



GUILHERME SOARES DINALI

**ELEMENTOS TERRAS RARAS EM MATERIAIS
DERIVADOS DA INDÚSTRIA DE FOSFATOS
NO BRASIL**

**LAVRAS – MG
2014**

GUILHERME SOARES DINALI

**ELEMENTOS TERRAS RARAS EM MATERIAIS DERIVADOS DA
INDÚSTRIA DE FOSFATOS NO BRASIL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Mestre.

Orientador

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme

Dr.^a Geila Santos Carvalho

Coorientadora

LAVRAS – MG

2014

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Coordenadoria de Produtos e
Serviços da Biblioteca Universitária da UFLA**

Dinali, Guilherme Soares.

Elementos terra raras em materiais derivados da indústria de
fosfatos no Brasil / Guilherme Soares Dinali. – Lavras : UFLA,
2014.

107 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

Orientador: Luiz Roberto Guimarães Guilherme.

Bibliografia.

1. Terras raras. 2. Fertilizantes fosfatados - Terras raras.
3. Fosfatos. 4. Fusão alcalina. 5. Digestão ácida. 6. ICP-MS. I.
Universidade Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 631.85

GUILHERME SOARES DINALI

**ELEMENTOS TERRAS RARAS EM MATERIAIS DERIVADOS DA
INDÚSTRIA DE FOSFATOS NO BRASIL**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, área de concentração em Fertilidade do Solo e Nutrição de Plantas, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 20 de Setembro de 2013.

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme	UFLA
Dr. José Carlos Polidoro	EMBRAPA - SOLOS
Dr. Silvio Junio Ramos	Instituto Tecnológico Vale

Dr. Luiz Roberto Guimarães Guilherme
Orientador

Dr.^a Geila Santos Carvalho
Coorientadora

LAVRAS – MG

2013

A Deus, por sempre
iluminar o meu caminho,

DEDICO.

Aos meus pais, Maria de Lourdes
Soares e Rogério Dinali, e a toda minha família, pelo apoio
incondicional,

OFEREÇO.

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a Deus, por me iluminar e me ajudar em mais essa conquista. A minha mãe Maria de Lourdes, pelo incentivo incondicional, pelos ensinamentos passados, pelo exemplo de mulher e por minha educação. Ao meu pai, Guilherme Rogério Dinali, pelo apoio dado e pelo exemplo de homem trabalhador. A minha querida família SOARES pelo amor, carinho e por sempre me incentivarem a seguir em frente. A minha querida Tia Mônica pelo apoio incondicional.

A meus amigos, pela paciência em me ouvir e por sempre dizerem palavras de incentivo.

A minha coorientadora Dr.^a Geila Santos Carvalho, pela amizade e disposição em me auxiliar na correção deste trabalho.

Ao Dr. Silvio Junio Ramos, pela atenção e disponibilidade dada na confecção deste trabalho.

Ao Dr. José Carlos Polidoro, o primeiro a me dar uma oportunidade de estágio na área de Ciência do Solo.

A todos os colegas e funcionários do Departamento de Ciência do Solo da UFLA, pelos conhecimentos passados, pela pronta disponibilidade e principalmente pela amizade. Vocês foram determinantes para mais esta conquista!

Ao laboratório GAMIK do Centro de Desenvolvimento Mineral da Vale, pela pronta disponibilidade em realizar as leituras deste trabalho, em especial à Luzia Chaves que forneceu todo o suporte necessário para isso.

À FAPEMIG e CNPq pelo financiamento da Rede AgroMetais que propiciou a bolsa para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Fundação de

Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais e Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, pela concessão de bolsa e recursos financeiros.

Um agradecimento especial ao professor Luiz Roberto Guimarães Guilherme, pela orientação, apoio, incentivo, confiança e, acima de tudo, pelos preciosos ensinamentos e amizade!

Enfim, a todos que de alguma maneira contribuíram para que eu chegasse a mais esta vitória o meu **MUITO OBRIGADO!!!**

RESUMO

Nos últimos anos, tem havido uma crescente preocupação com o impacto das atividades agrícolas sobre o ambiente e a saúde. Sendo assim, é cada vez mais importante conhecer e quantificar os elementos que são introduzidos nos agroecossistemas, por meio das diversas práticas agrícolas para, posteriormente, compreender os processos de que eles fazem parte. Os elementos terras raras (ETRs) são um grupo de elementos com características muito peculiares. É sabido que esses elementos substituem o cálcio (Ca) em minerais fosfatados e, assim, são carregados para o solo junto aos fertilizantes fosfatados. Esse processo ocorre de maneira diferenciada em diferentes agroecossistemas, pois as doses e as fontes de fertilizantes fosfatados portadores de ETRs variam, não somente em função do solo, mas também em função do tipo de cultivo. Assim, para que se possa quantificar e qualificar o efeito decorrente do aporte desses ETRs aos agroecossistemas brasileiros faz-se necessário, de antemão, uma adequada quantificação dos teores desses elementos nos insumos portadores de P, elemento essencial para a nutrição de plantas e animais. A técnica de espectrometria de massa com plasma individualmente acoplado (ICP-MS) cada vez mais se consolida como a melhor técnica para a quantificação de ETRs em diferentes materiais. Contudo, para a leitura em ICP-MS, é necessário que as amostras estejam na fase líquida e, muitas vezes, diluídas para evitar interferências de matriz. Neste trabalho, objetivou-se avaliar quantitativa e qualitativamente a presença de ETRs em amostras derivadas da cadeia de produção de fertilizantes fosfatados no Brasil. Para isso, foram comparadas, inicialmente, duas metodologias de digestão (digestão ácida e fusão alcalina) dessas amostras. Verificou-se, por meio da correlação das metodologias de digestão, que ambas são eficientes para digerir as amostras. Entretanto, a fusão alcalina se mostrou mais eficaz para a quantificação dos ETRs leves enquanto que para os ETR pesados foi a USEPA 3051A. Foi verificado que o material de origem das amostras pode interferir na extração, uma vez que interfere na constituição mineralógica de cada fertilizante. Após a comparação das metodologias, os resultados obtidos pela fusão alcalina foram escolhidos como sendo os teores reais de ETRs nas amostras. O fosfato natural analisado apresentou um \sum ETRs de 7806 mg kg⁻¹. Dentre os ETRs estudados o cério foi aquele que apresentou o maior teor, variando de 9,5 a 3547,9 mg kg⁻¹ enquanto o túlio o menor teor, com teores variando de <LD a 9,5 mg kg⁻¹. Percebeu-se que os teores de ETRs nas amostras são influenciados pelo teor de P₂O₅ que o fertilizante possui, pelo material de origem e também pelo processo de produção do fertilizante.

Palavras-chave: Terras raras. Fertilizantes. Fosfatos. Fusão alcalina. Digestão ácida. ICP-MS.

ABSTRACT

In recent years, there has been growing concern about the impact of agricultural activities on the environment and the human health. Thus, it is important to understand the processes and quantify the elements that are introduced to agroecosystems through various agricultural practices. The rare earth elements (REE) are a group of elements with peculiar properties. It is known that these elements can replace calcium (Ca) in phosphate minerals, being thus carried out to the soil along with P fertilizers. This process varies according to the agroecosystem since the amount and the source of RRE-carrying fertilizers applied to agricultural areas vary not only as a function of the soil but also according to the crop. Therefore, in order to better quantify and qualify the effects of adding REE's to agricultural soils we first need to assess their content in phosphate fertilizers, as P is an essential element for the nutrition of plants and animals. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is known as the best technique for the quantification of REE's in a wide range of materials. However, this technique requires that samples must be in a liquid phase and often diluted to avoid matrix interferences. This work aimed at assessing qualitatively and quantitatively the presence of REE's in samples derived from the production of phosphate fertilizers in Brazil. For that we first compared two different digestion techniques (alkaline fusion and acid digestion). Correlation analysis showed that the methods are quite similar for digesting the samples. However, the alkaline fusion was more efficient for the quantification of light REE's element while acid digestion (USEPA 3051A) was more efficient for quantifying heavy REE's. Due to mineralogical interference, the source of the raw material may interfere in the extraction procedure of REE's from P fertilizers. After analyzing the correlation between the methods tested, the results obtained by alkaline fusion were chosen to represent the real REE contents in the samples. The natural rock phosphate showed a \sum REE's of 7806 mg kg⁻¹. Among all REE's studied, the highest values were found for cerium, ranging from 9.5 to 3547.9 mg kg⁻¹, while the lowest were found for thulium, with the range of <DL to 9.5 mg kg⁻¹. It can be concluded that the REE's concentrations in the samples analyzed depends on their P₂O₅ contents, as well as on the source of the raw material and the manufacturing process.

Keywords: Rare earths elements. Fertilizers. Phosphates. Alkaline fusion. Acid digestion. ICP-MS.

