



Elementos terras raras em solos agrícolas com aplicações de altas doses de fertilizantes fosfatados⁽¹⁾.

Cristiano Gonçalves Moreira⁽²⁾; Guilherme Soares Dinali⁽²⁾; Júlio César da Silva Júnior⁽³⁾; Geila Santos Carvalho⁽⁴⁾; Sílvio Junio Ramos⁽⁵⁾; Luiz Roberto Guimarães Guilherme⁽⁶⁾.

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

⁽²⁾ Estudante de pós-graduação em Ciência do Solo, Departamento de Ciência do Solo (DCS), Universidade Federal de Lavras (UFLA), Lavras - MG, moreiracristianog@gmail.com; ⁽³⁾ Estudante de Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Lavras; ⁽⁴⁾ Técnica laboratorista no DCS, Universidade Federal de Lavras; ⁽⁵⁾ Pesquisador, Instituto Tecnológico Vale; ⁽⁶⁾ Professor associado do DCS, Universidade Federal de Lavras.

RESUMO: Os fertilizantes fosfatados possuem em suas constituições os elementos terras raras (ETR) e também são usados intensivamente na agricultura. Esses elementos são carregados, de forma indireta, para os solos agrícolas podendo ocasionar o aumento dos seus teores naturais presentes em solos. Assim, o presente trabalho teve como objetivo analisar e quantificar ETR em solos agrícolas com aplicação de altas doses de fertilizantes fosfatados. O trabalho foi desenvolvido a partir de solos amostrados em experimentos de campo que tem recebido aplicação de alta dose (560 kg P₂O₅ ha⁻¹) de fertilizante fosfatado. Os ETR foram quantificados através da espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), após digestão das amostras por fusão alcalina. Os teores de ETR nos solos de mata nativa, os quais não sofreram diretamente ação antrópica, apresentaram uma variabilidade em se tratando de diferentes localidades, e no geral, o Ce e o La são os elementos mais abundantes. Foi observado também que as aplicações de fertilizantes fosfatado nos solos cultivados com batata, tem capacidade de elevar os teores de ETR. Os maiores incrementos, dentre as diferentes áreas estudadas, foram da ordem de 81% e 111% para os elementos La e Ce, respectivamente.

Termos de indexação: Lantanídeos. Fósforo. ICP-MS.

INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) são compostos por um grupo de 17 elementos com propriedades físicas e químicas muito semelhantes. Dentre eles, 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) pertencem ao grupo dos lantanídeos. A eles, incluem os elementos escândio (Sc) e o ítrio (Y) (International Union of Pure and Applied Chemistry-IUPAC, 2005).

Segundo Kanazawa & Kamitani (2006), os ETR são distribuídos em cerca de 200 espécies diferentes de minerais, os quais fazem parte de uma grande variedade de classes, tais como carbonatos, óxidos, silicatos e fosfatos. A matéria-prima para o processo de fabricação de fertilizantes fosfatados são as rochas fosfáticas, as quais concentram esses elementos.

Os solos brasileiros, em geral, apresentam baixa fertilidade natural (Lopes & Guilherme, 2007) e, como consequência, necessitam de altas aplicações de fertilizantes, principalmente, fosfatados, já que o fósforo (P) é um dos macronutrientes indispensável para o crescimento e a produção agrícola. Logo, a necessidade de aplicação de fertilizantes fosfatados nos solos para o aumento da produtividade é alta. Além disso, devido ao forte desempenho do agronegócio no Brasil o consumo de P₂O₅ por meio de fertilizantes fosfatados em 2012 foi cerca de 4,5 milhões de toneladas, o que corresponde 27% mais em relação ao ano de 2010 (Associação Nacional para Difusão de Adubos - ANDA, 2013). Visto que os fertilizantes tidos como fontes de P são provenientes dessas matrizes fosfatadas, é comum o aporte antrópico de ETR em solos agrícolas junto a esses insumos (Dinali, 2014). Ainda, vale ressaltar que os ETR não foram caracterizados como elementos essenciais para a vida, nem como elementos fortemente tóxicos no meio ambiente (Tyler, 2004).

O aumento dos teores de ETR nos 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 nos solos do Brasil.

Desse modo, o objetivo desse trabalho foi analisar e quantificar o incremento de ETR em solos agrícolas com aplicação de altas doses de fertilizantes fosfatados.



