

Conteúdo

1. Introdução	2
2. Revisão bibliográfica	3
2.1 Materiais secundários como fonte de micronutrientes.....	3
2.2 Contaminantes, legislações e regulamentações para micronutrientes.....	6
3. Materiais e métodos	8
3.1 Materiais utilizados	8
3.1.2 Local e Solo.....	8
3.1.3 Caracterização física e química do solo.....	8
3.1.4 Tratamentos e delineamento experimental	10
3.3 Métodos para caracterização física e química.....	15
3.3.1 Mineralogia	15
3.3.2 Análises química.....	16
3.4 Métodos de extração	16
3.4.1 Teor total.....	16
3.4.2 Teor solúvel em água	17
4. Resultados	18
5. Referencias.....	47

1. INTRODUÇÃO

Metais pesados, contaminantes, elementos potencialmente tóxicos ou elementos não nutrientes? Não há correta definição, segundo a IUPAC a uma ampla tentativa de conceituar e definir o termo “metal pesado”, porem cada “metal” deve ser estudado separadamente de acordo com suas características químicas, biológicas e propriedade toxicológicas (DUFFUS, 2004). Assim, neste trabalho o termo metal pesado será adotado para os elementos com massa superior 5 g.cm^{-3} ou possuir numero atômico maior que 20 (MALAVOLTA et al., 2006) e para os até então sem função conhecida para as plantas, tais como: cádmio (Cd), crômio (Cr) e chumbo (Pb), será usado o termo “metais pesados tóxicos”, vale ressaltar que qualquer macro, micronutriente ou elemento benéfico pode tornar-se tóxico quando em concentração excessiva no meio, ou seja, “a dose faz o veneno” (MORAES, 2009).

Materiais secundários de processos industriais contendo micronutrientes são utilizados há tempos como matéria prima fornecedora de micronutrientes, visando diminuir os custos de aquisição de matérias-primas, porem estas fontes são realmente eficientes e seguras para serem utilizadas com este propósito?

Micronutrientes como zinco e cobre são obtidos de produtos secundários de vários processos industriais. Esses produtos secundários contêm vários contaminantes, mas considerando as doses de aplicação dos micronutrientes as dosagens de contaminantes são baixas assim como a absorção pelas plantas. (MORTVEDT, 1991).

Algumas indústrias brasileiras usam subprodutos na fabricação de fertilizantes à base de micronutrientes, por causa do seu custo mais baixo, apesar de as doses de aplicação de micronutrientes serem baixas, as absorções de contaminantes inorgânicos oriundos deste tipo de fertilizantes são mínimas (RAIJ, 2001).

A caracterização das matérias primas utilizadas para fabricação de fertilizantes contendo micronutrientes deve ser vista como uma relação comercial com atribuições a fonte geradora e a respectiva empresa a fim de ao final do processo obter um material fonte de nutriente e que atenda as normas da legislação brasileira.

A questão envolvida no processo de produção destes materiais secundários envolve a caracterização das mesmas, ou seja, em que forma química o elemento de interesse se encontra no material, qual a eficiência desta forma em fornecer nutrientes as plantas e quais os níveis de contaminação por metais pesados tóxicos.

Um dos grandes problemas envolvendo este setor é o uso de materiais metálicos, silicatados e/ou ligas metálicas, como fonte de óxidos. A caracterização química, neste caso,

deixa margem a dúvida quanto à origem do material e sua eficiência como fonte de nutriente. A análise por difração de raios X exerce função importante no reconhecimento destas formas.

A Instrução Normativa SDA Nº 27, 05 de junho de 2006 determina os valores máximos de contaminantes admitidos para a produção, importação e comercialização de fertilizantes, corretivos, inoculantes e biofertilizantes. Portanto existem parâmetros definidos e seguros para utilização destes materiais.

Conforme a legislação atual de fiscalização e do comércio de fertilizantes como o Decreto Nº 4.954 de 14 de janeiro de 2004, onde temos:

Art. 16. Não estará sujeito ao registro o material secundário obtido em processo industrial, que contenha nutrientes de plantas e cujas especificações e garantias mínimas não atendam às normas deste Regulamento e de atos administrativos próprios.

§ 1o. Para a sua comercialização, será necessária autorização do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, devendo o requerente, para este efeito, apresentar pareceres conclusivos do órgão de meio ambiente e de uma instituição oficial ou credenciada de pesquisa sobre a viabilidade de seu uso, respectivamente em termos ambiental e agrícola.

Assim, este capítulo tem como objetivo central caracterizar dois materiais secundários quanto a seus atributos físicos, químicos e seu comportamento em diferentes extratores.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Materiais secundários como fonte de micronutrientes

Esses resíduos industriais perigosos também apresentam outros elementos químicos inorgânicos que não estão envolvidos diretamente no metabolismo das plantas, como arsênio, mercúrio, chumbo, cádmio e cromo, que acabam se acumulando na planta, solo e sedimentos dos recursos hídricos, tornando-se perigo latente ao meio ambiente e à saúde pública.

A reciclagem de resíduos produzidos na maioria dos processos de produção industrial é o tema de mais e mais pesquisas por várias razões. A proteção a saúde e ambiente são de grande importância, assim como os benefícios econômicos gerados deste processo não possam ser negligenciados. Além do produto principal, a correta utilização/disposição do material secundário pode levar a geração de produtos com valor agregado. Obviamente, o ambiente e impacto na saúde destes subprodutos devem obedecer às regulamentações existentes em nível nacional e internacional (GÁZQUEZ et al., 2009).

Existe uma preocupação crescente em matéria ambiental relacionados aos fertilizantes e como eles podem ser uma importante fonte de poluição não pontual em nos solos e águas. Eutrofização, contaminação por nitrato (NO_3^-) das águas subterrâneas e o acúmulo de metais pesados no solo e sua liberação nas águas, juntamente com o seu potencial de bioacumulação na cadeia alimentar, estão entre os principais problemas, (OTERO et al., 2005).

Embora haja preocupação com o uso destes materiais na agricultura, trabalhos têm demonstrado potencial destes resíduos como corretivos e fertilizantes (ACCIOLY, 1996; AMARAL-SOBRINHO et al., 1997; ANDERSON; PARKPIAN, 1998; SILVA, 1999; VALE; ALCARDE, 2002; BASTOS et al., 2007a; 2007b; MORAES, 2009), alguns deles no entanto relatam que a concentração de metais pesados tóxicos excederia as legislações vigentes (MORAES, 2009)

Micronutrientes como zinco, cobre e manganês são obtidos de produtos secundários de vários processos industriais. Esses produtos secundários contêm vários contaminantes como chumbo, cádmio e cromo, mas considerando as doses de aplicação dos micronutrientes as dosagens de contaminantes são baixas assim como a absorção pelas plantas. (MORTVEDT, 1991).

Estes materiais têm sido usados como fonte de zinco em fertilizantes nos Estados Unidos desde a década de 50. A maioria destes materiais é proveniente da indústria de galvanização. Geralmente os materiais secundários contendo ZnO estão na forma de pó ou particulados finos de difícil manuseio, na indústria eles são parcialmente acidulados com H_2SO_4 para formação de produtos granulados chamados oxi-sulfatos (WESTAFALL; MORTVEDT; GANGLOFF, 2005).

O uso de materiais secundários vem sendo usados no Brasil como fonte de fertilizantes, no passado denominado “Fritas” eram comercializados com se tivessem passado pelo processo de fusão com silicatos (FTE), mas após trabalhos realizados por Vale e Alcarde (2002) ficou constatado que eram resíduos solubilizados com ácido sulfúrico ou simplesmente misturas de micronutrientes, razão pelo uso do termo entre aspas.

Em proposta apresentada a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) justificando os benéficos do uso destes materiais os autores comentam que para atender as necessidades para produção de micronutrientes, os materiais secundários devem atender as seguintes condições (CUNHA; GOMIDE; MILTON, 2009):

- Apresentar em sua composição teores de nutrientes em quantidades significativas.
- Apresentar uma composição definida.

- Ser gerado em um processo industrial bem definido (matéria prima, tecnologia, concentração, etc.), ou apresente possibilidade de segregação dentro do estabelecimento gerador.
- Existência de controles no gerador e manipulador.
- Não apresentar, na sua geração, a possibilidade de geração conjunta de contaminantes orgânicos. Caso contrário será necessário a remoção destes contaminantes previamente.
- A forma química do nutriente contido deve estar numa forma disponível para a planta, caso contrário será necessário um processamento para torná-lo disponível.
- Apresentar viabilidade técnica de utilização na indústria de micronutrientes como matéria prima de forma segura e possibilitar a rastreabilidade.
- Apresentar vantagem econômica na sua utilização como matéria prima, quer seja na redução de custo do produto final, quer na economia de recursos naturais não renováveis.

A utilização de resíduos pode ser encarada como uma diversificação das matérias primas, não influenciando nas instalações e procedimentos já adotados. Além da necessidade de uma adequação no sistema de armazenagem, tendo em vista a necessidade de segregação dos materiais utilizados no processo de fabricação.

Os procedimentos já regulamentados e implantados para o controle de produção já permitem a rastreabilidade de todos os produtos fabricados (CUNHA; GOMIDE; MILTON 2009).

De acordo com Cotrin (2009), o uso de materiais secundários apresentam viabilidade ambiental de uso, uma vez que para a obtenção de uma tonelada de zinco é necessário movimentar nove toneladas de terra, gasto energético de 3000 kWh para Zn e 0,2 toneladas de ácido sulfúrico. Para uma tonelada de Cu há gasto energético de 6 a 12 mil kWh, 30% gastos para minerar e 50% para se chegar ao concentrado de 25% de cobre. O autor ainda comenta que os materiais secundários obtidos em processos industriais são em sua maioria mais puros que os minérios e há ganho energético direto no uso destes materiais. Os minérios estão presentes na legislação brasileira de fertilizante como matéria prima autorizada para uso, embora o custo em seu uso seja mais elevado.

Do ponto de vista econômico, aos preços atuais, a redução do custo no produto final seria significativa e representaria uma redução do custo de produção agrícola, possibilitando maior competitividade e redução do preço final ao consumidor de alimentos (CUNHA;

GOMIDE; MILTON 2009). Entretanto, deve-se avaliar a real eficiência destes materiais e os níveis de contaminantes neles presentes.

2.2 Contaminantes, legislações e regulamentações para micronutrientes.

A problemática dos metais pesados tóxicos em fertilizantes minerais tem sido motivo de muitas discussões. Há uma ampla faixa de variação nos limites toleráveis de teores desses metais nos fertilizantes, nas taxas de adições por hectare e nos teores máximos no solo, entre as legislações de diversos países (MALAVOLTA et al., 2006). Isso demonstra orientações não uniformes no estabelecimento das normas e necessidade de mais pesquisas sobre o assunto.

Alguns estudos nacionais e internacionais indicam que os metais pesados tóxicos adicionados via fertilizantes podem aumentar seus teores na parte comestível das plantas (PAN; STEVENS; LABNO, 2004; SILVA; FURTINI NETO; CHANG, 2009) e/ou apenas no solo, sem atingir níveis críticos (MORTVEDT, 1985; RAMALHO; AMARAL SOBRINHO; VELLOSO, 1999; UPRETY et al., 2009), ou ainda, podem não contribuir de modo relevante para aumentar o teor no solo e na planta (MORTVEDT, 1987; SANTOS et al., 2002; CHANG et al., 2008). Argumenta-se que, as taxas de metais pesados tóxicos adicionadas são relativamente baixas, seja devido às doses aplicadas para suprimento dos micronutrientes serem sempre pequenas, ou pelo baixo teor nas fontes de macronutrientes (MORTVEDT, 1991; FRANKLIN et al., 2005; MALAVOLTA et al., 2006 apud MORAES, 2009).

Nas últimas décadas alguns países estabeleceram limites de tolerância para metais pesados tóxicos em fertilizantes com micronutrientes.

No Canadá, sob os termos do Federal Fertilizers Act, adotam como limite de metais em fertilizantes em geral, os teores de 75 mg.kg^{-1} As, 20 mg.kg^{-1} Cd, 500 mg.kg^{-1} Pb e 1850 mg.kg^{-1} Zn.

Nos EUA não há lei federal que regulamente o teor de contaminantes em fertilizantes, assim alguns estados desenvolveram seus próprios estudos e regulamentações no assunto, o mais expressivo deles é o Califonia Code of Regulations (2007). Com base no relatório “Role of Fertilizer and Micronutrient Applications on Arsenic, Cadmium, and Lead Accumulation in California Cropland Soils” (2004), foram estabelecidos limites de metais pesados tóxicos com micronutrientes, ficou estabelecido que para cada % de Fe, Mn ou Zn o fertilizante não deve exceder as seguintes concentrações de metais pesados tóxicos: 13 mg.kg^{-1} As; 12 mg.kg^{-1} Cd; 140 mg.kg^{-1} Pb. O estado de Washington e a American Association of Plant Food

Control Officials (AAPFCO) estabelecem/sugerem que para cada % de micronutriente não se deve ultrapassar 112 mg.kg⁻¹ As, 83 mg.kg⁻¹ Cd, 463 mg.kg⁻¹ Pb e 6 mg.kg⁻¹ Hg.

No Brasil, a Instrução Normativa 27 de Junho de 2006, admite os seguintes teores máximos de metais pesados tóxicos em fertilizantes fornecedores de micronutrientes por ponto percentual da somatória de micronutrientes 500 mg.kg⁻¹ As, 15 mg.kg⁻¹ Cd, 750 mg.kg⁻¹ Pb, 500 mg.kg⁻¹ Cr e 10,00 mg.kg⁻¹ Hg, admitindo um valor máximo de 4000 mg.kg⁻¹ As, 450 mg.kg⁻¹ Cd e 10000 mg.kg⁻¹ Pb na massa total do fertilizante.

A agência de proteção ambiental americana (USEPA 2002) visando controle sob as matérias primas utilizadas para fabricação de micronutrientes, estabeleceu uma legislação específica ao setor de materiais secundários fontes de zinco, permitindo, excluir materiais secundários perigosos usados para fazer fertilizantes com zinco da definição regulatória de resíduo sólido. Assim, a regra estabeleceu novas especificações para contaminantes em fertilizantes feitos de materiais secundários, promovendo a reciclagem segura na indústria de fertilizantes com zinco. Esta regulamentação proporcionou aos setores de fontes geradoras e consumidoras parâmetros para a comercialização.

Os limites estabelecidos para cada % de Zn foram, 0,3 mg.kg⁻¹ As, 1,4 mg.kg⁻¹ Cd, 0,6 mg.kg⁻¹ Cr, 2,8 mg.kg⁻¹ Pb e 0,3 mg.kg⁻¹ Hg.

A legislação brasileira de fertilizantes (BRASIL, 2007) define ainda quais são os produtos considerados fontes de micronutrientes e que poderão ser comercializados ou processados como fertilizantes. Neste aspecto não está contemplada materiais primas de origem secundárias, permanecendo a cargo do órgão ambiental, permissões para uso da mesma como matéria prima.

Porem, não existe regulamentação do órgão ambiental em nível nacional para o problema na utilização destes materiais como fonte de micronutrientes, assim empresas produtoras de micronutrientes só podem comprar matéria prima de fornecedores licenciados pelo órgão ambiental, com o fornecimento de notas fiscais de compra identificando as empresas fornecedoras de matérias primas.

Está em negociação entre ANDA, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) e a CETESB, tentativas de regulamentar o tema, há iniciativas do setor interessado, através da ANDA, junto ao MAPA, através de protocolos expondo a necessidade de uso destes materiais. A CETESB embora concorde com os termos destas justificativas de uso não estabeleceu nenhuma regulamentação até o momento. A Decisão de Diretoria da CETESB 120/2009/C (2009) é o único documento que expressa os termos, ainda sem força de lei, para

regular o setor. Portanto, há necessidade de estudos como este para dar suporte aos órgãos legais na tomada de decisão.

O ponto que se discute entre os envolvidos no setor é a periculosidade destes materiais em fornecer ao ambiente, metais pesados tóxicos que acompanham os micronutrientes, como Cd, Pb e Cr.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais utilizados

Foram obtidos 26 materiais secundários coletados em diversas indústrias produtoras/transformadoras de metais.

Todos os produtos foram analisados seguindo-se metodologias descritas por Brasil (1983), Vale e Alcarde (2002), USEPA 3050B (1996) adaptado por Moraes (2009) e USEPA 3052 (1996) para os teores totais de micronutrientes (TT). Os teores solúveis em água conforme procedimentos do LANARV em Brasil (2007).

3.1.2 Local e Solo

O experimento foi desenvolvido em casa de vegetação do Departamento de Ciência do Solo da Universidade de São Paulo (ESALQ/USP), o preparo da amostra e análises no Laboratório de Nutrição Mineral de Plantas do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP), Piracicaba, SP. Iniciou-se em Fevereiro/2009, com a coleta e caracterização do solo e de maio/2009 a outubro/2009 finalizou-se a etapa cultivo.

Foram utilizadas amostras de um Latossolo Vermelho Escuro (LV) distroférico, textura argilosa coletada por técnicos da Fundação Mato Grosso em Rondonópolis-MT.

3.1.3 Caracterização física e química do solo

As amostras de solo foram caracterizadas quanto aos teores de areia, silte, argila e classe textural (Tabela 2). Os teores totais de Si, Al, Fe, Mn e Ti foram determinados por meio de ataque sulfúrico. Os índices Ki e Kr, que indicam o grau de intemperismo dos solos, foram estimados pelas relações moleculares de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Tabela 1).

Tabela 1 – Características mineralógicas do solo usado no experimento

Solo	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	Ki ⁽¹⁾	Kr ⁽²⁾
	-----g.kg ⁻¹ -----					-	-
LV	158,0	178,0	67,0	77,4	0,1	1,51	1,22

⁽¹⁾Ki = relação molecular SiO₂ / Al₂O₃; (2)Kr = relação molecular SiO₂ / Al₂O₃ + Fe₂O₃. Valores médios de duas repetições.

Foram determinados pH (CaCl₂), matéria orgânica, fósforo, sulfato (S-SO₄), cátions trocáveis, micronutrientes e metais pesados tóxicos (RAIJ et al., 2001). O boro foi extraído com água quente e Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn por extração com DTPA (Tabela 2)

Tabela 2 – Características químicas e físicas do solo usado no experimento.

