

Elementos terras raras em solo com histórico de altas aplicações de fertilizantes fosfatados ⁽¹⁾.

Cristiano Gonçalves Moreira⁽²⁾; Guilherme Soares Dinali⁽²⁾; Geila Santos Carvalho⁽³⁾; Sílvio Junio Ramos⁽⁴⁾; Claudinei Kappes⁽⁵⁾; Luiz Roberto Guimarães Guilherme⁽⁶⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos de CAPES, CNPq, FAPEMIG.

⁽²⁾ Estudante de pós-graduação em Ciência do Solo, Departamento de Ciência do Solo (DCS), Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras - MG, agro.cristiano@hotmail.com; ⁽³⁾ Pós-doutoranda no DCS, Universidade Federal de Lavras;

⁽⁴⁾ Pesquisador, Instituto Tecnológico Vale; ⁽⁵⁾ Pesquisador, Fundação MT; ⁽⁶⁾ Professor associado do DCS, Universidade Federal de Lavras.

RESUMO: O uso de elementos terras raras (ETR's) na agricultura tem recebido atenção nos últimos anos, devido principalmente à aplicação intensiva de fertilizantes fosfatados, que podem ocasionar o aumento dos teores naturais desses elementos presentes em solos. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo analisar e quantificar ETR's em solo agrícola com histórico de aplicação de altas doses de fertilizantes fosfatados. O trabalho foi desenvolvido a partir de solos amostrados em experimento de campo que tem recebido aplicação de altas doses de fertilizantes fosfatados nos últimos 8 anos. Dentre as amostras coletadas foram identificados os seguintes ETR's: La, Ce, Dy e Nd no solo agrícola e somente La e Ce no solo de mata nativa. Independente da dose aplicada, no decorrer dos oito anos de aplicação dos fertilizantes fosfatados aos solos, houve um incremento de 89% e 44% nos teores de La e Ce, respectivamente.

INTRODUÇÃO

A demanda por alimentos é crescente no mundo atual e para supri-la, o setor agrícola necessita de produzir quantidades suficientes de alimentos. Sendo assim, o uso de insumos agrícolas também tem aumentado e, dentre esses, os fertilizantes são os mais utilizados, já que têm a capacidade de melhorar a fertilidade do solo e a nutrição das plantas.

Os solos brasileiros, em geral, apresentam baixa fertilidade natural (Lopes & Guilherme, 2007), o que explica a necessidade do uso de maior quantidade de insumos agrícolas para aumento da produtividade. Logo, a aplicação de fertilizantes nos solos, principalmente os fornecedores de fósforo, é alta.

A apatita é uma das principais fontes e matéria prima para a obtenção dos adubos fosfatados, apresentando um teor médio de 0,1 a 0,8% de Elementos Terras Raras (ETR's) (Li et al. 2006). Com base na fórmula molecular da apatita, $Ca_{10}(PO_4)_6X_2$, X pode representar um íon flúor, íon

cloro ou uma hidroxila. O cálcio pode ser substituído essencialmente por Na, Sr, Mn e ETR's, mas a substituição mais comum que ocorre é do P pelo Si, em conjunto com a substituição do Ca por íons de ETR's trivalentes (Jorjani & Shahbazi, 2012). Sendo assim, os fertilizantes fosfatados podem conter esses elementos, os quais, conseqüentemente, serem introduzidos nos solos agrícolas. Segundo Tyler (2004), em geral, os fertilizantes fosfatados são ricos em ETR's.

De acordo com a classificação da IUPAC, os ETR's são um grupo de 17 elementos quimicamente uniforme. Dentre esses elementos, 15 pertencem ao grupo dos lantanídeos com número atômico entre 57 e 71 na tabela periódica. Pertencem a esse grupo, também, os seguintes elementos: 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 eles, juntam-se o escândio (Sc, Z=21) e o ítrio (Y, Z=39) (IUPAC, 2005).

Os ETR's, além do uso industrial, são utilizados na agricultura, sendo aplicados nos solos através de fertilizantes, como fonte de micronutrientes. Essa prática tem sido amplamente utilizada na China desde a década de 80, onde houve relatos de aumento na produção de culturas agrícolas relacionadas com a aplicação de diversos ETR's (Guo, 1985). No entanto, o uso de ETR's em fertilizantes na agricultura tem chamado a atenção nos últimos anos, devido ao aumento de sua aplicação no solo.

