

TRANSFERÊNCIA DE METAIS PESADOS, FLÚOR E RADIONUCLÍDEOS PARA SOLOS AGRÍCOLAS NA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ (SP)

Fabiano Tomazini da CONCEIÇÃO¹ & Daniel Marcos BONOTTO²

(1) Unidade Diferenciada Sorocaba/Iperó (UDSI), Campus de Sorocaba. Avenida Três de Março, 551 – Alto da Boa Vista. CEP 18087-180. Sorocaba, SP. Endereço eletrônico: ftomazini@sorocaba.unesp.br. (2) Departamento de Petrologia e Metalogenia, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP. Avenida 24-A, 1515 – Bela Vista. CEP 13506-900. Rio Claro, SP. Endereço eletrônico: dbonotto@rc.unesp.br.

Introdução

Características Gerais da Bacia do Rio Corumbataí

Amostragem e Técnicas Analíticas

Resultados e Discussões

Riscos Ambientais Associados aos Metais Pesados e Flúor

Riscos Ambientais Associados aos Radionuclídeos

Considerações Finais

Agradecimentos

Referências Bibliográficas

RESUMO – O uso de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas nas plantações de cana-de-açúcar pode levar a um aumento na concentração de alguns elementos no solo, de onde passariam às plantas (principalmente em solos ácidos) e destas, como forragem ou alimento, ao animal e homem. Este trabalho visou estudar a transferência de metais pesados (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn), flúor e radionuclídeos (²³⁸U, ²³⁴U, ²²⁶Ra, ²³²Th e ⁴⁰K) de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas para solos agrícolas na bacia do Rio Corumbataí (SP). Os produtos utilizados e coletados nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí são: fertilizantes fosfatados NPK 5:25:25 (duas amostras), calcários dolomíticos (uma amostra) e calcíticos (duas amostras), gesso (duas amostras) e KCl (duas amostras). Os metais pesados foram determinados por espectrometria de absorção atômica (AAS), o flúor por potenciometria, e os radionuclídeos por espectrometria alfa e gama. Metais pesados (17,8; 31,2; 75,2; 69,5; 138,8; 114,9 e 342,9 g/ha de Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e F, respectivamente) e radionuclídeos (0,47; 0,16; 0,17 e 6,33 Bq/kg de solo para ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th e ⁴⁰K, respectivamente) existentes nos fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas são adicionados anualmente nas plantações de cana-de-açúcar, mas, se usados de acordo com as taxas recomendadas, não aumentam suas concentrações em solos para níveis perigosos.

Palavras-chave: Radionuclídeos e metais pesados, solos agrícolas, fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas, plantações de cana-de-açúcar.

ABSTRACT – *F.T. da Conceição & D.M. Bonotto – Transference of heavy metals, fluorine and radionuclides to agricultural soils at Corumbataí River basin (SP).* The use of phosphate fertilizers and amendments in sugar cane crops may increase the concentration of some elements in soils, from where they would become available for plants (principally in acid soils) and transferred to the human food chain. This paper reports the transference of heavy metals (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn), fluorine and radionuclides (²³⁸U, ²³⁴U, ²²⁶Ra, ²³²Th and ⁴⁰K) from phosphate fertilizers and amendments to agricultural soils at Corumbataí River basin (SP). The products utilized and collected in sugar cane crops at Corumbataí River basin are: phosphate fertilizers NPK 5:25:25 (two samples), limestones (three samples), phosphogypsum (two samples) and KCl (two samples). The heavy metals were determined by atomic absorption spectrometry (AAS), fluorine by potentiometry and radionuclides by alpha and gamma spectrometry. Heavy metals (17.8, 31.2, 75.2, 69.5, 138.8, 114.9 and 342.9 g/ha of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and F, respectively) and radionuclides (0.47, 0.16, 0.17 and 6.33 Bq/kg of soil to ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th and ⁴⁰K, respectively) incorporated in phosphate fertilizers and amendments are annually added in the sugar cane crops, but if utilized in accordance with the recommended rates, they do not raise the concentration levels in soils up to hazards values.

Keywords: Radionuclides and heavy metals, agricultural soils, phosphate fertilizers and amendments, sugar cane crops.

INTRODUÇÃO

O primeiro estágio na formação de solos é o ataque à rocha-matriz (rocha-mãe). A alteração geoquímica atua em profundidade, atacando as rochas, facilitando a ação de agentes físicos e biológicos de desagregação, e formando um amplo complexo de alteração. A erosão age principalmente na superfície, nivelando o relevo continental e transportando a matéria solúvel e em suspensão através dos rios para o oceano. O solo resultante deste processo de alteração é utilizado, em várias

partes do mundo, para atividades agrícolas e, em países onde estes possuem baixa concentração de macro (N, P, K, Ca, Mg e S) e micronutrientes (B, Cl, Co, Fe, Mn, Mb, Ni, Na, Se, Si e Zn), há a necessidade de aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas para melhorar suas propriedades.

Fertilizantes fosfatados são manufaturados de rochas fosfáticas e, de acordo com sua origem, podem conter vários elementos menores e traços, incluindo-

se alguns metais pesados e flúor. As culturas utilizam vários elementos para seu crescimento, retirando-os dos solos e, conseqüentemente, diminuindo seu teor; por isso, a utilização de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas é importante na manutenção do teor de vários elementos. Muitos estudos nacionais e internacionais mostram uma presença variável destes elementos em fertilizantes fosfatados, o que torna impossível realizar generalizações sobre o seu impacto ambiental (Kabata-Pendias & Pendias, 1984; Adriano, 1986; Mortvedt, 1985; Freitas, 1992; Charter et al., 1993; Kponblekou & Tabatabai, 1994; Malavolta, 1994; McLaughlin et al., 1996; Gimeno-García et al., 1996; Camelo et al., 1997; Abdel-Haleem et al., 2001; Mirlean et al., 2001).

A rocha fosfática contém radionuclídeos incorporados em minerais de fosfato de cálcio (apatita). O principal fenômeno envolvido é a substituição isomórfica, ou seja, a substituição do cálcio pelo urânio devido à similaridade do tamanho de seus raios iônicos. A apatita contida nos concentrados de rocha fosfática é destruída pela ação do ácido sulfúrico durante a preparação dos superfosfatos, podendo concentrar ainda mais os radionuclídeos nos produtos finais. Vários

autores relatam a existência de radionuclídeos em fertilizantes derivados de rochas fosfáticas (Menzel, 1968; Pfister et al., 1976; Ring, 1977; Paschoa et al., 1984; Sam & Holm, 1995; Bolívar et al., 1995; Alam et al., 1997; Ibrahim, 1998; Khan et al., 1998; Sam et al., 1999; Mazzilli et al., 2000; Khater et al., 2001).

