

TEORES TOTAIS E SOLÚVEIS DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM FERTILIZANTES (ORGANO)-MINERAIS CONTENDO P COMERCIALIZADOS NO NORDESTE BRASILEIRO

Fernando Bruno Vieira da Silva¹
Paula Renata Muniz Araújo²
Luiz Henrique Vieira Lima³
Clístenes Williams Araújo do Nascimento⁴

INTRODUÇÃO

Elementos terras raras (ETRs) são um grupo de 17 elementos, compreendendo os 15 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, lutécio - Lu), além de escândio (Sc) e ítrio (Y). Os ETRs possuem propriedades químicas e físicas similares entre si (VONCKEN, 2016) e comumente são encontrados juntos em depósitos geológicos de rochas fosfáticas (RAMOS et al., 2016).

Nos últimos anos, o crescente aporte antropogênico de ETRs no ambiente através das atividades de mineração (ATIBU et al., 2018), do descarte de efluentes industriais (HE et al., 2010) e da extensiva aplicação de fertilizantes enriquecidos em ETRs (PANG; LI; PENG, 2002), tem gerado preocupação quanto aos possíveis impactos ambientais e na saúde humana. Estudos têm correlacionado a contaminação ambiental por ETRs com doenças em humanos, envenenamento ocupacional, poluição da água e do solo, como também a redução na diversidade da macro e microfauna do solo (RIM; KOO; PARK, 2013).

Nos solos agrícolas, os elementos terras raras são aportados principalmente pela adubação fosfatada (HU et al., 2006). Os teores destes elementos nos fertilizantes nitrogenados e potássicos, como também nos corretivos, são geralmente inferiores aos encontrados nos fosfatos (TURRA; FERNANDES; BACCHI, 2011), representando baixa possibilidade de contaminação. A rocha fosfatada é a matéria-prima para a fabricação de fertilizantes fosfatados e também é amplamente utilizada *in natura* como fonte de fósforo. Os fosfatos contêm naturalmente ETRs, que podem ser de preocupação quanto à contaminação ambiental (CERVA-ALVES et al., 2017; RAMOS et al., 2016; GARNIT; BOUHLEL; JARVIS, 2017; HEIN et al., 2016) visto que, no processo de produção dos fertilizantes solúveis, quantidades significativas dos ETRs permanecem no fertilizante (RAMOS et al., 2016).

No Brasil, não existe recomendação de adubação e nem tão pouco legislação para regulamentar valores de referência de ETRs em fertilizantes. Fertilizantes fosfatados são utilizados intensamente na agricultura brasileira; em 2016, o país consumiu 11,8 milhões de

¹Bolsista de Pós – doutorado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e pela Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), no departamento de Agronomia da Universidade Federal Rural de Pernambuco - PE, ferbruno01@yahoo.com.br;

²Doutora em Ciência do Solo, Engenheira Agrônoma da Universidade Federal Rural de Pernambuco - PE, paula.cienciasolo@gmail.com;

³Bolsista de Doutorado pela Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE), no departamento de Agronomia da Universidade Federal Rural de Pernambuco - PE, luizhenrique.vieira@hotmail.com;

⁴Professor Titular do Departamento de Agronomia, Universidade Federal Rural de Pernambuco - PE, cwanascimento@hotmail.com.

toneladas em fertilizante fosfatado, respectivamente (IPNI, 2017). Esses fertilizantes constituem uma importante via de entrada de ETRs para o solo. Neste sentido o presente trabalho avaliou os teores totais e a solubilidade dos ETRs em fertilizantes fosfatados comercializados no Nordeste brasileiro.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram selecionadas 30 amostras de fertilizantes contendo fósforo (12 de superfosfato simples, 2 de superfosfato triplo, 6 de fosfato monoamônico, 6 de organo-mineral + rocha fosfatada e 4 de rocha fosfatada). Os produtos foram obtidos do Laboratório Nacional de Agricultura (LANAGRO-PE) do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). As amostras foram secas em estufa (65°C), pulverizadas em almofariz de ágata e peneiradas em malha de abertura de 0,3 mm de aço inoxidável.

