

Quantificação de elementos terras raras em fertilizantes fosfatados

Sílvio Junio Ramos⁽¹⁾; José Oswaldo Siqueira⁽¹⁾; Guilherme Soares Dinali⁽²⁾; Cristiano Gonçalves Moreira⁽²⁾; Geila Santos Carvalho⁽³⁾; Luiz Roberto Guimarães Guilherme⁽⁴⁾

⁽¹⁾Pesquisador; Instituto Tecnológico Vale; Rua Tomé de Souza, 273 2º andar, Belo Horizonte-MG, silvio.ramos@vale.com; ⁽²⁾Mestrando; Departamento de Ciência do Solo (DCS); Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras, MG; ⁽³⁾Pós-Doutoranda; DCS/UFLA; ⁽⁴⁾Professor Associado; DCS/UFLA.

RESUMO: Os elementos terras raras (ETR's) são um grupo de 17 elementos químicos que possuem características únicas. Muito frequentemente, estes elementos estão associados a minerais fosfatados e, de maneira geral, fertilizantes fosfatados são portadores de ETR's. O presente trabalho objetivou quantificar os teores de ETR's em doze fertilizantes fosfatados, entre simples e formulados. Os ETR's foram quantificados no laboratório GAMIK no Centro de Desenvolvimento Mineral da Vale (CDM-VALE), através da espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). No presente estudo, foi observado que os teores de ETR's nos fertilizantes fosfatados formulados são dependentes do teor de P_2O_5 e da fonte de fósforo utilizada na produção destes. Além disso, foi verificado que o processamento da rocha fosfática pode contribuir para o menor teor dos ETR's, uma vez que o menor valor para o somatório dos ETR's foi observado para o MAP, enquanto o maior valor foi verificado no fosfato natural.

Termos de indexação: ETR, lantanídeos, fósforo.

INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR's) foram descobertos no final do século 18 pelo professor Johan Gadolin da Universidade de Turku-Finlândia (Dean & Dean, 1996). Os ETR's constituem um grupo de 17 elementos químicos, sendo 15 elementos pertencentes ao grupo dos lantanídeos: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu). A esses, juntam-se o escândio (Sc) e o ítrio (Y) (IUPAC, 2005). Em função do raio iônico e número atômico, os ETR's são normalmente divididos em dois grupos: os "leves", que são representados por La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu; e os "pesados", que são os demais. Os teores dos ETR's "leves" são, em geral, maiores do que os "pesados" (Tang et al., 1980).

Os ETR's não estão caracterizados como elementos essenciais para a vida, nem tão pouco

como fortemente tóxicos ao meio ambiente (El-Ramady, 2008).

Nos últimos anos, cada vez mais ETR's entram no ambiente, devido ao rápido aumento da exploração dos recursos minerais contendo esses elementos e, também, devido as aplicações na agricultura e, principalmente, na indústria moderna (El-Ramady, 2008). Diversos estudos mostram que em baixas concentrações, os ETR's, principalmente La e Ce, aumentam a produtividade das culturas agrícolas, contudo, os efeitos desses elementos em plantas ainda não estão muito bem elucidados (Tyler, 2004).

As apatitas, flouritas e fosforitas são as principais matérias-primas para a fabricação de fertilizantes fosfatados. Nesses materiais, o Ca da estrutura do minério pode ser substituído por Na, Sr e Mn e por íons de ETR's trivalentes (Jorjani & Shahbazi, 2012). Desta maneira, os fertilizantes fosfatados podem conter naturalmente os ETR's e, conseqüentemente, esses podem ser introduzidos nos solos agrícolas. Segundo Tyler (2004), os fertilizantes fosfatados, de maneira geral, são ricos em ETR's.

A China foi o primeiro país a recomendar fertilizantes contendo ETR's. Nesse país, desde 1980 se utiliza fertilizantes contendo esses elementos, com ganhos de produtividade, principalmente quando é adicionado óxido e nitrato de La e Ce (Wang et al., 2008). No Brasil, assim como na maioria dos outros países, há poucos estudos relatando a presença desses elementos em fertilizantes.