A bacia do Rio Corumbataí está localizada na região central do estado de São Paulo e é intensamente utilizada para atividades agrícolas (plantação de cana-de-açúcar). O uso de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas nas plantações de cana-de-açúcar pode levar a um aumento de determinados elementos no solo, de onde passariam às plantas (principalmente em solos ácidos) e destas, como forragem ou alimento, ao animal e homem. Por isso, é importante conhecer a proporção dessas transferências, o que representam para a saúde animal e humana e o que se pode fazer para evitar uma eventual acumulação excessiva (Malavolta, 1994). Assim, o objetivo deste trabalho consiste em avaliar a transferência para os solos na bacia do Rio Corumbataí de metais pesados (Cr, Cu, Zn, Ni, Cd e Pb), flúor e radionuclídeos (^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K), contidos em fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas utilizados nesta bacia.

CARACTERÍSTICAS GERAIS DA BACIA DO RIO CORUMBATAÍ

A bacia do Rio Corumbataí possui uma área de aproximadamente 1.710 km², situando-se na porção centro-leste do Estado de São Paulo entre os paralelos 22°05' e 22°40' de latitude sul e meridianos 47°55' e 47°30' a oeste de Greenwich (Figura 1). As características gerais da bacia do Rio Corumbataí estão representadas na Tabela 1.

A bacia do Rio Corumbataí situa-se na Depressão Periférica Paulista e é descrita como uma faixa erosiva deprimida entre escarpas mais avançadas da zona de

cuestas, que delimitam a borda oriental dos derrames basálticos, e o Planalto Cristalino, que em determinado período geológico sofreu processos de aplainamento, resultando em uma superfície de erosão (Penteado, 1976).

A área é drenada pelo Rio Corumbataí, sendo seus principais afluentes os rios Passa Cinco e das Cabeças e o Ribeirão Paraíso na margem direita, e o Ribeirão Claro e o Córrego da Assistência na margem esquerda. O clima é do tipo Aw (classificação de Köppen), ou

TABELA 1. Principais características da bacia do Rio Corumbataí (Conceição, 2004).

Área	1.710 km ²
Localização	Entre 22°05' e 22°40' S; 47°30' e 47°55' W
Altitude	Máximo de 800 m e mínimo de 470 m
Clima	Tipo Aw (clima tropical chuvoso)
Precipitação média anual	1505,00 mm
Temperatura média anual	~ 22° C
Vazão média anual	25,92 m ³ .s ⁻¹
Geologia	Rochas sedimentares e ígneas
Solos	Argissolos, latossolos, neossolos e gleissolos

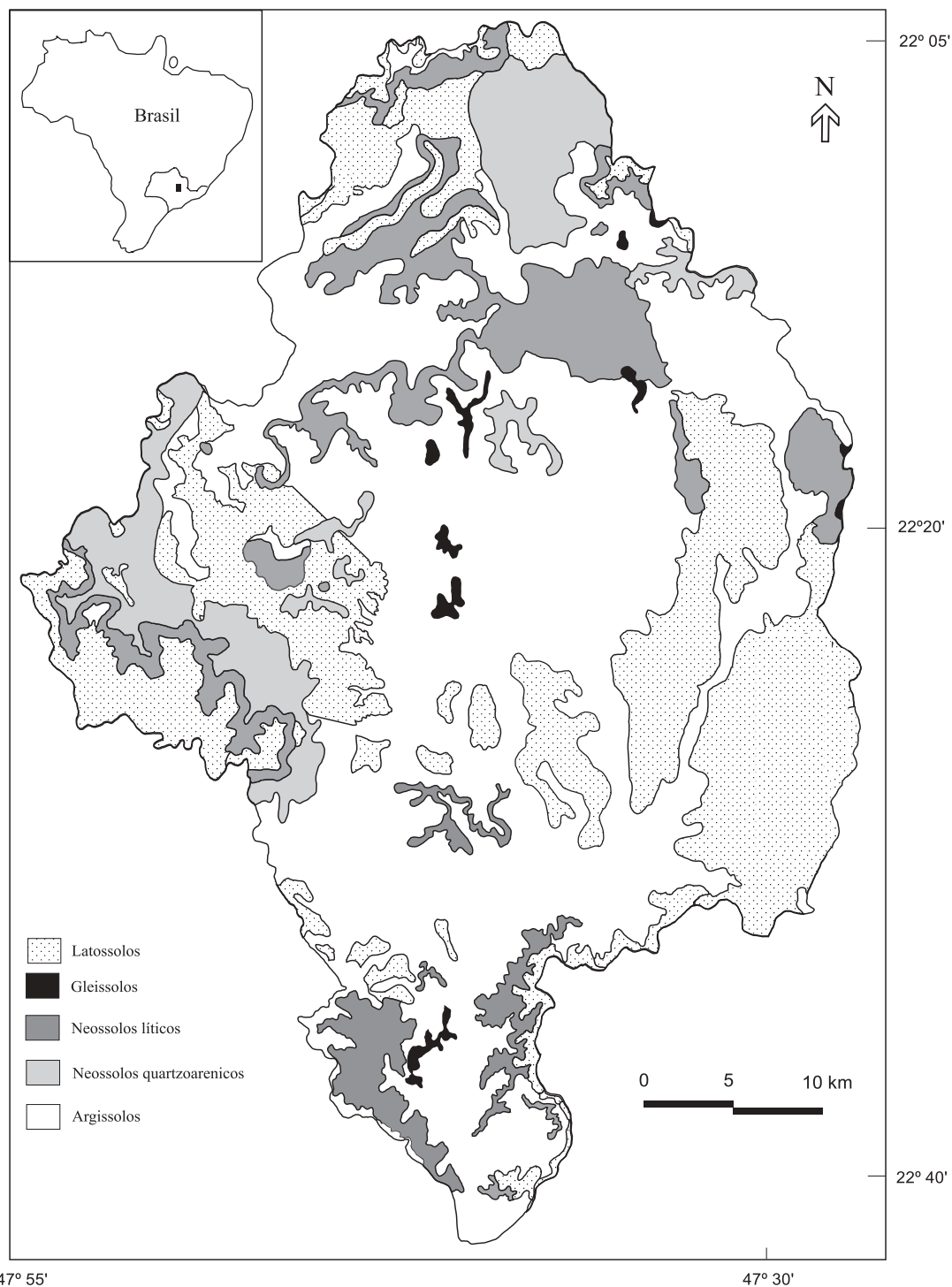


FIGURA 1. Mapa pedológico esquemático da bacia do Rio Corumbataí.