O aumento dos teores de ETR's no solos deve crescer rapidamente em um futuro próximo e muitos esforços têm sido feitos para compreender a distribuição e acumulação deles no ambiente (Miao et al. 2007). Dessa forma, tendo em vista a alta demanda dos solos brasileiros por fertilizantes fosfatados, há a necessidade de mais pesquisas que avaliem a presença, a quantificação, o incremento e o comportamento de ETR's nos solos do Brasil.



Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo analisar e quantificar ETR's em solo agrícola com histórico de aplicação de altas doses de fertilizantes fosfatados.

MATERIAL E MÉTODOS

Amostras de solos foram coletadas em experimento de campo localizado no estado de Mato Grosso, Brasil. A área amostrada tem recebido altas doses de fertilizantes fosfatados há pelo menos 8 anos consecutivos.

Local e características da área experimental

O experimento com a cultura do algodão fica localizado no campo experimental da Fundação de Apoio à Pesquisa Agropecuária de Mato Grosso, Fundação MT. O trabalho consiste de curva de resposta e modos de aplicação de P para a cultura do algodão, tendo sido instalado na fazenda experimental Arizona, localizada no município de Pedra Preta – MT, na safra agrícola 2003/2004, onde houve adubação corretiva de P em pré-plantio. Essa adubação foi realizada com uma dose de 200 kg ha⁻¹ de P₂O₅, distribuída a lanço e incorporada com grade de discos com diâmetro de 28”.

Foi utilizada a combinação dos fertilizantes superfosfato simples e superfosfato triplo visando o equilíbrio no fornecimento de enxofre para a cultura. Já as adubações de plantio seguiram as doses de 0, 30, 60, 90 e 120 kg ha⁻¹ de P₂O₅. As adubações de N, K₂O, Mn, Zn, Cu e B foram feitas de acordo com as exigências da cultura do algodão e iguais em todas as parcelas. Cada parcela foi constituída de 18 linhas com 40,0 m de comprimento e o espaçamento entre linhas de plantas de algodão de 0,9 m, totalizando 360 m²/parcela. No fim de cada ano agrícola, foi realizada a destruição da soqueira do algodão. A roçada da área foi feita de forma mecânica, havendo sempre, em sequência à roçada, o revolvimento do solo com grade e niveladora.

Após a colheita do experimento, no fim do ano agrícola 2011/2012, realizou-se a amostragem de solo em todas as parcelas. Para cada parcela, foram coletadas 15 sub-amostras na profundidade de 0-20 cm, as quais foram misturadas para formação de uma amostra composta. A amostragem composta de solos não cultivados (vegetação nativa) também foi efetuada nas proximidades de cada experimento, para investigar alterações nos atributos do solo, devido ao cultivo.

Análise dos Elementos Terras Raras em solo

As amostras compostas foram levadas para análise dos ETR's no laboratório GAMIK do Centro de Desenvolvimento Mineral da Vale (CDM-Vale) em Santa Luzia, Minas Gerais.

Os solos foram macerados em pistilo e grau de ágata e passados em peneira de nylon com abertura de 150 micrômetros. A abertura das amostras foi feita por fusão alcalina com a mistura de metaborato e tetraborato de lítio. Para isso, pesou-se 0,1000±0,0001g de cada amostra, as quais foram transferidas para cadinhos de platina. Em seguida, adicionaram-se 1,400±0,005g de metaborato de lítio. As amostras de solo e o fundente foram aquecidos gradativamente em máquina de fusão da marca Claisse, modelo BIS Fluxer, até atingir a temperatura de 1000±50°C. Após a completa fusão das amostras, verteu-se automaticamente o material em béqueres de teflon contendo aproximadamente 50 mL da solução de 2,5% de ácido tartárico e 10% de HNO₃ que foram transferidos para a chapa aquecedora a 120±20°C com agitação magnética para conclusão da solubilização do material. Em seguida, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de polipropileno de 100 mL, sendo o volume completado com solução 2,5% de ácido tartárico e 10% de HNO₃. Os extratos obtidos foram diluídos para adequação às curvas analíticas. Posteriormente, alíquotas de cada amostra foram analisadas por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) da marca Perkin Elmer e modelo Nexlon.