Amostras de 1,000 g de cada produto foi pulverizada digerida à 250°C com HF, HClO₄ e HNO₃ (2:1:1) concentrados em beakers de teflon (Estevez et al. 2001). Após a digestão, os extratos foram filtrados ($\varnothing < 2 \mu\text{m}$) e o volume aferido em balões volumétricos certificados de 25 mL com água ultrapura.

As amostras dos fertilizantes foram agrupadas em função das suas assinaturas dos ETR. O teor de cada ETR em cada amostra foi dividido pelo seu teor em um material de referência, pela equação: $\text{ETR}_{\text{normalizado}} = (\text{ETR}_{\text{amostra}}/\text{ETR}_{\text{material de referência}})$. O material de referência utilizado no presente estudo foi *Post Archaen Australian Shale* (PAAS) (MCLENNAN, 2001). O PAAS tem sido empregado em outros trabalhos com o mesmo objetivo (OTERO et al., 2005). Coletou-se dados na literatura sobre os teores médios de ETR em carbonatitos (CERVA-ALVES et al., 2017; RAMOS et al., 2016) e em fosforitos (GARNIT; BOUHLEL; JARVIS, 2017; HEIN et al., 2016), que também foram normalizados pelo PAAS. A fonte de P nos fertilizantes foi traçada pela similaridade entre as assinaturas dos ETR nas amostras com as das possíveis fontes (carbonatito ou fosforito).

Amostras de 1,000 g de cada produto foi agitada com 100 mL da solução de ácido cítrico 2%; extrator padrão para análise de fertilizantes fosfatados (MAPA 2013); após a agitação os extratos foram filtrados. A solubilidade dos elementos foi expressa em percentagem (%) relativa aos teores totais pela equação $\% \text{Sol}_{ij} = [(\text{CSol}_{ij}/\text{C}_{ij}) \times 100]$, onde $\% \text{Sol}_{ij}$ é o percentual solúvel do ETR (i) no fertilizante fosfatado (j), enquanto que CSol_{ij} e C_{ij} são as concentrações solúveis e totais (mg kg^{-1}), respectivamente.

Os teores dos elementos terras raras (Ce, La, Nd, Pr, Sm, Sc, Eu, Y, Dy, Gd, Yb, Er, Tb, Ho e Lu) nos extratos foram determinadas por espectrômetro de emissão ótica com plasma acoplado utilizando câmera ciclônica (ICP – OES/ Optima 7000 Perkin Elmer). Procedimentos padrões para controle de qualidade tais como curva de recalibração, análise de amostras em branco e do material de referência SRM 2709 (*San Joaquin Soil*) com teores dos ETR certificados pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*) foram utilizados. As recuperações de Ce, La, Nd, Sm, Sc, Dy e Gd, variaram de 70 a 98%. Todas as análises foram realizadas em duplicata.

Do conjunto dos dados foram calculados os valores médios, mínimos, máximos e desvio padrão. Análise de agrupamento hierárquico (AAH) foi realizada com o propósito de definir a similaridade entre os padrões de distribuição dos ETR nos fertilizantes, nos carbonatitos e nos fosforitos. Utilizou-se o algorítmico de Ward e a medida da distância euclidiana. Os valores normalizados dos ETR nos fertilizantes mais os dos fosforitos e carbonatitos foram as variáveis utilizadas para definição dos grupos. Todo o procedimento estatístico foi realizado utilizando o software STATISTICA (v. 10.0).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os maiores teores dos ETRs foram verificados nos fertilizantes organo-mineral + rocha fosfatada (950,8; 449,8; 426,0; 119,4; 65,4; 20,4; 23,7; 210,5; 58,8; 53,1; 17,1; 9,7; 8,4; 8,6 e 1,5 mg kg⁻¹ para Ce, La, Nd, Pr, Sm, Sc, Eu, Y, Dy, Gd, Er, Yb, Ho, Tb e Lu, respectivamente) e no superfosfato simples (1098,5; 604,6; 442,9; 135,3; 61,0; 18,8; 14,6; 123,7; 31,0; 45,2; 7,7; 5,7; 4,7; 6,6 e 0,9 mg kg⁻¹ para Ce, La, Nd, Pr, Sm, Sc, Eu, Y, Dy, Gd, Er, Yb, Ho, Tb e Lu, respectivamente). A variabilidade dos ETRs nas amostras teve a ordem Ce (1,1 – 1098,5 mg kg⁻¹) > La (3,8 – 604,6 mg kg⁻¹) > Nd (0,3 – 442,9 mg kg⁻¹) > Y (2,4 – 210,5 mg kg⁻¹) > Pr (0,3 – 135,3 mg kg⁻¹) > Sm (0,7 – 65,4 mg kg⁻¹) > Dy (0,6 – 58,8 mg kg⁻¹) > Gd (0,8 – 53,1 mg kg⁻¹) > Eu (0,1 – 23,7 mg kg⁻¹) > Sc (0,4 – 20,4 mg kg⁻¹) > Er (0,1 – 17,1 mg kg⁻¹) > Yb (0,2 – 10,3 mg kg⁻¹) > Tb (0,1 – 8,6 mg kg⁻¹) > Ho (0,1 – 8,4 mg kg⁻¹) > Lu (0,1 – 1,5 mg kg⁻¹).