seja, clima tropical chuvoso, com chuvas no verão e inverno seco. A temperatura média anual em quase todos os meses do ano é superior a 18°C, ultrapassando no mês mais quente os 22°C, enquanto a precipitação do mês mais chuvoso é dez vezes superior à do mês mais seco, com média de 1.505 mm de chuva por ano na cidade de Rio Claro (Conceição, 2000).

Do ponto de vista geológico, a bacia do Rio Corumbataí está inserida na Bacia Sedimentar do

Paraná, que possui uma área de 1.000.000 km² em território brasileiro. Diversas unidades estratigráficas da Bacia Sedimentar do Paraná cobrem a bacia do Rio Corumbataí (IPT, 1981): Subgrupo Itararé e Formação Tatuí (Grupo Tubarão), formações Irati e Corumbataí (Grupo Passa Dois), formações Pirambóia, Botucatu, Serra Geral e rochas básicas intrusivas (Grupo São Bento) e diferentes tipos de coberturas cenozóicas, como a Formação Rio Claro, depósitos recentes e terraços

sedimentares. Entre os vários tipos de solos que ocorrem na bacia do Rio Corumbataí, os Argissolos vermelho-amarelo e Latossolos (vermelho distrófico, vermelho-escuro e vermelho-amarelo) cobrem aproximadamente

65% da área dessa bacia. Há mais quatro tipos de solos na bacia do Rio Corumbataí: argissolos vermelhos distróficos, neossolos líticos, gleissolos e neossolos quartzoarenicos (Conceição, 2004).

AMOSTRAGEM E TÉCNICAS ANALÍTICAS

Os produtos utilizados e coletados nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí para este estudo são: fertilizantes fosfatados NPK 5:25:25 (duas amostras), calcários dolomíticos (uma amostra) e calcínicos (duas amostras), gesso (duas amostras) e KCl (duas amostras).

Em todos os produtos, os principais óxidos (P_2O_5 , CaO, SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO, TiO_2 , BaO e SrO) foram quantificados pela técnica de fluorescência de raios X no LABOGEO (Laboratório de Geoquímica) da UNESP/Rio Claro. Para análise dos metais pesados (Cr, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) procedeu-se digestão de 0,5 g de amostra (depois de moída até 200 mesh) com 30 mL de HCl e 10 mL de HNO_3 e emprego da espectrometria de absorção atômica (AAS) na empresa Lakefield Geosol, de Belo Horizonte (limite inferior de detecção: Cd = 1 ppm, Cr, Cu, Ni e Zn = 2 ppm e Pb = 5 ppm; limite superior de detecção = 5000 ppm para todos os elementos). A extração de flúor foi realizada com 50 mL de ácido cítrico 0,5M e a sua medida conduzida por potenciometria.

A concentração de urânio e a composição isotópica para todos os produtos foram determinadas pelo uso da espectrometria alfa (Bonotto, 1996), onde o ^{232}U foi o traçador utilizado. Aproximadamente 1,0 g de cada amostra foi moído até 200 mesh e digerido com 30 mL de HCl e 10 mL de HNO_3 . A solução foi evaporada e o resíduo dissolvido com HCl 8 M. O urânio foi coprecipitado com $Fe(OH)_3$, o ferro extraído com éter isopropílico e o urânio separado do tório e outros elementos em uma resina de troca aniônica. A alíquota contendo urânio foi transferida para uma célula de eletrodeposição e o urânio precipitado em um disco

de aço após três horas. Um detector de barreira de superfície Si(Au) foi utilizado para a contagem da atividade alfa. A atividade dos isótopos de urânio foi calculada pela diluição isotópica das taxas de contagem dos picos de ^{238}U e ^{232}U e a razão de atividade RA foi calculada das taxas de contagem dos picos de ^{238}U e ^{234}U .

A espectrometria gama foi utilizada para quantificar a atividade de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K para todos os produtos. A espectrometria gama baseia-se na detecção, ampliação e contagens dos fótons gerados pela interação da radiação gama com um cristal de NaI(Tl), sendo o detector calibrado (em energia e atividade) com fontes radioativas de ^{137}Cs e ^{60}Co , padrões do NBL (New Brunswick Laboratory, United States Department of Energy) e KCl (P.A.). Todas as amostras foram moídas, acondicionadas em caixas de alumínio (62 mm de diâmetro e 23 mm de altura) e seladas para obter, em quatro semanas, equilíbrio secular entre o ^{226}Ra , ^{232}Th e seus “filhos” de curta meia-vida. A atividade de ^{226}Ra foi avaliada através da emissão dos raios gama (1,76 MeV) de seu “filho” ^{214}Bi ; ^{232}Th foi determinado através da emissão gama do ^{208}Tl (2,62 MeV); ^{40}K foi diretamente mensurado em seu pico de energia (1,46 MeV) (Duarte, 1997).

Para se estimar a dose gama externa e interna devido aos radionuclídeos é possível utilizar o Ra_{eq} , que assume que 370 Bq de $^{226}Ra/kg$, 259 Bq de $^{232}Th/kg$ e 4810 Bq de $^{40}K/kg$ produzem a mesma dose gama, isto é, o Ra_{eq} numa amostra é definido como: $Ra_{eq} = A_{Ra} + 1,43A_{Th} + 0,077A_K$, onde A_{Ra} , A_{Th} e A_K são as atividades específicas de ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K em Bq/kg, respectivamente (Beretka & Mathew, 1985).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados da análise dos principais óxidos, metais pesados, flúor e radionuclídeos em fertilizantes fosfatados NPK (5:25:25) e corretivos agrícolas utilizados na cultura de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí estão representados nas Tabelas 2 a 4 e Figura 2.