Variáveis	Solo – Latossolo Vermelho
pH (CaCl ₂)	4,2
Matéria Orgânica (g.dm ⁻³)	27
P (mg.dm ⁻³) ⁽¹⁾	5
S-SO ₄ (mg.dm ⁻³)	5
K (mmol _c .dm ⁻³)	0,8
Ca (mmol _c .dm ⁻³)	2
Mg (mmol _c .dm ⁻³)	1
Al (mmol _c .dm ⁻³)	14
H + Al (mmol _c .dm ⁻³)	80
SB (mmol _c .dm ⁻³)	3,8
CTC (mmol _c .dm ⁻³)	83,8
V (%)	5
B (mg.dm ⁻³)	<0,1
Cu (mg.dm ⁻³)	0,2
Fe (mg.dm ⁻³)	50
Mn (mg.dm ⁻³)	4,1

Zn (mg.dm ⁻³)	0,2
Cd* (µg.dm ⁻³)	4,03
Cr*(µg.dm ⁻³)	5,41
Pb*(mg.dm ⁻³)	0,58
Argila (g.kg ⁻¹)	540
Silte (g.kg ⁻¹)	20
Areia (g.kg ⁻¹)	440

⁽¹⁾ Extratores: B = água quente; P, K, Ca e Mg = resina; Al = KCl; Micronutrientes e metais pesados tóxicos = DTPA; Acidez potencial (H+Al) = tampão SMP; Granulometria = método da pipeta. *Elementos quantificados por ICP-MS.

3.1.4 Tratamentos e delineamento experimental

O delineamento experimental utilizado será inteiramente casualizado. Quatro experimentos com este delineamento serão conduzidos. Os materiais que apresentaram em sua composição concentrações quase proporcionais de zinco e cobre foram separados para avaliação em experimento específico para este tipo de fonte, uma vez que não seria possível isolar um de seus nutrientes e inseri-los em nos demais experimentos.

Após a caracterização dos materiais por DRX, FRX e teor total em HCl, optou-se por agrupar os materiais que apresentavam processos de geração semelhantes e que tivessem sua matriz e teores também semelhantes, viabilizando assim um estudo em casa de vegetação com variação de doses em plantas de arroz.

Experimento 1 - Fontes de Zinco

Trat	Material	Dose	Nome material	Origem
1	Controle	0	-	-
2	ZnO - PA	(6,0 - 9,0 - 12 - 18)	Padrão	Merck
3	B*	(6,0 - 9,0 - 12 - 18)	Escória subproduto II	Las Palmas
4	B	(6,0 - 9,0 - 12 - 18)	Escória subproduto II	Las Palmas
5	C	(6,0 - 9,0 - 12 - 18)	Cinzas de Fundição	Las Palmas
6	F	(6,0 - 9,0 - 12 - 18)	Torta de Zinco	Multitécnica
7	I	(6,0 - 9,0 - 12 - 18)	Cinzas de Zinco (terceiros)	Votorantim
8	R	(6,0 - 9,0 - 12 - 18)	Cinzas de Cu e Zn (FCH)	Cecil
9	T	(6,0 - 9,0 - 12 - 18)	Cinzas úmida	Caribé da Rocha
10	U	(6,0 - 9,0 - 12 - 18)	Pó de Escória	Caribé da Rocha
11	U*	(6,0 - 9,0 - 12 - 18)	Pó de Escória	Caribé da Rocha
12	AB*	(6,0 - 9,0 - 12 - 18)	Minério de Zinco	Nutriplant

Experimento 2 - Fontes de Cobre

Trat	Material	Dose	Nome material	Origem
1	controle	0	---	---
2	CuO - PA	(1,5 - 3,0 - 4,5 - 6,0)	Óxido de Cobre PA	MERCK
3	Z	(1,5 - 3,0 - 4,5 - 6,0)	Cobre oxidado na fusão de Cu metálico	Agroplanta
4	K	(1,5 - 3,0 - 4,5 - 6,0)	Torta de Cobre	Agrária
5	AA	(1,5 - 3,0 - 4,5 - 6,0)	Minério de Cobre	Nutriplant

Experimento 3 - Fontes de manganês

Trat	Material	Dose	Nome material	Origem
1	Controle	0		
2	MnO - PA	(6,0 - 10,0 - 14,0 - 20,0)	Óxido de manganês	Merck
3	G	(6,0 - 10,0 - 14,0 - 20,0)	Pó de despoeiramento	Maringá
4	H	(6,0 - 10,0 - 14,0 - 20,0)	Escória de Manganês	Maringá
5	N	(6,0 - 10,0 - 14,0 - 20,0)	Torta de Manganês	Agrária
6	W	(6,0 - 10,0 - 14,0 - 20,0)	Torta de Manganês - 15% Mn	Multitécnica

Experimento 4 - Materiais Binários

Trat	Material	Dose	Nome material	Origem
1	Controle	0		
2	MPA - A	(6,0 - 9,0 - 12 - 18)	Escoria de Subproduto A	Las Palmas
3	A	(6,0 - 9,0 - 12 - 18)	Mistura Pró Analise A	Merck
4	MPA - Q	(6,0 - 9,0 - 12 - 18)	Escoria Q	Cecil
5	Q	(6,0 - 9,0 - 12 - 18)	Mistura Pró Analise Q	Merck

Houve incremento nas doses de todos os experimentos em relação as doses iniciais propostas, uma vez que em experimentos anteriores estas não foram suficientes em demonstrar acréscimos decrescentes, e não seriam suficientes para se mensurar acúmulos de metais pesados tóxicos, quando presentes em sua composição.

Os materiais marcados com (*) acidulados com ácido sulfúrico concentrado na proporção de 10% em relação à massa da amostra, após este processo os materiais que ficaram aglomerados pela ação do ácido + água foram novamente moídos.

Após estas definições, procedeu-se a etapa de casa de vegetação com correção do solo e aplicação dos tratamentos. As correções de acidez foram baseadas nas recomendações oficiais para o estado de São Paulo, o V% foi ajustado para 50% sendo empregada uma mistura de CaCO_3 + MgCO_3 PA MERCK.

3.2 Descrição dos processos de produção dos materiais secundários utilizados.**3.2.1 Oxidados de Cobre****3.2.1.1 Cinzas e Escórias de cobre de processo primário**

Para a produção de vergalhões e catodos de cobre, em forno tipo flasg é empregado o uso de minério sulfetado de cobre, sendo que a carga térmica somente se faz necessário no início do processo, pelo fato da geração de SO_2 , oriundo do minério, permite que o processo fique autógeno. Nessa primeira fase da produção se obtém o mate de cobre com 65% de Cu que segue para o conversor para uma nova fusão e a obtenção dos catodos e vergalhões, e também forma um oxidado de cobre com concentração entre 25 a 40% de Cu que deve ser moído e classificado podendo retornar ao processo de fusão, ou ser empregado como óxido de cobre.

3.2.1.2 Cinzas e Escórias de processo secundário

No processo de fusão do cobre secundário (sucata)feito em fornos rotativos, o metal ao atingir o estado liquido (que é drenado para formação de lingotes) em contato com o oxigênio atmosférico, propicia a formação de oxidados de cobre, promovendo desta forma a produção involuntária de oxido de cobre, que deve ser moído e classificado e apresenta concentrações que variam de 15 a 40% de Cu. NB. Quanto maior o numero de fusões maior será a quantidade de cinzas e escórias geradas.

3.2.2 Oxidados de Zinco

3.2.2.1 Cinzas de zinco industrial

Na produção de zinco industrial 99,99%, na ultima etapa produtiva, os Anodos de Zinco (Placas de metal formadas eletroliticamente) são fundidos para formatação dos lingotes, entretanto ocorre que a superfície do zinco metálico, em estado líquido, em contato com o oxigênio atmosférico propicia a oxidação do zinco (Cinzas de Zinco industrial) ocorrendo desta forma a produção involuntária do oxido de zinco, o produto resultante é moído em moinhos de bolas para desagregar a fração metálica (pingos) seguindo para peneiramento com a separação do metal que retorna para fusão e o óxido moído classificado tem inúmeras aplicações metalúrgicas e químicas (este tem aproximadamente 75% de Zn e traços de contaminação de outros metais).

3.2.2.2 Cinzas de galvanização

Para o processo de zincagem a fogo utiliza-se uma cuba, (que deve ter seu fundo revestido de chumbo em estado liquido através de carga térmica) que deve ser alimentada com lingotes de Zinco, onde o mesmo deve ser mantido no estado líquido, para imersão das peças a serem galvanizadas. À medida que o zinco é consumido na zincagem, deve ocorrer a reposição do mesmo na cuba. Neste processo quanto maior a espessura de zincagem, maior será a temperatura, o que determina uma maior geração de borra metálica, e Cinza de galvanização. A geração da cinza de zinco vai ocorrendo em função da oxidação do zinco metálico líquido em contato com oxigênio atmosférico, a cinza é retirada na superfície da cuba através de conchas, ocorrendo desta forma a produção involuntária deste oxidado de zinco.

A Borra gerada no processo poderá ser novamente fundida, resultando lingotes secundários de Zinco, e da mesma forma o metal ao atingir o estado liquido parte será

transformado involuntariamente em oxidado de zinco, assim sendo, quanto mais vezes se fundir o mesmo material, maior será a quantidade de produto oxidado. Este oxidado de zinco contém um teor de 60 a 75% de Zn. A Borra metálica também poderá ser transformada em óxido de zinco, através da queima em cadinhos e sublimados para mangas, com resfriamento, gerando um óxido de zinco de 72 a 76%.

3.2.3 Oxidados de Cobre e Zinco

3.2.3.1 Cinzas e Escórias de processos primários e secundários

A produção de ligas de latão e bronze decorre da fusão associada dos metais zinco e cobre para produção dos diversos tipos de ligas solicitadas pela indústria metalúrgica. Para tanto pode ser utilizado metal primário (lingotes, catodos e anodos) bem como metais secundários (lingotes de refusão de latão e bronze, sucata de zinco, cobre, latão e bronze). A produção destas ligas é feita em fornos rotativos, onde através de carga térmica os metais, ao atingirem o estado líquido, são drenados para a formação de lingotes, sendo que neste processo ocorre a produção involuntária de oxidados de zinco e cobre, em função do contato dos metais em líquido, com oxigênio atmosférico. A parcela oxidada, com menor densidade se concentra como sobrenadante sendo utilizado como auxiliar fundente. Esta escória é moída separando-se pequena proporção dos “pingos” metálicos, que voltam para a fusão.

Esta escória moída é ensacada em big-bags e armazenada em silos. No mesmo processo, parcela dos metais, especialmente o zinco, se oxida, por sublimação são separados e captados como cinza de zinco, com baixa concentração de cobre e outros componentes da liga ou contaminantes.

Note-se que em ambos os processos, a separação ocorre por diferença de densidade, aumentando-se a concentração de zinco, em relação aos outros metais, que ficam mais concentrados no lingote metálico. A contaminação de chumbo e alumínio, presentes nestas ligas, se dá pela adição proposital para fins metalúrgicos, em alguns casos, ou por presença em pequenas proporções nos materiais de origem, sendo que em regra geral, a voltam para a fusão.

3.2.4 Oxidados de Manganês

Na produção de ligas de manganês o concentrado mineral passa por processo de fusão associado com o calcário e carvão para obtenção do manganês alto carbono (forno elétrico).

Nesta fase é gerado um oxidado de manganês com 20 a 25% de Mn, nas mangas, neste ultimo, deve ser feita a moagem e classificação. Para obtenção do manganês médio carbono, o material fundido passa pelo conversor com injeção forçada de oxigênio, vindo a gerar nas mangas um oxido de 60% de Mn. Os materiais gerados têm características de óxidos silicatados.

3.2.5 “Tortas” de Manganês

A produção de “tortas” de manganês decorre da produção de sulfato de manganês, sendo que este processo, por sua vez, é iniciado na extração do minério. Este material, MnO_2 , sofre redução à monóxido de manganês, MnO , via processo térmico a temperatura de 950 °C. Ocorre adição de água ao monóxido de manganês que segue ao tanque de diluição, recebendo solução de ácido sulfúrico. Após a reação o material formado é passado por filtros prensas, a fim de se obter solução livre de impurezas, ou retirar particulados maiores, atuando como filtro no processo. O material retido no filtro prensa compõe a torta de manganês, o restante da solução filtrada ($\text{MnSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) é direcionado a tanques de estoque, onde posteriormente passarão por processo de secagem em “spray dryer”, resultando em $\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de manganês monohidratado).

3.2.6 Oxidados de Molibdênio

Na produção de ligas de ferro/molibdênio é utilizado ferro metálico, trióxido de molibdênio e areia básica, em proporções variadas, que passam por processo de fusão para a obtenção de ligas nas concentrações requeridas. Por ocasião do processo de fusão é formada uma escória que será britada para separar a fração metálica, que será formatada em nova fusão de acordo com o emprego a que se destina, e a outra resultante é um oxidado silicatados de molibdênio com concentração que varia de 1 a 5% de Mo, que deve ser moído e classificado.

3.3 Métodos para caracterização física e química.

3.3.1 Mineralogia

Os estudos mineralógicos foram realizados pela técnica de difração de raio x (DRX) através do método do pó, amostras moídas em moinho de bola com granulometria final de

0,037 mm (400mesh) mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Minas e Energia e Petróleo na Universidade de São Paulo (LCT – POLI/USP). A identificação das fases cristalinas foi realizada através do software High Score Plus (2007), por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003) e PAN-ICSD – PANalyticalInorganic Crystal StructureDatabase(2007). As condições de análise foram fonte geradora de raios X de Cu, energia 45kV de tensão e 40mA de intensidade, intervalo angular 2,5-70°, passo 0,02° tempo/passo 10s.

3.3.2 Análises química

Os elementos traço serão determinados por espectrometria de chama com plasma acoplado (ICP-MS) pelo sistema Agilent 7500 octopole, no laboratório de Nutrição Mineral de Plantas do Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA/USP).

A análise semiquantitativa sem padrões (*standarless*) com análise de elementos químicos de flúor a urânio, utilizando espectrômetro por fluorescência de raios X AxiosAdvanced, marca PANalytical, perda ao fogo (PF) efetuada a 1050°C por 1h, foi realizada no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Minas e Energia e Petróleo na Universidade de São Paulo (LCT – POLI/USP).

3.4 Métodos de extração

3.4.1 Teor total

Foi utilizado o procedimento para fertilizantes minerais do tipo não fritas, utilizando-se somente o HCl concentrado (BRASIL, 1983). Após a transferência de 1,000 g da amostra para erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 10 mL de HCl concentrado e procedeu-se a fervura para evaporar até próximo à secura, em chapa aquecedora, sem deixar queimar o resíduo. Em seguida, dissolveu-se o resíduo com 20 mL de solução de HCl 2 mol L⁻¹, fervendo ligeiramente. Após, filtrou-se em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 100 mL. O copo e o filtro foram lavados com porções de água destilada e completou-se o volume. Foram preparadas três provas em branco.

Realizou-se também a extração com o teor total em água régia (HCl+HNO₃), conforme os procedimentos descritos por Brasil (1983). Após a transferência de 0,500 g da

amostra para copo de 250 mL, foram adicionados 15 mL de HCl concentrado e 3 mL de HNO₃ concentrado e procedeu-se a fervura para evaporar até próximo à secura, em chapa aquecedora, sem deixar queimar o resíduo. Após, foram adicionados 100 mL de água deionizada, deixando-se 5 minutos em ebulição e filtrou-se em papel faixa branca, recebendo o filtrado em balão de 500 mL. Lavou-se o copo e o filtro com porções de água destilada e completou-se o volume. Foram preparada três provas em branco.

Outro método, descrito por Moraes (2009), adaptado do Grupo de Trabalho sobre Contaminantes em Fertilizantes (ANDAMAPA), por sua vez, inicialmente baseado no método 3051 (USEPA, 1996). Transferiu-se 0,5 g da amostra para béquer de 100 mL e adicionou-se 2,5 mL de HNO₃ concentrado + 10 mL de HCl concentrado. O material foi aquecido a 95 °C ± 5 °C por 15 minutos em sistema aberto, então, após resfriamento adicionou-se novamente 10 mL de HCl concentrado seguido de novo aquecimento por 15 minutos. Em seguida, completou-se o volume com água MilliQ para 50 mL. Moraes (2009) estudando a correlação de métodos de extração para metais pesados tóxicos em fertilizantes relata que este método é semelhante ao método 3050B (USEPA 1996) reconhecido pela legislação brasileira de contaminantes em fertilizantes (BRASIL, 2007).

3.4.2 Teor solúvel em água

O procedimento foi o mesmo realizado por Vale e Alcarde (1999, 2002). Transferiram-se 2,5 g da amostra para papel de filtro faixa branca, adaptado em funil e colocado sobre balão de 250 mL. Em seguida, lavou-se com porções sucessivas de água destilada, tendo o cuidado de promover a suspensão da amostra. Procedeu-se, então, a extração até quase completar 250 mL. Nos filtrados que apresentaram turbidez, foram adicionados 2mL de solução de HNO₃ (1+1) e completou-se o volume. Foi preparada uma prova em branco.

4. RESULTADOS

4.1 Extrações dos teores totais e semiquantitativos.

Tabela 1. Resultados da extração dos teores totais e semiquantitativos em óxidos dos materiais secundários.

Material		Zn	ZnO	Cu	CuO	Mn	MnO	Mo	MoO ₃
		g kg ⁻¹	%	g kg ⁻¹	%	g kg ⁻¹	%	g kg ⁻¹	%
Escória subproduto – I	A	253,49	37,7	147,73	19,1	-	0,5		
Escória subproduto – II	B	180,69	32,4	18,33	3,37	-	0,2		
Cinzas de fundição	C	702,82	82,8	25,79	4,13	-	0,03		
Torta de manganês – I	D	-	0,06	-	0,06	9,12	9,35		
Monóxido de manganês reduzido	E	-	0,07	-	0,07	342,44	52,4		
Torta de zinco	F	103,22	6,19	2,21	0,29	-	0,17		
Pó de despoeramento	G		2,94	-	0,02	17,09	34,9		
Escória de manganês	H					10,46	20,6		
Cinzas de zinco de terceiros	I	553,98	82,8	-	0,05	-	0,12		
Óxido de zinco industrial - I	J	-	99,9	-	nd	-	Nd		
Óxido de zinco industrial - II	L	-	99,7	-	nd	-	Nd		
Cinzas de zinco industrial	M	633,86	83,9	-	-	0,05	0,14		
Torta de mangânes – II	N	-	0,14	-	0,12	72,94	13,3		51,7
Torta de molibdênio	O	-	-	-	-	-	51,6		
Torta de zinco	P	283,12	16,8	-	0,05	-	0,49		
Escória de latão	Q	299,09	25,1	131,78	11,8	-	0,09		
Cinzas de Cu e Zn	R	555,89	75,6	51,22	7,33	-	0,07		
Cinzas de Zinco	S	580,21	93,8	-	1	-	0,16		
Cinza úmida	T	501,29	57,1	56,53	7,45	-	0,29		
Pó de escória	U	144,11	16	35,82	3,71	-	3,59		
Torta de manganês – III	W	-	0,22	-	0,13	108,58	26,1		
Torta de manganês – IV	Y	-	0,29	-	0,12	53,58	14,3		
Cobre oxidado na fusão de Cu metálico	Z	-	1,32	187,19	29,5	-	0,18		
Torta de filtro de cobre	K	-	-	79,27	9,89	-	-		
Minério de cobre	AA	-	-	208,98	37,3	-	-		
Minério de zinco	AB	196,15	19,9	-	-	-	-		

Tabela 2. Resultados semiquantitativos em % óxidos dos materiais secundários contendo zinco.

