



Avaliação da concentração de Elementos Terras-raras em Fosfogesso proveniente de três jazidas diferentes ⁽¹⁾.

Luís Paulo Patente Tanure⁽²⁾; Jaime Wilson Vargas de Mello⁽³⁾; Massimo Gasparon⁽⁴⁾; Walter Antônio Pereira Abrahão⁽³⁾; Carlos Roberto Bellato⁽³⁾.

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas da Universidade Federal de Viçosa.

⁽²⁾ Aluno de doutorado do Departamento de Solo e Nutrição de Plantas; Universidade Federal de Viçosa; Viçosa, MG; tanurelp@hotmail.com; ⁽³⁾ Professor; Universidade Federal de Viçosa; ⁽⁴⁾ Professor; The University of Queensland.

RESUMO: O fosfogesso é um subproduto da indústria de fertilizantes fosfatados e que apresenta na sua constituição elementos terras-raras (ETR), radionuclídeos e metais pesados. Este trabalho visa determinar as concentrações de elementos terras-raras em fosfogesso provenientes das jazidas de Catalão-Go, Araxá-MG e Irecê-BA. O material (0,5 g) foi solubilizado segundo o método EPA 3051a, com ácido nítrico (9mL) e ácido clorídrico (3mL) em forno microondas. A determinação dos elementos terras-raras foi realizada por espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). O teste de recuperação apresentou taxas de 90,67%, 111,13%, 102,35% e 97,58% a partir de amostra certificada (Montana soil II) para os elementos Pb, Cd, Co e Ni respectivamente, visto que os elementos terras-raras não são certificados para o método de abertura semi total (EPA 3051a). Dentre os três materiais avaliados, os fosfogessos de Catalão e de Araxá foram os que apresentaram maiores concentrações de ETR, somatórios de 4,45 g.kg⁻¹ e 3,59 g.kg⁻¹ respectivamente. A ordem de concentrações dos ETR nas amostras de fosfogesso foi: Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Y > Eu > Dy > Tb > Er > Ho > Yb > Sc > Tm > Lu. O fosfogesso é uma fonte antrópica relevante de incremento de elementos terras-raras em solos agrícolas. Os materiais avaliados apresentaram alta concentração de ETR, sendo o material oriundo de Catalão o que apresentou maior quantidade.

Termos de indexação: Apatita, Lantanídeos, ICP-MS.

INTRODUÇÃO

Existe hoje uma ampla concordância de que a condição necessária para o crescimento econômico da maioria dos países em desenvolvimento seja uma agricultura produtiva (Insherwood, 2000). Para tanto, é fundamental a utilização de fertilizantes e condicionadores do solo, proporcionando o fornecimento adequado de elementos essenciais às plantas, contrapondo o empobrecimento do solo pela exploração agrícola.

Os solos brasileiros apresentam limitações à produção de grande parte das culturas, em decorrência da acidez, geralmente associada à presença de Al e Mn em concentrações tóxicas e pelos baixos teores de nutrientes, como Ca, Mg, e P disponível (Rocha et al., 2005).

A apatita de origem ígnea é o principal mineral componente dos depósitos fosfáticos no Brasil, sendo o estado de Minas Gerais detentor de 67% destas reservas (Souza & Fonseca, 2009). O processamento deste mineral na indústria de fertilizantes visa obtenção do ácido fosfórico e gera como subproduto o fosfogesso, considerado um importante insumo para agricultura. Para cada tonelada de ácido fosfórico obtido, outras 4,5 toneladas de gesso são produzidas.

Este subproduto é composto basicamente por sulfato de cálcio e água. Desta forma, o mesmo é utilizado como condicionador de solo e como fonte de cálcio e enxofre.

Além dos nutrientes, os corretivos e os fertilizantes do solo podem apresentar outros elementos, como os elementos terras-raras (ETR), urânio, tório e outros elementos traço, que podem ser potencialmente tóxicos e perigosos ao meio ambiente.

A origem destes elementos está na apatita, cujo arranjo estrutural permite ampla variação entre o cálcio e ETR, U e Th por meio de substituições isomórficas (Rutherford et al., 1994). Assim sendo, o aumento da presença de contaminantes no solo também pode ser atribuída à aplicação de fertilizantes (Otero et al., 2005).