Os fertilizantes NPK e os corretivos agrícolas contribuem com distintos aportes de elementos nos solos: o NPK quase que exclusivamente com P_2O_5 e

CaO (um pouco de TiO_2), o gesso mais expressivamente com CaO, TiO_2 , BaO e SrO, e os calcários com altas concentrações de CaO, MgO e SiO_2 (Tabela 2). Em relação aos metais pesados e flúor (Tabela 3), o NPK e o gesso contribuem com todos os metais pesados e, principalmente, com F. Os calcários são responsáveis pelas principais transferências de Cd, não contribuindo o calcário calcítico e o KCl com F. Quando se comparam as variações de concentração

TABELA 2. Principais óxidos nos fertilizantes NPK e corretivos agrícolas usados na bacia do Rio Corumbataí.

Amostra	Descrição	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ %	MgO	TiO ₂	BaO	SrO	PF ¹
1	Fertilizante NPK	18,71	5,48	0,53	0,15	1,44	0,39	0,14	0,19	0,09	
2	Fertilizante NPK	18,52	5,64	0,46	0,14	1,44	0,28	0,16	0,20	0,08	
3	KCl	0,02	0,38	0,25	0,05	0,14	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	
4	KCl	0,01	<0,10	0,15	0,04	0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	
5	Calcário dolomítico	0,16	24,99	6,79	1,05	0,60	23,41	<0,10	<0,10	<0,10	43,00
6	Calcário calcítico	<0,10	29,11	7,26	0,89	<0,10	20,92	<0,10	<0,10	<0,10	42,23
7	Calcário calcítico	<0,10	29,95	7,25	0,57	<0,10	21,00	<0,10	<0,10	<0,10	41,11
8	Gesso	1,40	36,42	2,15	0,27	0,70	0,18	0,49	1,92	0,63	10,24
9	Gesso	1,41	35,63	2,08	0,23	0,73	<0,10	0,51	2,07	0,65	9,77

¹ Perda ao fogo**TABELA 3.** Metais pesados e flúor nos fertilizantes fosfatados NPK e corretivos agrícolas usados na bacia do Rio Corumbataí.

Amostra	Descrição	Cd	Cr	Cu	Ni (ppm)	Pb	Zn	F
1	Fertilizante NPK	1	19	19	20	27	63	150,60
2	Fertilizante NPK	2	8	20	23	27	57	142,80
3	KCl	2	4	10	11	33	18	<0,02
4	KCl	2	7	14	15	30	18	<0,02
5	Calcário dolomítico	6	9	52	7	20	5	64,80
6	Calcário calcítico	5	3	5	18	43	34	<0,02
7	Calcário calcítico	5	3	5	20	44	20	<0,02
8	Gesso	3	8	10	18	33	29	125,40
9	Gesso	3	7	6	14	27	19	156,80

TABELA 4. Atividade dos radionuclídeos (Bq/kg), Ra_{eq} (Bq/kg), taxa de exposição (nGyh⁻¹) e razão de atividade ²³⁴U/²³⁸U e ²²⁶Ra/²³⁸U nos fertilizantes NPK e corretivos agrícolas usados na bacia do Rio Corumbataí.

Amostra	Descrição	²³⁸ U	²³⁴ U	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K	Ra _{eq}	TE ¹	²³⁴ U/ ²³⁸ U	²²⁶ Ra/ ²³⁸ U
1	Fertilizantes NPK	587	587	13	20	8915	728	328	1,00	0,02
2	Fertilizantes NPK	588	588	14	31	8936	746	336	1,00	0,02
3	KCl	<0,10	<0,10	<1	<1	19341	1489	670	-	-
4	KCl	<0,10	<0,10	<1	<1	20204	1558	702	-	-
5	Calcário dolomítico	191	210	69	<1	56	73	33	1,10	0,36
6	Calcário calcítico	10	9,8	7	<1	62	12	5	0,98	0,70
7	Calcário calcítico	11	11,3	8	<1	45	11	5	1,03	0,73
8	Gesso	126	126	106	183	199	383	173	1,00	0,84
9	Gesso	155	155	137	147	169	360	163	1,00	0,88

Incerteza analítica ± 10-20% correspondente a um desvio padrão de 1 σ.

¹Taxa de exposição estimada pelo uso da DRCF = 0,0414, 0,623 e 0,461 nGyh⁻¹ por Bq/kg de ⁴⁰K, ²³²Th e ²²⁶Ra, respectivamente (UNSCEAR, 1993).

de metais pesados nas rochas fosfáticas utilizadas como fertilizantes em várias partes do mundo (Malavolta, 1994) (Cd = 1-100, Cr = 7-500, Cu = 1-1.000, Ni = 0-100, Pb = 0-10 e Zn = 4-1.000 ppm) com os valores da concentração de metais pesados nos fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas utilizados nas plantações de cana-de-açúcar na Bacia do Rio Corumbataí (Tabela 3), observa-se que a concentração de Cd, Cr, Cu Ni e Zn corresponde à variação mundial, enquanto que a de Pb é superior.

Em relação aos radionuclídeos, os fertilizantes fosfatados NPK contribuem com ²³⁸U e ⁴⁰K e o gesso com ²³⁸U, ²²⁶Ra e ²³²Th e a razão de atividade ²³⁴U/²³⁸U nesses produtos indica geralmente equilíbrio radioativo (1), sendo a razão de atividade ²²⁶Ra/²³⁸U sempre menor que 1. Os calcários contribuem pouco com estes radionuclídeos relativamente aos demais produtos. Uma comparação dos produtos analisados com diferentes rochas fosfáticas utilizadas como fertilizantes fosfatados por todo mundo (Tabela 5),