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	
1	INTRODUÇÃO..... 11
2	REFERENCIAL TEÓRICO..... 13
2.1	Visão geral dos elementos terras raras..... 13
2.2	Geoquímica dos elementos terras raras..... 17
2.3	Dinâmica dos elementos terras raras nos solos..... 19
2.4	Normalização condrítica..... 21
2.5	Vias de entradas dos terras raras em solos..... 22
2.6	Fertilizantes fosfatados..... 24
2.7	Metodologias analíticas para quantificação dos elementos terras raras..... 28
	REFERÊNCIAS..... 32
	SEGUNDA PARTE..... 38
	ARTIGO 1 Comparação de metodologias de dissolução de materiais portadores de fósforo para determinação de terras raras..... 38
	ARTIGO 2 Avaliação dos teores de elementos terras raras em produtos derivados da indústria do fosfato, comercializados no Brasil..... 67

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

São chamados de terras raras ou elementos terras raras, um conjunto de 15 elementos químicos cujos números atômicos vão de 57, lantânio (La), até 71, lutécio (Lu). A esses são incluídos, o ítrio (Y) e o escândio (Sc), números atômicos 39 e 21, respectivamente, com propriedades físico-químicas e características de ocorrência semelhantes, totalizando 17 elementos.

Esses 15 elementos consecutivos da tabela periódica são os únicos a apresentarem propriedades bem semelhantes. Em razão disso, a sua separação individual torna-se difícil e, em alguns casos, onerosa. Porém, quando separados, suas propriedades físicas os colocam no topo dos mais raros e, em muitos casos, como elementos mais específicos para aplicação em altas tecnologias.

Em razão dessa peculiaridade advinda das propriedades físicas e químicas, os elementos terras raras desempenham várias funções em numerosos materiais de uso cotidiano. As aplicações das terras raras cresceram intensamente nas últimas três décadas. Isso se deve, principalmente, ao grande avanço das indústrias de aparelhos eletroeletrônicos, como *smartphones* e *tablets*. Entretanto, os terras raras são utilizados em outras indústrias, como a bélica, automobilística e até têxtil.

O termo “Terra Rara” não necessariamente condiz com a realidade, pois esses elementos são encontrados em toda crosta terrestre, em quase todas as formações rochosas maciças (HURST, 2010). Cotton (2006) relatou que a expressão “elementos terras raras” realmente é um equívoco, porque esses são

mais abundantes na crosta da Terra do que elementos como a prata, ouro e os metais do grupo da platina. Em geral, os ETRs ocorrem em mais de 200 minerais distribuídos em quase todos os continentes, podendo ser esses minerais primários e ou, secundários (KANAZAWA; KAMITANI, 2006).

As rochas fosfatadas concentram terras raras, em razão da substituição do cálcio por esses elementos em seus minerais. Uma vez que os fertilizantes fosfatados são provenientes dessas matrizes, é comum o aporte antrópico de terras raras em solos junto a esses insumos. Além disso, a cadeia de fertilizantes fosfatados gera outros subprodutos como, por exemplo, o gesso agrícola, que também pode carrear ETRs para o ambiente, seja quando utilizado na agricultura ou quando depositado em áreas de rejeito, onde permanece por tempo indeterminado. Os estudos que qualificam e quantificam os teores de ETRs, tanto para os fertilizantes quanto para os subprodutos gerados em sua cadeia produtora ainda são escassos.

Apesar dos poucos estudos sobre os efeitos desses elementos no ambiente, há relatos da aplicação de ETRs na agricultura com aumento de produtividade em diversas culturas. É sabido que as plantas absorvem ETRs, e os translocam para diferentes órgãos vegetais, podendo, com isso, introduzi-los na cadeia alimentar. Entretanto, mesmo com estudos incipientes, não são relatadas na literatura, quaisquer evidências que atribuam a ingestão de ETRs pelas plantas com doenças em seres humanos.

Diante disto, a identificação e quantificação desses elementos em amostras é um viés que, muitas vezes pode limitar as pesquisas, podendo, portanto, restringir o entendimento dos processos nos quais esses elementos estão envolvidos, dentro dos diferentes agroecossistemas. A espectrometria de emissão por plasma com detector de massa (ICP-MS) é uma técnica que vem sendo cada vez mais consolidada como padrão para quantificação de elementos-

traço e ETRs em amostras. Entretanto, ainda existem discussões com relação às metodologias utilizadas nas dissoluções das amostras.

Nesse contexto, no presente trabalho, objetivou-se avaliar a capacidade de digestão de diferentes métodos para amostras de fertilizantes fosfatados e posteriormente quantificar os teores de elementos terras raras (ETRs) que esses fertilizantes possuem. Espera-se, com isso, obter informação relevante para um melhor entendimento acerca dos aportes quantitativos e qualitativos de ETRs em agroecossistemas brasileiros, bem como sobre o efeito dos diferentes materiais de origem utilizados na fabricação de fertilizantes fosfatados e outros materiais fornecedores de fósforo.

2 REFERÊNCIAL TEÓRICO

2.1 Visão geral dos elementos terras raras

Apesar de existir controvérsias na literatura com relação ao descobrimento dos ETRs, Dean; Dean, (1996) comentam que os primeiros ETRs foram descobertos na primavera de 1792 pelo astrônomo, físico, teólogo e professor da Universidade de Turku, Johan Gadolin. De acordo com esses autores, o finlandês recebeu uma pequena amostra de minerais originários de uma pedreira chamada Ytterbia, da ilha de Roslaga, situada perto de Estocolmo. Gadolin isolou o óxido e o chamou de Yttria, em homenagem ao local onde foi coletado.

A etimologia do termo “Terra Rara” surgiu, em decorrência do isolamento desses elementos sob a forma de óxidos e, também, em razão de sua raridade propriamente dita. Dificuldades nos processos de separação levaram a essa denominação de ETRs (SERRA, 2011). França (2012) relata que os óxidos metálicos eram genericamente denominados pelos químicos de “terras”. Por possuírem propriedades muito similares, serem apenas conhecidos em minerais oriundos da Escandinávia e por serem de difícil separação, foram considerados

"RAROS", daí resultando a denominação "terras raras". Moldoveanu & Papangelakis (2012) afirmam que os ETRs são raros, uma vez que esses não ocorrem naturalmente na forma metálica, mas apenas misturados e espalhados em minerais e são difíceis de serem separados um do outro, em razão de suas propriedades físico-químicas muito semelhantes.

Os ETRs não foram encaixados nem no grupo de elementos essenciais para a vida, nem como elementos fortemente tóxicos ao meio ambiente (ŠMUC et al., 2012). Na natureza, estão geralmente presentes na forma trivalente, entretanto, cério (Ce) e európio (Eu) também podem se encontrar em estados de oxidação 4^+ e 2^+ , respectivamente (PANG; LI; PENG, 2002a).

Os ETRs podem ainda ser divididos em dois grupos distintos: os leves e os pesados. A distinção é baseada em sua divisão (físico-químico) e também em função do raio iônico. São considerados leves os elementos: Lantânio (La), Cério (Ce), Praseodímio (Pr), Neodímio (Nd), Promécio (Pm), Samário (Sm) e Európio (Eu), enquanto que os pesados são Ítrio (Y), Gadolínio (Gd), Térbio (Tb), Disprósio (Dy), Hólmio (Hm), Érbio (Er), Túlio (Tm), Itérbio (Yb), Lutécio (Lu) e Escândio (Sc) (ŠMUC et al., 2012). O Ce é a terra rara mais abundante na crosta terrestre, chegando a teores iguais ou superiores aos de Zn, enquanto que o mais escasso é o Tm, com teores equivalentes aos da prata (Ag) (HU et al., 2006). DUTRA e FORMOSO, (1995) verificaram que, em apatitas, os ETRs podem alcançar teores aproximados de 20%.

Os ETRs possuem larga aplicação na indústria e apresentam propriedades químicas, magnéticas e luminescentes sem igual. São utilizados na fabricação de telas de cristal líquido para monitores e televisões, cabos de fibra ótica que fornecem banda larga muito maior que os fios de cobre, vidros polidos, espelhos, lentes de precisão, ímãs, componentes elétricos e eletrônicos de diversos aparelhos de áudio e vídeo, sistemas de comunicação militar, dentre outros. Como um exemplo, podemos citar os catalisadores de automóveis, onde

o Ce é oxidante de CO e hidrocarbonetos e, ainda, redutor de NO, diminuindo com isso a emissão de gases na atmosfera (MAESTRO; HUGUENIN, 1995). Já, na indústria do vidro, o que determina a coloração dos mesmos são as misturas que contêm Ce, Nd e Er (MARTINS; ISOLANI, 2005). Outro bom exemplo é a substituição de Cd por La e Ce em curtumes e nas indústrias têxteis que utilizam o Cd para produzir pigmentos vermelhos e vermelho-alaranjado (HAXEL; HEDRICK; ORRIS, 2002).

Muitos países exploram os ETRs em diversos segmentos. A China se destaca na exploração e em pesquisas relacionadas a estes. Desde a década de 50, os chineses já investiam em processos de extração, e já, em 1990, detinham aproximadamente metade da produção mundial (SERRA, 2011). Pang et al. (2002) evidenciaram que a China possui as maiores reservas de ETRs de todo o mundo (80%), sendo um grande produtor desses elementos para o mercado mundial.

O mercado de ETRs cresce a cada ano. Em 2010, o consumo mundial alcançou a marca de 125 mil toneladas e a estimativa é a de que esse mercado cresça de 5% a 10% ao ano (SERRA, 2011). Os países mais tecnificados tendem a consumir mais ETRs, uma vez que esses elementos são utilizados em vários setores industriais. O Japão e os Estados Unidos são os maiores consumidores mundiais de ETRs. Além da China, outros países como o Brasil, Índia, Austrália e Malásia estão começando a explorar esse segmento (LAPIDO-LOUREIRO, 2013).

