

Identificação de fontes de fósforo de formulados comerciais através da normalização de elementos terras raras⁽¹⁾.

Guilherme Soares Dinali⁽²⁾; Cristiano Gonçalves Moreira⁽³⁾; Geila Santos Carvalho⁽⁴⁾; Silvio Junio Ramos⁽⁵⁾; José Oswaldo Siqueira⁽⁵⁾; Luiz Roberto Guimarães Guilherme⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Fapemig, CNPq e Capes.

⁽²⁾ Mestrando; Universidade Federal de Lavras; Lavras, MG; gsdinali@gmail.com; ⁽³⁾ Mestrando; Universidade Federal de Lavras; ⁽⁴⁾ Pós-Doutoranda; Universidade Federal de Lavras; ⁽⁵⁾ Pesquisador; Instituto Tecnológico Vale; ⁽⁶⁾ Professor Associado; Universidade Federal de Lavras.

RESUMO: Os elementos terras raras (ETR's) possuem diferentes aplicações em diversos setores industriais, com destaque para a fabricação de eletroeletrônicos, além de serem utilizados na identificação do período de formação de rochas. O presente trabalho objetivou avaliar fertilizantes formulados NPK, a fim de descobrir, através da normalização com padrões de condritos Post-Archean Average Australian Sedimentary rock (PAAS) e North American Shale Composite (NASC), a origem dos fosfatos utilizados para a obtenção dos mesmos. Para isso, foram analisados sete formulados NPK e o fosfato natural de Araxá, em três repetições. Para a identificação e quantificação dos ETR's, foi feita a fusão alcalina das amostras e posterior determinação em ICP-MS. Posteriormente, os dados foram normalizados usando os padrões (PAAS) e (NASC). Verificou-se que as normalizações pelos dois padrões utilizados não apresentaram diferença e, os fertilizantes 00:18:18 e 5:36:00 mostraram possuir a mesma assinatura de ETR's que o fosfato natural de Araxá.

Termos de indexação: Fosfato de Araxá, condritos.

INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras são um grupo de 17 elementos químicos, incluindo escândio e ítrio. Esses elementos não são encaixados nem no grupo de elementos essenciais para a vida, nem como elementos fortemente tóxicos ao meio ambiente (Šmuc *et al.*, 2012). Com o avanço de novas tecnologias, estes vem sendo cada vez mais utilizados em diversos segmentos industriais como: na produção de eletroeletrônicos, lâmpadas fluorescentes, baterias e na manufatura de produtos têxteis (Haxel *et al.*, 2002).

Os ETR's podem ainda ser divididos em dois grupos distintos: os leves e os pesados, cuja distinção é baseada em suas características físico-químicas e também em função do raio iônico. Em processos biogeoquímicos, essa divisão é frequentemente observada, bem como anomalias oxi-redutivas, o que auxilia na compreensão dos processos de formação dos solos e também do

material que os origina (Dołęgowska & Migaszewski, 2013).

Além disso, por possuírem uma geoquímica única, com raios iônicos grandes, estado de oxidação +3 e uma eletronegatividade bem próxima de elementos como Ca ou Na (Laveuf & Cornu, 2009) dentre outras peculiaridades, os ETR's se tornam uma ferramenta importante para identificar diversos processos de formação de solos como os hidrotermais, diagênese e formação de diversos minerais (Feng *et al.*, 2003; Picard *et al.*, 2002; Qicong & Congquiang, 2002). Todavia, a ação antrópica pode conferir aos solos, elementos originários de outras fontes que não o material de origem.

De acordo com a regra de Oddo Harkins, elementos com número atômico par tendem a ser mais comum na crosta que seus vizinhos periódicos que possuem um número atômico ímpar. Este fato é explicado devido à distribuição eletrônica, que confere aos primeiros um emparelhamento de prótons e logo uma maior estabilidade quando comparado com elementos com número atômico ímpar (Ferreira *et al.*, 2006; Zhang & Liu, 2004). Contudo, visando utilizar ETR's como parâmetro para compreender as concentrações de elementos no solo, sejam eles adicionados via intemperismo ou antropogenicamente, é necessário ter ferramentas que nos ajudem a manipular os dados para um melhor compreensão dos resultados analíticos. A normalização dos teores de ETR's, através de padrões reconhecidos, tais como os condritos, é uma alternativa que elimina o efeito Oddo Harkins e demonstra graficamente o comportamento destes no ambiente em que eles se encontram (Pourmand & Dauphas, *et al.*, 2012).