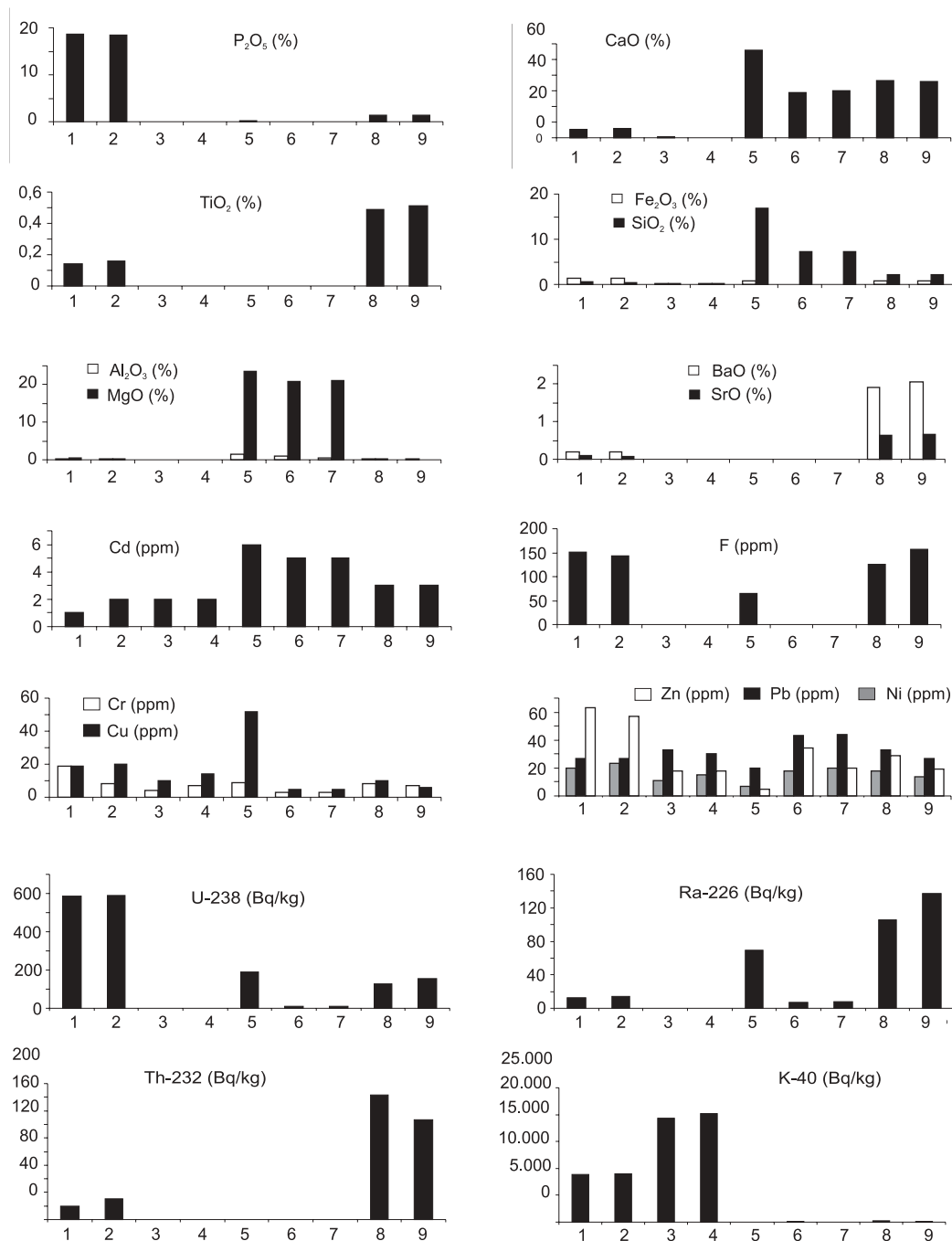


FIGURA 2. Principais óxidos, metais pesados, flúor e radionuclídeos nos fertilizantes fosfatados (NPK), corretivos agrícolas, KCl e gesso utilizados nas plantações de cana-de-açúcar na Bacia do Rio Corumbataí (SP).

mostra que a atividade dos radionuclídeos nos fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas insere-se no intervalo de variação mundial para os fertilizantes fosfatados. Se for considerada uma dose efetiva anual média para fontes naturais de 2,4 mSv por ano (UNSCEAR, 1993), então, o máximo de Ra_{eq} seria de 544 Bq/kg. Os fertilizantes fosfatados e KCl possuem atividade de Ra_{eq} maior que 544 Bq/kg (Tabela 4), porém, os outros corretivos agrícolas possuem valor menor que este.

RISCOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS AOS METAIS PESADOS E FLÚOR

O sistema solo-planta é comumente descrito por vários compartimentos que se comunicam mediante reações de transferências, todas elas reversíveis, onde se pode incluir os fertilizantes e corretivos. A fase sólida consiste do complexo organomineral do solo, ou seja, de associação argila, silte e areia com o húmus.

Todos os elementos essenciais devem estar pre-

TABELA 5. Atividade dos radionuclídeos e Ra_{eq} (Bq/kg) em rochas fosfáticas usadas como fertilizantes fosfatados em diferentes países.

País	^{238}U	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	Ra_{eq}	Referência
Brasil (Araxá)	1849	-	-	-	-	Cullen & Paschoa (1978)
Brasil (Jacupiranga)	370	-	-	-	-	Lapido-Loureiro (1986)
URSS (Kola)	40	30	80	40	147	Guimond (1990)
Maroccos	1700	1600	20	10	1629	Guimond (1990)
Sudão (Uro)	2598	2263	3	52	2270	Sam & Holm (1995)
Sudão (Kurun)	684	555	1	23	558	Sam & Holm (1995)
Egito (Abu-Tartor)	408	287	24	21	323	Khater et al. (2001)
USA (North Florida)	474	648	-	-	-	Rosler et al. (1979)
Tanzânia (Arusha)	4641	5022	717	286	6069	Makweba & Holm (1993)
Israel	1726	1852	11	4	1868	Olszewska-Wasiolek (1995)
Tunísia	580	821	29	32	865	Olszewska-Wasiolek (1995)
Argélia	1627	619	64	22	712	Olszewska-Wasiolek (1995)
Jordânia	1837	1044	2	8	1048	Olszewska-Wasiolek (1995)

sententes na planta, mas nem todos os elementos presentes são essenciais. Micronutrientes, como o Cu, Ni e Zn, são essenciais para diversas funções em vegetais, sem evidências de algum dano para a saúde humana. Por exemplo, o Cu têm papel no metabolismo de fenóis e lignificação, formação do grão de pólen e fixação de N_2 , já o Ni é responsável pela uréase e o Zn pela síntese do citocromo C e formação do amido (Malavolta, 1994). Cd, Cr e Pb são elementos não essenciais (ou sem função) e dependendo das concentrações podem ser tóxicos para as plantas.