O Brasil possui reserva estimada de 36 mil toneladas de ETRs (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2013), cujas jazidas se encontram espalhadas por diversas regiões do país (Figura 1).



Figura 1 Jazidas de elementos de terras raras no Brasil
Fonte: FRANÇA, (2012).

Existe a tendência em se encontrar ETRs na constituição de apatita, monazita, bastnasita e xenotímio, pois o cálcio presente nesses minerais pode ser substituído principalmente por Na, Sr, Mn, e também por ETRs. Entretanto, a substituição mais comum é de P por Si, juntamente com uma substituição de Ca por íons de ETRs trivalentes (JORJANI; SHAHBAZI, 2012). Monazita e bastnasita são responsáveis por cerca de 90% da produção de ETRs e contêm principalmente ETRs leves (La e Ce), enquanto que a xenotímio contém Y e tende a ter maiores teores de ETRs pesadas (SERRA, 2011).

2.2 Geoquímica dos elementos terras raras

Elementos terras raras, em geral, possuem uma conformação eletrônica ímpar, com raios iônicos grandes, estado de oxidação $+3$ e uma eletronegatividade bem próxima a de elementos como Ca ou Na, contudo, inferior à dos metais de transição da tabela periódica (LAVEUF; CORNU, 2009). Ainda possuem como característica, a preferência em formar ligações covalentes, o que, dentre outros predicados, explica a proximidade em que os ETRs se encontram nos minerais, bem como o comportamento similar existente entre eles no meio ambiente (TYLER, 2004).

Por essas e outras peculiaridades físico-químicas e avanços em aparelhos capazes de identificar e quantificar ETRs, esses elementos vêm sendo cada vez mais utilizados para identificar processos de formação de solos por diversos autores como: Qicong & Congquiang (2002), em eventos hidrotermais, Picard et al. (2002), em processos de diagênese e na formação de diferentes minerais ou ainda por Feng; Taofa; Shucang (2003) tentando compreender os mecanismos e relações da atividade do magma com a cristalização de minerais.

Em alguns minerais, os teores de ETRs podem ocorrer em maiores quantidades e, assim, geram uma assinatura por ETRs, tanto do material de origem quanto do solo que será formado (LAVEUF; CORNU, 2009). Entretanto, mesmo liberados com o intemperismo de minerais primários, os ETRs podem, ainda, parcial ou totalmente, ser incorporados a minerais secundários (GNANDI; TOBSCHALL, 2003).

Os ETRs são distribuídos e redistribuídos durante o intemperismo em função da estabilidade e natureza mineralógica do mineral em que estão presentes, bem como as diferentes propriedades destes na solução do solo. São encontrados em minerais como fosfatos, carbonatos, fluoretos e silicatos, ocorrendo principalmente em pegmatitos, granitos e rochas ígneas e

metamórficas (TYLER, 2004). O que difere os ETRs em cada mineral, com relação ao teor, são basicamente a sua valência e seu raio iônico, sendo que os ETRs leves ocupam os sítios com maiores números de coordenação enquanto os ETRs pesados os de menor (KANAZAWA; KAMITANI, 2006), como demonstrado na figura 2. Há alguns elementos como Na, Ca, Th e U, que possuem raios iônicos muito semelhantes aos dos ETRs e, por muitas vezes, são substituídos nos minerais por esses últimos. Entretanto, como já mencionado, a substituição mais comum é pelo Ca (KANAZAWA; KAMITANI, 2006).

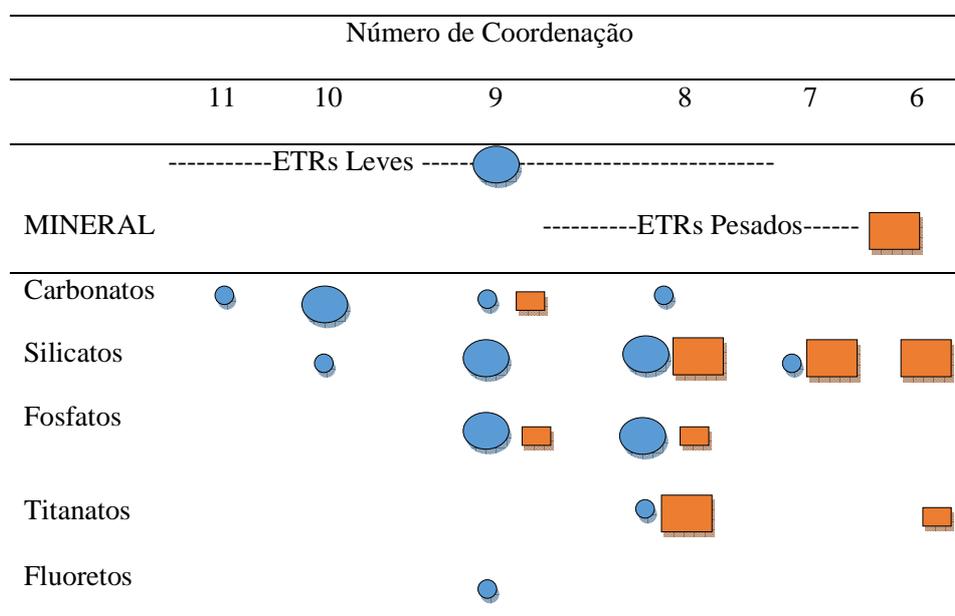


Figura 2 Principais ocorrência de ETRs em minerais com respectivos números de coordenação. O tamanho das formas indica a abundância dos ETRs em cada classe de minerais

Fonte: Adaptado de Kanazawa; Kamitani (2006).

Minerais pesados contêm significativas concentrações de ETRs em diferentes fases de desenvolvimento, principalmente aqueles ETRs ditos pesados (KANAZAWA; KAMITANI, 2006), não sendo esperado que esses ETRs

presentes sejam facilmente mobilizados durante a pedogênese (LAVEUF; CORNU, 2009).

Por outro lado, os minerais fosfatados são aqueles que mais contribuem com o fornecimento de ETRs para o solo. Taunton et al. (2000) e Tyler (2004) relatam que os minerais fosfatados podem conter altas concentrações de ETRs, estando essas concentrações diretamente relacionadas com a gênese do mineral (PICARD et al., 2002). Entretanto, Condie; Dengate; Cullers (1995) e Cuyler; Feist; Albarbde (1993) relatam que há uma diferença entre ETRs leves e pesados no enriquecimento dos minerais fosfatados, com uma predominância de anomalia negativa por Ce. Dos minerais fosfatados, a monazita é a que contém a maior concentração de ETRs, sendo que sua estrutura incorpora preferencialmente os ETR leves, maiores, contrastando com o xenotímio, em cuja estrutura se alojam preferencialmente os ETR mais pesados e menores (YUNXIANG NI; MARIANO, 1995).

Sendo assim, rochas fosfatadas são grandes contribuidoras para o aumento de ETRs em solos, seja por meio do intemperismo, ou ainda via fertilizantes. Essas adições, mesmo em pequenas quantidades, podem influenciar a assinatura de ETRs nos solos (PAPOULIS, 2004).

2.3 Dinâmica dos elementos terras raras nos solos

É bem conhecido que a biodisponibilidade e o potencial de toxicidade ou deficiência de elementos em solos dependem de suas concentrações na solução do solo, da própria característica do elemento e da capacidade desses em liberá-los a partir da fase mineral, para suprir aqueles elementos removidos da solução pelas plantas (BACKES et al., 1995). Nas últimas décadas, os ETRs foram utilizados como traçadores muito úteis em estudos geoquímicos, por serem um grupo de elementos que possuem estruturas químicas únicas (WANG et al., 2011).

Jones, (1997) relatou que a adsorção de La, Y, Pr e Gd dependia do pH e da capacidade de troca catiônica (CTC) do solo. Cao et al. (2001) demonstraram que a liberação de La, Ce, Gd e Y aumenta com a diminuição do pH ou potencial redox. Pang et al. (2002) descreveram que a capacidade de adsorção de ETRs em solos é dependente do tipo de argila e das concentrações de óxidos de ferro e manganês, sendo que esses últimos possuem maior capacidade de adsorção.

Os alumino silicatos (caulinita, illita e esmectita) possuem capacidade de adsorver ETRs. Segundo Bao & Zhao (2008), esses minerais da fração argila têm a capacidade de adsorver íons lantanídeos liberados/solubilizados durante o intemperismo.

Em estudos de especiação de ETRs, Piasecki & Sverjensky (2008) determinaram que a maioria dos lantanídeos adsorvidos na superfície das argilas ocorre na forma de “argila-ETRs”, ou seja, as espécies estão sujeitas a permuta de cátions, e que as reações são reversíveis nos sítios de troca das argilas, i.e., a adsorção de ETRs nas partículas dos solos ocorre por meio da formação de complexos de esfera externa. Luo & Byrne (2004) comprovaram que hidróxidos e carbonatos são os principais ligantes/complexantes inorgânicos de ETRs.