MATERIAL E MÉTODOS

Área de estudo

As amostras de solos cultivados com batata foram coletadas em duas áreas de experimentos sob latossolo de textura argilosa, localizadas em municípios do Estado de Minas Gerais, Brasil: Ipuiúna (Área I): latitude 22°05'12" S e longitude 46°11'16" W e Gonçalves (Área II): latitude 22°41'31" S e longitude 45°57'30" W. As duas áreas encontravam-se em pousio antes da instalação dos experimentos. Cada área foi previamente fertilizada com uma única dose de 4000 kg ha⁻¹ do fertilizante de fórmula comercial NPK 04-14-08 (560 kg P₂O₅ ha⁻¹), incorporado à camada arável de 0-20 cm de profundidade e, em seguida, cultivada com o clone de batata CBM 9-10. Em cobertura, 30 a 40 dias após o plantio, foi adicionado nitrogênio a uma dose de 350 kg ha⁻¹ na forma de sulfato de amônio. Em todas as áreas cultivadas adotou-se o sistema de plantio convencional e sem irrigação. As demais práticas culturais foram realizadas de acordo com os procedimentos geralmente empregados no cultivo de batata em terras altas do Estado Minas Gerais (Rodrigues et al., 2009).

Em cada parcela foi obtida uma amostra de solo composta a partir de 3 subamostras coletadas na linha de plantio e na profundidade de 0-20cm. O experimento foi conduzido em parcelas de campo dispostas em delineamento de blocos casualizados com três repetições. Também foram coletadas amostras de solos compostas em áreas não cultivadas (vegetação nativa), próximas de cada experimento, com a finalidade de se investigarem alterações nos atributos do solo, principalmente, teores de ETR, devido ao cultivo com altas doses aplicadas de fertilizantes fosfatados.

Metodologia analítica

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.

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 analisados na amostra padrão Calcareous Soil, ERM[®] – CC690.

Elementos	Recuperação do padrão "Calcareous Soil"
	-----%-----
La	101
Ce	101
Dy	97
Nd	100

Na **figura 1** encontram-se os teores médios de ETR e seus comportamentos nos solos cultivados com batata sob aplicações de alta dose de fertilizante fosfatado, e nos solos de mata nativa referentes a cada área cultivada no município de Ipuiúna, Minas Gerais. Nota-se que em cada área foram identificados e quantificados diferentes ETR, sendo, no geral, o Ce e o La, os elementos mais abundantes.

Na área I, a qual está localizada no município de Ipuiúna, sobre o "Complexo Pinhal-Ipuiúna" que foi formado na Era Neoproterozoica e constituído pelas rochas matrizes monzogranitos e sienogranitos,



foram identificado Ce e Y, além dos elementos La e Nd. Na área de mata nativa os elementos La e Ce apresentaram maiores teores, $16,7 \text{ mg kg}^{-1}$ e $35,4 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, em relação aos outros encontrados nessa mesma área.

Na área II, foram encontrados os elementos La, Ce, Pr, Nd, Eu, Dy e Y. Os elementos La e Ce também apresentaram maiores teores, $87,4 \text{ mg kg}^{-1}$ e $153,4 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Essa área está localizada sobre o "Corpo Granito Gonçalves" formado na era neoproterozoica e possui solos formados a partir das rochas matrizes biotita-granito.

Nota-se que os teores dos elementos La e Ce do solo de mata nativa da área II foram $70,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (523%) e 118 mg kg^{-1} (433%), respectivamente, maiores em relação aos mesmos elementos no solo de referência da área I. Com isso, a formação geológica, os tipos de rochas matrizes e o intemperismo da área II pode ter favorecido a formação de solos com altas concentrações de ETR. 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 $74,8 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente. Através desses exemplos, observa-se que há uma variação nos teores de ETR em função da localização. Segundo Tyler (2004) as concentrações de ETR 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 observar os teores de ETR encontrados em solos cultivados com batata, percebe-se que houve um incremento de La, Ce e Nd na área I, e de La, Ce, Pr e Eu na área II quando comparados com os mesmos elementos, nos solos de mata nativa (referência) das suas respectivas áreas (**Figura 2**). Os maiores incrementos absolutos foram de La e Ce na ordem de $21,7 \text{ mg ha}^{-1}$ e $47,0 \text{ mg ha}^{-1}$, respectivamente, no solo da área IV. No entanto, em se tratando de porcentagem, os maiores incrementos dos elementos La e Ce, foram da ordem de 81% e 111%, respectivamente, no solo da área I. Já o elemento Eu apresentou um acréscimo de 73% no solo da área II, ao passo que o elemento Nd teve seu teor nativo acrescido em 375% ao solo da área I. Em termos de ΣETR , os aumentos nas áreas I e II foram 129,5% e 25%, respectivamente.