A apatita é o principal mineral utilizado na produção de fertilizantes fosfatados. Apatitas ígneas podem conter diversas impurezas, que normalmente não são encontrados em depósitos sedimentares, provenientes de outros constituintes do magma a partir do qual ela é cristalizada (Abouzeid, 2008). McCulloch & Chappell (1982), ao estudarem rochas ígneas e sedimentares, observaram maiores concentrações de Na, Ca e Sr e menores de Cr, Ni, Pb em rochas ígneas. Além disso, Campos *et al.* (2005) destacam que os fertilizantes ou subprodutos

podem ser possíveis fontes de contaminação do meio ambiente por elementos traços.

No Brasil existem diversas jazidas para exploração de fosfatos. Dentre elas, o complexo de rochas de Araxá se destaca. De acordo com Calmanovici et al. (1990), este grupo de rochas possui o maior percentual de P_2O_5 do Brasil. Sendo assim, o fosfato natural de Araxá (FNA) possui importante papel na produção de fertilizantes fosfatados no país.

Diante do exposto, objetiva-se utilizar os elementos terras raras como ferramenta para a identificação da origem das fontes de fósforo de alguns fertilizantes formulados comercializados no Brasil, e se possível identificá-los quanto ao tipo de rocha (ígneia e, ou, sedimentar) que os originaram.

MATERIAL E MÉTODOS

A identificação e quantificação dos elementos terras raras foram realizadas no laboratório GAMIK do Centro de Desenvolvimento Mineral da Vale (CDM-VALE). Foram realizadas análises em três repetições dos fertilizantes formulados NPK: 06:10:18, 10:10:10, 4:14:08, 02:20:20, 00:18:18, 3:27:00, 5:36:00 e do fosfato natural de Araxá (FNA).

Os fertilizantes, juntamente com o FNA, foram macerados em pistilo e grau de ágata e passados em peneira de nylon com abertura de 150 micrômetros. As amostras foram digeridas por fusão alcalina com a mistura de metaborato e tetraborato de lítio. Para isso, pesou-se $0,1000 \pm 0,0001$ g de cada fertilizante, os quais foram transferidos para cadinhos de platina. Em seguida, foram adicionados $1,400 \pm 0,005$ g de metaborato de lítio. As amostras de fertilizantes e o fundente foram aquecidos gradativamente em máquina de fusão, até se atingir a temperatura de $1000 \pm 50^\circ\text{C}$.

Após a completa fusão das amostras, verteu-se automaticamente o material em béqueres de teflon contendo aproximadamente 50 mL de solução 2,5% de ácido tartárico e 10% de HNO_3 , sendo este material posteriormente transferido para chapa aquecedora a $120 \pm 20^\circ\text{C}$, 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 HNO_3 . Os extratos dos fertilizantes decompostos foram diluídos para adequação às curvas analíticas. Em seguida, alíquotas de cada amostra foram analisadas por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Posteriormente, os dados foram normalizados pelos padrões de condritos Post-Archean Average Australian

Sedimentary rock (PAAS) e North American Shale Composite (NASC) (Nance & Taylor, 1976) para as devidas comparações e identificações quanto à origem sedimentar ou ígneia.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações de ETR's encontradas nos fertilizantes estão na Tabela 1. Na figura 1 é apresentada a normalização dos fertilizantes 00:18:18, 5:36:00 e FNA, para os padrões PAAS e NASC, respectivamente. As normalizações dos demais fertilizantes para os padrões PAAS e NASC encontram-se na figura 2.

Ao se compararem os padrões de normalização para todos os fertilizantes e figuras é observado que as normalizações obedeceram a mesma tendência para ambos os padrões, evidenciando que as pequenas diferenças existentes não comprometem as análises. Nance & Taylor (1976), estudando a evolução das rochas através de ETR's, também observaram similaridade entre os padrões PAAS e NASC, demonstrando a semelhança que há entre os condritos.

Na figura 1 é possível observar a semelhança nas normalizações dos fertilizantes 00:18:18 e 5:36:00 com o FNA, sugerindo que os fosfatos utilizados na produção destes formulados podem ser oriundos do mesmo complexo de rochas. Também é possível verificar uma anomalia positiva para o európio (Eu), indicando que esses fertilizantes fosfatados são de origem ígneia. Nos processos magmáticos, o Eu é preferencialmente incorporado a feldspatos (Alderton et al., 1980), o que caracteriza sua anomalia positiva em rochas ígneas.

Entretanto, na figura 2, esse mesmo comportamento não foi observado para os demais formulados, quando comparados ao fosfato natural de Araxá. Esse resultado indica a possibilidade dos fosfatos utilizados para a produção destes formulados possuírem origem diferente.

