação (LQ) foram 0,90, 13,5 e 8,6 mg Kg<sup>-1</sup> para Cd, Pb e Ni, respectivamente. Estes parâmetros foram calculados multiplicando-se o desvio padrão do branco da curva de calibração por 3 (no caso do LD) e por 10 (no caso do LQ) e dividindo-se o valor obtido pela inclinação da curva analítica.

Tabela 5 - Parâmetros de mérito para a determinação de Cd, Pb e Ni por GF AAS (n=10)

Analito	LD (mg Kg <sup>-1</sup> )	LQ (mg Kg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
Cd	0,3	0,9	0,998
Pb	4,1	13,5	0,998
Ni	2,6	8,6	0,998

LD: limite de detecção, LQ: limite de quantificação e R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação linear.

Fonte: Dados da pesquisa

Com relação à precisão dos métodos propostos, foi possível verificar uma boa reprodutibilidade dos resultados, já que em média os valores de desvio-padrão relativos (RSD) obtidos para Cd, Pb e Ni foram em torno de 5,0%, garantindo assim a confiabilidade dos resultados.

A avaliação da exatidão baseou-se em ensaios de adição/recuperação dos métodos, isso porquê outros componentes da própria matriz podem interferir na separação, detecção ou até mesmo na quantificação dos analitos (WELZ, 1999, p. 1021).

As recuperações dos analitos adicionados nas amostras podem evidenciar quando o método desenvolvido não é afetado por efeitos de matriz, indicando sua aplicação satisfatoriamente para análises da amostra estudada. Neste teste, as amostras de fertilizantes orgânicos foram enriquecidas com adições de soluções contendo concentrações conhecidas de Cd, Pb e Ni. As concentrações utilizadas para dopagem das amostras variaram entre 0,5 a 15,0 mg Kg<sup>-1</sup>, sendo estas baseadas na quantificação realizada anteriormente das amostras e o limite de detecção da técnica utilizada. Todos os resultados estão apresentados na tabela 6.

Tabela 6 - Recuperação (%) de Cd, Cu, Pb e Ni em amostras de fertilizantes orgânicos

Analito	Amostra		
	Bovino	Caprino-ovino	Suíno
Cd	108	115	108
Cu	116	115	113
Pb	94	93	96
Ni	110	108	114

Fonte: Dados da pesquisa

As recuperações obtidas para os analitos foram satisfatórias, variando de 93 a 114%, indicando que os procedimentos são adequados para efetuar as quantificações desses analitos.

A tabela 7 mostra as concentrações de Cd, Pb e Ni encontradas nas diferentes amostras de fertilizantes orgânicos, determinadas por espectrometria de absorção em forno de grafite (GF AAS).

Para a quantificação do analito nas amostras, utilizaram-se curvas de calibração por padrões externos. As análises foram realizadas em triplicata sob as condições ótimas previamente estabelecidas. Foram analisadas três diferentes amostras para cada tipo de fertilizante: bovino, caprino ovino e suíno.

Nos três tipos de fertilizantes avaliados foi possível quantificar Cd, Pb e Ni com concentrações variando entre  $3,2 \pm 0,11$  a  $128,1 \pm 1,87$  mg Kg<sup>-1</sup>. Dentre os analitos determinados, observou-se maior teor de Pb nas amostras avaliadas.

Em todas as amostras a concentração de Cd, Pb e Ni apresentou-se maior nos fertilizantes de origem suína. Na produção de suínos, tradicionalmente têm se buscado por parte de produtores a máxima performance individual do animal. Consequentemente, as dietas com suplementações elevadas podem resultar em uma quantidade excessiva de espécies químicas excretados nas fezes e urina (NELSSEN et al., 1992).

Contudo o conteúdo de Cd, Pb e Ni nas amostras de fertilizantes orgânicos foi inferior aos limites máximos admitidos, conforme descrito na instrução normativa do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2006), relativa aos contaminantes admitidos em fertilizantes orgânicos e condicionadores de solo.

O teor de Cd e Pb encontrado em amostras de fertilizantes suínos, apresentou-se próximo ao limite máximo estabelecido pela legislação. Cd e o Pb são contaminantes extremamente tóxicos e persistentes. A contaminação do solo por estes metais prejudica o crescimento das plantas, tendo em vista que os mesmos são absorvidos pelos vegetais, acumulando em sua estrutura fisiológica.