As concentrações de ETR nos solos podem estar associadas tanto a processos naturais quanto a intervenções antrópicas. Os processos naturais estão intimamente ligados à pedogênese, decorrente do intemperismo das rochas e às deposições atmosféricas naturais. Por outro lado, os "inputs" de origem antropogênica estão associados a produtos, subprodutos e rejeitos de atividades como agropecuária, mineração e indústria. O uso de corretivos, fertilizantes e defensivos, ou mesmo, da reutilização de resíduos urbanos e industriais são os principais fatores de incremento desses elementos em áreas agrícolas.



Os elementos terras-raras podem ser considerados tóxicos, muito embora existam relatos de seu uso na agricultura (Hu, 2002).

A preocupação com a concentração dos elementos terras-raras no fosfogesso está no uso crescente de doses superiores às normalmente recomendadas.

Sendo assim, o objetivo desse trabalho é determinar as concentrações de elementos terras-raras em fosfogesso proveniente de três jazidas diferentes.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de fosfogesso utilizadas são oriundas da produção de ácido fosfórico (H_3PO_4) provenientes das jazidas de Catalão-GO, Araxá-MG e Irecê-BA. A amostragem foi realizada em pilhas comerciais de fosfogesso, segundo recomendações da EPA (1988).

As amostras compostas foram secas em estufa a 65 °C até atingirem peso constante, em seguida, foram quarteadas, obtendo-se subamostras de 5 g cada. As subamostras foram moídas em almofariz de ágata e peneiradas em malha de 0,074 mm (200 mesh). Todo o material foi acondicionado em tubos de polietileno hermeticamente fechados, para evitar a reidratação das amostras.

Posteriormente, foram pesadas em triplicatas, 500 mg (± 1 mg) de cada uma das amostras em balança analítica de quatro dígitos.

Para solubilização das amostras, foi utilizado o método EPA 3051a, da Environmental Protection Agency (U.S.EPA, 1996), recomendada pela instrução normativa SDA nº 24 de 2007. As massas foram transferidas para tubos de Teflon® de 25 mL específico do forno de microondas. Utilizou-se forno de microondas da marca CEM, modelo Mars 5. Foram utilizados ácido nítrico (9 mL) e ácido clorídrico (3 mL) P.A., bidestilados da marca Merck..

Todos os recipientes utilizados foram limpos em banho ácido (HNO_3^- 10%) e posteriormente lavados em água ultrapura.

Após a abertura, o extrato foi passado em papel de filtragem lenta, com retenção de partículas de 2 micra, sendo armazenados em balões volumétricos de 50 mL devidamente aferidos, e posteriormente completou-se o volume com água ultrapura ($18 M\Omega cm^{-1}$).

Em seguida, as concentrações de ETR foram determinadas por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) da marca PerkinElmer, modelo NexIon 300D, no laboratório de química ambiental da Universidade Federal de

Viçosa. Foram adicionados às amostras $5 \mu g L^{-1}$ de Rh como padrão interno. As amostras foram acidificadas com HNO_3^- a 1%.

Para determinação da acurácia dos resultados, foram realizadas análises com amostra certificada SRM 2711a (Montana Soil II) e amostras fortificadas (spike) com adição $8 \mu g L^{-1}$ de solução padrão. A amostra de solo (SRM 2711a) foi usada por não existir material de referência certificado para o fosfogesso.

A análise estatística dos resultados limitou-se à parâmetros descritivos devido ao grande volume de dados.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A taxa de recuperação foi avaliada com os elementos Pb, Cd, Co e Ni, visto que os elementos terras-raras não são certificados para o método de abertura semi total (EPA 3051a). Foram obtidas taxas de recuperação de 90,67%, 111,13%, 102,35% e 97,58% respectivamente.

O teste de fortificação apresentou taxas de recuperação de 100% para Cério (Ce), 102% Praseodímio (Pr), 102,37% Gadolínio (Gd), 103,25% Lantânio (La) e 103,62% Disprósio (Dy).

Os valores para limites de detecção (LD) e de quantificação praticável (LQP) demonstram a robustez e a sensibilidade do método (Tabela 1).