	A	B	C	F	I	J	L	M	P	Q	R	S	T	U	AB
F	-	-	-	nd	-	-	-	-	nd	0,41	nd	nd	0,78	0,43	-
Na ₂ O				nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	3,8	nd
MgO	0,45	1,44	0,28	0,35	0,43	nd	nd	0,54	0,56	0,3	0,1	0,13	0,54	1,49	10,7
Al ₂ O ₃	5,72	5,64	0,9	10,7	3,47	nd	0,04	2,64	5,69	6,66	1,33	0,11	4,38	16,8	3,87
SiO ₂	14,5	44,7	1,7	12,2	0,97	0,4	0,4	1,11	4,05	17	0,79	0,69	1,11	33,8	22,7
P ₂ O ₅	1,45	0,75	0,09	0,06	nd	nd	nd	nd	0,82	0,12	0,1	0,01	0,16	2,12	0,11
Cl	0,07	0,24	1,47	1,03	2,54	nd	0,06	2,25	1,18	24,3	2,7	0,87	3,36	0,77	nd
SO ₃	0,54	0,43	0,64	26	6,31	nd	nd	7,31	31,5	0,63	0,83	0,2	8,39	1,07	1,59
K ₂ O	0,19	0,38	0,14	0,39	0,03	nd	nd	0,04	0,09	0,19	0,09	0,35	0,13	0,63	0,37
CaO	0,97	4,85	0,41	0,76	0,43	nd	nd	0,39	0,65	1,61	0,88	0,31	1,03	4,55	12,8
TiO ₂	0,18	0,23	0,03	0,16	nd	nd	nd	nd	0,08	0,23	0,05	nd	0,07	0,42	0,17
V ₂ O ₅	-	-	-	nd	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	0,03	0,01	0,05
Cr ₂ O ₃	0,33	0,34	0,03	0,1	-	-	-	-	0,05	0,28	0,05	0,08	0,06	0,37	nd
MnO	0,5	0,2	0,03	0,17	0,12	nd	nd	0,14	0,49	0,09	0,07	0,16	0,29	3,59	2,12
Fe ₂ O ₃	14,1	4,13	0,69	1,41	1,75	nd	nd	0,92	0,85	1,65	0,5	0,41	0,93	9,34	11,9
Co ₃ O ₄	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,03
NiO	0,23	0,05	0,04	0,03	0,06	0,06	0,03	0,04	0,03	0,17	0,22	0,04	0,11	0,14	0,12
CuO	19,1	3,37	4,13	0,29	0,05	nd	nd	0,05	0,05	11,8	7,3	1	7,45	3,71	19,9
ZnO	37,7	32,4	82,8	6,19	82,8	99,9	99,7	83,9	16,8	25,1	75,6	93,8	57,1	16	nd
Rb ₂ O	nd	0,01	nd	-	nd	nd	nd	nd	-	-	-	-	-	-	nd
SrO	nd	0,03	nd	0,25	0,41	nd	nd	0,46	0,27	0,01	nd	nd	nd	0,05	0,04
ZrO ₂	0,02	0,06	0,01	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,34	nd	nd	nd	0,08	nd
Nb ₂ O	nd	0,01	nd	<<	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-
MoO ₃	0,02	0,01	0,01	0,01	-	-	-	-	0,02	nd	0,01	0,03	nd	0,02	nd
CdO	nd	Nd	0,04	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,03	0,06	nd	nd	1,78
SnO ₂	1,29	0,19	0,13	0,03	-	-	-	-	nd	0,03	nd	nd	0,23	0,16	nd
Sb ₂ O ₃	0,06	Nd	nd	0,07	-	-	-	-	nd	nd	nd	nd	nd	nd	-
BaO	nd	0,09	nd	0,07	nd	nd	nd	nd	0,19	nd	nd	nd	nd	0,02	nd
PbO	2,56	0,42	1,66	1,07	0,63	nd	nd	0,24	0,22	0,52	1,56	0,18	3,07	0,16	0,87
PF	gf	0,08	4,85	38,7	gf	gf	gf	gf	36,4	8,64	7,75	1,54	10,8	nd	12,3

nd: elemento não detectado; PF: Perda ao Fogo a 1050 °C; gf: ganho ao fogo; <<: traços (menor que 0,01%).

Tabela 3. Resultados semiquantitativos em % óxidos dos materiais secundários contendo cobre, manganês e molibdênio.

	K	Z	AA	D	E	G	H	N	W	Y	O
	Cobre			Manganês							Molibdênio
F	-	nd	-	-	-	-	-	nd	-	-	nd
Na ₂ O	nd	-	-	0,12	0,11	1,35	0,61	0,12	0,04	0,09	6,97
MgO	5,85	5,85	0,41	nd	0,18	4,56	5,75	0,08	0,15	0,19	0,4
Al ₂ O ₃	8,65	8,65	1,63	5,62	4,21	4,3	15,3	2,53	5,8	6,18	3,37
SiO ₂	21,2	21,2	12,6	13,3	10,3	24,2	37,2	7,46	6,97	17,9	25,2
P ₂ O ₅	0,41	0,41	0,49	0,72	0,52	0,19	nd	0,53	1,29	2,91	nd
Cl	0,06	0,06	0,06	nd	nd	0,3	nd	nd	1,13	0,81	nd
SO ₃	0,09	0,09	22,2	20,9	4,99	3,84	1,47	24,1	35,4	16,6	nd
K ₂ O	0,4	0,4	0,15	1,58	1,05	9,51	4,22	0,62	2,16	2,21	0,36
CaO	16,4	16,4	0,35	0,33	0,24	4,26	10,1	0,55	0,37	0,37	1,16
TiO ₂	0,34	0,34	0,09	0,24	0,18	0,1	0,31	0,12	0,33	0,22	0,31
V ₂ O ₅	-	-	nd	-	-	-	-	nd	-	-	nd
Cr ₂ O ₃	1,12	1,12	0,01	0,01	0,03	-	-	0,03	0,02	0,08	0,04
MnO	0,18	0,18	0,15	9,35	52,4	34,9	20,6	13,3	26,1	14,3	0,08
Fe ₂ O ₃	12,7	12,7	22,5	11,1	10,2	2,62	0,32	3,81	12,6	27,8	5,89
Co ₃ O ₄	nd	nd	nd	0,03	0,1	0,03	nd	0,05	0,1	0,09	nd
NiO	0,11	0,11	0,01	0,02	0,06	0,02	0,01	0,02	0,04	0,06	0,06
CuO	29,5	29,5	27,3	0,06	0,07	0,02	nd	0,12	0,13	0,12	1,97
ZnO	1,32	1,32	0,14	0,06	0,07	2,94	0,04	0,14	0,22	0,29	0,41
Ga ₂ O ₃	-	-	0,01	-	-	-	-	-	-	-	-
As ₂ O ₃	nd	nd	nd	0,12	0,02	-	-	-	0,02	0,02	-
Rb ₂ O	nd	nd	nd	<<	0,01	0,04	0,01	0,03	0,01	0,01	0,03
SrO	0,01	0,01	nd	0,03	0,03	0,09	0,34	0,01	0,07	0,09	nd
Y ₂ O ₃	nd	nd	0,01	<<	0,01	nd	0,01	nd	0,01	0,01	nd
ZrO ₂	0,02	0,02	<<	nd	nd	nd	0,03	nd	nd	nd	0,09
Nb ₂ O	-	-	nd	nd	nd	-	-	0,06	0,01	0,01	

MoO ₃	nd K	nd Z	0,03 AA	0,01 D	0,01 E	- G	- H	nd N	- W	nd Y	51,6 O
	Cobre			Manganês							Molibdênio
CdO	-	-	nd	-	-	0,04	nd	nd	-	nd	nd
SnO ₂	0,99	0,99	nd	nd	nd	-	-	nd	nd	9,62	nd
Sb ₂ O ₃	0,13	0,13	-	nd	nd	-	-	20,9	nd	-	nd
BaO	nd	nd	nd	2,36	4,43	0,91	3,75	nd	6,99	-	0,1
CeO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	nd	-	-
Tl ₂ O ₃	nd	nd	-	-	-	0,02	nd	0,15	0,03	0,02	-
PbO	0,51	0,51	0,01	0,02	0,02	0,43	nd	-	-	0,01	0,09
ThO ₂	-	-	-	-	-	-	-	nd	-	-	0,06
PF	-	-	11,8	34	10,7	5,38	gf	25,3	-	-	1,77

nd: elemento não detectado; PF: Perda ao Fogo a 1050 °C; gf: ganho ao fogo; <<: traços (menor que 0,01%).

2.2 Difratomogramas de raios X

2.2.1 Materiais secundários contendo zinco

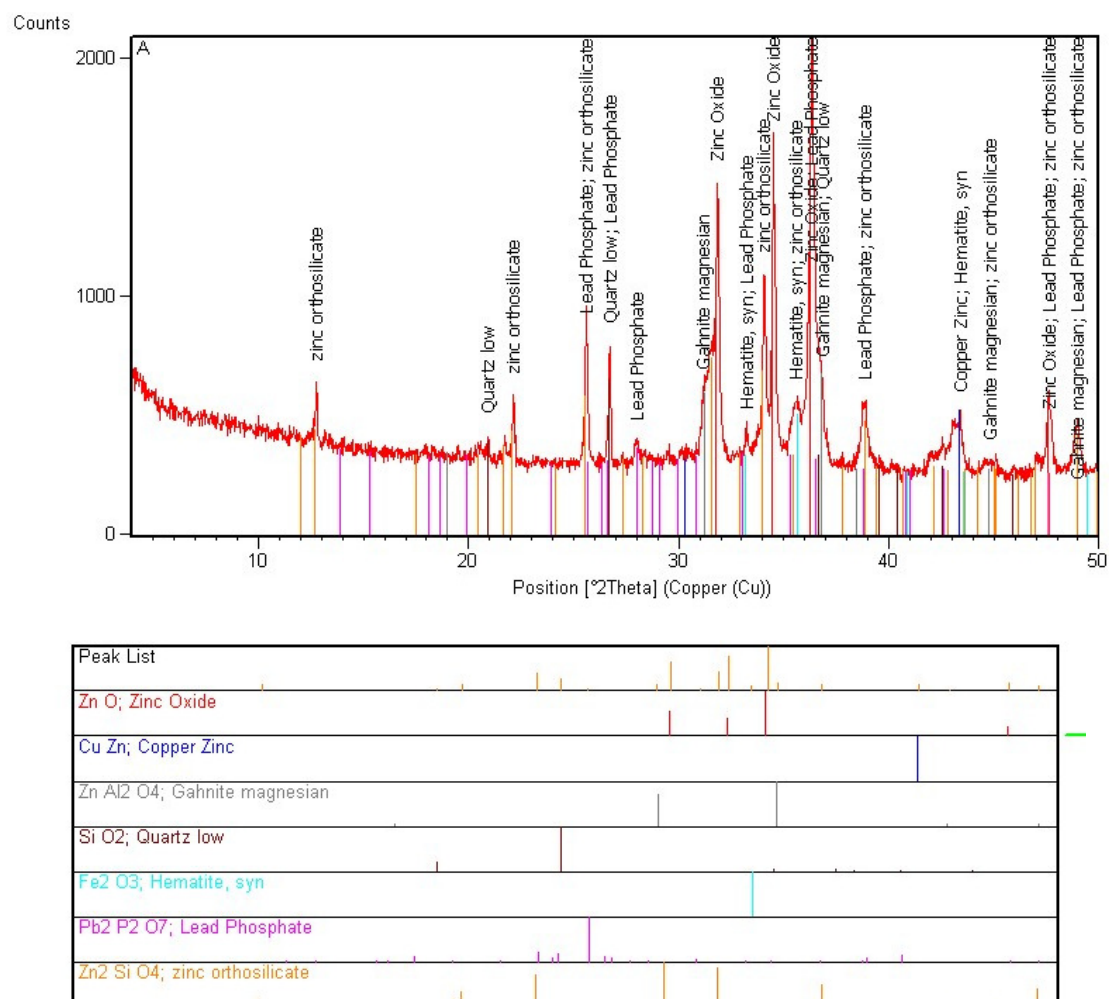


Figura 1. Difrátograma de raios X do material Escória subproduto I (A).

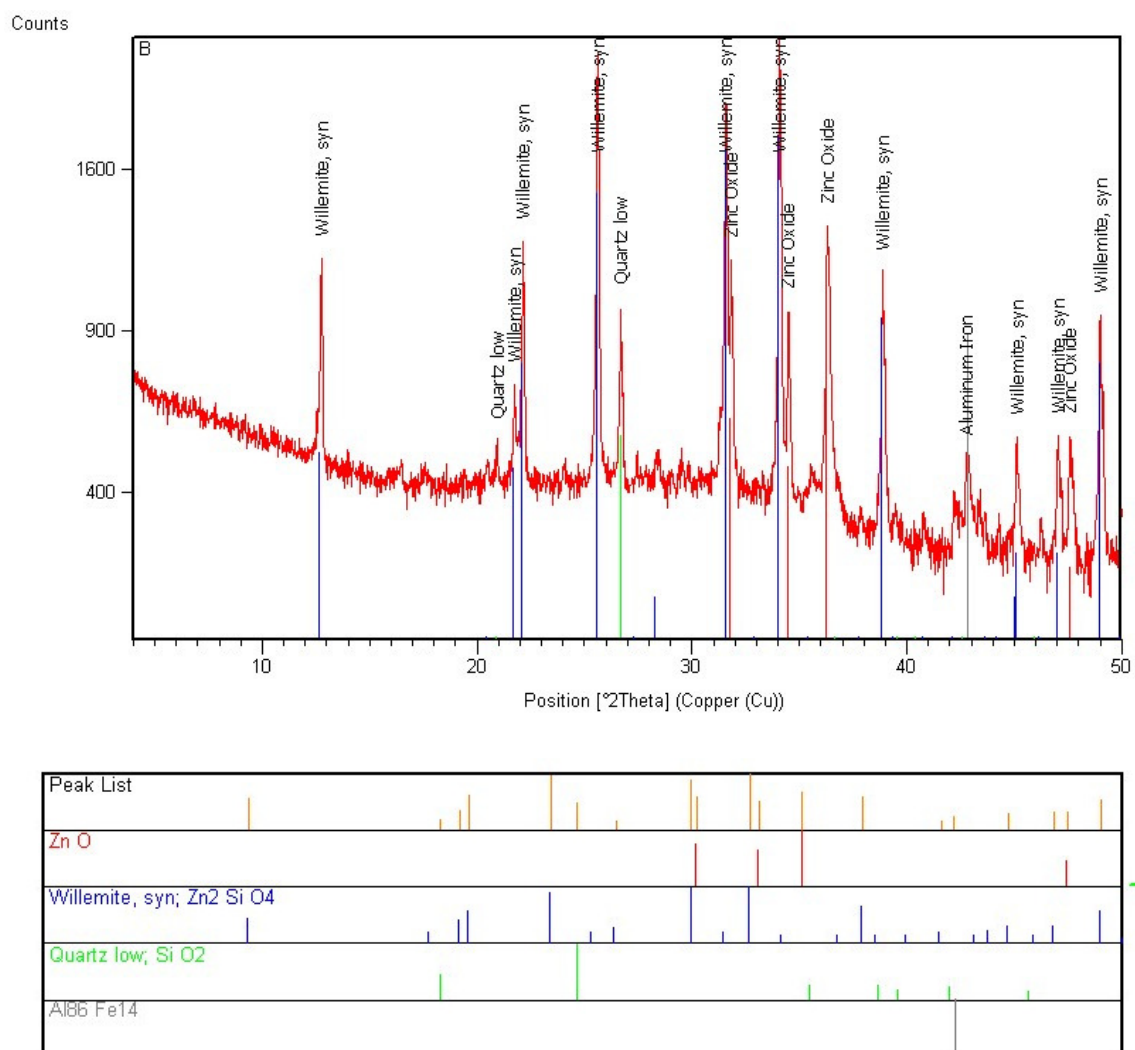


Figura 2. Difratoograma de raios X do material Escória subproduto II (B).

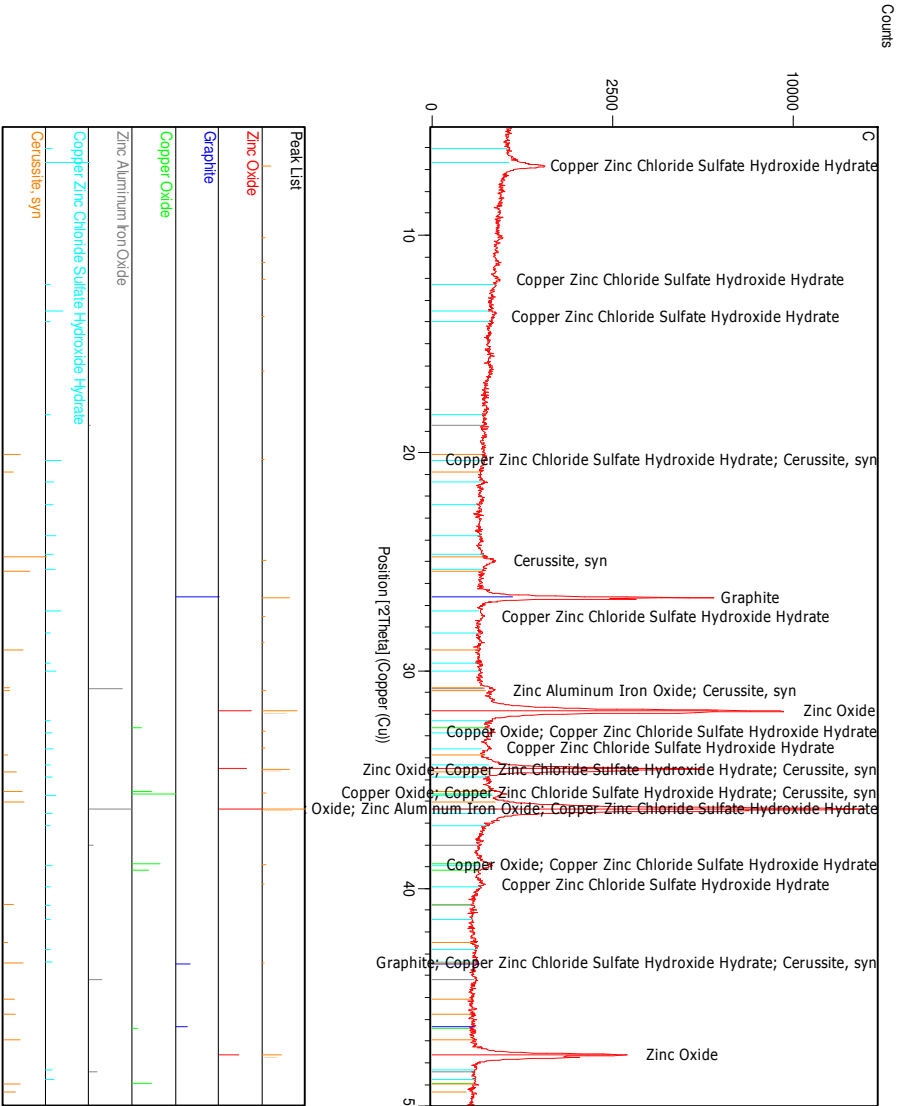


Figura 3. Difratoograma de raiosX do material Cinzas de Fundição (C).