Caspari et al. (2006) estudaram a ocorrência de ETRs no solo e verificaram que os ETRs leves estão principalmente associados a solos argilosos, enquanto que ETRs pesados estão mais associados a solos com materiais mais grosseiros, como os arenosos. De acordo com Ayres & Harris, (1997), isso ocorre porque ETRs pesados estão mais associados a minerais refratários (e.g. zircão) que são mais resistentes ao intemperismo e, portanto, permanecem na fração grosseira do solo. Os teores de ETRs leves em solos são, em geral, maiores que os de ETRs pesados (EL-RAMADY, 2008).

Com relação à ligação com a matriz orgânica do solo, os ETRs comportam-se de forma muito semelhante a outros elementos-traço e, portanto,

podem ser complexados tanto pela matéria orgânica quanto pela fração mineral. Pourret et al., (2007a) e Tang & Johannesson (2010b) concluíram, em seus estudos, que as constantes de estabilidade para os ETRs ligados com substâncias húmicas variam de acordo com a razão molar entre ETRs e carbono orgânico dissolvido. Esses autores observaram que as concentrações de ETRs são inversamente correlacionadas com o pH do solo, mas diretamente correlacionadas com as concentrações de carbono orgânico dissolvido.

Diante do exposto, nota-se que o comportamento dos ETRs no solo é dependente de vários fatores, como o pH, a força iônica, a temperatura e, também, das fases minerais e orgânicas do solo, as quais determinam principalmente a disponibilidade de sítio de troca no solo.

2.4 Normalização condritica

Os elementos químicos são distribuídos diferentemente na crosta terrestre, em razão de peculiaridades geoquímicas e bioquímicas inerentes a cada um. Em 1914, Giuseppe Oddo descobriu a regularidade de distribuição dos elementos químicos na terra. Ele percebeu que elementos com número atômico par são mais abundantes que os seus vizinhos ímpares da tabela de Mendeleev. Anos mais tarde, Willian Draper Harkins confirmou esta hipótese também para meteoritos (NIKANOROV, 2009). Esse efeito encontrado por Oddo na crosta terrestre e confirmados por Harkins em meteoritos ficou conhecido como regra de “Oddo-Harkins”, sendo produzido um padrão zig-zag num diagrama composição-abundância, onde os ETRs são normalmente apresentados. Esses diagramas são representados pelos valores da concentração de ETRs de uma amostra, divididos (normalizados, relativizados) por valores encontrados para o teor de ETRs em materiais de referências (meteoritos condritos). Os meteoritos condritos são escolhidos, pois são materiais que possuem a mesma composição química do material que originou os corpos do sistema solar (CORDANI, 2000).

Essa ferramenta nos auxilia a manipular os dados para uma melhor compreensão dos resultados analíticos. A normalização dos teores de ETRs, por meio 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; IRELAND, 2012). Assim, a normalização condritica auxilia na eliminação do efeito Oddo-Harkins e ainda permite identificar possíveis fracionamentos de ETRs quando relativizados para meteoritos condriticos.

2.5 Vias de entradas dos terras raras em solos

Foi visto que a interpretação de ETRs como traçadores pedogenéticos pode ser uma importante ferramenta para a identificação de processos de formação de solos, uma vez que estes possuem assinatura ímpar. A base para essa interpretação é a origem desses oligoelementos. Entretanto, além disso, existem outras maneiras desses elementos entrarem no sistema solo.

Nos últimos anos, cada vez mais ETRs entram no ambiente de várias maneiras, devido ao rápido aumento da exploração dos recursos minerais que contêm ETRs e também às suas aplicações na indústria moderna, na agricultura e na vida cotidiana (EL-RAMADY, 2008). Além do intemperismo, formas antropogênicas também acrescentam, de forma direta ou indireta, ETRs ao solo.

Aubert et al. (2002), ao estudarem a migração de ETRs da atmosfera para o solo, concluíram que a chuva e a neve podem contribuir para o acúmulo de ETRs nos solos, principalmente em áreas urbanizadas. Esses autores ainda relatam que a deposição destes elementos em solos é totalmente dependente do ambiente em contexto. Smidt et al., (2011) relatam um aumento nos teores de ETRs próximos a uma fábrica de fertilizantes fosfatados no sul do Brasil, reforçando a ideia de que esses elementos estão sendo introduzidos no ambiente antropogenicamente. Laveuf & Cornu (2009) salientaram que as deposições

secas de ETRs, como, por exemplo, as de partículas, não são comuns. Todavia, os mesmos autores ainda comentam que as concentrações de ETRs na água da chuva são variáveis, notadamente quando próximo a cidades. A utilização da prática da irrigação, juntamente com o intemperismo também são responsáveis pela entrada de ETRs no solo (AUBERT et al., 2002). Entretanto, em decorrência de baixas concentrações de ETRs em rios, lagos e lençóis freáticos, essa via é de menos importância, quando comparada com outras práticas adotadas na agricultura (LIJUN et al., 2004). Mesmo contribuindo, essas formas de acréscimo de ETRs não têm tanta importância quanto às demais (LIJUN et al., 2004).

Atividades industriais vêm sendo relacionadas com o aumento de ETRs em solos, por meio da adição de lodo de esgoto, resíduos de mineração e descarte de efluentes (JONES, 1997). Zhang et al. (2001) realizaram estudos com a aplicação de cinzas em diferentes solos agrícolas e observaram que a aplicação contínua desses resíduos pode aumentar a concentração de alguns ETRs nos solos. Contudo, esses autores concluíram que a distribuição de ETRs nesses solos, após a aplicação dos resíduos, era normal, não sendo constatado, portanto, nenhum tipo de poluição.

Desde a década de 70, os chineses utilizam fertilizantes contendo ETRs em suas formulações, visando a melhorar a produção de diversas culturas. Diversos são os trabalhos demonstrando que a aplicação desses fertilizantes melhora o desempenho na produção e o crescimento de plantas sob estresses os mais diversos (PANG; LI; PENG, 2002b; XU et al., 2002; FANG et al., 2007). Como é sabido, os fertilizantes fosfatados são produzidos a partir de fosfatos naturais, como apatita e fosforita, que costumam conter altas concentrações de ETRs, pela alta afinidade que grupamentos de fósforo possuem por esses elementos (TYLER, 2004). Sendo assim, esses fertilizantes também carregam ETRs para o solo.

Reutlingen (2006) salientou que fertilizantes fosfatados aplicados a longo prazo são grandes fornecedores de ETRs ao solo. Volokh et al. (1990) concluíram em estudos que fertilizantes fosfatados são uma importante fonte antropogênica de ETRs para os solos. Lijun et al. (2004) relataram que uma aplicação contínua de fertilizantes fosfatados pode dobrar as concentrações de ETRs nos solos em 159 anos. Turra; Fernandes; Bacchi, (2011) ao estudarem diversos fertilizantes comercializados no Brasil, concluíram que os teores de ETRs em fertilizantes são muito variáveis e que dentre estes, os fertilizantes fosfatados são aqueles que contém os maiores teores de ETRs.

Diante disto, a entrada de ETRs no solo fica restrita basicamente onde há um predomínio de minerais que contenham ETRs, onde há deposição de resíduos contaminados com esses elementos ou principalmente em áreas agrícolas onde há adubações contínuas com fertilizantes fosfatados.

2.6 Fertilizantes fosfatados

O consumo de fertilizantes fosfatados pela agricultura mundial tem crescido a taxas elevadas. A produção de fertilizantes fosfatados no Brasil teve seu principal arranque no início dos anos 70, paralelamente com a expansão da agricultura para área de cerrado (DIAS, 2005). O consumo de fertilizantes fosfatados no país deu um salto de 48.200 toneladas, em 1950, para aproximadamente 4,5 milhões de toneladas em 2012 (AGÊNCIA NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS - ANDA, 2013).

O fósforo é encontrado na natureza em diversos minerais existentes em rochas sedimentares e ou, metamórficas. Existem jazidas deste elemento em diversos locais do mundo, sendo o Marrocos, o país que possui as maiores jazidas, detendo aproximadamente 60% de toda reserva mundial. Entretanto, o Marrocos permanece na terceira colocação do ranking de produção, o qual a

China lidera, seguida dos Estados Unidos. Atualmente o Brasil ocupa a sexta posição deste ranking (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2013).

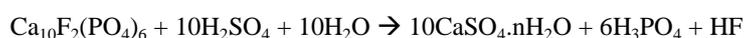
No Brasil, as rochas fosfatadas utilizadas como fontes de fertilizantes ocorrem em sete ambientes geológicos distintos, sendo eles, magmáticos, ortomagmáticos, metassedimentares, sedimentogênicos, lateríticos, lentes e veios de apatita em pegmatitos cortando calcários cristalinos e micaxistos pré-cambrianos e orgânicos (SOUZA, 2001; ARAÚJO, 2003). Esses depósitos são constituídos por diferentes minerais, dentre os quais a apatita é a mais abundante.