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi quantificar os teores de ETR's em doze fertilizantes fosfatados simples e formulados comercializados no Brasil.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas no presente estudo amostras de fertilizantes provenientes do controle de qualidade do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento do Brasil (MAPA), totalizando 12 fertilizantes, entre simples e formulados (NPK) com teores variados de nitrogênio, fósforo e potássio.

As análises para a identificação e quantificação dos ETR's foram realizadas no laboratório GAMIK no Centro de Desenvolvimento Mineral da Vale

(CDM-VALE). Os seguintes fertilizantes formulados foram avaliados: 19:00:03, 12:05:00, 4:14:08, 00:18:18, 02:20:20, 08:24:16, 17:44:00, 12:60:00 e, entre os fertilizantes simples foram estudados o fosfato natural, termofosfato, superfosfato simples e monoamônio fosfato (MAP). Três repetições foram utilizadas para cada fertilizante e, para fins de qualidade e certificação dos resultados obtidos, foi utilizado o Calcareous Soil ERM[®] CC690 como padrão certificado para terras raras.

Todos fertilizantes foram macerados em pistilo e gral de ágata e passados em peneira de nylon com abertura de 150 micrômetros. Em seguida, foram fundidos por fusão alcalina com a mistura de metaborato e tetraborato de lítio. Para isso, pesou-se 0,1000±0,0001 g de cada fertilizante, os quais foram transferidos em cadinhos de platina contendo 1,400±0,005g de metaborato de lítio. As amostras de fertilizantes e o material fundente foram aquecidos gradativamente em máquina de fusão, até atingir a temperatura de 1000±50°C.

Após a completa fusão das amostras, verteu-se automaticamente o material em béqueres contendo aproximadamente 50 mL de solução a 2,5% de ácido tartárico e 10% de HNO₃, sendo as amostras transferidas para chapa aquecedora a 120±20°C, com agitação magnética, para conclusão da solubilização. Em seguida, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de polipropileno de 100 mL, nos quais o volume foi completado com solução 2,5% de ácido tartárico e 10% de HNO₃. Os extratos dos fertilizantes decompostos foram diluídos para adequação às curvas analíticas. Posteriormente, alíquotas de cada amostra foram analisadas por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Todos os ETR's foram analisados, à exceção do Sc. Com os teores obtidos, realizou-se o somatório dos ETR's em cada fertilizantes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises realizadas foram certificadas pelo uso do padrão certificado Calcareous Soil ERM[®] CC690, através da recuperação dos teores de La, Ce, Dy e Nd mostrados na **tabela 1**. De acordo com os resultados, o procedimento analítico adotado no presente estudo mostrou-se adequado, uma vez que a recuperação dos elementos ficou próxima de 100%.

Na **figura 1** são apresentados os somatórios das concentrações de ETR's nos fertilizantes fosfatados simples. Observa-se que o fosfato natural foi o que obteve o maior valor, enquanto que o menor foi verificado para o MAP. Esse resultado indica que o

processamentos das fontes de fósforo pelas indústrias pode reduzir o teor de ETR's nos fertilizantes fosfatados fabricados. Turra et al. (2011) encontraram resultados similares e associaram os dados às etapas de processamento para a obtenção do MAP.

Tabela 1 – Recuperação dos teores de La, Ce, Dy e Nd no padrão Calcareous Soil ERM[®] – CC690.

Elementos	Recuperação do padrão "Calcareous Soil"
	-----%-----
La	102
Ce	101
Dy	109
Nd	104

Na **figura 2** é apresentado os teores de ETR's em fertilizantes formulados NPK. É possível observar que no formulado 19:00:03, ou seja, na ausência de fósforo, a quantificação de ETR's ficou abaixo do limite de detecção. Tal resultado sugere que a presença do fósforo atua com carreador de ETR's.