Os valores encontrados de elementos terras-raras demonstram concentrações significativas desses elementos no fosfogesso (Tabela 2). Tais resultados podem ser atribuídos à similaridade entre os raios iônicos (r) do Ca (0,99 Å) e dos ETR ($Y^{3+} = 0,9$ Å; $La^{3+} = 1,061$ Å; $Ce^{3+} = 1,034$ Å; $Pr^{3+} = 1,013$ Å; $Nd^{3+} = 0,995$ Å; $Sm^{3+} = 0,964$ Å; $Eu^{3+} = 0,947$ Å; $Gd = 0,938$ Å e $Tb = 0,923$ Å), o que possibilita as substituições isomórficas na estrutura cristalina da apatita.

O fator que contribui para concentrações elevadas de ETR em fosfogesso são as afinidades entre esses elementos e compostos fosfatados (Tyler, 2004). Durante o processo de obtenção do ácido fosfórico, os elementos terras-raras são eliminados juntamente com o sulfato de cálcio produzido.

Dentre os três materiais avaliados, os fosfogessos de Catalão e de Araxá foram os que apresentaram maiores concentrações desses elementos, somatórios de $4,45 g.kg^{-1}$ e $3,59 g.kg^{-1}$ respectivamente. As concentrações semelhantes de ETR nestes dois fosfogessos podem ser atribuídas ao material de origem das apatitas, ambas originadas no período mesozoico. Segundo Picard et al., (2002) as concentrações de ETR dependem da origem dos fosfatos e sua gênese.



Segundo Hu et al.,(2006), aplicações de 300 kg.ha⁻¹ de adubos fosfatados promovem incrementos de 30 a 170 g.ha⁻¹ de ETR. Apenas para efeito de comparação, aplicações na mesma quantidade dos fosfogessos de Catalão, Araxá e Irecê, promoveriam *Inputs* de 1,34 kg.ha⁻¹, 1,08 kg⁻¹ e 34,5 g.ha⁻¹ de ETR, respectivamente. Os valores apresentados pelas amostras Catalão e Araxá apresentaram aumento de 1340% e 1080% em relação aos valores encontrados por Hu et al., (2006) em fertilizantes fosfatados. Contudo, não existem na ABNT (NBR 10004:2004) valores de referencia para elementos terras-raras, lixiviados e solubilizados, presentes em condicionadores de solo.

A ordem de abundância de ETR nas amostras de fosfogesso foi: Ce >La >Nd >Pr >Sm >Gd >Y >Eu >Dy > Tb > Er > Ho > Yb >Sc >Tm > Lu (Tabela 2). Valores semelhantes foram obtidos por Oliveira (2008) para alguns destes elementos no fosfogesso de Tapira. O autor encontrou concentrações de Ce (1730 mg.kg⁻¹), seguido por La (936 mg.kg⁻¹), Nd (791 mg.kg⁻¹), Sm (85 mg.kg⁻¹) e Eu (29 mg.kg⁻¹).

Outro fato digno de nota, é que o fosfogesso originário da apatita de Catalão apresentou maiores concentrações de ETRL (leves, do La ao Gd). Por outro lado, o fosfogesso de Araxá apresentou maior concentração de ETRP (pesados, do Tb ao Lu) em relação aos demais.

CONCLUSÕES

O fosfogesso é uma fonte antrópica relevante de incremento de elementos terras-raras em solos agrícolas.

Os fosfogessos avaliados apresentaram concentrações significativas de ETR, sendo o material oriundo de Catalão o que apresentou maior quantidade desses elementos.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos a Fundação de Amparo a Pesquisa de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo apoio financeiro. Ao Programa de Pós-Graduação em Solos e Nutrição de Plantas – UFV e ao Laboratório de Química Ambiental do Departamento de Química – UFV, que proporcionaram os meios para realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS . NBR 10004: classificação de resíduos sólidos. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 71p.

INSHERWOOD, K.F. **Mineral Fertilizer Use and the Environment**. Paris: International Fertilizer Industry Association. 2000. 51p.

HU, X. Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effects on the growth of wheat (*Triticum aestivum* L.) seedlings. **Chemosphere**, 48:621-629, 2002.

HU, X., WANG, X. R., WANG, C. Bioaccumulation of lanthanum and its effect on growth of maize seedlings in a red loamy soil. **Pedosphere**, 16:799-805, 2006.

OLIVEIRA, k.A.P. Aplicação de fosfogesso na agricultura de cerrado e suas implicações radiológicas. 2008. 128f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Energia Nuclear.