Dentro das apatitas, o grupo estrutural dos fosfatos de monazita possuem altas concentrações de ETRs em sua constituição (TOLEDO et al., 2004). As apatitas mostram-se, com frequência, um enriquecimento de ETRs e Na, no anel periférico, e de Sr e F, no núcleo (LOUREIRO; MELAMED, 2008). Em estudos realizados com apatitas e rochas fosfáticas, Dutra & Formoso (1995) concluíram que dentre todas as apatitas por eles estudadas, aquelas oriundas de carbonatitos apresentaram teores de ETRs superiores a 1000 mg kg^{-1} . Isso confere às apatitas, não somente a capacidade de fornecimento de fósforo, mas também, um grande potencial em fornecer ETRs.

A rocha fosfatada é utilizada para a produção de diversos fertilizantes fosfatados e seus subprodutos, além do ácido fosfórico (SAUEIA, 2006). Os fertilizantes produzidos podem ou não conter alta solubilidade em água e ainda possuem teores de P_2O_5 que dependem dos processos utilizados em sua fabricação. O ácido fosfórico, superfosfato simples, superfosfato triplo, monoamônio fosfato e o diamônio fosfato são os produtos básicos produzidos a partir do concentrado de rocha. Esses fertilizantes são a base para a produção de todas as formulações que contêm fósforo comercializadas no mercado e que suprem a demanda nutricional das plantas.

A produção de fertilizantes fosfatados mais solúveis no Brasil se dá exclusivamente via rota sulfúrica (LOUREIRO; MELAMED, 2008). Nesse processo, o concentrado de rocha é atacado com ácido sulfúrico e, dependendo das condições e estequiometria da reação, pode produzir ácido fosfórico (reação 1) ou superfosfato simples (reação 2) (SAUEIA, 2006) .

Reação 1:



Reação 2:



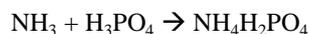
A rocha concentrada pode ainda ser atacada por ácido fosfórico produzido na reação 1 e gerar o superfosfato triplo (reação 3), fertilizante solúvel com alta concentração de fósforo.

Reação 3:



Outro fertilizante de alta solubilidade formado por meio do ácido fosfórico é o monoamônio fosfato, que é produzido pela reação entre o ácido fosfórico e a amônia (reação 4)

Reação 4:



Todavia, ainda existem outros segmentos que utilizam o ácido fosfórico para a produção de produtos fosfatados. É o caso da produção de fosfato bicálcico, utilizado na pecuária e outros segmentos, como suplemento para

animais. Nesse processo, o produto é gerado pelo ataque do ácido fosfórico sobre o calcário, cal virgem ou ainda cal hidratada.

São diversas as reações e os produtos que podem ser obtidos por meio do concentrado de rochas fosfatadas. Um produto muito interessante que pode ser gerado, pela reação 5, é o multifosfato magnésiano. Esse produto possui características desejáveis a um fertilizante, pois além de trazer um nutriente primário em sua fórmula (P), ainda carrega Ca, Mg e também S, nutrientes secundários muito importantes ao desenvolvimento das plantas.

Reação 5:

concentrado de rocha fosfatada + H_2SO_4 + MgO → multifosfato magnésiano

Entretanto, como mencionado, não são somente as vias químicas que produzem fertilizantes fosfatados. O termofosfato magnésiano é formado por meio do aquecimento do concentrado de rocha a $\pm 1500^\circ\text{C}$ em forno elétrico e posterior choque térmico com jatos d'água, que fazem com que toda a rede cristalina existente dos minerais se rompa, deixando, portanto, os elementos mais prontamente disponíveis. Porém, ainda assim a solubilidade em água do termofosfato é muito baixa.

Como já dito, no Brasil, a única rota úmida utilizada para a produção de fertilizantes fosfatos é a rota sulfúrica, não sendo, portanto, utilizadas as rotas nítricas e clorídricas. A rota sulfúrica é considerada a mais barata. Entretanto, gera grandes quantidades de sulfato de cálcio (fosfogesso) como resíduo e ainda consome consideráveis quantidades de água. A cada tonelada de ácido fosfórico produzido, são produzidas 5 toneladas de fosfogesso (PAPASTEFANOU et al., 2006). Este material permanece estocado em áreas de rejeito o que pode ser perigoso, visto que ainda existem poucos trabalhos que quantificam o quanto o ambiente é afetado por este resíduo (BOURLEGAT, 2010).

Além da rota sulfúrica, existem outras duas rotas que possibilitam a fabricação de fertilizantes fosfatados. De acordo com Loureiro & Melamed, (2008), as vias nítricas e clorídricas possuem a desvantagem dos ácidos utilizados serem mais onerosos. Entretanto, atendem melhor ao conceito de sustentabilidade, pois diminuem drasticamente o volume de rejeitos formados (fosfogesso) e ainda permitem a recuperação de subprodutos que possuem valor comercial mais elevado, como, por exemplo, os ETRs.

Sendo assim, é importante se considerar que na exploração de rochas fosfatadas há a possibilidade de exploração não só do fósforo para a fabricação de fertilizantes, mas também de outros elementos como os ETRs, os quais, de acordo com o demonstrado, vêm sendo cada vez mais utilizado em diversos segmentos. Outro ponto a ser considerado é que, no Brasil, esses elementos não são recuperados na fabricação de fertilizantes fosfatados. Ao contrário, eles permanecem nos produtos ou, ainda, em seus subprodutos. Uma vez que pouco se sabe ainda sobre os efeitos dos ETRs no ambiente, no Brasil, torna-se necessário, então, conhecer os teores que são aportados na natureza junto aos fertilizantes.

2.7 Metodologias analíticas para quantificação dos elementos terras raras

Os ETRs estão presentes em diversos minerais em quantidades muito variáveis e, sendo assim, a calibração de aparelhos e as metodologias para a quantificação desses elementos em amostras são muito complexas.

Dentre as técnicas instrumentais mais comuns utilizadas na determinação dos ETRs estão a ativação neutrônica (INAA), a espectrometria de massa com diluição isotópica, a espectrometria de emissão atômica com plasma individualmente acoplado (ICP/AES), a espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS) e também a fluorescência de raios-X (XRF) (OLIVEIRA; BOAVENTURA, 1998; KIN et al., 1999). As duas primeiras, apesar de

apresentarem sensibilidade, exatidão e precisão necessárias na determinação dos ETRs em amostras geológicas, são de custo e tempo de análise elevados, dificultando a sua aplicação em análises de rotina. Além disso, a INAA, ainda requer acesso a reatores nucleares, dificultando ainda mais a sua utilização. A fluorescência de raios-X é um método relativamente mais rápido que as demais. Entretanto, por não destruir a amostra, e dado seu baixo limite de detecção, é mais eficiente quando os teores de ETRs são maiores (PANTEEVA et al., 2003).

Nas análises de ICP-AES, a amostra atomizada é fornecida com energia térmica, a qual é capaz de colocar átomos em estado excitado e também ionizá-los. Para as amostras geológicas e ambientais, o ICP-AES é considerado a técnica mais precisa (TOTLAND; JARVIS; JARVIS, 1992). Esses mesmos autores ainda comentam que a tendência é que essa técnica seja substituída gradativamente pela espectrometria com plasma induzido. De acordo com Navarro, (2004), dentre todas as técnicas analíticas, essa técnica possui a vantagem de estar livre dos diversos efeitos da matriz e de interferências por ionização, possuindo ainda níveis altos de precisão e exatidão e uma boa linearidade nas curvas de calibração. A técnica de ICP-MS possui como princípio a utilização da energia fornecida pelo plasma, ionizando a amostra para análise no espectrômetro de massa onde os íons são separados em função da sua razão massa/carga sob ação de campos eletromagnéticos. Após esta etapa, os íons de interesse são conduzidos até o detector onde são convertidos em sinal elétrico que pode ser medido.

Além das técnicas de determinação, existe outra variável importante a ser considerada em alguns métodos analíticos que é o processo de abertura (dissolução) da amostra, o qual disponibiliza os elementos para uma solução, transformando as amostras sólidas em extratos aquosos ácidos ou alcalinos. Totland; Jarvis; Jarvis (1992) comentaram que a instrumentação analítica está muito adiante dos conhecimentos que envolvem as técnicas de digestão de

amostras e, sendo assim, é muito importante dar atenção a essas etapas de pré-leitura.

Nessa etapa de abertura, existem métodos mais agressivos, como as digestões que usam ácidos fortes e altas temperaturas e, ainda, as fusões alcalinas, que lançam mão de agentes fundentes, altas temperaturas e ácidos para dissolução das amostras.

As misturas ácidas são capazes de dissolver as amostras em sistemas abertos ou fechados, variando temperatura e pressão. Entretanto, deve-se tomar cuidado, uma vez que nem todos os tipos de matrizes são dissolvidos pelos ácidos e, assim, podem restar minerais que contêm ETRs não dissolvidos, subestimando os teores desses elementos na amostra (NAVARRO, 2004). É conhecido que os ETRs podem estar associados a minerais refratários (TRAIL; BRUCE WATSON; TAILBY, 2012) e, sendo assim, é muito importante o desenvolvimento de metodologias que dissolvam por completa a amostra.

Na decomposição de rochas que contenham concentrações elevadas de silício, a fusão por metaborato de lítio (fusão alcalina) é considerada uma técnica muito eficiente na decomposição desses materiais (NAVARRO, 2004). Essa técnica resulta na formação de vidros facilmente solubilizados em ácido nítrico diluído (TOTLAND; JARVIS; JARVIS, 1992). Esse processo é eficaz para a dissolução de todos os principais formadores de silicatos, bem como muitos minerais refratários (CREMER; SCHLOCKER, 1976; FELDMAN, 1983).