Os solos na bacia do Rio Corumbataí são normalmente ácidos com baixa concentração de matéria orgânica e micronutrientes (metais pesados ou não), o que ocasiona decréscimo da produtividade agrícola, sendo importante a adição de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas (Conceição, 2004). Nas culturas de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí a aplicação anual ocorre em taxas de 600 kg/ha (1 ha = 10.000 m²) em conjunto com 2 ton/ha de calcário, 200 kg/ha de KCl e 1,5 ton/ha de gesso (Helder Basaglia Zotelli, comunicação pessoal).

Utilizando-se os dados apresentados nas Tabelas 2 e 3 e as taxas de aplicação dos fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas, é possível estimar a quantidade anual de elementos transferidos aos solos na bacia do Rio Corumbataí, isto é, 133 kg/ha de P_2O_5 , 1341 kg/ha de CaO, 9 kg/ha de TiO_2 , 25 kg/ha de Fe_2O_3 , 243 kg/ha de SiO_2 , 25 kg/ha de Al_2O_3 , 440 kg/ha de MgO, 31 kg/ha de BaO, 10 kg/ha de SrO, 17,8 g/ha de Cd, 31,2 g/ha de Cr, 75,2 g/ha de Cu, 69,5 g/ha de Ni, 138,8 g/ha de Pb, 114,9 g/ha de Zn e 342,9 g/ha de F solúvel.

A adição de 342,9 g/ha de F pode ser responsável pela poluição de águas superficiais ou subterrâneas (Mirlean, et al., 2001), onde, sob condições geoquímicas favoráveis, poderia poluir até 245 m³ de água numa concentração equivalente à do limite de tolerância

brasileiro de 1,4 mg/L (CONAMA, 1992). As culturas de cana-de-açúcar exigem uma adição anual de micronutrientes da ordem de 2,16 g de Cu e 5,76 g de Zn por tonelada produzida (Malavolta, 1994) e considerando uma produção média de cana-de-açúcar de 80 ton/ha, então, a necessidade anual dessas culturas é de 172,8 e 460,8 g/ha de Cu e Zn, respectivamente. Fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas utilizados em plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí são responsáveis pela adição de apenas 75,2 e 114,9 g/ha de Cu e Zn, respectivamente, valores menores que os exigidos por essa cultura, o que torna indispensável o uso de outras fontes de micronutrientes (óxidos, ácidos, sais, quelatos).

Se esta transferência para cada metal pesado se dá de maneira contínua, ano a ano, então é possível comparar os resultados relativos à quantidade anual recebida com os valores permitidos de acúmulo de metais pesados no Brasil e na Inglaterra (Tabela 6). No caso do Brasil, os valores referem-se àqueles recomendados para a aplicação de lodo de estação de tratamento de esgoto, os quais serão utilizados na discussão por falta de legislação relativa à aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas. Os limites ingleses são inferiores aos valores adotados no Brasil (a única exceção é o Pb). A adição dos metais pesados considerados é menor que o limite de tolerância permitido por ano no Brasil ou na Inglaterra, e o tempo necessário de aplicação contínua para atingir o máximo permitido por ano variou de 107 anos para o Cd até 1.218 anos para o Zn (limite brasileiro). Assim, a utilização de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí, de acordo com as taxa recomendada, não oferece risco de acumulação nos solos na bacia do Rio Corumbataí. Esta conclusão encontra apoio em estudos internacionais (Mortvedt, 1985; Alcordo &

Reigheigl, 1993) e nacionais (Amaral Sobrinho, 1993; Malavolta, 1994), indicando que o aumento de Cd, Pb e Ni na cadeia alimentar humana (McLaughlin et al., 1996) não se deve a fertilizantes fosfatados ou corre-

tivos agrícolas (menos de 1 %, segundo Malavolta, 1994), mas a outras fontes antrópicas, como resíduos e esgotos industriais e domésticos, galvanoplastia e defensivos agrícolas.

TABELA 6. Estimativa da adição de metais pesados e valores permitidos na Inglaterra (UK) e Brasil (BRA).

Elemento	Permitido (UK) ¹ (kg/ha por ano)	Permitido (BRA) ² (kg/ha por ano)	Adição cana (kg/ha) por ano	Anos para atingir o permitido (UK)	Anos para atingir o permitido (BRA)
Cd	0,16	1,90	0,02	9	107
Cr	33,33	-	0,03	1068	-
Cu	9,33	75,00	0,07	124	997
Ni	2,33	21,00	0,07	34	302
Pb	33,33	15,00	0,14	240	108
Zn	18,66	140,00	0,11	162	1218

¹ Davies (1980) e Adriano (1986) ² CETESB(1999)

RISCOS AMBIENTAIS ASSOCIADOS AOS RADIONUCLÍDEOS

Assumindo a mesma taxa de aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas referida no item anterior e os valores de concentração apresentados na Tabela 4, é possível estimar a quantidade máxima anual de radionuclídeos recebida pelo solo, isto é, 71, 25, 26 e 969 Bqm⁻² de ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th e ⁴⁰K, respectivamente. Esses valores são menores que os verificados em outros locais, onde rochas fosfáticas não tratadas têm sido usadas como fertilizantes para plantações (Pfister et al., 1976; Sam et al., 1999; Khater et al., 2001). No Estado de São Paulo, perdas de ²³⁸U de solos agrícolas por lixiviação e escoamento superficial representam uma entrada antrópica de 43 % para as águas superficiais do Rio Corumbataí no período de chuva (Conceição & Bonotto, 2003), confirmando o proposto por UNSCEAR (1993), que sugere que o ²³⁸U não se acumularia nos solos devido ao seu lixiviamento nos níveis superiores pelas águas de chuva.