Os fertilizantes OM+RP, SSP e MAP tiveram coeficiente de variação (CV) \geq 118 % para Ce, La, Nd, Pr, Sm, Y, Dy e Gd. Isto pode ser justificado pelas diferentes fontes de P usadas como matéria-prima na fabricação dos fertilizantes. Por esta razão, traçaram-se as fontes de P destes fertilizantes. As assinaturas dos ETR foram distintas e bem definidas para cada fonte de fósforo. Fertilizantes produzidos de carbonatitos são mais enriquecidos em ETRs do que os originados de fosforitos (OTERO et al., 2005; RAMOS et al., 2016). Contudo, carbonatitos do tipo calcítico e dolomítico apresentam teores mais baixos, principalmente, para La, Ce, Pr e Nd, que poderá ser refletido nos fertilizantes produzidos a partir destas fontes.

Baseado nos resultados da análise de agrupamento hierárquico (AAH), 77% ($n = 23$) dos fertilizantes foram agrupados como de origem sedimentar (derivados de fosforito), embora, 90% da reserva de fosfato brasileira sejam ígnea e que poucas reservas sedimentares encontram-se ativas no país (ABRAM et al., 2011). Contudo, o Brasil importa, aproximadamente 50% do seu consumo em fertilizantes fosfatados. A quantidade importada de rocha fosfatada e MAP em 2014 foi de 1,7 milhão de toneladas (IFA, 2017). As reservas de fosfato do país que exportou esses fertilizantes (Marrocos) são predominantemente sedimentar (KRATZ; SCHICK; SCHNUG, 2016).

De forma geral, os fertilizantes derivados de carbonatito tiveram o somatório dos elementos terras raras (Σ ETR) superior ao dos fertilizantes derivados de fosforito. Os Σ ETR dos OM+RP (2500,0 mg kg⁻¹) e SSP (2250,0 mg kg⁻¹) de origem ígnea para os sedimentares foram 5 a 8 vezes maiores, respectivamente. Resultado similar foi obtido por Ramos et al. (2016), que avaliaram os teores de ETRs em concentrados e fertilizantes fosfatados derivados de carbonatitos e fosforitos. Outros trabalhos demonstraram que minerais de apatita carbonatito são mais enriquecidos em ETRs do que apatitas de fosforitos (HUGHES; CAMERON; MARIANO, 1991).

Independentemente da origem, os fertilizantes tiveram maior acúmulo de ETRs leves (Σ ETR leves – Ce, La, Nd, Pr, Sm, Sc e Eu) em relação aos pesados (Σ ETR – Y, Dy, Gd, Er, Yb, Ho, Tb e Lu), exceto para o MAP e o STP. O acúmulo médio dos ETRs (142,4 e 1264,2 mg kg⁻¹) leves foi 154 e 660% superior em relação aos ETRs pesados, nos fertilizantes derivados de fosforito e carbonatito, respectivamente. Os ETRs leves são mais abundantes na crosta em relação aos ETRs pesados (VONCKEN, 2016) e a depleção nos teores dos ETRs leves no MAP e STP pode estar relacionada à maior solubilidade destes elementos em H₃PO₄ e sua possível perda no processo de lavagem.