De maneira geral, verificou-se o aumento nos teores de ETR's na medida que houve incremento no teor de P₂O₅ nos fertilizantes formulados (**Figura 2**). Esse resultado ressalta que a concentração de ETR's nos fertilizantes contendo fósforo são dependentes dos teores de P₂O₅ e, também, correlaciona com os processos de fabricação das fontes utilizadas na produção desses formulados (Turra et al., 2011). Também, observa-se que a partir de 20% de P₂O₅, os teores de ETR's tenderam a diminuir. Para a fabricação de formulados mais concentrados em P₂O₅, é necessário utilizar fontes de fósforo mais processadas, puras e concentradas para que se consiga obter um balanço correto na fórmula do formulado. Partindo desse princípio, sugere-se que os fertilizantes com 44% e 60% de P₂O₅ tenham sido fabricados utilizando o MAP como fonte de fósforo.

Na **figura 3** é representado o resultado para a razão entre os ETR's pesados sobre os leves (ETRP/ETRL). Verifica-se na **figura 3A** que a essa razão foi constante até 24% de P₂O₅, sugerindo que esses fertilizantes podem ter sido fabricados com fontes de fósforo de mesma origem. Entretanto, para os fertilizantes formulados mais concentrados (44% e 60% de P₂O₅) houve aumento nos valores da relação ETRP/ETRL. Isso implica que os teores de ETRP são maiores nesses fertilizantes. Esse resultado sugere os formulados com maior teor de



P₂O₅ podem ter sido produzidos a partir do MAP, fato que pode ser comprovado na **figura 3B**, onde é possível observar maior relação entre ETRP/ETRL para o MAP.

CONCLUSÕES

Os teores de ETR's nos fertilizantes fosfatados formulados avaliados são dependentes do teor de P₂O₅ e da fonte de fósforo utilizada na produção destes.

O processamento da rocha fosfática para a produção de fertilizantes fosfatados pode contribuir para o menor teor dos ETR's.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG, CAPES, CNPq, Instituto Tecnológico Vale (ITV) e a Luzia Cristina Chaves do laboratório GAMIK do Centro de Desenvolvimento Mineral da VALE (CDM-VALE).

REFERÊNCIAS

DEAN, P. B. & DEAN, K. I. Sir Johan Gadolin of Turku: The Grandfather of Gadolinium. *Journal of the Association of University Radiologists*, 3:165-169, 1996.

EL-RAMADY, H. R. H. A contribution on the bio-actions of rare earth elements in the soil / plant environment. *Institut für Pflanzenbau und Bodenkunde*, 2008. 278p.

IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry: IUPAC Recommendations. Cambridge: 2005.

JORJANI, E. & SHAHBAZI, M. The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid. *Arabian Journal of Chemistry*, In Press, 2012.

TANG, S. L.; SUN, J. X.; TU, S. D.; QIAN, Q. F.; WANG, Y. Q.; CHEN, B. R.; HUANG, Y. C.; JIANG, Z. C. Rare-earth elements in some soils from Guangzhou. *Acta Pedologica Sinica*, 17: 299-307, 1980.

TURRA, C.; FERNANDES, E. A. N.; BACCHI, M. A. Evaluation on rare earth elements of Brazilian agricultural supplies. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3:86-92, 2011.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil*, 267:191-206, 2004.

WANG, Z.; ZHANG, X. & MU, Y. Effects of rare-earth fertilizers on the emission of nitrous oxide from agricultural soils in China. *Atmospheric Environment*, 42:3882-3887, 2008.