Para a garantia e controle de qualidade dos resultados analíticos foi utilizado o padrão certificado Calcareous Soil, ERM[®] – CC690, que contém os teores de elementos de interesse (**Tabela 1**).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises realizadas foram certificadas pelo uso de uma amostra padrão Calcareous Soil através da recuperação dos teores de La, Ce, Dy e Nd mostrados na **tabela 1**. De acordo com os resultados, o procedimento analítico está adequado, uma vez que a recuperação dos elementos ficou próxima de 100%.

Tabela 1 – Recuperação dos teores de ETR's analisados na amostra padrão Calcareous Soil, ERM® – CC690.

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

Os teores de elementos terras raras estão apresentados na **figura 1**. Dentre os 17 ETR's existentes, foi possível identificar 4 destes, La, Ce, Dy e Nd, sendo Ce e La aqueles que apresentaram os maiores teores, 30,0 e 11,0 mg kg⁻¹, respectivamente, entre as doses de fertilizantes aplicadas no solo.

No solo de mata nativa, tomado como referência, foi possível detectar somente Ce (20,9 mg kg⁻¹) e La (5,83 mg kg⁻¹). Os demais elementos ficaram abaixo do limite de detecção. Os teores médios de La e Ce em solos do Japão são de 15 e 33 mg kg⁻¹, respectivamente (Uchida et al., 2007). Na China, por outro lado, os teores para La e Ce são bem mais elevados 34,7 e 74,8 mg kg⁻¹, respectivamente. Através desses exemplos, observa-se que há uma variação nos teores de ETR's em função da localização. Segundo Tyler (2004) as concentrações de ETR's em solo variam de acordo com as propriedades da rocha de origem, clima, grau de intemperismo do solo, teores de matéria orgânica, dentre outros fatores.

Ao se compararem os dois elementos em maior concentração presentes no solo agrícola com os teores presentes no solo de referência, fica evidente que a aplicação de fertilizantes fosfatados causou um aumento de 89% na concentração de La e de 44% na concentração Ce no solo. Todorovsky et al. (1997) avaliaram teores de ETR's em solo da Bulgária, o qual recebeu uma quantidade média de 300 kg ha⁻¹ de superfosfato durante 30 anos e chegaram à conclusão que houve um aumento de 19% nos teores desses elementos no solo ao se comparar com outro solo que não recebeu adubação fosfatada. Ao analisarem teores de ETR's em fertilizantes agrícolas no Brasil, Turra et al. (2011) evidenciaram que La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu e Sc estão presentes em uma ampla faixa de concentração de fertilizantes contendo fosfato e que em função das doses recomendadas e do uso em longo prazo, os fertilizantes NPK, superfosfato simples e termofosfatos podem elevar a concentração dos ETR's no solo.

No entanto, não é observado um acréscimo nos teores de ETR's no solo conforme se aumentam as doses de P₂O₅ aplicadas. Segundo Turra et al. (2011), a quantidade de ETR's em fertilizantes NPK está relacionada aos teores de P, aos processos industriais e às fontes fosfatadas utilizadas na formulação. Sabe-se que formulados contendo alta concentração de P₂O₅ exigem fontes concentradas para a sua produção. Para obtenção dessas fontes é necessário um processamento industrial da rocha fosfática para a concentração do nutriente. Porém, nesse processamento, além de se concentrar o teor de P, pode ocorrer, também, a remoção de diversos compostos, incluindo os ETR's, o que justifica o não incremento dos teores de ETR's nos solos em função das doses de P₂O₅ aplicadas.

CONCLUSÕES

Dentre os ETR's, foi comprovada a presença de La, Ce, Dy e Nd no solo agrícola, enquanto no solo de mata nativa foram identificados somente La e Ce.

As aplicações de fertilizantes fosfatados no solo, durante 8 anos, independentemente da dose, elevaram os teores de La (89%) e Ce (44%).

AGRADECIMENTOS

FAPEMIG, CAPES, CNPq, Instituto Tecnológico Vale e a Luzia Cristina Chaves do laboratório GAMIK do Centro de Desenvolvimento Mineral da VALE.