Os dados do presente estudo são os primeiros registros sobre a solubilidade dos ETR em fertilizantes fosfatados no Brasil. De forma geral, os fertilizantes derivados de fosforitos apresentaram as maiores solubilidades para os ETRs. As solubilidades médias foram 25 e 242% superiores para os ETRs pesados e ETRs leves, respectivamente. O MAP derivado de fosforito foi o fertilizante que teve os maiores percentuais de ETR solúveis (35 – 90 %).

Contudo, as solubilidades do Y (45%), Er (58%) e Ho (20%) foram maiores no fertilizante MAP derivado de carbonatito. As menores solubilidades foram observadas nas fontes RP (< 30%) e STP (< 40 %). As baixas solubilidades dos ETRs nas amostras derivadas de carbonatito possivelmente podem explicadas pelos seguintes fatores: (i) o fosfato carbonatito tem teores de Fe superiores ao fosfato sedimentar (Kratz et al. 2016); (ii) na etapa industrial de digestão úmida, é provável que os ETRs, em fertilizantes de origem ígnea, co-precipitem como minerais de fosfato Fe/Al (ex.: wavellita $[Al_3(OH, F)_3(PO_4)_2 \cdot 5H_2O]$; childrenita $[(Fe, Mn)AlPO_4(OH)_2 \cdot H_2O]$; lazulita $[(Mg, Fe)Al_2(PO_4)_2(OH)_2]$) de forma mais acentuada; e (iii) fosfatos de ferro e alumínio tem baixas recuperações (4 – 17%), relativas ao total, em meio extraído com ácido cítrico 2% (ALCARDE; PONCHIO, 1979).

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os teores dos ETRs em fertilizantes fosfatados variam em função da matéria prima utilizada na indústria e de processos industriais relacionados à fabricação de fertilizantes concentrados. Os ETRs leves foram mais abundantes do que os pesados nos fertilizantes fosfatados. Fertilizantes derivados de carbonatitos (origem ígnea) possuem os maiores acúmulos de ETRs, principalmente o SSP que é o fertilizante mais consumido na agricultura brasileira. Contudo, a solubilidade dos ETRs nos fertilizantes foram superiores naqueles derivados de fosforito (origem sedimentar). A baixa solubilidade média (< 20 %) dos ETRs nos fertilizantes fosfatados de origem ígnea pode está associado ao processo de co-precipitação com fosfatos de Fe/Al que são neoformados nas etapas industriais de digestão úmida com o ácido sulfúrico. Outros estudos sobre a biodisponibilidade, a ecotoxicidade e a definição de valores orientadores de qualidade em solos para ETRs, especialmente para Ce, La, Nd e Y, são imprescindíveis para a segurança da qualidade ambiental de solos agrícolas que continuamente recebem adubação fosfatada enriquecida em elementos terras raras.

Palavras-chave: Qualidade ambiental; Elementos potencialmente perigosos; Contaminação; Solo; Agricultura.

REFERÊNCIAS

ABRAM M. B.; BAHIENSE, I. C.; PORTO, C. G.; BRITO, R. S. C. Distribuição e características das principais mineralizações de fosfato no Brasil. In: ABRAM, M. B.; BAHIENSE, I. C.; PORTO, C. G.; BRITO, R. S. C. (Ed.). **Projeto Fosfato Brasil – Parte I**. Salvador: Secretaria de geologia, mineração e transformação mineral, 2011. p. 51–100.

ALCARDE, J. C.; PONCHIO, C. O. Solubilizing action of ammonium citrate and citric solutions on phosphates fertilizers. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 3, n. 3, p. 173–178, 1979.

ATIBU, E. K.; LACROIX, P.; SIVALINGAM, P.; RAY, N.; GIULIANI, G.; MULAJI, C. K.; OTAMONGA, J. P.; MPIANA, P. T.; SLAVEYKOVA, V. I.; POTÉ, J. High contamination in the áreas surroding abandoned mines and mining activities: an impact assessment of the Dilala, Luilu and Mpingiri rivers, Democratic Replubic of the Congo. **Chemosphere**, Oxford, v. 191, p. 1008–1020, 2018.