Os formulados 10:10:10 e 06:10:18 mostraram possuir anomalia negativa para o cério (Ce), o que pode indicar que estes fertilizantes possuem origem de rochas sedimentares, muito provavelmente de sedimentos marinhos. Em condições anóxicas, o Ce é reduzido (de Ce^{4+} a Ce^{3+}), o que diminui a sua precipitação e aumenta a sua solubilidade. A anomalia negativa de Ce em rochas sedimentares tem sido utilizada comumente como um argumento de origem marinha (Tlig, 1987). Ling et al. (2013) sugerem que a profundidade em que as rochas sedimentares se encontram influencia as concentrações de Ce, devido principalmente ao potencial redox.

As mudanças nas condições de oxidação-redução podem explicar a ocorrência das anomalias de Ce e



Eu. Portanto, tanto a depleção ou enriquecimento de ambos pode ser observado em rochas sedimentares marinhas (Alibo & Nozaki, 1999).

CONCLUSÕES

O fósforo constituinte dos fertilizantes comerciais NPK 00:18:18 e 5:36:00 mostrou ser originário de rochas ígneas do complexo de Araxá;

O Brasil comercializa fertilizantes formulados NPK com diferentes origens de fósforo.

AGRADECIMENTOS

FAPEMIG, CNPq, Capes, Instituto Tecnológico Vale e à Luzia Cristina Chaves do Laboratório GAMIK do Centro de Desenvolvimento Mineral da Vale.

REFERÊNCIAS

ABOUZEID, A.-Z. M. Physical and thermal treatment of phosphate ores — An overview. *International Journal of Mineral Processing*, 85(4):59-84, 2008.

ALDERTON, D. H. M.; PEARCE, J. A. & POTTS, P. J. Rare earth element mobility during granite alteration: Evidence from southwest England. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(1):149-165, 1980.

ALIBO, D. S. & NOZAKI, Y. Rare earth elements in seawater : Particle association , shale-normalization , and Ce oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(3):363-372, 1999.

DOŁĘGOWSKA, S. & MIGASZEWSKI, Z. M. Anomalous concentrations of rare earth elements in the moss-soil system from south-central Poland. *Environmental pollution (Barking, Essex : 1987)*, 178C:33-40, 2013.

FENG, Y.; TAOFA, Z. & SHUCANG, Y. Study on Mechanism of Formation of Volcanic Rock in North Altay by Using Rare Earths. *Journal of Rare Earths*, Vol. 21, N:387-390, 2003.

FERREIRA, J. R.; FERNANDES, E. A. N.; FRANÇA, E. J. et al. Rare earth elements in sediment profiles from marginal lagoons of the Moji-Guaçu River basin, Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 270(1):15-20, 2006.

HAXEL, G. B.; HEDRICK, B. J. & ORRIS, J. G. Rare Earth Elements — Critical Resources for High Technology. U.S. Geological Survey, 2002.

LAVEUF, C. & CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma*, 154(1-2):1-12, 2009.

LING, H.-F.; CHEN, X.; LI, D. et al. Cerium anomaly variations in Ediacaran–earliest Cambrian carbonates from the Yangtze Gorges area, South China: Implications

for oxygenation of coeval shallow seawater. *Precambrian Research*, 225:110-127, 2013.

MCCULLOCH, M. T. & CHAPPELL, B. W. Nd isotopic characteristics of S- and I-type granites. *Earth and Planetary Science Letters*, 58(1):51-64, 1982.

NANCE, W. B. & TAYLOR, S. R. Rare earth element patterns and crustal sedimentary rocks. 40, 1976.

PICARD, S.; LÉCUYER, C.; BARRAT, J.-A. et al. Rare earth element contents of Jurassic fish and reptile teeth and their potential relation to seawater composition (Anglo-Paris Basin, France and England). *Chemical Geology*, 186(1-2):1-16, 2002.

POURMAND, A.; DAUPHAS, N. & IRELAND, T. J. A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chemical Geology*, 291:38-54, 2012.

QICONG, L. & CONGQUIANG, L. Review of Rare Earths and Fluid Rock Interaction. *Journal of Rare Earths*, Vol. 20 No:570-578, 2002.

ŠMUC, N. R.; DOLENEC, T.; SERAFIMOVSKI, T. et al. Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kočani Field, Republic of Macedonia. *Geoderma*, 183-184:1-11, 2012.

ZHANG, J. & LIU, C.-Q. Major and rare earth elements in rainwaters from Japan and East China Sea: Natural and anthropogenic sources. *Chemical Geology*, 209(3-4):315-326, 2004.

Tabela 1 – Concentração de Elementos Terras Raras nos formulados NPK.