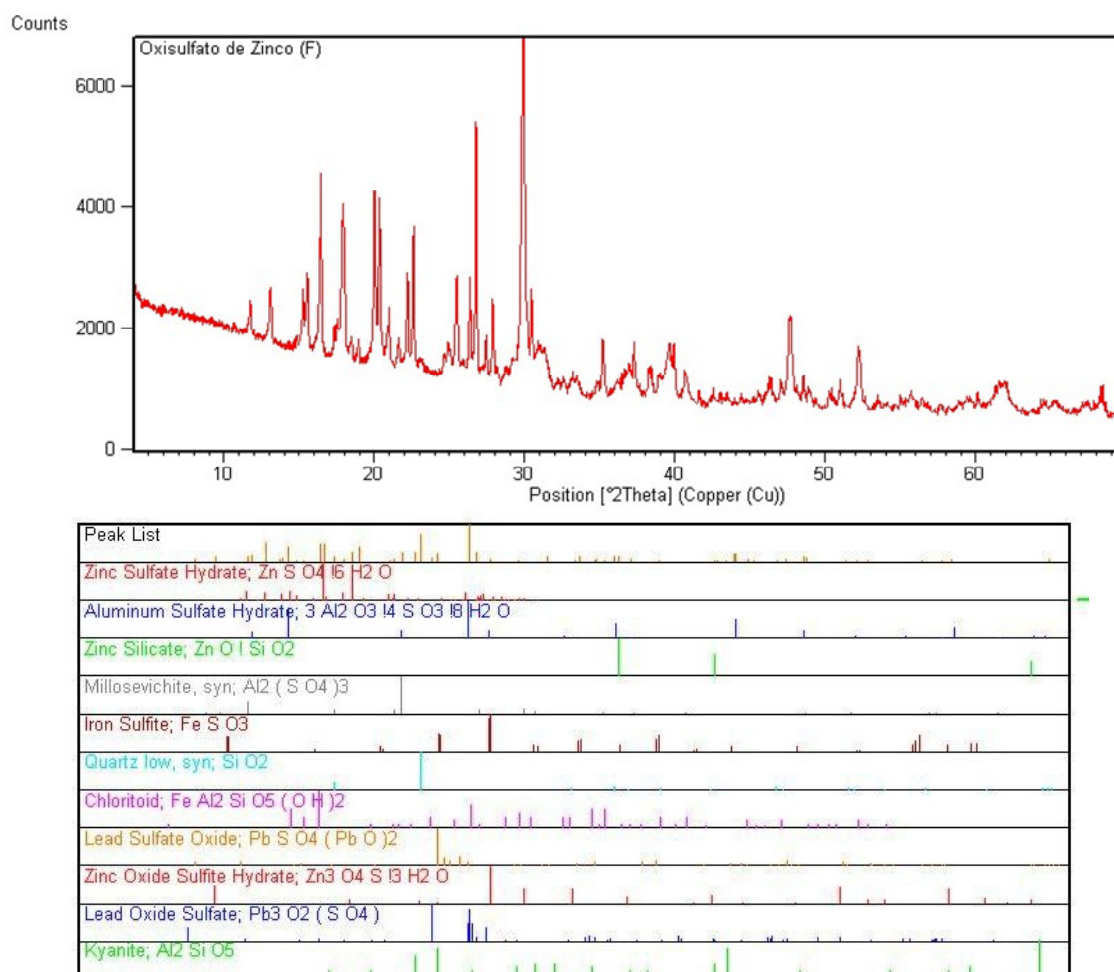


Figura 4. Difratoograma de raiosX do material Torta de Zinco (F).

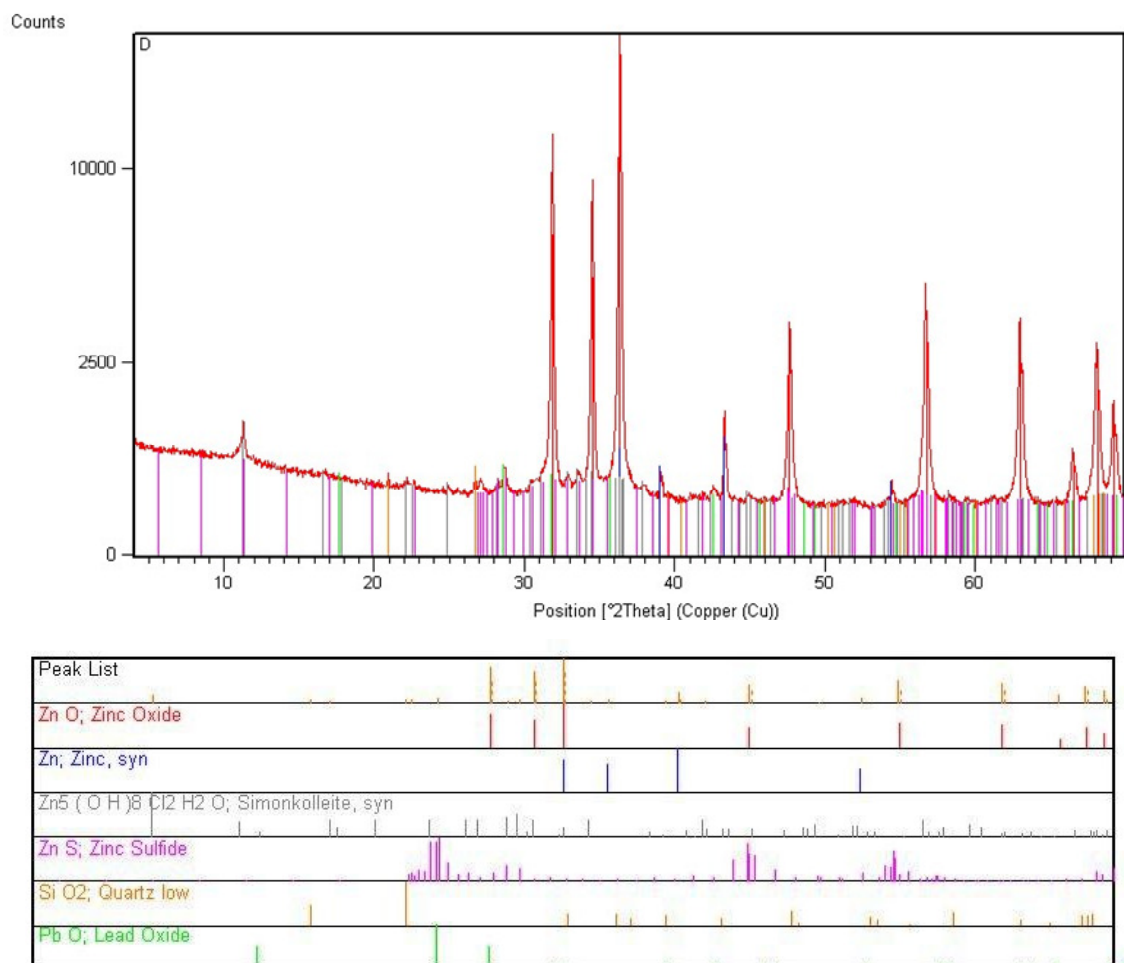


Figura 5. Difratoograma de raiosX do material Cinzas de Zinco de Terceiros (I).

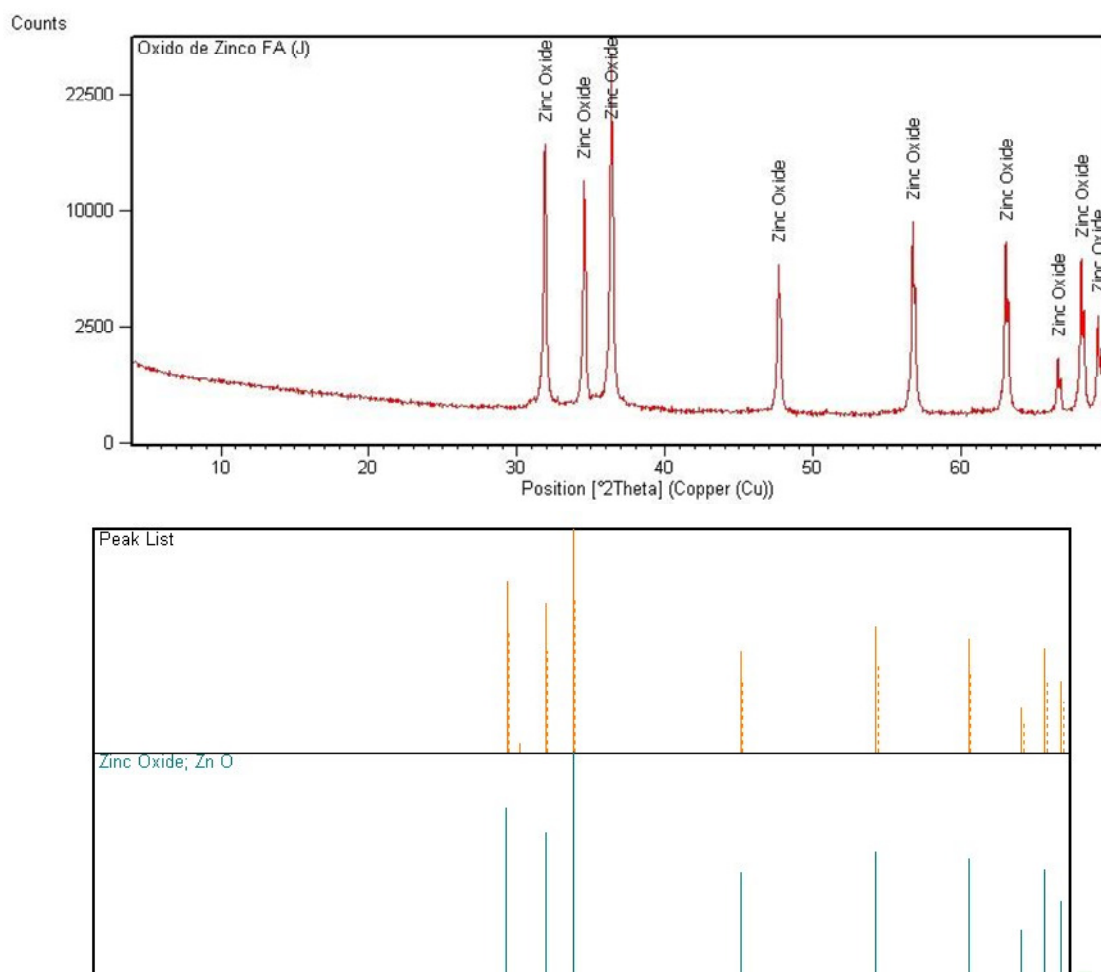


Figura 6. Difratoograma de raiosX do material Óxido de Zinco Industrial - I (J).

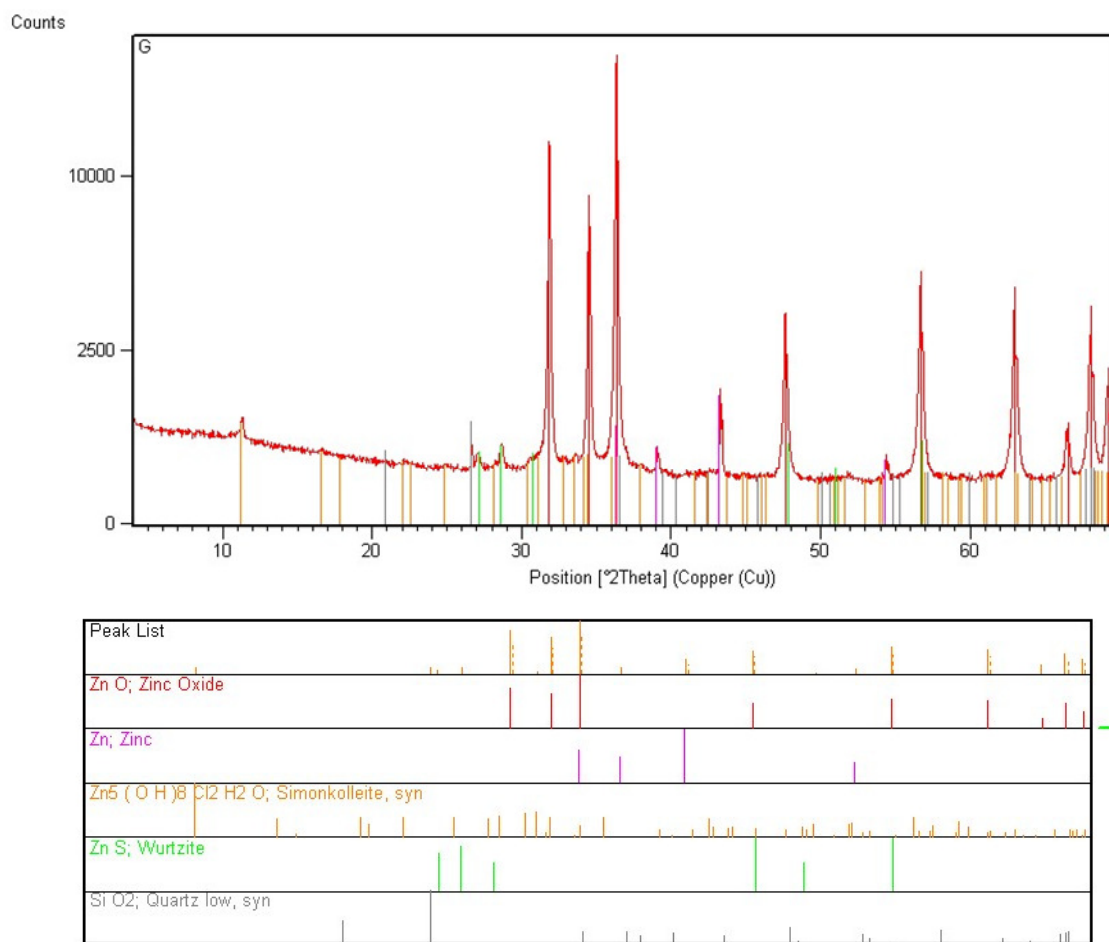


Figura 8. Difratoograma de raiosX do material Cinzas de Zinco Industrial (M).

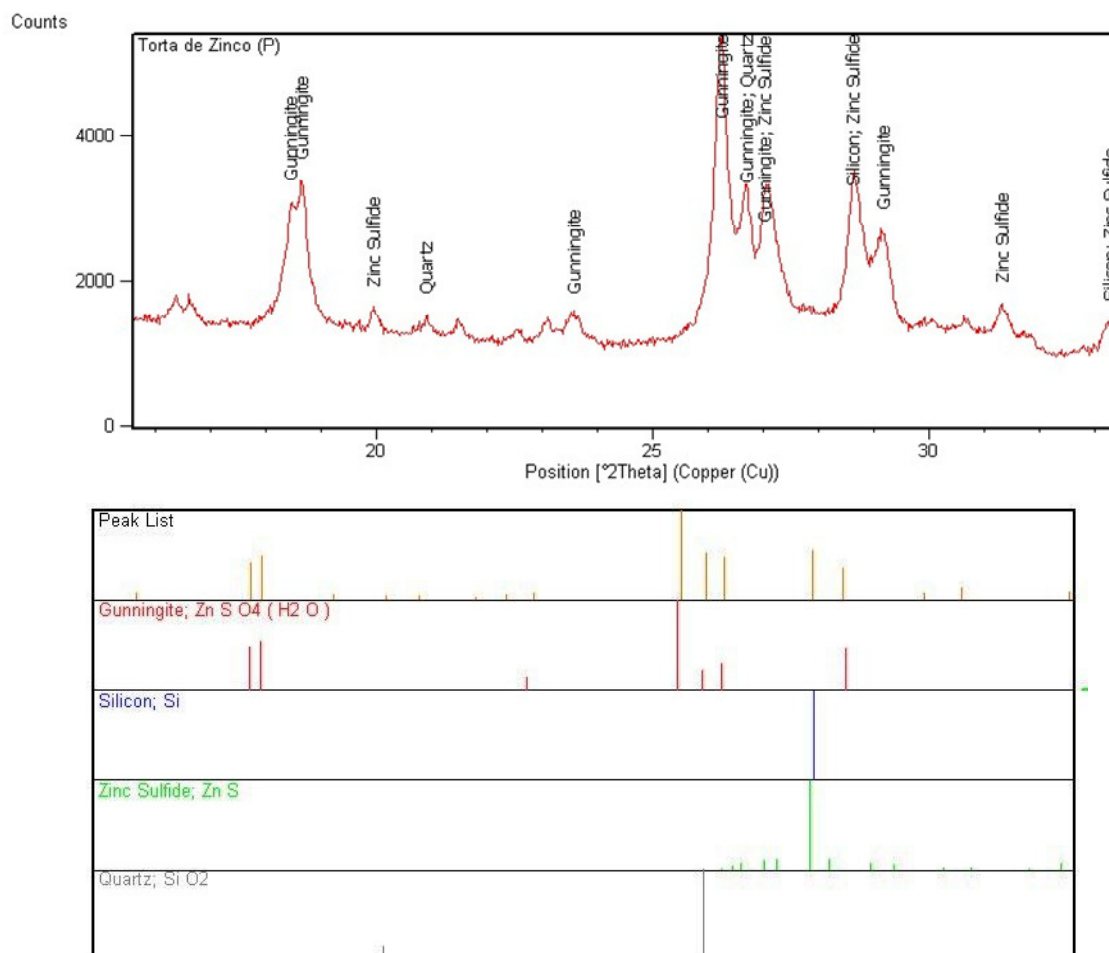


Figura 9. Difratoograma de raiosX do material Torta de Zinco (P).