A contínua aplicação de fertilizantes fosfatados também pode elevar a concentração de radionuclídeos nos solos em áreas fertilizadas. Conforme demonstrado por Ferreira et al. (1997), a região de Araras (SP) apresenta anomalias radiométricas em solos desenvolvidos de rochas básicas (possuem normalmente baixa concentração de radionuclídeos) pelo uso de fertilizantes fosfatados no cultivo de cana-de-açúcar, com

anomalias de ⁴⁰K resultantes da indústria canavieira. Considerando as quantidades máximas anuais recebidas de ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th e ⁴⁰K calculadas anteriormente e assumindo que os radionuclídeos sejam distribuídos homogeneamente sobre os primeiros 10 cm de solos com uma densidade aparente de 1,5 g/cm³ (Bolívar et al., 1995), um aumento máximo de aproximadamente 0,47, 0,16, 0,17 e 6,33 Bq/kg de solo é estimado para ²³⁸U, ²²⁶Ra, ²³²Th e ⁴⁰K, respectivamente. A quantidade adicionada de ²³⁸U representa apenas 1,9% da concentração normal de ²³⁸U em solos não perturbados (média mundial de 25 Bq/kg, de acordo com Ibrahim, 1998). Utilizando-se a fórmula derivada de Pfister et al. (1976) para a estimativa da radiação externa causada pelos fertilizantes fosfatados utilizados nas plantações brasileiras, encontra-se uma exposição à radiação adicional de 0,9 nGyh⁻¹ a 1 m acima da superfície, valor que representa apenas 1,6% da média mundial de exposição ao ar livre devido à radiação gama terrestre (55 nGyh⁻¹, de acordo com UNSCEAR, 1993). Assim, o impacto radioativo e a radiação externa adicional para a população devido aos fertilizantes fosfatados são baixos e, conseqüentemente, a contribuição de radionuclídeos contido nos fertilizantes fosfatados utilizados nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí para a radioatividade natural em terras aradas é comparativamente pequena.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A falta ou baixa disponibilidade dos micronutrientes nos solos brasileiros se traduz em sintomas de deficiência e diminuição na produção de muitas culturas, tanto temporárias quanto perenes em todas as regiões.

A acumulação de metais pesados nos solos, como conseqüência do uso continuado de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas nas plantações de cana-de-açúcar na bacia do Rio Corumbataí não atinge o

limite de tolerância permitido por ano no Brasil; o tempo necessário de aplicações contínuas para atingir o máximo permitido por ano varia de 107 anos para o Cd até 1.218 anos para o Zn. Em relação aos radionuclídeos, a quantidade adicionada de ^{238}U representa apenas 1,9% da concentração normal de ^{238}U em solos não perturbados e a estimativa da radiação adicional causada pela aplicação de fertilizantes fosfatados NPK e corretivos agrícolas é de apenas 1,6% da média mundial de exposição ao ar livre devido à radiação gama terrestre.

Com isso, pode-se concluir que os metais pesados e radionuclídeos contidos em fertilizantes fosfatados e

corretivos agrícolas, se utilizados nas doses e modos recomendados, não elevam os teores desses elementos no solo a níveis indesejáveis a curto e médio prazo. Um aumento da entrada de metais pesados tóxicos (Cd e Pb) para as cadeias alimentares humanas não deve estar associado ao uso de fertilizantes fosfatados e corretivos agrícolas (em escala mundial eles contribuem com menos que 1 % da adição de metais pesados no solo), mas sim a outras fontes naturais (precipitação atmosférica e queima de carvão), agrícolas (pesticidas), antrópicas, por exemplo, esgoto ou resíduos domésticos (lodos de estação de tratamento de esgoto) ou industriais (galvanoplastia).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Processo nº 00/03136-0) pelo apoio durante a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABDEL-HALEEM, A.S.; SROOR, A.; EL-BAHI, S.M.; ZOHNY, E. Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizers components using instrumental neutron activation analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 55, p. 569-573, 2001.
2. ADRIANO, D.C. **Trace elements in the terrestrial environment**. Springer-Verlag, 1986, 533 p.
3. ALAM, M.N.; CHOWDHURY, M.; KAMAL, S.; GHOSE, S.; BANU, H.; CHAKRABORTY, D. Radioactivity in chemical fertilizers used in Bangladesh. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 8, p. 1165-1168, 1997.
4. ALCORDO, I.S. & RECHEIGL, J.E. Phosphogypsum in agriculture: a review. *Advances in Agronomy*, v. 9, p. 55-118, 1993.
5. AMARAL SOBRINHO, N.M.B. **Interação dos metais pesados de resíduos siderúrgicos com um solo podzólico vermelho amarelo**. Viçosa, 1993. 163 p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas) – Departamento de Solos, Universidade de Viçosa.
6. BOLÍVAR, J.P.; GARCÍA-TENÓRIO, R.; GARCÍA-LÉON, M. Enhancement of natural radioactivity in soils and sand-marshes surrounding a non-nuclear industrial complex. *The Science of the Total Environment*, v. 173/174, p. 125-136, 1995.
7. BONOTTO, D.M. **Comportamento hidrogeoquímico do ^{222}Rn e isótopos de urânio ^{238}U e ^{234}U sob condições controladas de laboratório e em sistemas naturais**. Rio Claro, 1996. 221 p. Tese (Livre Docência) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
8. CAMELO, L.G.L.; MIGUEZ, S.R.; MARBAN, L. Heavy metals inputs in phosphate fertilizers used in Argentina. *The Science of Total Environment*, v. 204, p. 245-250, 1997.
9. CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL. **Aplicação de lodos de sistemas de tratamento biológicos em áreas agrícolas – Critérios para projeto e operação - P 4.230**. São Paulo: CETESB, 1999. (Manual Técnico).
10. CHARTER, R.A.; TABATABAI, M.A.; SCHAFER, J.A. Metal contents of fertilizers marketed in Iowa. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 24, p. 961-972, 1993.
11. CONCEIÇÃO, F.T. **O método do desequilíbrio isotópico do urânio aplicado no estudo do intemperismo na bacia do Rio Corumbataí (SP)**. Rio Claro, 2000. 142 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
12. CONCEIÇÃO, F.T. **Comportamento geoquímico de radionuclídeos e metais pesados em solos da bacia do Rio Corumbataí (SP)**. Rio Claro, 2004. 128 p. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
13. CONCEIÇÃO, F.T. & BONOTTO, D.M. Use of U-isotopes disequilibrium to evaluate the weathering rates and fertilizer-derived uranium at São Paulo State, Brazil. *Environmental Geology*, v. 44, n. 4, p. 408-418, 2003.
14. CONAMA – CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução do CONAMA**. Brasília: Ministério do Meio Ambiente, IBAMA, 4a. ed., 1992.
15. CULLEN, T.L. & PASCHOA, A.S. **Radioactivity in certain products in Brazil, Radioactivity in Consumer Products**. Washington: US Nuclear Regulatory Commission, 1978, p. 376-379.
16. DAVIES, B.E. Trace element pollution. In: DAVIES, B.E. (Editor), **Applied soil trace elements**. John Wiley & Sons, 1980, 482 p.
17. DUARTE, C.R. **Relações Radiométricas e isotópicas na área do Projeto Rio Preto (GO)**. Rio Claro, 1997. 114 p. Dissertação (Mestrado em Geociências) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista.
18. FERREIRA, F.J.F.; SOUZA, J.L.; ROCHA, H.O.; MANTOVANI, L.E. Airborne gamma-ray spectrometry and remote sensing to map uranium accumulation in soils from long-continued application of fertilizers in Araras region, Brazil. **Twelfth International Conference Applied Geologic Remote Sensing**, v. 1, p. 223-330, 1997.
19. FREITAS, B.J. A disposição do fosfogesso e seus impactos ambientais. In: SEMINÁRIO SOBRE O USO DO GESSO NA AGRICULTURA, 2, 1992, Uberaba. *Anais...* Uberaba, 1992, p. 324-339.