Diante disso, é preciso compreender melhor as reações envolvidas nos procedimentos analíticos de dissolução de minerais, principalmente quando a finalidade for a determinação de ETRs, uma vez que, embora já existam equipamentos sofisticados para essas determinações, o processo de dissolução de amostras ainda precisa ser mais bem estudado.

REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B. J. **Heavy metals in soils**. Glasgow: Blackie and Son, 1990.

AGÊNCIA NACIONAL PARA A DIFUSÃO DE ADUBOS. **Principais indicadores do setor de fertilizante**. [S.l.: s.n], 2012. Disponível em <<http://www.anda.org.br/index.php?mpg=03.01.00&ver=por>>. Acesso em: 20 ago. 2013.

ARAÚJO, R. V. V. Fosfatos: uma abordagem sobre minérios e produção/consumo no Brasil: projetos rotas alternativas. In: NIELSON, H.; SARUDIANSKY, R. (Ed.). **Fertilizantes Y enmiendas de origem mineral**. Rio de Janeiro: Panorama Minero, 2003. p. 243–251.

AUBERT, D. et al. Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 66, n. 19, p. 3339–3350, Oct. 2002.

AYRES, M.; HARRIS, N. REE fractionation and Nd-isotope disequilibrium during crustal anatexis: constraints from Himalayan leucogranites. **Chemical Geology**, Amsterdam, v. 139, n. 1-4, p. 249–269, JunE 1997.

BACKES, C. A. et al. Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 59, n. 3, p. 778-785, May 1995.

BAO, Z.; ZHAO, Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. **Ore Geology Reviews**, Amsterdam, v. 33, n. 3-4, p. 519–535, June 2008.

CAO, X. et al. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. **Chemosphere**, Oxford, v. 44, n. 4, p. 655–661, Aug. 2001.

CASPARI, T. et al. Geochemical investigation of soils developed in different lithologies in Bhutan, Eastern Himalayas. **Geoderma**, Amsterdam, v. 136, n. 1-2, p. 436–458, Dec. 2006.

CORDANI, U. G. O planeta terra e suas origens. In: TOLEDO, M.; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. (Org.). **Decifrando a terra**. São Paulo: Nacional, 2000. Cap. 1, p. 1–24.

CREMER, M.; SCHLOCKER, J. Lithium borate decomposition of rocks, minerals, and ores. **American Mineralogist**, California, v. 61, p. 318–321, 1976.

COTTON, J. **Lanthanide and actinide chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2006.

DIAS, J. C. **Raizes da fertilidade**. São Paulo: Calandra, 2005.

FANG, J. et al. Evaluation of bioavailability of light rare earth elements to wheat (*Triticum aestivum* L.) under field conditions. **Geoderma**, Amsterdam, v. 141, n. 1-2, p. 53–59, Sept. 2007.

FELDMAN, C. Behavior of traces of refractory minerals in the lithium metaborate fusion-acid dissolution procedure. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 55, n. 14, p. 2451–2453, Dec. 1983.

FENG, Y.; TAOFA, Z.; SHUCANG, Y. Study on mechanism of formation of volcanic rock in north alтай by using rare earths. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 21, p. 387–390, July 2003.

FRANÇA, M. S. J. Terras que valem ouro. **Unespciência**, São Paulo, p. 32, abr. 2012.

GNANDI, K.; TOBSCHALL, H. J. Distribution patterns of rare-earth elements and uranium in tertiary sedimentary phosphorites of Hahotoé–Kpogamé, Togo. **Journal of African Earth Sciences**, Oxford, v. 37, n. 1-2, p. 1–10, July 2003.

JONES, D. L. Trivalent metal (Cr , Y , Rh , La , Pr , Gd) sorption in two acid soils and its consequences for bioremediation. **European Journal of Soil Science**, Oxford, n. 48, p. 697–702, Dec. 1997.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013.

LIJUN, W. et al. Biogeochemical cycle and residue of extraneous rare earth elements in agricultural ecosystem. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 22, p. 701–706, 2004.

LOUREIRO, F. E. de V. L.; MELAMED, R. O fósforo na agroindústria brasileira. In: LOUREIRO, F. E. L.; MELAMED, R.; FIGUEREDO NETO, E. J. (Ed.). **Fertilizantes agroindústria & sustentabilidade**. Rio de Janeiro: CETEM, 2008. Cap. 8, p. 257-304.

LUO, Y.-R.; BYRNE, R. H. Carbonate complexation of yttrium and the rare earth elements in natural waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 68, n. 4, p. 691–699, Feb. 2004.

MAESTRO, P.; HUGUENIN, D. Industrial applications of rare earths: which way for the end of the century. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 225, n. 1-2, p. 520–528, July 1995.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 111–117, Feb. 2005.

MOLDOVEANU, G. A.; PAPANGELAKIS, V. G. Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. desorption mechanism. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v. 117-118, p. 71–78, Apr. 2012.

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 International**, Bethesda, v. 9, n. 2, p. 143–148, Jan. 2002.

PANTEEVA, S. V. et al. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion. **Spectrochimica Acta Part B**, Oxford, v. 58, p. 341–350, Feb. 2003.

PAPASTEFANOU, C. et al. The application of phosphogypsum in agriculture and the radiological impact. **Journal of Environmental Radioactivity**, Oxford, v. 89, p. 188–198, June 2006.

PAPOULIS, D. Monazite alteration mechanisms and depletion measurements in kaolins. **Applied Clay Science**, Amsterdam, v. 24, n. 3-4, p. 271–285, Feb. 2004.

PIASECKI, W.; SVERJENSKY, D. A. Speciation of adsorbed yttrium and rare earth elements on oxide surfaces. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 72, n. 16, p. 3964–3979, Aug. 2008.

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**, Amsterdam, v. 186, n. 1-2, p. 1–16, June 2002.

POURRET, O. et al. Organic complexation of rare earth elements in natural waters: Evaluating model calculations from ultrafiltration data. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 71, n. 11, p. 2718–2735, June 2007.

QICONG, L.; CONGQUIANG, L. Review of rare earths and fluid rock interaction. **Journal of Rare Earths**, Washington, v. 20, p. 570–578, 2002.

REUTLINGEN, K. R. de. **Rare earth elements in agriculture**. München: Universidade de Munique, 2006.

SAUEIA, C. H. R. **Distribuição elementar e de radionuclídeos na produção e uso de fertilizantes fosfatados no Brasil**. 2006. 112 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo.

SERRA, O. A. Rare earths: Brazil x China. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 811–812, May 2011.

SMIDT, G. A. et al. Heavy metal concentrations in soils in the vicinity of a fertilizer factory in Southern Brazil. **Landbauforschung Voelkenrode**, Braunschweig, v. 2011, n. 61, p. 353–364, 2011.

ŠMUC, N. R. 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**, Amsterdam, v. 183-184, p. 1–11, Aug. 2012.

SOUZA, A. E. de. **Fosfato, DNPM, balanço mineral brasileiro**. [S.l.: s.n], 2001.

TANG, J.; JOHANNESSON, K. H. Ligand extraction of rare earth elements from aquifer sediments: Implications for rare earth element complexation with organic matter in natural waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, London, v. 74, n. 23, p. 6690–6705, Dec. 2010.

TAUNTON, A. E.; WELCH, S. A.; BANFIELD, J. F. Geomicrobiological controls on light rare earth element, Y and Ba distributions during granite weathering and soil formation. **Journal of Alloys and Compounds**, Lausanne, v. 303-304, p. 30–36, May 2000.

TOLEDO, M. C. M. de et al. Mineralogia, morfologia e cristalquímica da monazita de Catalão I (GO, Brasil). **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 34, n. 1, p. 135–146, mar. 2004.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Commodity**. Washington: USG S, 2013.

VOLOKH, A. A. et al. Phosphorus fertilizer production as a source of rare-earth elements pollution of the environment. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 95, p. 141–148, June 1990.

WANG, L. et al. An experimental study on using rare earth elements to trace phosphorous losses from nonpoint sources. **Chemosphere**, Oxford, v. 85, n. 6, p. 1075–1079, Oct. 2011.

XU, X. et al. Distributions of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 293, n. 1-3, p. 97–105, July 2002.

YUNXIANG N. I.; HUGHES, J. M.; MARIANO, A. N. Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures. **American Mineralogist**, Washington, v. 80, p. 21–26, 1995.