Ao avaliarem teores de ETR em solo da Bulgária, o qual recebeu uma quantidade média de 300 kg ha^{-1} de superfosfato durante 30 anos, Todorovsky et al. (1997) 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. Turra et al. (2011) analisaram teores de ETR em fertilizantes agrícolas no Brasil e 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 no solo.

CONCLUSÕES

Os teores de ETR nos solos de mata nativa, os quais não sofreram diretamente ação antrópica, apresentaram uma variabilidade em se tratando de diferentes localidades, e no geral, o Ce e o La são os elementos mais abundantes.

Nas áreas agrícolas que receberam altas doses de fertilizantes fosfatados, foi observada, dentre os ETR, a presença dos elementos La, Ce, Pr, Nd, Eu, Dy e Y nos solos.

As aplicações de fertilizantes fosfatados no solo cultivado com batata foram suficientes para elevar os teores de La e Ce em 81% e 111%, respectivamente, quando comparados com os solos não cultivados

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. Principais indicadores do setor de fertilizantes. Disponível em: <http://www.anda.org.br/estatistica//Principais_Indicadores_s_2013.pdf>. Acesso em: 10 maio 2015.

DINALI, G. S. Elementos terras raras em materiais derivados da indústria de fosfatos no Brasil. 2014. 107 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Nomenclature of inorganic chemistry. Geneve, 2005. 366 p.

KANAZAWA, Y. & KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. Journal of Alloys and Compounds, Lausanne, v. 408/412, p. 1339-1343, Feb. 2006.

LOPES, A. S. & GUILHERME, L. R. G. Fertilidade do solo e produtividade agrícola. In: NOVAIS, R. F. et al. (Ed.). Fertilidade do solo. Viçosa, MG: UFV, 2007. p. 1-64.

MIAO, L.; XU, R.; MA, Y.; ZHU, Z. et al. 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.

RODRIGUES, G. B.; PINTO, C. A. B. P.; BENITES, F. R. G. et al. Seleção para duração do ciclo vegetativo em batata e relação com a produtividade de tubérculos. Horticultura Brasileira, Brasília, v. 27, n. 3, p. 280-285, set. 2009.

TYLER, G. Rare earth elements in soil and plant systems: a review. Plant and Soil, The Hague, v. 267, n. 1/2, p. 191-206, Dec. 2004.

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, Amsterdam, v. 203, n. 1, p. 13-16, Aug. 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, London, v. 3, p. 86-92, Apr. 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, Tokyo, v. 44, n. 4, p. 628-640, Apr. 2007

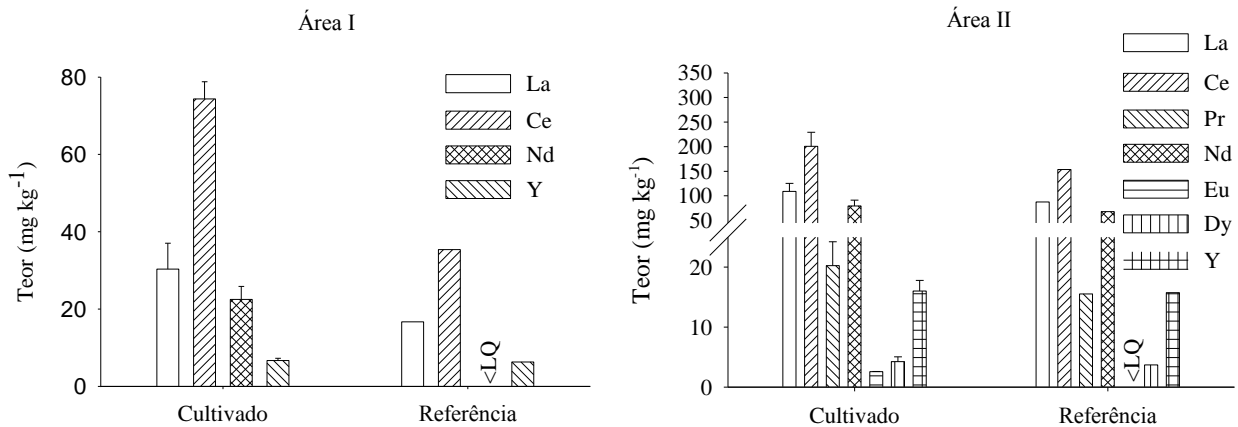


Figura 1 - Teores de ETR em solos submetidos à adubação com P₂O₅ e cultivados com batata em diferentes áreas de Minas Gerais, Brasil.