OTERO, N. et al. Fertiliser Characterisation: Major, trace and rare earth elements. **Applied Geochemistry**, 20: 1473-1488, 2005.

PICARD, S. 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**, 186:1-16, 2002.

ROCHA, A. T. et al. Fracionamento de fósforo e avaliação de extratores de P-disponível em solos da ilha de Fernando de Noronha. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, 9:178-184, 2005.

RUTHERFORD, P.M.; DUDAS, M.J. & SAMEK, R.A. Environmental impacts of phosphogypsum. **The Science of The Total Environment**, 149:1-38, 1994.

SOUZA, A. E. & FONSECA, D. S. Mineração para o agronegócio. In: RODRIGUES, A. F. S. ed. **Economia Mineral do Brasil**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral, 2009. p. 531- 596.

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

U.S.EPA. United States Environmental Protection Agency. Method 3051 A. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 2007, 30p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>> Acesso em: 25 abr. 2015.

U.S.EPA (Environmental Protection Agency). Soil screening guidance: technical background document. Washington, EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1996. 168p.

U. S. EPA (Environmental Protection Agency). Background information document: statistical procedures for certifying phosphogypsum for entry into commerce, as required by section 61. 207 of 40 CFR Part 61, Subpart R. EPA 402-R-98-008, Washington DC, 1988.



Tabela 1 - Valores para limites de detecção e quantificação praticável.

ETR	LD μg/L	LD μg/kg	LQP mg/kg
Sc	0,0099	0,9902	0,1598
Y	0,0018	0,1762	0,2843
La	0,0212	2,1190	3,4294
Ce	0,0342	3,4202	5,5182
Pr	0,0035	0,3528	0,5693
Nd	0,0105	1,0545	1,7014
Sm	0,0011	0,1055	0,1701
Eu	0,0005	0,0498	0,0804
Gd	0,0012	0,1249	0,2015
Tb	0,0004	0,0446	0,0720
Dy	0,0007	0,0670	0,1080
Ho	0,0003	0,0324	0,0523
Er	0,0004	0,0392	0,0632
Tm	0,0003	0,0314	0,0506
Yb	0,0004	0,0354	0,0572
Lu	0,0003	0,0267	0,0430

LD = 3σ (tg)⁻¹

LQP = 10σ (tg)⁻¹. FD

Tabela 2 – Concentração média de ETR presente no fosfogesso.

ETR	Catalão	Araxá mg/kg	Irecê
Sc	0,94 ± 0,10	1,59 ± 0,014	2,83 ± 0,101
Y	65,4 ± 1,44	77,11 ± 4,493	17,85 ± 0,660
La	1085,45 ± 4,68	819,10 ± 41,754	15,83 ± 1,074
Ce	1832,73 ± 31,49	1505,57 ± 85,264	42,94 ± 2,519
Pr	254,31 ± 5,67	194,19 ± 10,815	4,00 ± 0,203
Nd	918,10 ± 18,88	712,79 ± 32,356	16,03 ± 0,825
Sm	115,89 ± 3,36	102,88 ± 5,53	3,34 ± 0,139
Eu	28,32 ± 0,78	26,51 ± 1,35	0,79 ± 0,053
Gd	104,53 ± 0,726	94,91 ± 4,523	3,87 ± 0,193
Tb	8,21 ± 0,209	8,23 ± 0,391	0,51 ± 0,025
Dy	25,39 ± 0,672	29,16 ± 1,641	2,85 ± 0,164
Ho	2,96 ± 0,089	3,85 ± 0,204	0,59 ± 0,028
Er	7,33 ± 0,299	9,02 ± 0,556	1,71 ± 0,095
Tm	0,42 ± 0,012	0,67 ± 0,027	0,23 ± 0,013
Yb	1,82 ± 0,043	2,90 ± 0,208	1,40 ± 0,029
Lu	0,18 ± 0,009	0,31 ± 0,011	0,21 ± 0,006
Total	4452,00	3588,79	114,97

**XXXV Congresso
Brasileiro de
Ciência do Solo**

CENTRO DE CONVENÇÕES - NATAL / RN



**O SOLO E SUAS
MÚLTIPLAS FUNÇÕES**
02 a 07 DE AGOSTO DE 2015