Tabela 7 - Concentração de Cd, Cu, Pb e Ni em amostras de fertilizantes orgânicos (n=3)

Fertilizante orgânico		Concentração (mg Kg <sup>-1</sup> )		
		Cd	Pb	Ni
Bovino	BOV1	1,2	102,9	19,7
	BOV2	1,7	111,6	22,4
	BOV3	1,4	98,3	20,6
Caprino-ovino	CAP1	1,8	65,2	20,6
	CAP2	1,1	76,6	18,2
	CAP3	2,1	69,4	22,4
Suíno	SUI1	2,5	119,6	29,4
	SUI2	2,6	121,4	32,6
	SUI3	2,0	128,1	36,3
<b>Legislação</b>	-	<b>3,0</b>	<b>150,0</b>	<b>70,0</b>

Fonte: Dados da pesquisa

## Conclusão

A partir dos resultados obtidos foi possível observar que os métodos propostos se apresentaram simples, de baixo custo e com bom desempenho analítico para a quantificação de Cd, Pb e Ni em amostras de fertilizantes orgânicos bovino, caprino-ovino e suíno. Os métodos propostos apresentaram bons LD e LQ e com adequados resultados de recuperação dos respectivos analitos, o que comprova sua exatidão. O procedimento de digestão das amostras em forno micro-ondas mostrou-se eficiente na mineralização das amostras.

Dessa forma, os métodos desenvolvidos apresentam-se adequados para o controle e monitoramento de Cd, Pb e Ni em amostras de fertilizantes orgânicos.

## Referências bibliográficas

- AGUIAR, A. T. E.; GONÇALVES, C.; PATERNIANI, M. E. A. G. Z.; TUCCI, M. L. S.; CASTRO, C. E. F. Instruções Agrícolas para as principais culturas econômicas. **Boletim Técnico – IAC**, Campinas, SP, n. 200, ed. 7, p. 452, 2014.
- CAMARGO, O. A. **Uma visão política sobre contaminação de solos com metais pesados**. Artigo em Hypertexto. 2007. Disponível em: <[http://www.infobibos.com/Artigos/2007\\_3/Contaminacao/Index.htm](http://www.infobibos.com/Artigos/2007_3/Contaminacao/Index.htm)>. Acesso em 23 jun. 2018.
- FROES, R. E. S.; CARVALHINHO, C.; SILVA, J. B. B. Emprego da modificação química permanente para a determinação de metais em matrizes diversas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. **Revista Analytica**, v. 3, p. 32-43, 2006.
- KIEHL, E. J. **Fertilizantes Orgânicos**. Editora Ceres, Piracicaba, SP, 1985, 492p.
- MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 25**. 23 de junho de 2009. Brasília, 2009.
- MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 27**. 05 de junho de 2006: Brasília, 2006.

- MOREIRA, C. R.; SIQUEIRA, M. M.; TAVARES, M. H. F. Influência da adubação orgânica sobre algumas propriedades físicas do solo. In: **REUNIÃO BRASILEIRA DE MANEJO DO SOLO E DA ÁGUA**, 2000.
- NAOZUKA, J.; VIEIRA, E. C.; NASCIMENTO, A. N.; OLIVEIRA, P.V. Elemental analysis of nuts and seeds by axially viewed ICP OES. **Food Chemistry**, v. 124, n, 4, p. 1667-1672, 2011.
- NELSSSEN, J.L.; MILLER, E. R.; S.C. HENRY. Deficiencies and dietetics. In: **Diseases of Swine**. Wolfe. London, n, 17, p. 1021, 1992.
- OLIVEIRA, P. A. V.; MARTINS, R. R.; PEDROSO, D.; LIMA, G. J. M. M.; LINDNER, E. A.; BELLI FILHO, P.; CASTILHO JUNIOR, A. B.; SILVEIRA, V. R.; BALDISERA, I.; MATTOS, A. C.; GOSMANN, H.; CRISTMANN, A.; BONETT, E.; HESS, A. **Manual de manejo e utilização de dejetos de suínos**. Concórdia: EMBRAPA Suínos e Aves - CNPSA, 1993, 188p.
- PERKIN ELMER. **The Guide to Techniques and Applications of Atomic Spectroscopy**. Norwalk, USA, 1997.
- PROVETTO ANALÍTICA, **Manual de Operação: Sistema de Digestão de Amostras por Microondas – modelo DGT 100 Plus**. Jundiaí, 2008, 78p.
- ROSINI, F.; MATOS, W. O.; SANTOS, M.C.; NÓBREGA, J. Técnicas espectro analíticas: meios adequados aos fins. **Revista Analytica**, v, 22, p. 74-85, 2006.
- SEGANFREDO, M. A. **Dejetos de Suínos: hora de reavaliação**. Concórdia: EMBRAPA Suínos e Aves - CNPSA, 2005, 4p.
- STRECK, E. V.; KÄMPF, N.; DALMOLIN, R. S. D.; KLAMT, E.; NASCIMENTO, P. C.; SCHNEIDER, P. **Solos do Rio Grande do Sul**. 2ª ed. Porto Alegre, EMATER/RS, 2008, 222p.
- WELZ B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3ª ed. Wiley VCH, Alemanha, 1999.

Recebido em 18 de abril de 2020

Retornado para ajustes em 19 de maio de 2020

Recebido com ajustes em 21 de maio de 2020

Aceito em 30 de maio de 2020