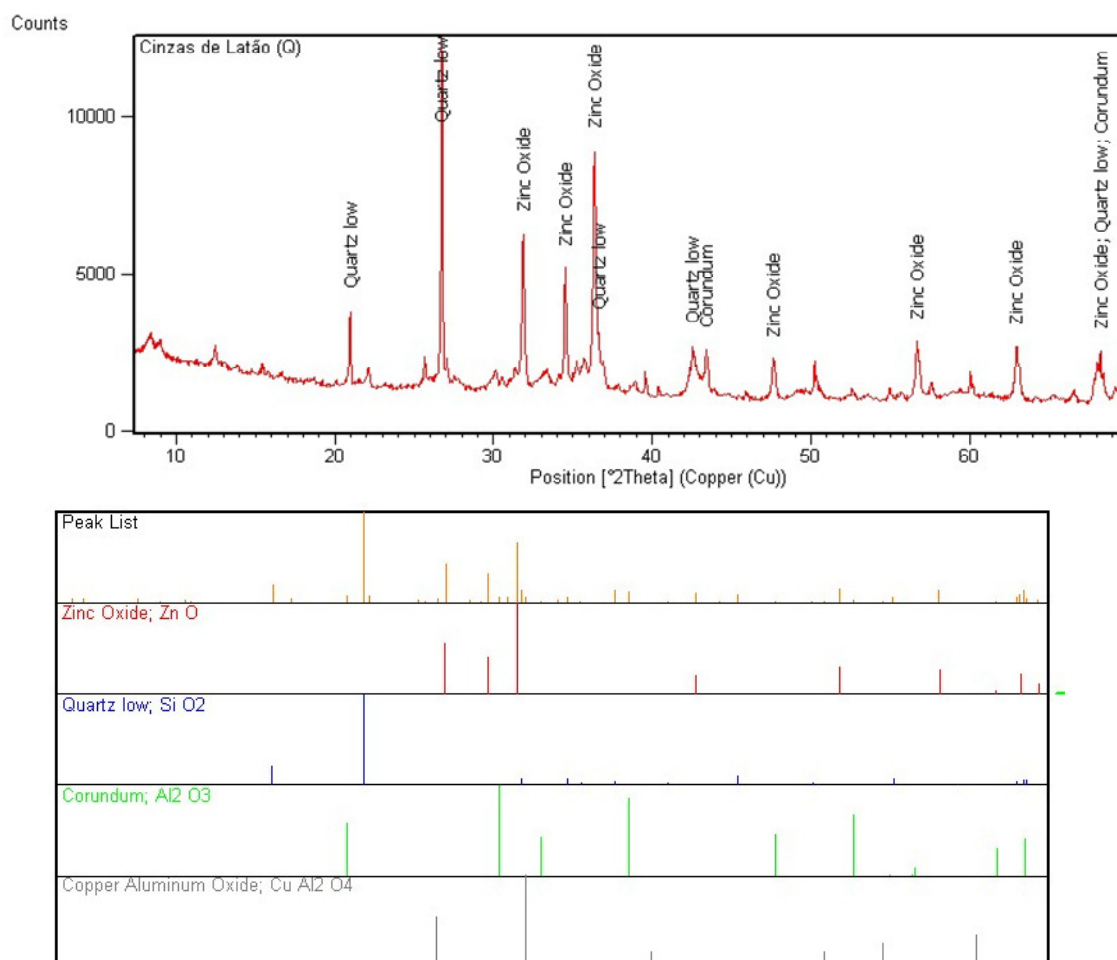


Figura 10. Difratoograma de raiosX do material Escória de Latão (Q).

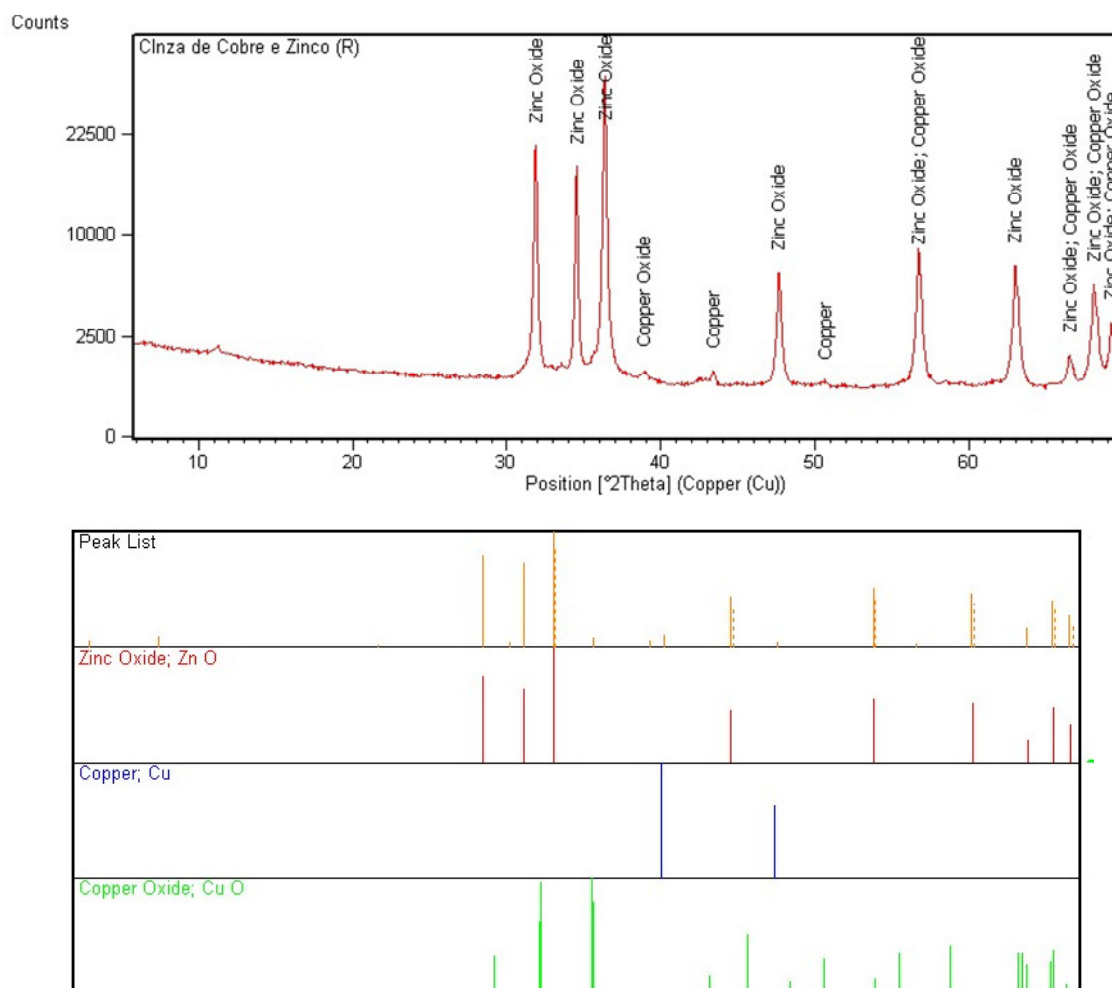


Figura 11. Difratoograma de raiosX do material Cinzas de Cobre e Zinco (R).

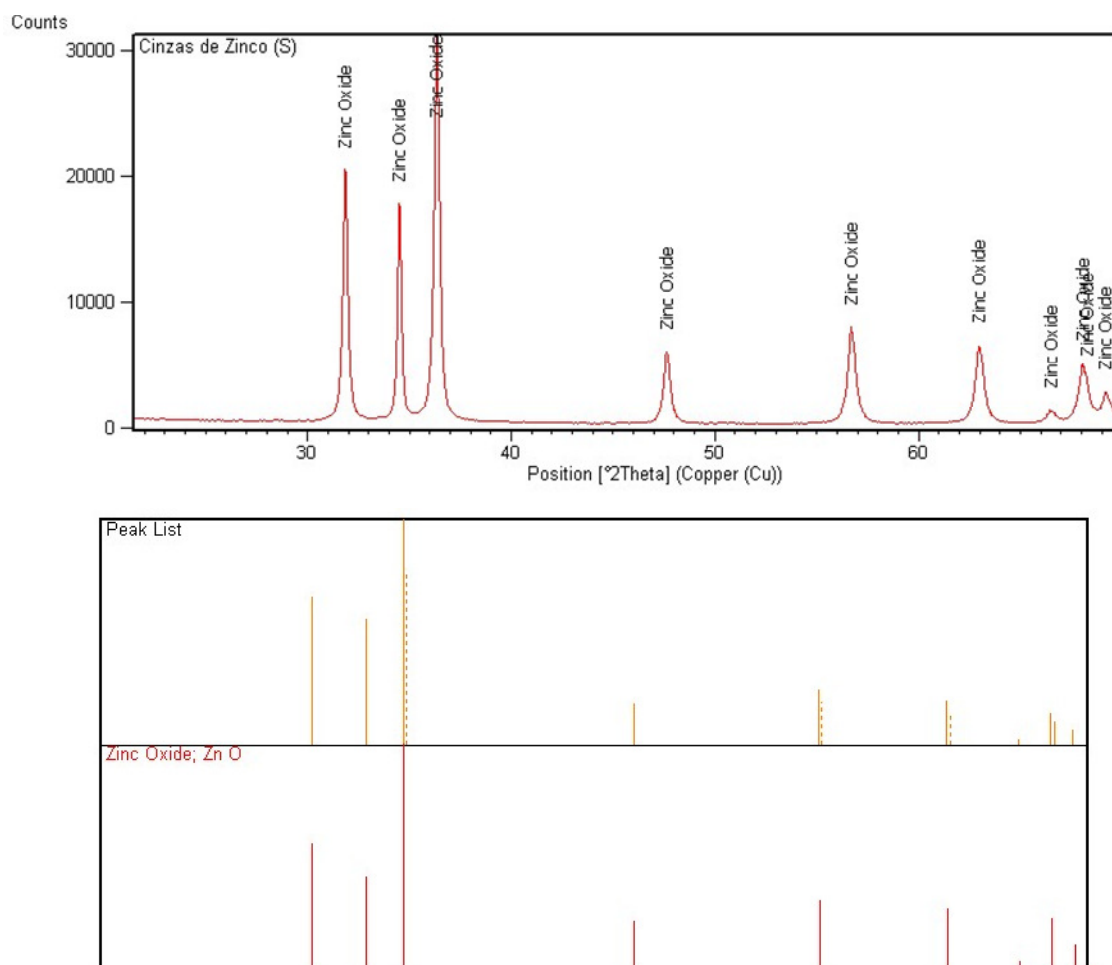


Figura 12. Difratoograma de raiosX do material Cinzas de Zinco (S).

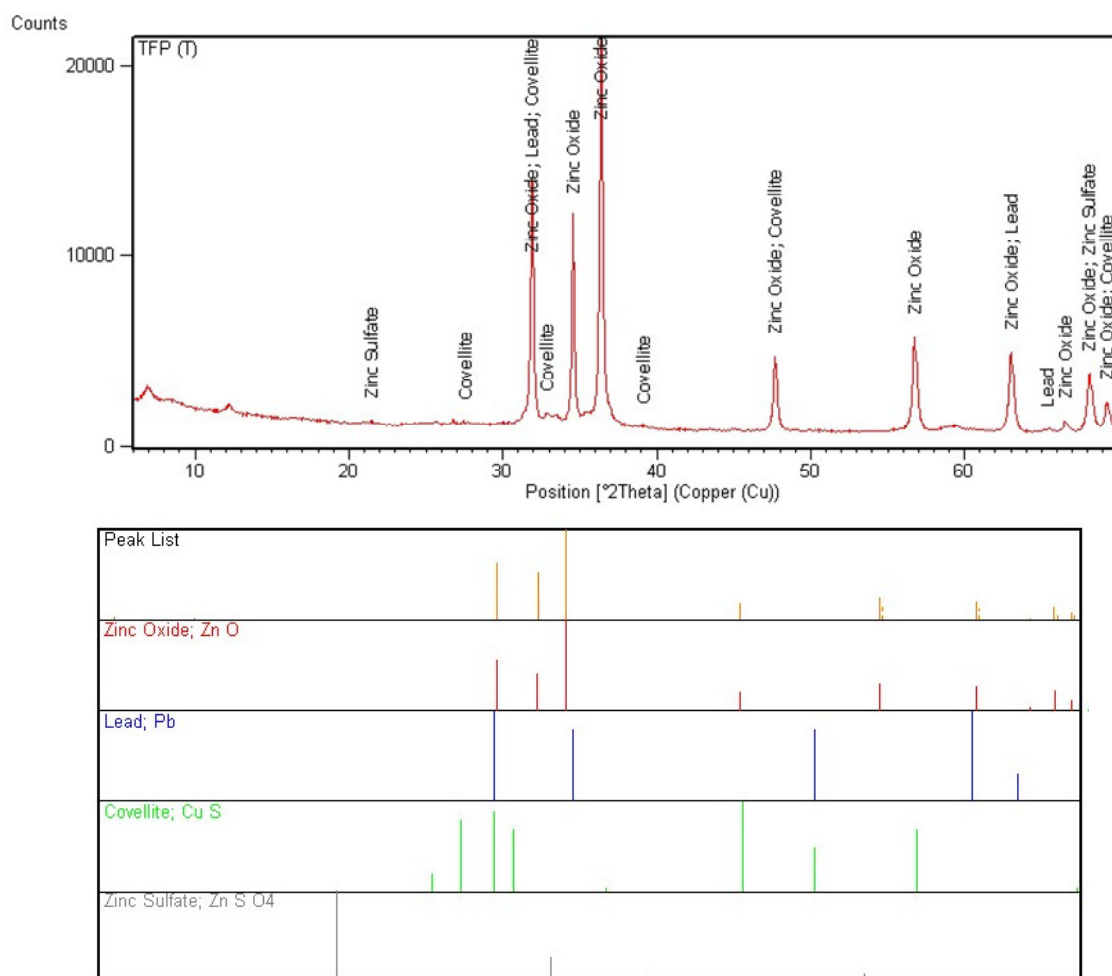


Figura 13. Difratoograma de raiosX do material Cinzas Úmidas (T).

Figura 14. Difratoograma de raiosX do material Pó de Escória (U).

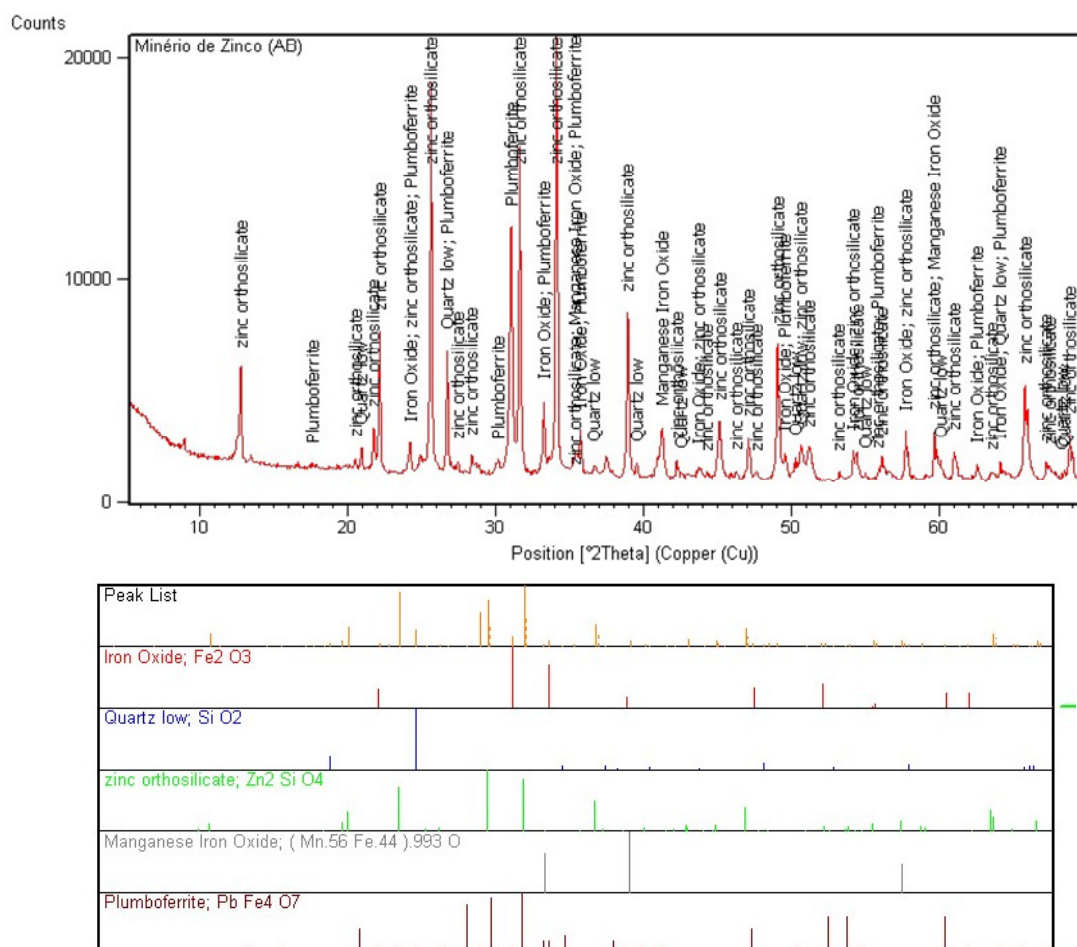


Figura 15. Difratograma de raiosX do material Minério de Zinco (AB).

2.2.2 Materiais secundários contendo cobre

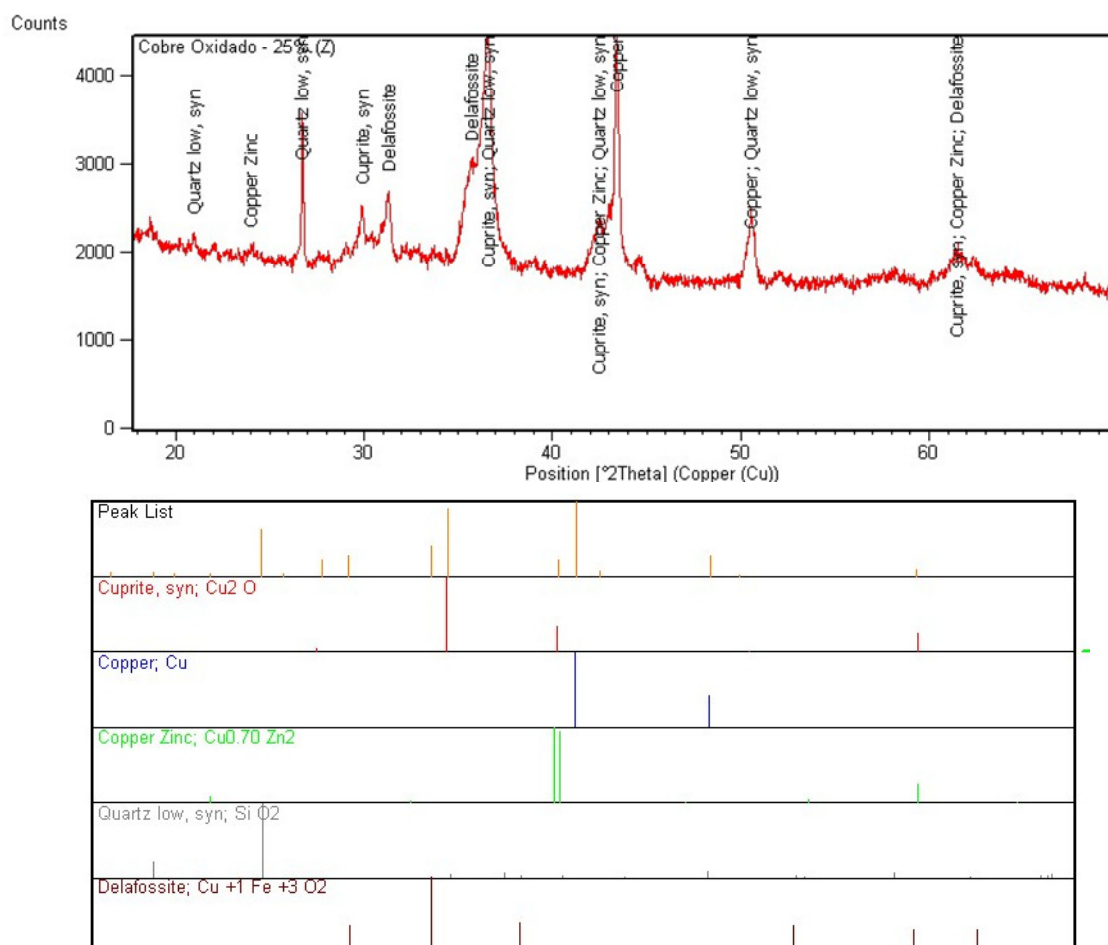


Figura 16. Difratograma de raiosX do material Cobre Oxidado na fusão de cobre metálico (Z).