SEGUNDA PARTE

ARTIGO 1

Comparação de metodologias de dissolução de materiais portadores de fósforo para determinação de terras raras

(Artigo apresentado na íntegra, conforme submetido a revista Química Nova)

RESUMO

Os elementos terras raras (ETRs) constituem um grupo com características físico-químicas muito semelhantes, e atualmente são utilizados em diversas aplicações. O conhecimento dos teores de elementos terras raras em solos e fertilizantes tem adquirido uma atenção especial nos últimos anos. Entretanto, as técnicas utilizadas para a determinação desses elementos são caras, pois necessitam de aparelhos sofisticados, como é o caso da ativação por nêutrons. A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) vem se tornando cada vez mais consolidada como a melhor técnica para a leitura de elementos-traço e também terras raras. Contudo, para a quantificação desses elementos por esta técnica, é necessário solubilizar as amostras, transformando-as em extratos aquosos. No intuito de se verificar um método de digestão de amostras de fertilizantes mais eficiente, foram comparadas, neste trabalho, a digestão ácida feita em forno de micro-ondas seguindo o método 3051A da USEPA com a fusão alcalina que utiliza agentes fundentes como o metaborato e tetraborato de lítio. Os extratos obtidos em ambos os métodos de abertura foram analisados através da técnica de ICP-MS. Foram quantificados todos os ETRs, à exceção do escândio. Observou-se correlação significativa e positiva dos dados obtidos em ambos os métodos de digestão para os ETRs analisados, o que mostra que tanto a abertura “total” feita pela fusão alcalina, quanto a “semi total” realizada pelo método de micro-ondas com ácido nítrico são eficientes para disponibilizar os elementos terras raras. Entretanto, a fusão alcalina se mostrou mais eficiente em extrair ETRs leves das amostras, enquanto que para os ETRs pesados, foi o método da USEPA 3051 A o que demonstrou maior eficiência.

Palavras chave: elementos terras raras. Digestão ácida. Fusão alcalina. ICP-MS.

SUMMARY: Comparison of dissolution methods for phosphorus-rich materials for determination of rare earth.

The rare earth elements (REE) are a group with very similar physical and chemical characteristics, and are currently used in several applications. Knowledge of the contents of rare earth elements in soils and fertilizers has gained attention in recent years. However, the techniques used for the determination of these elements are expensive, since they require sophisticated equipment, such as activation by neutrons. The technique of mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) is becoming increasingly consolidated as the best technique for reading trace elements and rare earth also. However, for the quantification of these elements by this technique, it is necessary to solubilize the samples, transforming them into aqueous extracts. In order to verify a method of sample digestion more efficient fertilizers were compared in this work, the acid digestion made in the microwave oven following the USEPA 3051A method with alkaline fusion fluxes using agents such as metaborate and lithium tetraborate. The extracts obtained by both methods of opening were analyzed by ICP - MS technique. Were quantified all REE, except for scandium . A significant positive correlation of the data obtained in both digestion methods for the REE analyzed, which shows that both the opening "total" taken by alkaline fusion , as " semi full " performed by the method of microwave- nitric acid are efficient to provide the rare earth elements. However, the alkali fusion is more efficient in extracting light REE samples, whereas for heavy REE was USEPA Method 3051 which showed the highest efficiency .

Keywords: rare earth elements. Acid digestion. Alkaline fusion. ICP - MS.

INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETRs) são compostos por um grupo de 17 elementos com propriedades físicas e químicas muito semelhantes. Eles incluem os elementos escândio ($_{21}\text{Sc}$), ítrio ($_{39}\text{Y}$), lantânio ($_{57}\text{La}$), e os 14 elementos subsequentes (cério a lutécio, com os números atômicos 58-71 (IUPAC, 2005). Todos os ETRs se encontram como íons trivalentes em condições pedológicas, com exceção do cério e európio, os quais podem ocorrer com os números de oxidação +4 e +2 respectivamente. Devido ao raio iônico e também às propriedades químicas e físicas, os ETRs podem ser divididos em dois grupos: ETRs leves (ETRL) ($_{57}\text{La}$ ao $_{63}\text{Eu}$) e ETRs pesados (ETRP) ($_{64}\text{Gd}$ ao $_{71}\text{Lu}$) (Dolegowska & Migaszewski, 2013; Hu et al., 2006). Em contraste com a sua nomenclatura, os ETRs não são necessariamente raros, sendo encontrados em quase todas as formações rochosas (Hurst, 2010). Possuem, ainda, teores comparáveis aos de outros elementos como Cu, Ni, Pb, Cr e Zn (Haxel et al., 2002) na crosta terrestre.

A abundância na crosta terrestre segue uma alternância rítmica entre os elementos com números atômicos pares e ímpares, de acordo com a regra de Oddo-Harkins. Esta regra se refere ao padrão zig-zag que os elementos apresentam quando são plotados em diagramas das concentrações normalizadas versus o número atômico. Este padrão, usualmente utilizado para caracterizar a presença de ETRs em diferentes materiais, é oriundo das concentrações variáveis que estes elementos possuem devido às inconstâncias de seus núcleos atômicos, onde aqueles elementos com números atômicos pares, por possuírem um emparelhamento de prótons em suas distribuições químicas, são mais estáveis que seus vizinhos periódicos ímpares (Nikanorov, 2009).

Devido a esta e outras características, os ETRs são comumente utilizados como traçadores geológicos, pois este padrão químico também é encontrado em

rochas da crosta e do manto (Hu et al., 2006; Tyler, 2004). Para eliminar esta constante química de variação que existe entre os elementos e também tentar identificar possíveis processos geológicos e de gênese dos solos, as concentrações destes elementos são normalizadas para valores de referências encontradas em meteoritos condritos (Laveuf & Cornu, 2009). A normalização dos teores de ETRs, através de padrões reconhecidos, tais como os condritos, é uma alternativa que elimina o efeito Oddo-Harkins já mencionado e demonstra graficamente o comportamento destes no ambiente em que eles se encontram (Pourmand et al., 2012).

A determinação dos ETRs em amostras ambientais, tais como solos, plantas e principalmente em fertilizantes, tem despertado interesse nos últimos tempos. Tal interesse se deve ao fato de que as rochas fornecedoras de fósforo (P) muitas vezes possuem em sua constituição ETRs, os quais, de forma indireta, também são adicionados aos solos durante as adubações das culturas agrícolas (Turra et al., 2011).

Muitas vezes, a determinação desses elementos se torna complicada por requerer técnicas analíticas que necessitam de aparelhos caros. Dentre as técnicas instrumentais mais comuns utilizadas na determinação dos ETRs estão a análise por ativação de nêutrons (instrumental neutron activation analysis - INAA) (Turra et al., 2011), a fluorescência de raios-X por reflexão total (total reflection X-ray fluorescence - TXRF) (WU et al., 2010; NAKAYAMA AND NAKAMURA, 2005), a espectrometria de massa com diluição isotópica, a espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES) e espectrometria de massa com fonte de plasma (ICP-MS) (KIN, PRUDÊNCIO, GOUVEIA, & MAGNUSSON, 1999; OLIVEIRA & BOAVENTURA, 1998).

Além das técnicas de determinação, existe outra variável que engloba os métodos de digestão, os quais são constituídos de etapas que transformam as

amostras sólidas em extratos aquosos ácidos ou alcalinos. Diversos são os procedimentos analíticos encontrados na literatura para dissolução das amostras. Dentre estes, podem ser citadas a digestão ácida e a fusão alcalina. De acordo com TOTLAND et al. (1992), a digestão ácida não ataca a amostra a ponto de romper toda a rede cristalina e, além disso, os teores de sólidos dissolvidos totais são elevados, impossibilitando uma determinação precisa de elementos-traço. Por outro lado, estes autores comentam que a fusão alcalina exige uma grande diluição da amostra, devido à necessidade de se minimizar o desvio de sinal no aparelho e, assim, aumentar a precisão.

Com base nos problemas citados, objetivou-se, com este trabalho, verificar se os métodos de digestão ácida em forno de micro-ondas e de fusão alcalina em chamas são igualmente satisfatórios para a determinação dos teores de elementos terras raras através da análise em ICP-MS.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a quantificação dos ETRs e comparação das metodologias, foram selecionados fertilizantes fosfatados simples e formulados, e uma amostra de fosfato utilizado para a suplementação animal, conforme descrito no quadro 1. À exceção do fosfato bicálcico, todas as amostras são provenientes do banco de amostras do controle de qualidade do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), totalizando 19 fertilizantes, entre simples e formulados (NPK) com teores variados de nitrogênio, fósforo e potássio.

Quadro 1. Descrição das amostras para a avaliação das metodologias e identificações

Identificação	Amostras*	Teor de P_2O_5 (%)
---------------	-----------	----------------------

1	Fosfato natural	35
2	Termofosfato magnesiano	17
3	Superfosfato simples	18
4	Multifosfato magnesiano	18
5	Superfosfato triplo	41
6	Monoamônio fosfato	48
7	12 60 00	60
8	09 48 00	48
9	17 44 00	44
10	05 36 00	36
11	03 27 00	27
12	08 24 16	24
13	06 24 16	24
14	02 20 20	20
15	00 18 18	18
16	04 14 08	14
17	10 10 10	10
18	06 10 18	10
19	12 05 00	05
20	Fosfato bicálcico	19

*As análises de cada amostra foram realizadas em 3 repetições.

Todas as amostras foram digeridas através de ambos os métodos de digestão: por forno micro-ondas e por fusão alcalina. A determinação dos ETRs foi feita por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Para ambos os métodos de digestão, as amostras foram maceradas em gral e pistilo de ágata e passadas em peneira de nylon com abertura de 150 micrômetros. A digestão ácida foi realizada no Laboratório de Pedologia e

Geoquímica Ambiental do Departamento de Ciência do Solo (DCS) da Universidade Federal de Lavras (UFLA), enquanto que a fusão alcalina foi realizada no Laboratório GAMIK no Centro de Desenvolvimento Mineral (CDM) da Vale.