CERVA-ALVES, T.; REMUS, M. V. D.; DANI, N.; BASEI, M. A. S. Integrated field, Mineralogical and geochemical characteristics of Caçapava do Sul alvikite and beforosite

intrusions: a new Ediacaran carbonatite complex in southernmost Brazil. **Ore Geology Reviews**, Amsterdam, v. 88, p. 352–369, 2017.

GARNIT, H.; BOUHLEL, S.; JARVIS, I. Geochemistry and depositional environments of Paleocene-Eocene phosphorites: Metlaoui Group, Tunisia. **Journal of African Earth Sciences**, Oxford, v. 134, p. 704–736, 2017.

HE, J.; LU, C. W.; XUE, H. X.; LIANG, Y.; BAI, S.; SUN, Y.; SHEN, L. L.; MI, N.; FAN, Q. Y. Species and distribution of rare earth elements in the Baotou section of the Yellow River in China. **Environmental Geochemistry and Health**, Dordrecht, v. 32, p. 45–58, 2010.

HEIN, J. R.; KOSCHINSKY, A.; MIKESELL, M.; MIZELL, K.; GLENN, C. R.; WOOD, R. Marine phosphorites as potential resources for heavy rare earth elements and yttrium. **Minerals**, Basel, v. 88, n. 6, p. 1–22, 2016.

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHUNUG, E. Rare earth elements in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, Philadelphia, v. 37, p. 1381–1420, 2006.

HUGHES, J. M.; CAMERON, M.; MARIANO, A. N. Rare earth element ordering and structural variations in natural rare earth bearing apatites. **American Mineralogist**, Chantilly, v. 76, p. 1165–1173, 1991.

IFA (International Fertilizer Association). **Global fertilizer trade map**. Disponível em: <https://www.fertilizer.org/En/Statistics/Trade_Map/En/Statistics/Fertilizer_Trade_Maps.aspx?hkey=3b2c0c78-c72d-4571-ba1b-c6f9b00f5441>. Acessado em 14 maio 2017.

IPNI (International Plant Nutrition Institute). 2017. **Consumo aparente de fertilizantes e matéria-primas em 2016**. Disponível em: <<http://brasil.ipni.net/article/BRS-3132#aparente>>. Acessado em 20 julho 2017.

KRATZ, S.; SCHICK, J.; SCHNUG, E. Trace elements in rock phosphates and P containing mineral and organo-mineral fertilizers sold in Germany. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 542, p. 1013–1019, 2016.

MCLENNAN, S. M. Relationships between the trace elements composition of sedimentary rocks and upper continental crust. **Geochemistry, Geophysics, Geosystems**, Indianapolis, v. 2, n. 4, p. 1–24, 2001.

OTERO, N.; VITÒRIA, L.; SOLER, A.; CANALS, A. Fertiliser characterisation: major, trace and rare earth elements. **Applied Geochemistry**, Oxford, v. 20, p. 1473–1488, 2005.

PANG, X.; LI, D.; PENG, A. Application of rare earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. **Environmental Science and Pollution Research**, Heidelberg, v. 9, n. 2, p. 143–148, 2002.

RAMOS, S. J.; DINALI, G. S.; CARVALHO, T. S.; CHAVES, L. C.; SIQUEIRA, J. O.; GUILHERME, L. R. G. Rare earth elements in raw materials and products of the phosphate fertilizer industry in South America: content, signature and crystalline phases. **Journal of Geochemical Exploration**, Amsterdam, v. 168, p. 177–186, 2016.

RIM, K. T.; KOO, K. H.; PARK, J. S. Toxicological evaluations of rare earths and their health impacts to workers: a literature review. **Safety and Health at Work**, Amsterdam, v. 4, p. 12–26, 2013.

TURRA, C.; FERNANDES, E. A. N.; BACCHI, M. A. Evaluation on rare earth elements of Brazilian agricultural supplies. **Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, Lagos, v. 3, n. 4, p. 86–92, 2011.

VONCKEN, J. H. L. The rare earth elements – a special group of metals. In: VONCKEN, J. H. L. (Ed.). **The rare earth elements: an introduction**. Switzerland : Springer, 2016. p. 1–11.