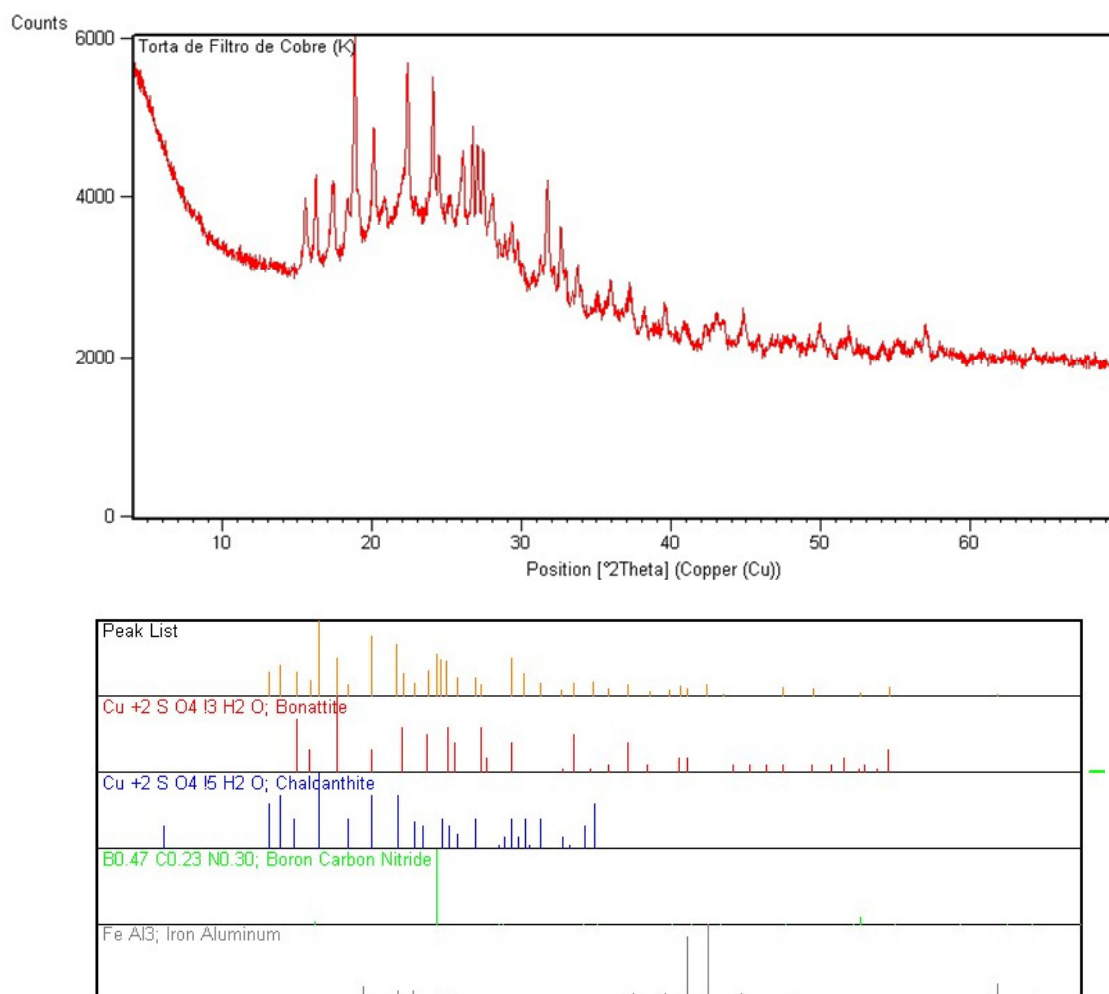


Figura 17. Difratograma de raiosX do material Torta de Filtro Cobre (K).

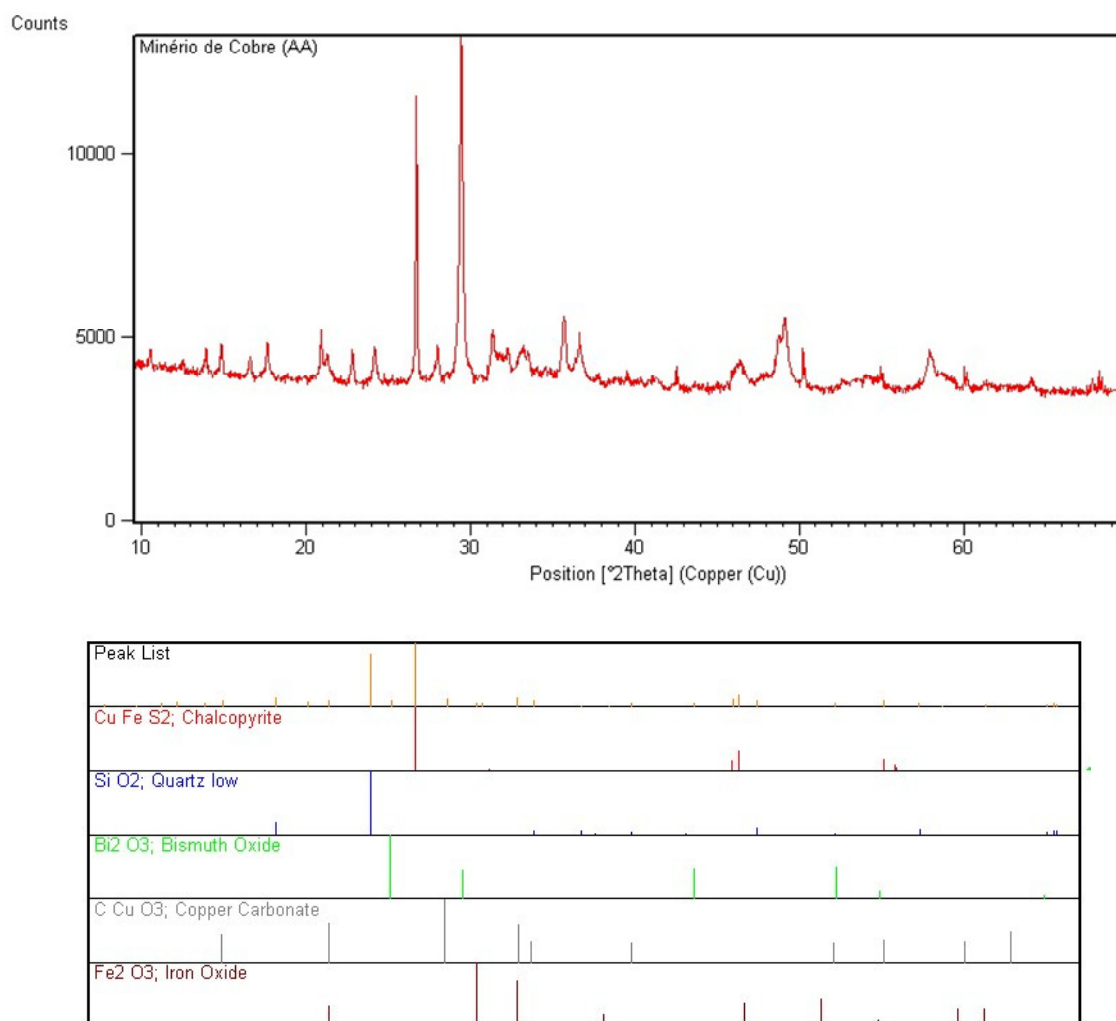


Figura 18. Difratograma de raiosX do material Minério de Cobre (AA).

Figura 19. Difratograma de raiosX do material Torta de Manganês - I (D).

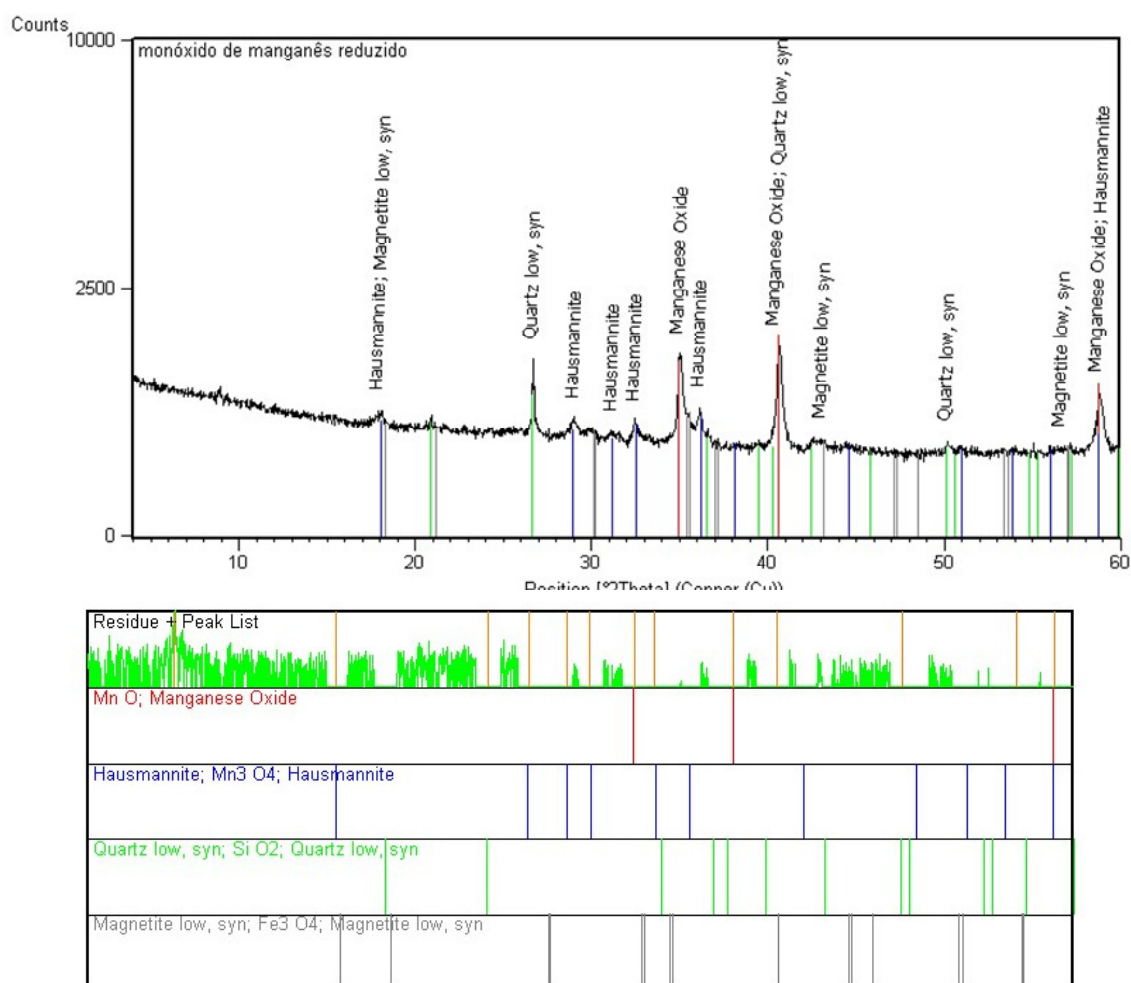


Figura 20. Difratoograma de raiosX do material Monóxido de Manganês reduzido (E).

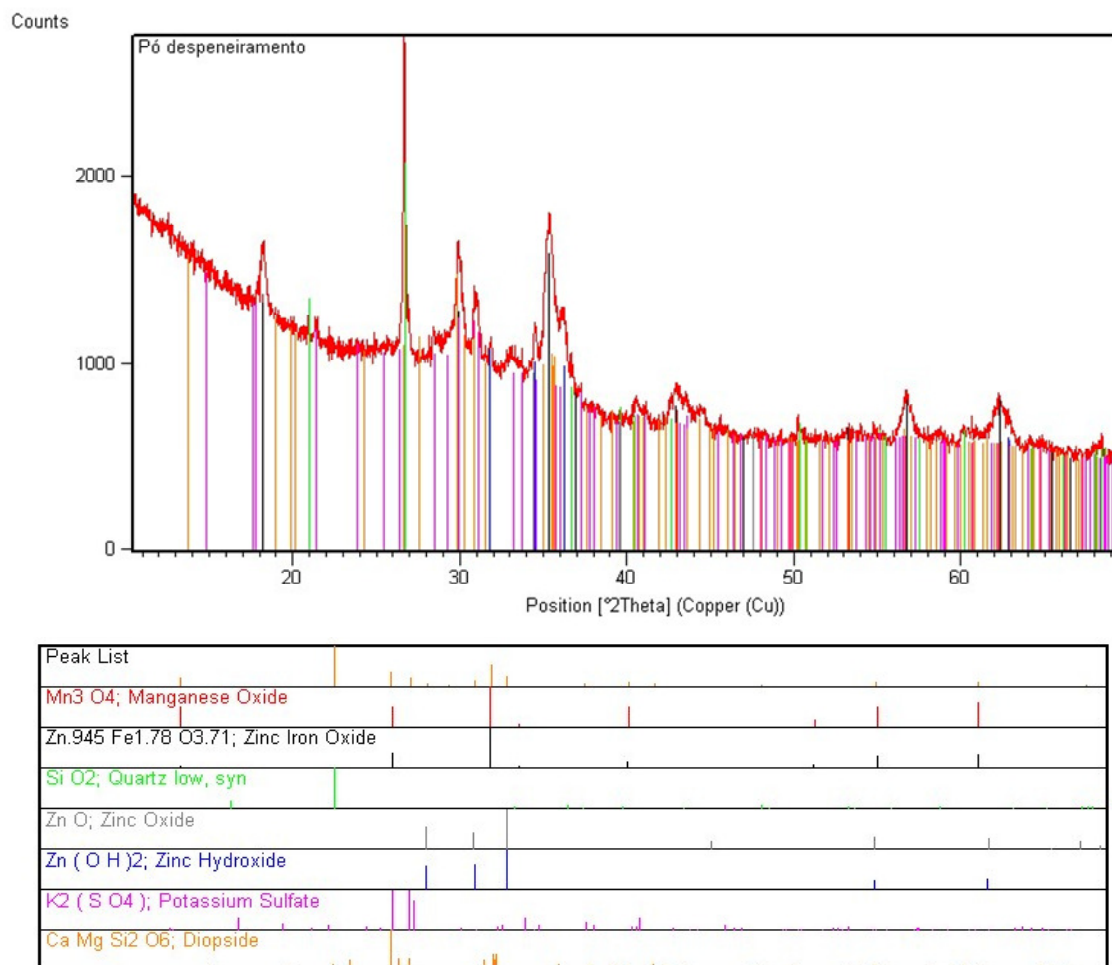


Figura 21. Difratoograma de raiosX do material Pó de Despoeramento (G).

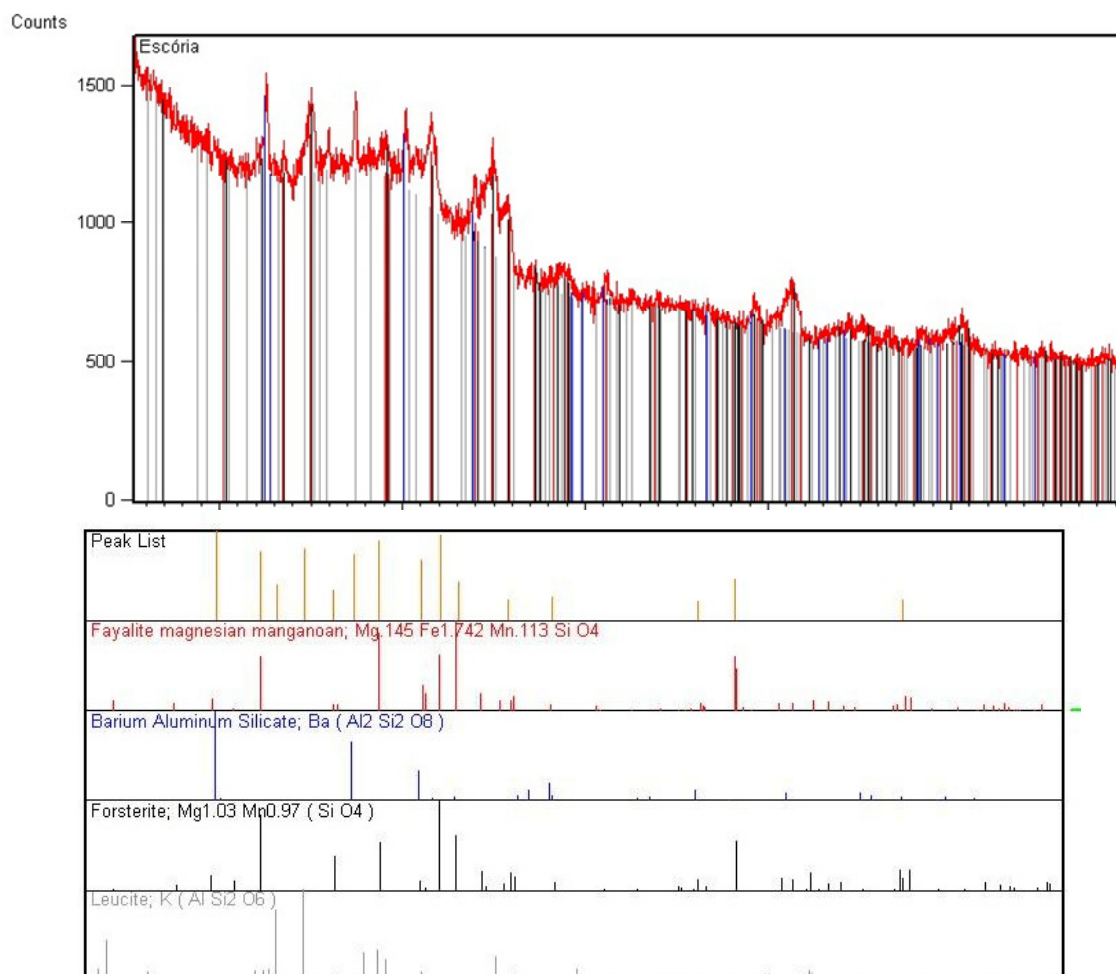


Figura 22. Difratograma de raiosX do material Escória de Manganês (H).