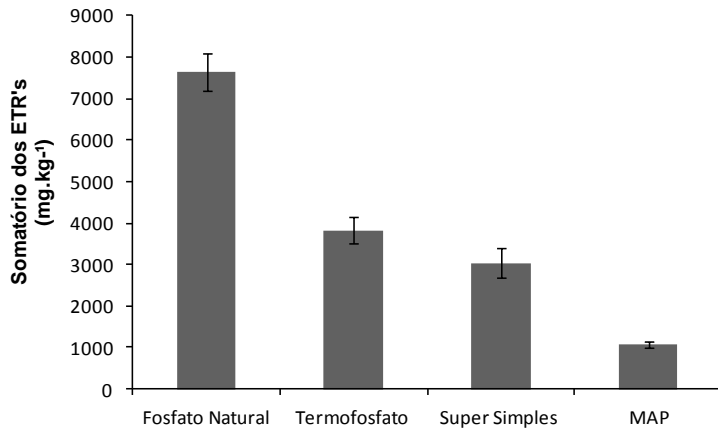


Figura 1 – Somatório dos ETR's em fertilizantes fosfatados simples.

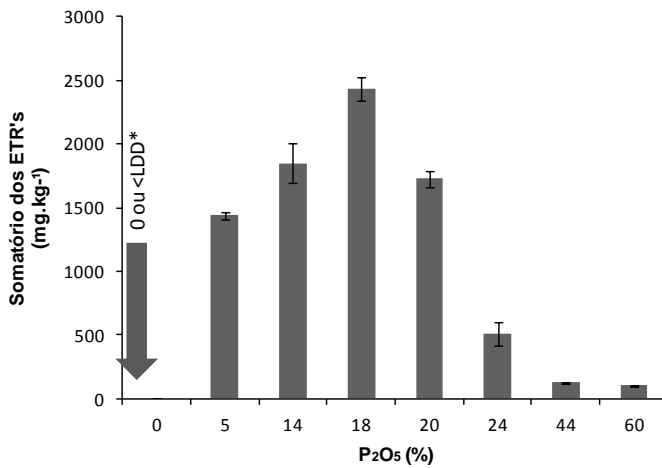


Figura 2 – Somatório dos ETR's em fertilizantes formulados NPK. *Concentração abaixo do limite de detecção do aparelho ou 0 mg kg⁻¹

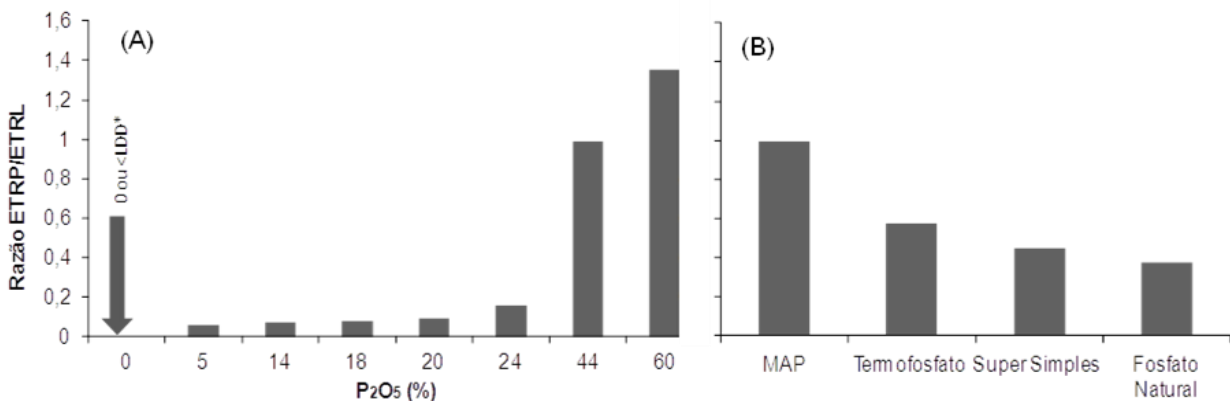


Figura 3 – Razão dos ETR's pesados (ETRP) sobre os leves (ETRL) em fertilizantes fosfatados formulados (A) e simples (B). *Concentração abaixo do limite de detecção do aparelho ou 0 mg kg⁻¹