Fertilizantes	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	mg.kg ⁻¹														
10:10:10	392.0	568.4	99.2	368.1	60.5	18.4	30.1	2.9	24.5	156.8	2.9	17.4	2.4	4.6	3.0
06:10:18	501.7	1068.8	129.8	453.0	76.8	25.4	61.0	8.7	32.6	112.1	11.5	38.2	6.5	10.6	7.4
04:14:08	90.2	140.5	21.6	73.0	16.7	8.4	20.6	7.7	15.2	69.4	6.8	11.9	7.9	8.0	6.5
00:18:18	479.4	916.2	110.8	419.1	65.8	18.5	41.5	1.7	24.5	180.0	2.4	17.6	2.1	3.3	2.7
02:20:20	544.9	1145.3	138.6	497.3	80.2	24.8	70.9	11.1	33.1	155.1	6.8	26.3	4.3	7.7	6.2
03:27:00	1595.8	3547.9	457.7	1501.3	208.6	55.7	138.0	15.9	49.8	168.3	11.3	40.6	6.7	8.3	5.9
05:36:00	245.1	418.7	72.3	259.7	48.9	18.7	44.9	7.2	29.9	134.9	9.3	23.9	7.3	9.5	5.9
FNA	444.9	928.1	118.6	414.3	69.0	22.3	44.5	6.1	28.8	157.6	6.1	22.2	4.4	5.9	4.6

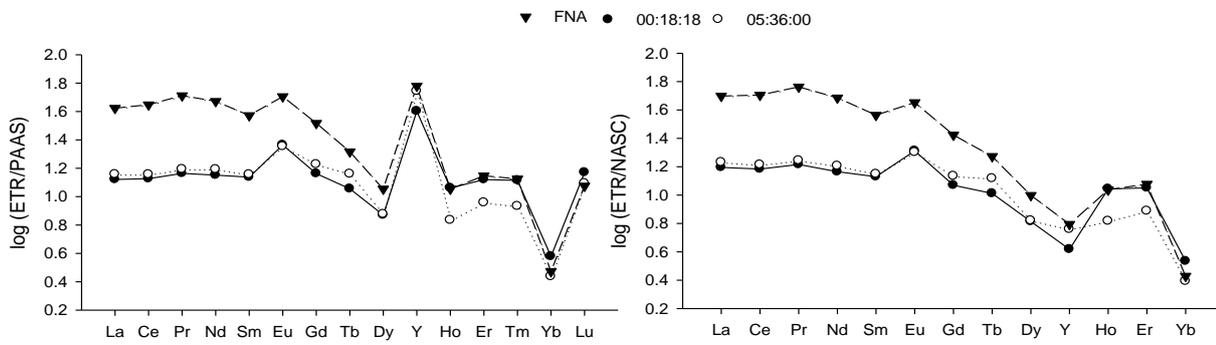


Figura 1 – Comparação das normalizações dos formulados 00:18:18 e 05:36:00 com o fosfato natural de Araxá.

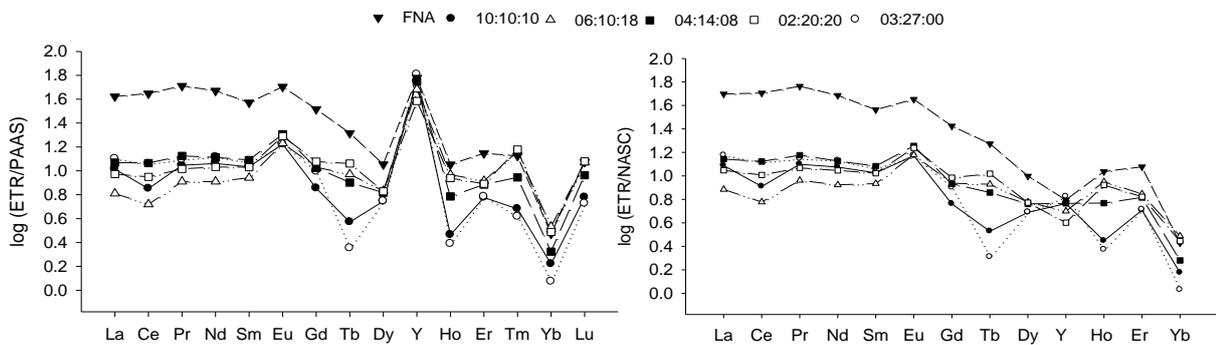


Figura 2 – Comparação das normalizações dos formulados 10:10:10, 06:10:18, 04:14:08, 02:20:20, 03:27:00 com o fosfato natural de Araxá.