20. GIMENO-GARCÍA, E.; ANDREU, V.; BOLUDA, R. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. **Environmental Pollution**, v. 92, n. 1, p. 19-25, 1996.
21. GUIMOND, R.J. **Radium in fertilizers**. Vienna: International Atomic Energy Agency (IAEA), Technical Report n. 310, Environmental behavior of radium, 1990, p. 113-128.
22. IBRAHIM, N. Determination of natural radioactivity in fertilizers by gamma ray spectroscopy. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 51, n. 4-6, p. 62, 1998.
23. IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Mapa Geológico do Estado de São Paulo, escala 1:500.00**. São Paulo: IPT, Série Monografias, 1981, v. 1, n. 6.
24. KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Ratón (FL, USA): CRC Press Inc., 1984.
25. KHAN, K.; KHAN, H.M.; TUFAIL, M.; KHATIBEH, A.J.A.H.; AHMAD, N. Radiometric analysis of Hazara Phosphate rock and fertilizers in Pakistan. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 38, n. 1, p. 77-84, 1998.
26. KHATER, A.E.M.; HIGGY, R.H.; PIMPL, M. Radiological impacts of natural radioactivity in Abu-Tartor phosphate deposits, Egypt. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 55, n. 3, p. 255-267, 2001.
27. KPONBLEKOU, A. & TABATABAI, M. Metal contents of phosphate rocks. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 26, p. 2781-2882, 1994.
28. LAPIDO-LOUREIRO, F.E. Alkaline rocks and carbonatites. In: CORDANI, U.G. (Editor) **Correlation of uranium geology between South America and Africa**. Vienna: International Atomic Energy Agency (IAEA), Technical Reports Series, 1986, n. 270, p. 345-415.
29. MAKWEBA, M.M. & HOLM, E. The natural radioactivity of the rock phosphate, phosphatic products and their environmental implications. **The Science of Total Environment**, v. 133, p. 99-110, 1993.
30. MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu impacto ambiental**. São Paulo: Produquímica, 1994, 153 p.
31. MAZZILLI, B.; PALMIRO, V.; SAUEIA, C.; NISTI, M.B. Radiochemical characterization of Brazilian phosphogypsum. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 49, p. 113-122, 2000.
32. McLAUGHLIN, M.J.; TILLER, K.G.; NAIDU, R.; STEVENS, D.P. Review: the behavior and environmental impact of contaminants in fertilizers. **Australian Journal of Soil Research**, v. 34, p. 1-54, 1996.
33. MENZEL, R.G. Uranium, radium and thorium content in phosphate rocks and their possible radiation hazard. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 16, p. 231-284, 1968.
34. MIRLEAN, N.; ROSIENBERG, A.; CRUZ, R.D.; CASATELLI, M.R.; GARCIA, M. Avaliação do flúor migrável das matérias primas e dos fertilizantes fosfatados utilizados no Rio Grande do Sul. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE GEOQUÍMICA, 8, SIMPÓSIO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DO MERCOSUL, 1, 2001, Curitiba. **Resumos Expandidos...** Curitiba: Associação Brasileira de Geoquímica, 2001.
35. MORTVEDT, J.J. Plant uptake of heavy metals in zinc fertilizers made from industrial by products. **Journal of Environmental Quality**, v. 14, n. 3, p. 424-427, 1985.
36. OLSZEWSKA-WASIOLEK, M. Estimates of the occupational radiological hazard in phosphate fertilizers industry in Poland. **Journal of Radiation Protection Dosimetry**, v. 58, p. 269-276, 1995.
37. PASCHOA, A.S.; MAFRA, O.Y.; CARDOSO, D.O.; ROCHA, A.C.S. Applications of SSNTD to the Brazilian phosphate fertilizer industry to determine uranium concentrations. **Nuclear Tracks and Radiation Measurements**, v. 8, n. 1-4, p. 469-472, 1984.
38. PENTEADO, M.M. **Geomorfologia do setor centro-ocidental da Depressão Periférica Paulista**. São Paulo: Instituto de Geografia, Universidade de São Paulo, Série Teses e Monografias, 1976, n. 22, 86 p.
39. PFISTER, R.J.; PHILLIPP, G.; PAULY, H. Population dose from natural radionuclides in phosphate fertilizers. **Radiation and Environmental Biophysics**, v. 13, p. 247-261, 1976.
40. RING, R.J. Recovery of byproduct uranium from of manufacture of phosphate fertilizers. **Atomic Energy**, p. 12-20, 1977.
41. ROSSLER, C.E.; SMITH, Z.A.; BOLCH, W.E.; PRINCE, R.J. Uranium and radium-226 in Florida phosphate materials. **Journal of Health Physics**, v. 3, p. 269-277, 1979.
42. SAM, A.K. & HOLM, E. The natural radioactivity in phosphate deposits from Sudan. **The Science of Total Environment**, v. 162, p. 173-178, 1995.
43. SAM, A.K.; AHAMED, M.M.O.; KHANGI, F.A.E.; NIGUMI, Y.O.E.; HOLM, E. Radiological and chemical assessment of Uro and Kurun rock phosphate. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 42, p. 66-75, 1999.
44. UNSCEAR. **Sources and effects of ionizing radiation**. Nova York: United Nations, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, 1993.