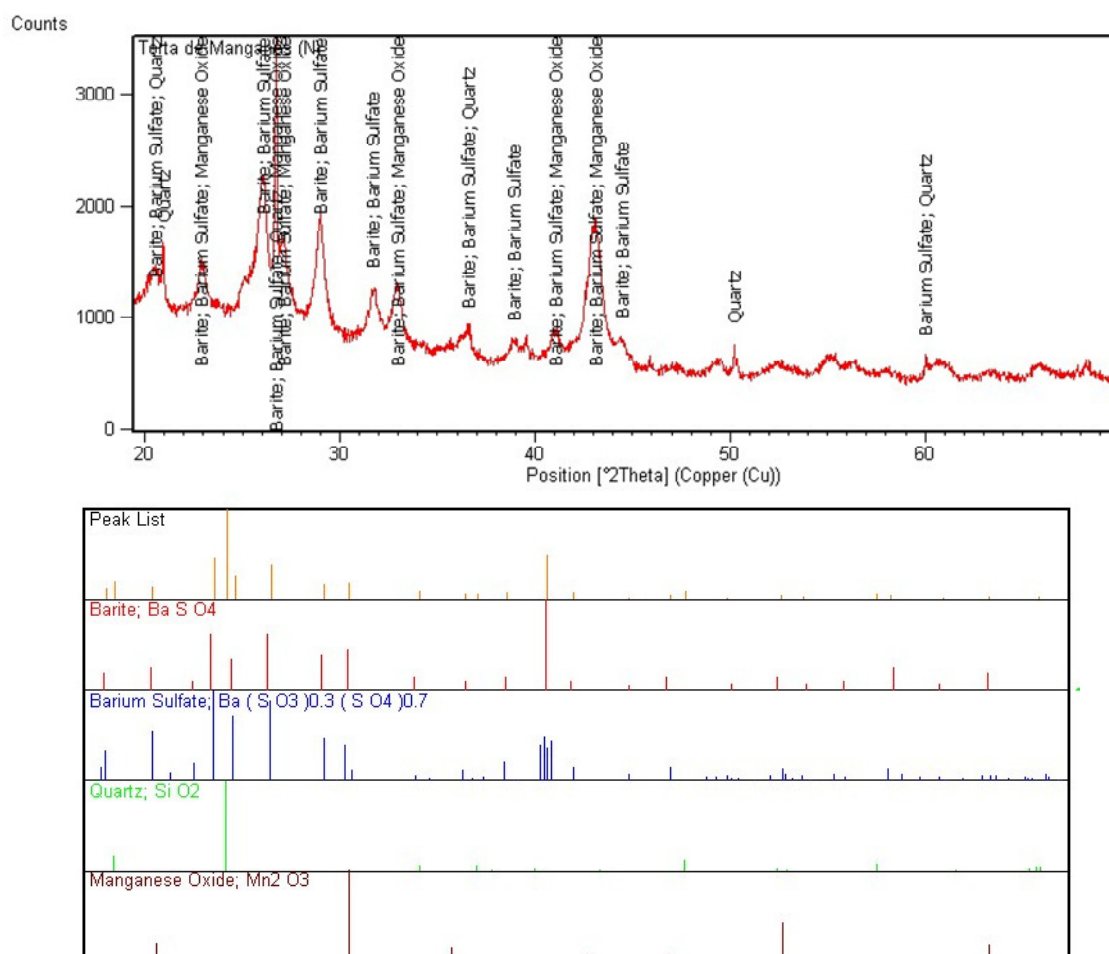


Figura 23. Difratograma de raios X do material Torta de Mangânês - II (N).

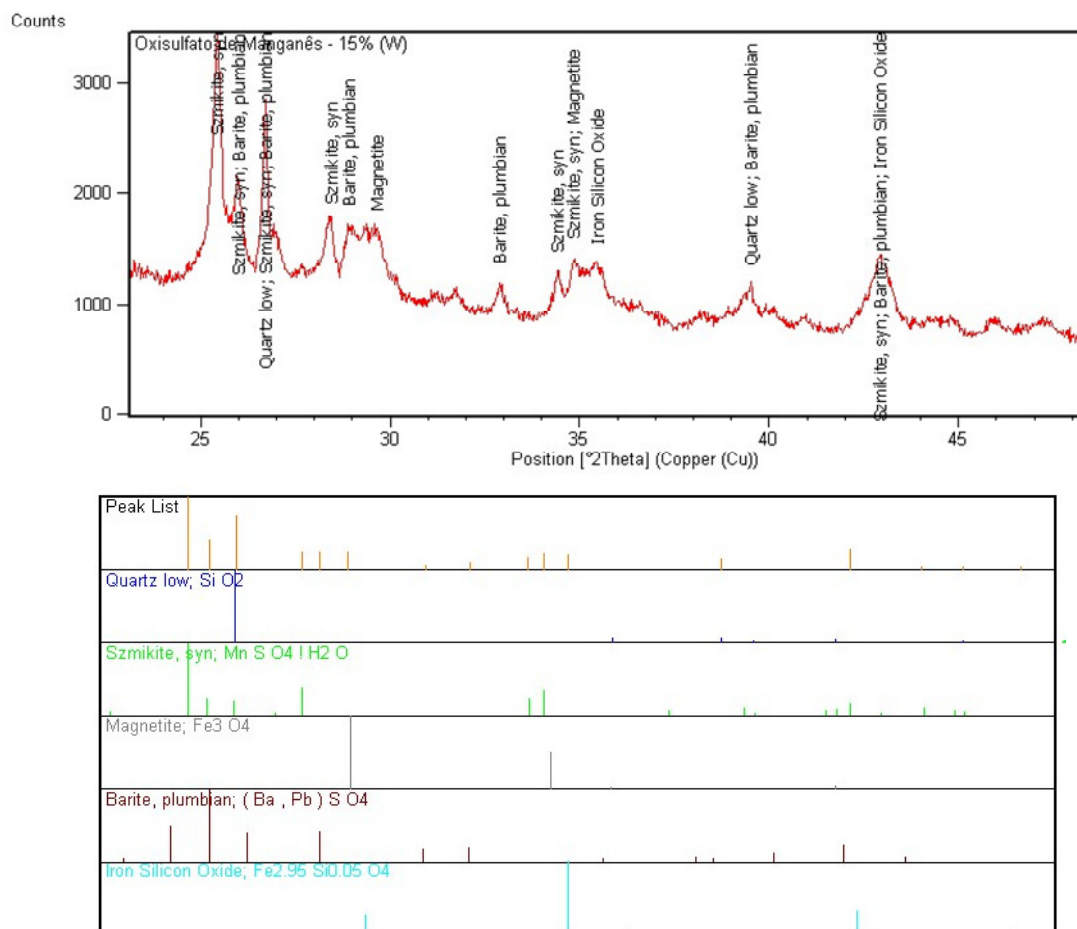


Figura 24. Difratograma de raiosX do material Torta de Manganês - III (W).

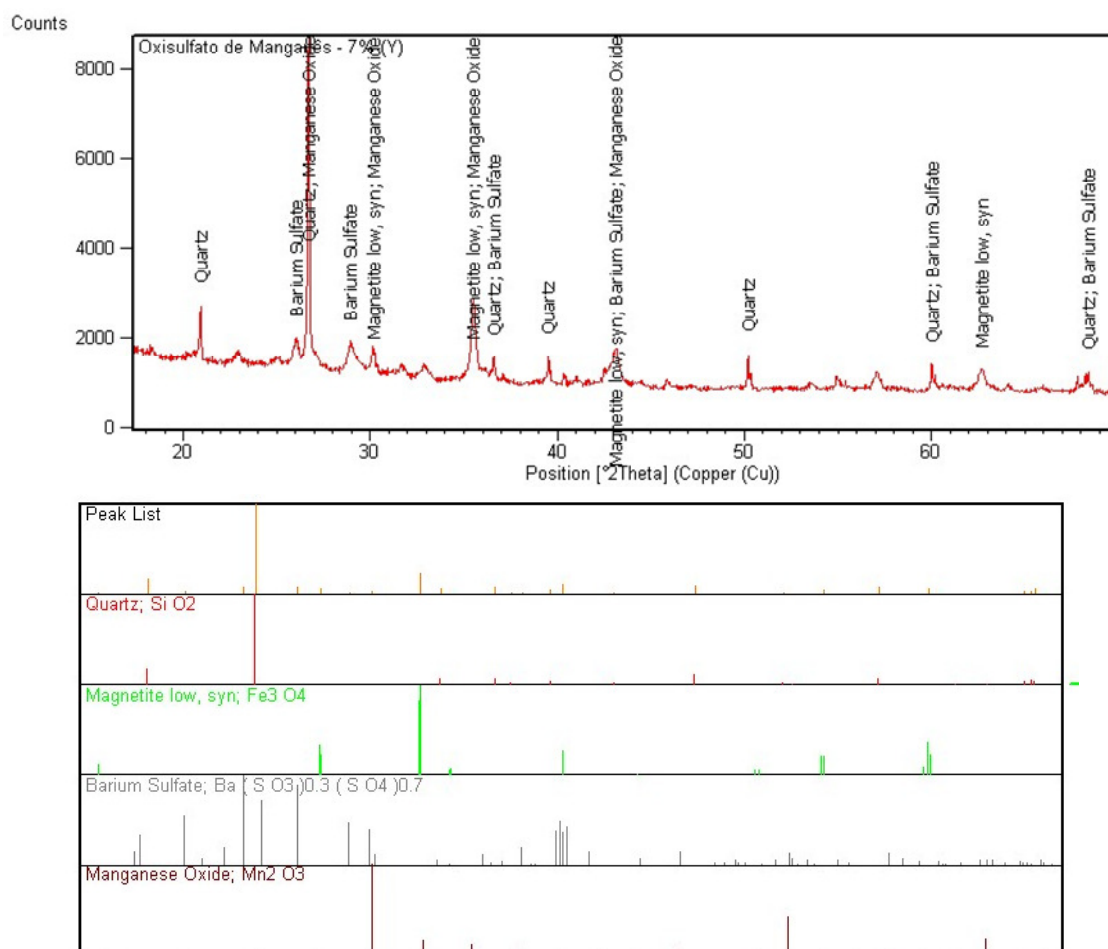


Figura 25. Difratograma de raiosX do material Torta de Manganês - IV (Y).

2.2.4 Materiais secundários contendo molibdênio

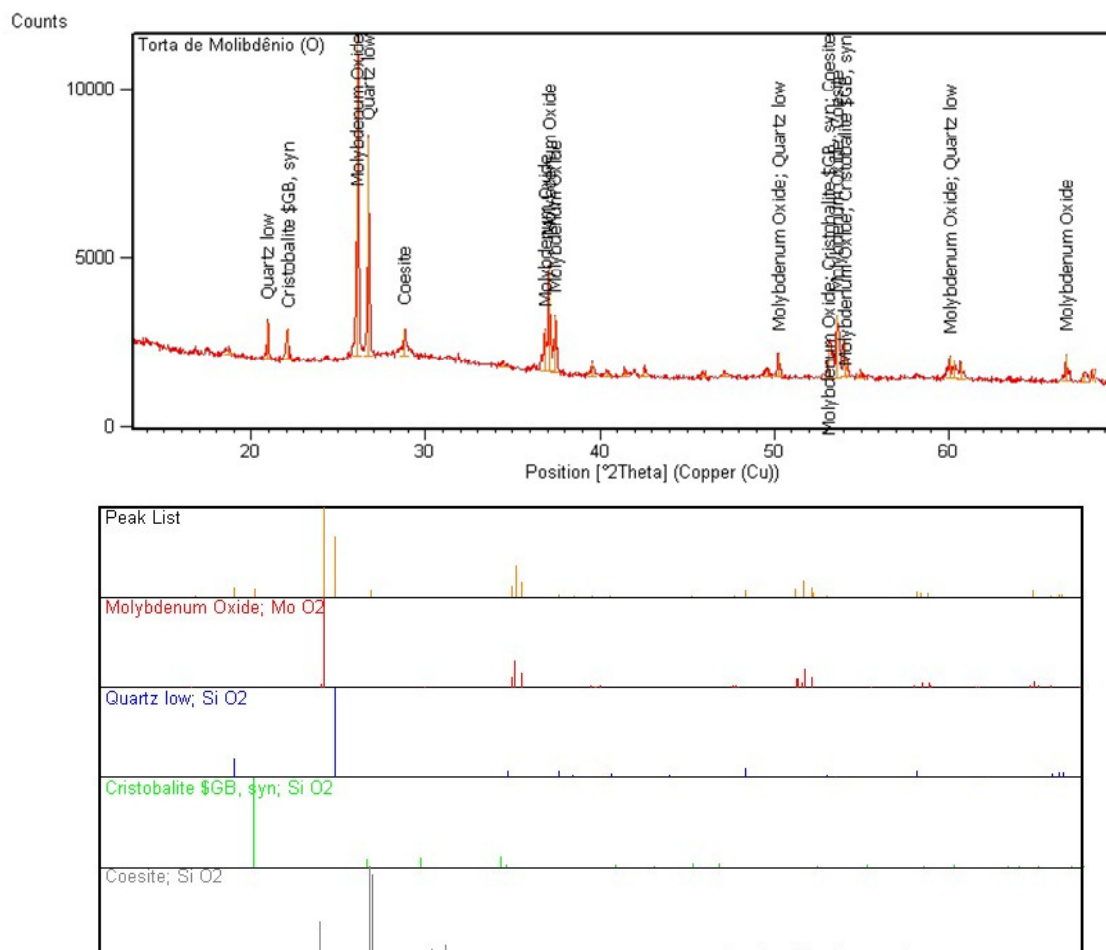


Figura 26. Difratoograma de raiosX do material Torta de Molibdênio (O).

5. REFERENCIAS

ALCARDE, J.C.; VALE, F. Avaliação química de fertilizantes com micronutrientes comercializados no Brasil (compact disc). In: **CONGRESO LATINOAMERICANO DE LA CIENCIA DEL SUELO**, 14., 1999, Pucon - Chile. CLACS 99. Temuco: Universidade de La Frontera, 1999.

ACCIOLY, A.M.A. Pó de forno de siderurgia como fonte de micronutrientes e seu efeito no solo e na planta. 1996. 70p. Dissertação Mestrado (Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal de Lavras.

ALCARDE, J.C.; VALE, F. Solubilidade de micronutrientes contidos em formulações de fertilizantes, em extratores químicos. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 27, n. 2, p. 363-372, 2003.

ANDERSON, W.B.; PARKPIAN, P. Effect of soil applied iron by product on micronutrient concentration in sorghum cultivars. **Journal of Plant Nutrition**, Lexington, v.7, p.1333-1343, 1998.

AMARAL-SOBRINHO, N.M.B.; VELLOSO, A.C.X.; OLIVEIRA, C. Solubilidade de metais pesados em solo tratado com resíduo siderúrgico. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Campinas, v.21, n.1, p.9-16, 1997.

BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J.G.; FERREIRA, E.V.O.; JÚNIOR, L.A.F.; ALCARDE, J.C.; Métodos para quantificação de manganês disponível em fertilizantes. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, No. 7, p.1616 – 1622, 2007a.

BASTOS, A.R.R.; CARVALHO, J.G.; LOPES, A.S.; ALCARDE, J.C.; Métodos de extração para quantificação e cobre disponível em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.32, p.229-236, 2007b.

Bastos, A.R.R.; Avaliação da solubilidade de cobre e manganês em fertilizantes e da disponibilidade desses nutrientes a plantas de arroz Tese de Doutorado, Universidade Federal de Lavras, Brasil, 2004.188p.

BRASIL. Ministério da Agricultura. **Análises de corretivos, fertilizantes e inoculantes - Métodos oficiais**. Brasília: Laboratório Nacional de Referência Vegetal (LANARV)/ Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária, 1983. 104 p.

BRASIL, Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa MAPA Nº 5, de 23 de fevereiro de 2007. Dispõe sobre os materiais autorizados para o uso como fertilizantes. Publicado no **Diário Oficial da União** de 01/03/2007, Anexo II.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA No 28, de 20 de julho de 2007. Dispõe sobre os métodos analíticos reconhecidos para determinação de metais pesados tóxicos em fertilizantes, corretivos agrícolas, condicionadores do solo e substratos para plantas. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 21 de julho de 2007. Seção 1, p.23-23.

BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Instrução Normativa SDA No 27, de 05 de junho de 2006. Dispõe sobre as concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas e ervas daninhas. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 09 de junho de 2006. Seção 1, p.15- 16.

CANADA. Agriculture and Agri-Food Canada. **Guidelines to the fertilizers act and regulations**. 2.ed. Ottawa: Plant Health and Production Division, 1996. 98p.

CALIFORNIA CODE OF REGULATIONS. Article 1, Standards and labeling. California, 2007. Disponível em :< <http://dir.ca.gov/dlse/ccr.htm>>. Acesso em: 10 mai. 2009.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. Decisão de Diretoria No 120-2009-C, de 26 de maio de 2009. Dispõe sobre recomendações para o licenciamento de empresas produtoras de matérias primas para a produção de micronutrientes, empresas fabricantes de micronutrientes e de empresas produtoras de fertilizantes ou misturadoras que utilizam micronutrientes. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, SP, 29 de maio de 2009. Poder Executivo - Seção I, p.43.

CUNHA, J.F; GOMIDE, I.; MILTON, S. Proposta preliminar para o aproveitamento de resíduos industriais como fonte de micronutrientes. ANDA, 2009. 78p. Não publicado.

CHANG, A.C.; PAGE, A.L.; WU, L.; KRAGE, N.J; CHEN, W. Fertilizer applications and trace elements in vegetable production soils of California. **Water Air Soil Pollution, Dordrecht**, v.219, p. 190-219, 2008.

COTRIN, R.A. Materiais Secundários Com Potencial de Utilização na Produção de Fertilizantes Micronutrientes. Apresentação no Encontro Técnico, **4ª Reunião Ordinária do Grupo de Trabalho Interinstitucional Sobre Uso de Resíduos Industriais Indicados Como Matéria Prima para Fabricação de Produtos Fornecedores de Micronutrientes Utilizados como Insumo Agrícola** In: Proposta preliminar para o aproveitamento de resíduos industriais como fonte de micronutrientes, 2009, CETESB, São Paulo, 2009. P.180. Não publicado.

DIAZ-BARRIENTOS, E.; MADRID, L.; CABRERA, F.; CONTRERAS, M.C. Comparison of two methods of sample preparation for determination by atomic absorption spectrophotometry of heavy metals in soils and sediments. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v.22, n.15/16, p.1559-1568, 1991.