REFERÊNCIAS

- GUO, B. Present and future situation of rare earth research in Chinese agronomy. In GUANGXIAN, X.; JIMEI, X. (editors) Proceedings of the 1st **International Conference on Rare Earth Development and Applications**, 10-14 September 1985, pages 1522-1526, Beijing, China, 1985. Science Press, Beijing.
- IUPAC, Nomenclature of Inorganic Chemistry: **IUPAC Recommendations**. Cambridge: 2005.
- LI, H.; Guo, F.; Zhang, Z.; Li, D.; Wang, Z.;. A new hydrometallurgical process for extracting rare earths from apatite using solvent extraction with P350. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408-412, p. 995-998, fev. 2006.
- LOPES, A.S.; GUILHERME, L.R.G.; Fertilidade do Solo e Produtividade Agrícola. IN: In: Novais, R.F.; Alvares V.; V.H.; Barros, N.F.; Fontes, R.L.F.; Cantarutti, R.B.; Neves, J.C.L.. (Org.). **Fertilidade do Solo**, 1-64, 2007.
- MIAO, L.; Xu, R.; Ma, Y.; Zhu, Z.; Wang, J.; Cai, R.; Chen, Y. Geochemistry and biogeochemistry of rare earth

elements in a surface environment (soil and plant) in South China. **Environmental Geology**, v. 56, n. 2, p. 225-235, 21 dez. 2007.

ORJANI, E.; SHAHBAZI, M. The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid. **Arabian Journal of Chemistry**, p. 01-08, abr. 2012.

TODOROVSKY, D. S.; MINKOVA, N. L.; BAKALOVA, D. P. Effect of the application of superphosphate on rare earths' content in the soil. **Science of The Total Environment**, v. 203, n. 1, p. 13-16, ago. 1997.

TURRA, C.; Fernandes, E.A.N.; Bacchi, M.A. Evaluation on rare earth elements of Brazilian agricultural supplies. **Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 3, n. April, p. 86-92, 2011.

UCHIDA, S.; TAGAMI, K.; HIRAI, I. Soil-to-Plant Transfer Factors of Stable Elements and Naturally Occurring Radionuclides (1) Upland Field Crops Collected in Japan. **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 44, n. 4, p. 628-640, abr. 2007.

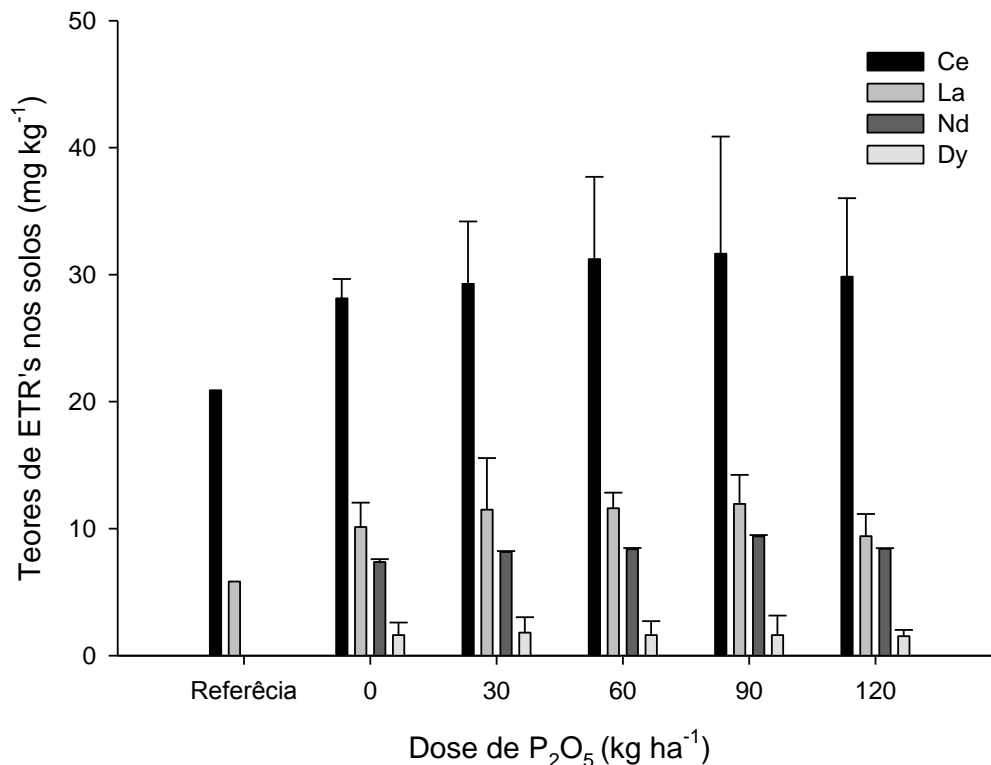


Figura 1 – Teores de elementos terras raras presentes no solo de referência e nos solos que receberam aplicação de doses de fertilizantes fosfatados.