DUFFUS, H.S. "Heavy Metals"—A Meaningless term? International union of pure and applied chemistry and human health division clinical chemistry section commission of toxicology ministry section, commission on toxicology. **Pure and Applied Chemistry**, Oxford, v. 74, n. 5, p. 793–807, 2004.

FRANKLIN, R.E.; DOUIS, L.; BROWN, R.; KEMP, T. Trace element content of selected fertilizers and micronutrient source materials. **Communications in soil science and plant analysis**. Philadelphia. V.36, p.1591-1609, 2005.

Gázquez, M.J.; Bolívar J.P; García-Tenorio R; Vaca F. Physicochemical characterization of raw materials and co-products from the titanium dioxide industry. **Journal of Hazardous Materials, Amsterdam**, v.166, , p. 1429 – 1440, 2009.

Inorganic Crystal Structure Database, Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-1754 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany 2007.

INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. ICDD PDF-2 Inorganic database –. Campus Boulevard, Newton Square, Pennsylvania 37 – 1485p. 2003.

LIM, C.H.; JACKSON, M.L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A.L. **Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties**. 2.ed. [S.l.] : ASA / SSSA, 1982. part 2, p.1-12.

LECHLER, P.J.; ROY, W.R.; LEININGER, R.K. Major and trace element analysis of 12 reference soils by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Soil Science**, Baltimore, v.130, p.238-241, 1980.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G.C.; OLIVEIRA, S.A. de. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2. ed. Piracicaba: POTAFOS, 1997. 319 p.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Editora Agronômica Ceres, 2006. 631p.

MORAES, M.F. Micronutrientes e metais pesados tóxicos: do fertilizante ao produto agrícola, 108p. Tese de doutorado. Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, 2009.

MORVEDT, J. Tecnologia e produção de fertilizantes com micronutrientes. Presença de elementos tóxicos. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P. da; VAN RAIJ; B. , ABREU, C. A. de (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, p. 237-251, 2001.

MORTVEDT, J.J. Plant uptake of heavy metals in zinc fertilizers made from industrial byproducts. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.14, n.3. p.424-427, 1985.

MORTVEDT, J.J. Cadmium levels in soils and plants from some long-term soil fertility experiments in the United States of America. **Journal of Environmental Quality**, Madison, v.16, n.2, p.137-142, 1987.

Mortvedt, J.J.; Gilkes, R.J. Zinc fertilizers. In: RODSON, A.D. (Ed.) **Zinc in Soils and Plants**,. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, p. 33-42, 1993.

MORTVEDT, J.J. Crop response to level of water-soluble zinc in granular zinc fertilizers. **Fertilizer Research**, Dordrecht, v. 33, n. 3, p. 249-255, 1992.

MORTVEDT, J.J. Micronutrients fertilizer technology. In: MORTVEDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M.; WELCH, R. M. (Ed.). **Micronutrients in agriculture**. 2. ed. Madison: Soil Science Society of America, p. 523-548, 1991.

Otero, N; Vitòria, L.; Soler, A.; Canals, A. - Fertilizer characterization: Major, trace and rare earth elements. **Applied Geochemistry**, Amsterdam , v.20, , p.1473–1488, 2005.

PAN, W.L.; STEVENS, R.G.; LABNO, K.A. Cadmium accumulation in wheat and potato from phosphate and waste-derived zinc fertilizers. In: HALL JÚNIOR, W.L.; ROBARGE, W.P. (Ed.). **Environmental impact of fertilizers on soil and water**. Washington: ACS, 2004. cap.9, p.112-123.

RAIJ, B.van.; Pesquisa e desenvolvimento em micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. cap.1, p.1-11.

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. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v.23, n.4, p.971-979, 1999.

RODELLA, A.A.; ALCARDE, J.C. Legislação sobre micronutrientes e metais pesados. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P.; RAIJ, B.; ABREU, C.A. (Ed.). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPQ/FAPESP/POTAFOS, 2001. cap. 22, p. 555-576.

SALDANHA, M.F.C.; Pèrez, D.V.; MENEGUELLI N.A.; MOREIRA, J.C.; VAITSMAN, D.S.; Avaliação de cinco tipos de abertura para determinação dos teores de ferro, manganês e zinco em alguns solos brasileiros In: In: CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE CIÊNCIA DO SOLO, 13., Águas de Lindóia, 1996. Resumos. Águas de Lindóia, Sociedade Latino-Americana de Ciência do Solo, 1996. CD-ROM.

SANTOS, G.C.G.; ABREU, C.A.; CAMARGO, O.A.; ABREU, M.F. Pó-de-aciaria como fonte de zinco para o milho e seu efeito na disponibilidade de metais pesados. **Bragantia**, Campinas, v.61, n.3, p.257-266, 2002.

SILVA, F.A.M. Fracionamento e biodisponibilidade de metais para o feijoeiro em solos tratados com pó de forno de aciaria elétrica. 1999. 80p. Dissertação (Mestrado) Universidade Federal de Lavras.

SILVA, F.N.; FURTINI NETO, A.E.; CHANG, A.C. Uptake of trace elements by soybean in Typic Quartzipsamment soil treated with different phosphorus fertilizers in Brazil. In: BAÑUELOS, G.S.; LIN, Z.Q. (Eds.) **Development and uses of biofortified agricultural products**. Boca Raton: CRC Press, cap.15, p.253-277, 2009.

UPRETY, D.; HEJCMAN, M.; SZÁKOVÁ, J.; KUNZOVÁ, E.; TLUSTOŠ P. Concentration of trace elements in arable soil after long term application of organic and inorganic fertilizers. **Nutrient Cycle Agroecosystem, Dordrecht**, .v.85, p. 242-252, 2009.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 3050B**. Acid digestion of sediments, sludges, and soils. Revision 2. 1996a. 12p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/online/index.htm>> Acesso em: 15 set. 2009.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Method 3052**. Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Revision 0. 1996b. 20p. Disponível em: <http://www.epa.gov/epawastehazard/testmethods/sw846/online/index.htm> Acesso em 10 mar. 2009.

USEPA. United States Environmental Protection Agency. **Federal register**. Zinc Fertilizers Made From Recycled Hazardous Secondary Materials. V.67, No.142, 2002.p.48393-48415. Disponível em <http://www.epa.gov/osw/hazard/recycling/fertiliz/> Acesso em: 15 set. 2009.

VALE, F. Avaliação química da disponibilidade dos micronutrientes contidos nos fertilizantes. 1997. 67 p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piracicaba, SP.

VALE, F.; ALCARDE, J.C. Solubilidade e disponibilidade dos micronutrientes em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 23, n. 2, p. 441-451, 1999.

VALE, F.; ALCARDE, J.C. Extratores para avaliar a disponibilidade do zinco em fertilizantes. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 26, n. 3, p. 655-662, 2002.

Westfall, D. G.; Mortvedt, J.J.; Peterson, G.A.; Gangloff, W.J. Efficient and environmentally safe use of micronutrients in agriculture. **Communication of Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia,v. 36, p. 169-182, 2005.

X'Pert HighScore Plus Program, version 2.2.4.111. PANalytical (2007) Almelo, The Netherlands.

ANEXO – FOTOS



Foto1. Período de incubação com carbonato de cálcio e magnésio.



Foto 2. Aplicação dos tratamentos e montagem dos vasos.



Foto 3. Montagem dos vasos e visão geral do sistema de irrigação.



Foto 4. Visão geral do experimento e início do desenvolvimento das plantas de arroz.

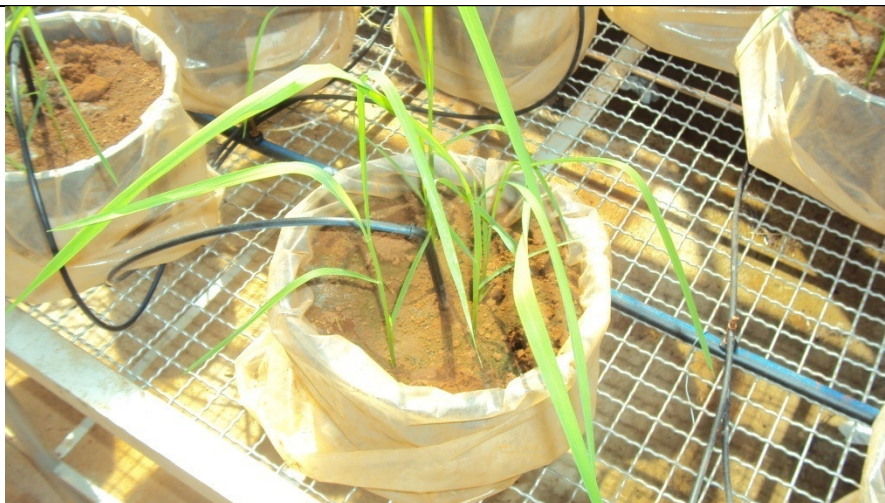
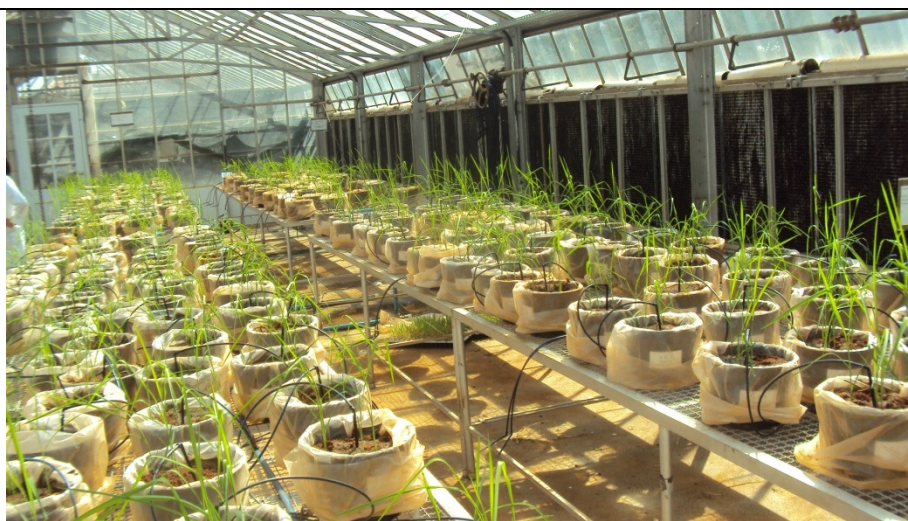
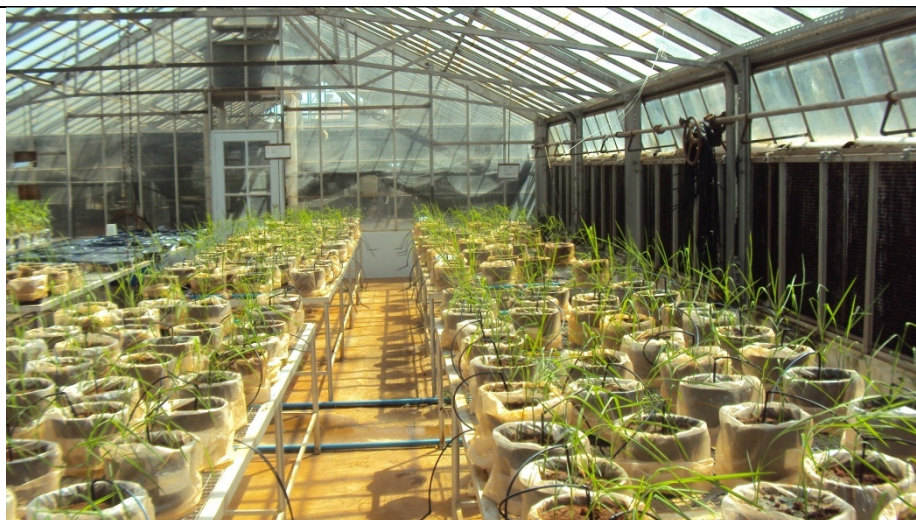


Foto 5. Desenvolvimento do arroz após o desbaste (22 de dezembro).

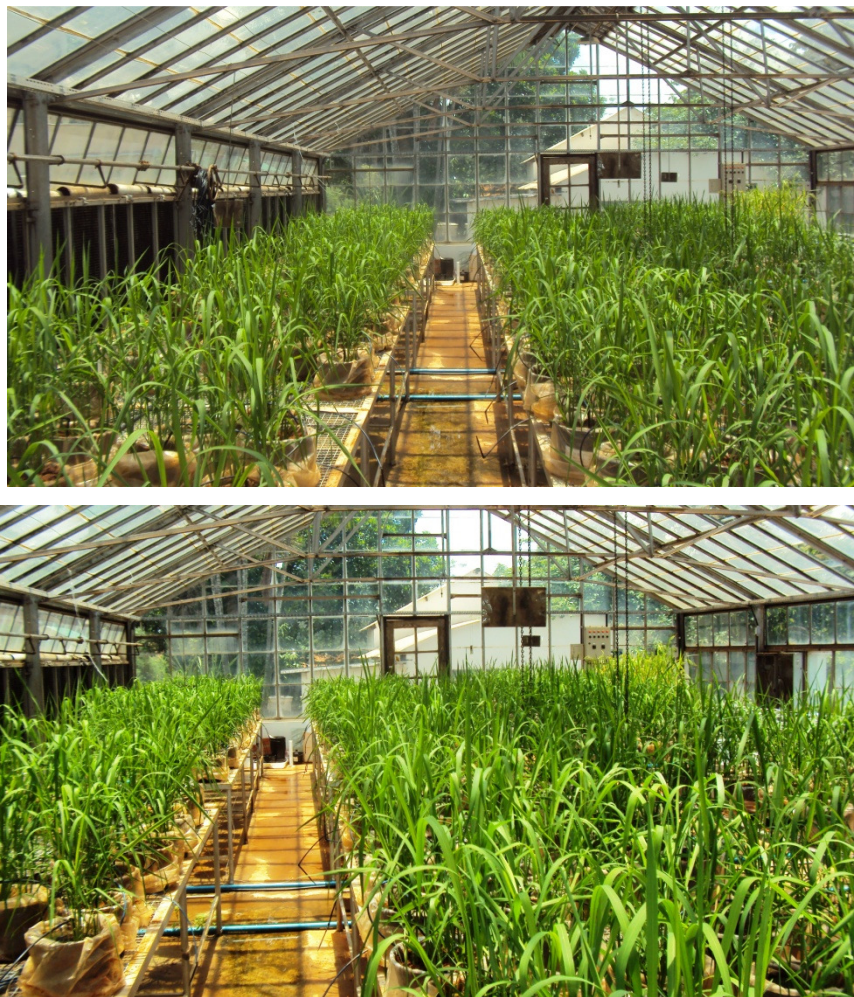


Foto 6. Vista geral da área experimental (05/01/2011).

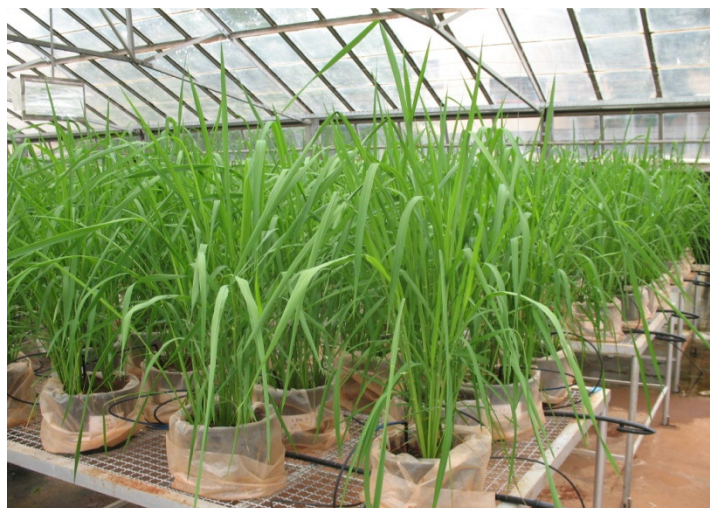


Foto 7. Vista geral da área experimental (09/01/2011).

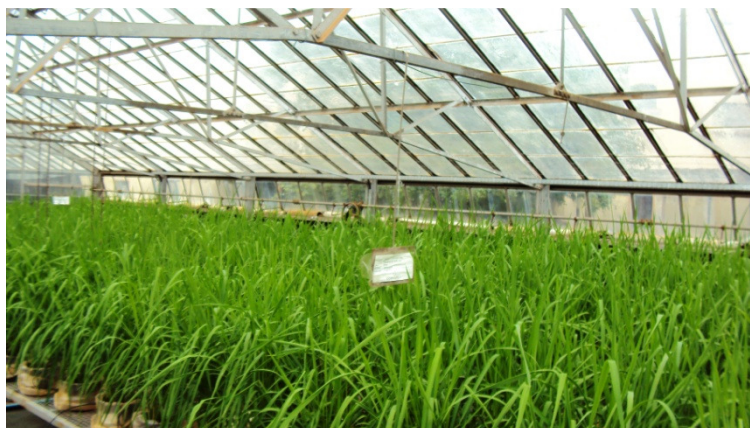


Foto 8. Vista geral da área experimental (17/01/2011).

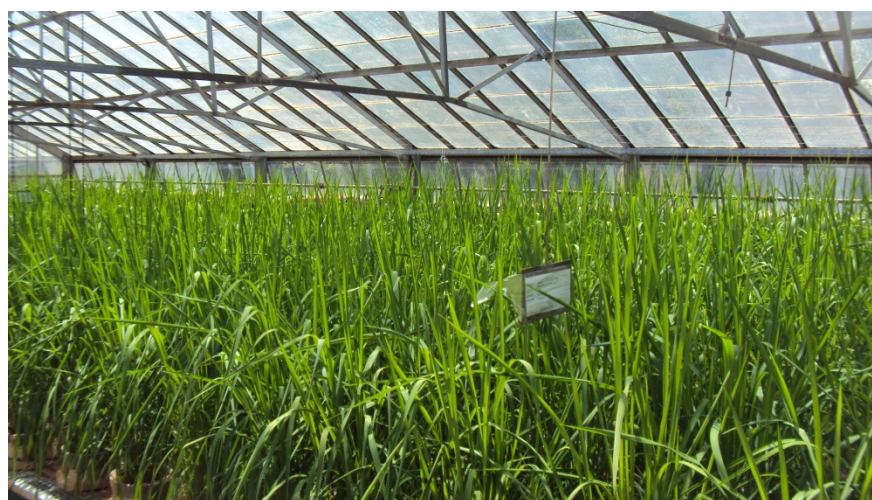


Foto 9. Vista geral da área experimental (24/01/2011).



Foto 10. Seqüência utilizada na extração ácida nos fertilizantes.



Foto 11. Procedimento de preparo de amostra para fluorescência de raios – X.



Foto 12. Procedimento de preparo de amostra para difratometria de raios – X (as amostras foram moídas conforme procedimento anterior).