Para a digestão em forno de micro-ondas, foi pesado $0,5000 \pm 0,0001$ g de cada amostra, sendo o material adicionado em tubos de teflon juntamente com cerca de 5 mL de ácido nítrico p. a. da Sigma Aldrich[®], previamente destilado. Em seguida, as amostras foram digeridas em forno de micro-ondas da marca CEM Mars X-press[®], a cerca de 180°C e à pressão de 65 psi, em uma rampa de aquecimento por 10 minutos, segundo o método 3051A da United States Environmental Protection Agency - USEPA (USEPA, 1998). Após a digestão, os volumes foram completados com água bidestilada até 10 mL em um balão volumétrico, sendo as amostras encaminhadas para a determinação em ICP-MS no Laboratório GAMIK do Centro de Desenvolvimento Mineral (CDM) da VALE.

Pelo método de fusão alcalina, as amostras foram digeridas usando uma mistura de agentes fundentes: metaborato e tetraborato de lítio. Para tanto, pesou-se $0,1000 \pm 0,0001$ g de cada amostra, as quais foram transferidos para cadinhos de platina. Em seguida, foram adicionados $1,400\text{g} \pm 0,005\text{g}$ de metaborato de lítio. As amostras e o fundente foram aquecidos gradativamente em máquina de fusão da marca Claisse, modelo BIS Fluxer, até atingir a temperatura de $1000 \pm 50^\circ\text{C}$. Após a completa fusão, verteu-se automaticamente o material em béqueres de teflon contendo aproximadamente 50 mL da solução de 2,5% ácido tartárico e 10% HNO_3 . Em seguida, cada béquer foi transferido para uma chapa aquecedora a $120 \pm 20^\circ\text{C}$ com agitação magnética para conclusão da solubilização. Logo após, as amostras foram transferidas para balões volumétricos de polipropileno de 100 mL, sendo o volume completado com

solução 2,5% ácido tartárico e 10% HNO₃. Os extratos dos fertilizantes decompostos foram diluídos para adequação às curvas analíticas.

As alíquotas obtidas para cada amostra através dos dois métodos de digestão foram analisadas por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) da marca Perkin Elmer[®] e modelo NexIon 300D. Foram utilizadas três repetições para cada amostra e, para fins de controle de qualidade e certificação dos resultados, foi usado o Calcareous Soil ERM[®] CC690 como padrão certificado para terras raras.

Todos os resultados obtidos neste trabalho foram normalizados (relativizados) em função das concentrações médias de ETRs encontrados em condritos, de acordo com o proposto no trabalho de HASKIN & FREY (1965).

As amostras foram analisadas por agrupamento hierárquico, com base na média dos ETRs, pelo algoritmo de Ward, utilizando como medida de dissimilaridade a distância Euclidiana. O corte do dendograma foi de acordo com critério de MOJENA (1975) e utilizou o fator 1,25 como sugerido por MILLIGAN & COOPER (1985). As análises foram feitas no Ambiente R 3.0.1 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2013). Foram realizadas as correlações de Person entre os dados obtidos para as duas metodologias avaliadas e testados os coeficientes das equações geradas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As recuperações obtidas para as leituras realizadas nas amostras do padrão Calcareous Soil ERM[®] CC690 são apresentadas no quadro 2.

Como pode ser verificado no quadro 2, apesar de não terem sido determinados os teores de Nd, Dy e Yb para o método USEPA 3051A, o que impossibilitou o cálculo da recuperação desses elementos, para os demais ETRs, as recuperações foram satisfatórias, o que garantiu a qualidade dos dados

analíticos obtidos. O motivo que justifica este fato pode estar associado à digestão incompleta da amostra, o que resultou em teores muito baixos para esses elementos nos extratos.

Quadro 2. Recuperação da amostra padrão Calcareous Soil ERM CC690.

Elemento	Valores certificados ----- mg kg ⁻¹ -----	Valores obtidos		Recuperação -----%-----	
		F	U	F	U
La	24,4±1,7	24,9±1,2	22,4±0,8	102,1	91,8
Ce	49,1±2,5	49,8±1,6	45,9±1,2	101,4	93,6
Nd	19,1±2,2	19,9±1,4	-	104,3	-
Dy	2,9±0,28	3,18±0,4	-	109,9	-
Yb	1,57±0,19	1,79±0,4	-	114,2	-

F – Fusão alcalina; U– USEPA 3051A

A figura 1 demonstra o dendrograma de agrupamento dos dados referentes aos teores de ETRs obtidos para ambas as metodologias estudadas. Observa-se que houve a formação de 3 grupos distintos para os dados analisados, sendo que um dos grupos se destacou dos demais independentemente da metodologia de extração utilizada. De acordo com a análise de agrupamento, o grupo ao qual pertence as amostras 1 (fosfato natural), 2 (termofosfato magnésiano), 3 (superfosfato simples), 5 (superfosfato triplo), 10 (05-36-00) e 15 (00-18-18) se mostrou diferente dos demais grupos independentemente da metodologia utilizada e, portanto, será aqui denominado de “GRUPO 1”. No “GRUPO 2” estão agrupadas as amostras 8 (09-48-00), 11 (03-27-00), (08-24-16), 16 (04-14-08), 17 (10-10-10) e 19 (12-05-00). Por fim, o “GRUPO 3” foi composto pelas amostras 4 (multifosfato magnésiano), 6 (monoamônio fosfato), 7 (12-60-00), 9 (17-44-00), 13 (06-24-16), 14 (02-20-20), 18 (06-10-18) e 20 (fosfato bicálcico).

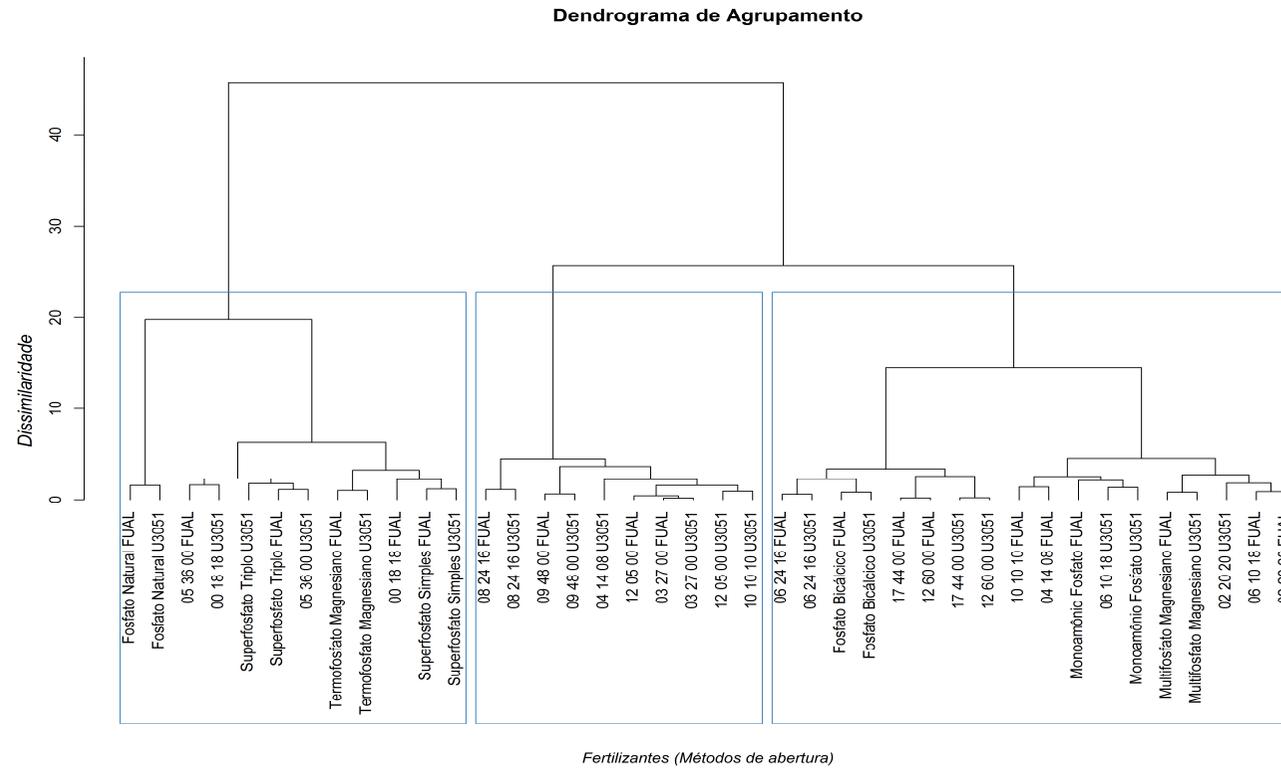


Figura 1. Dendrograma de agrupamento para todas as amostras estudadas. FUAL - Fusão Alcalina; U3051 – USEPA 3051.

Como já mencionado, através da análise de agrupamento, as amostras foram divididas em três grupos. Na figura 2 A e 2 B podem ser observados os diagramas dos teores de ETRs do grupo 1 normalizados (relativizados) versus os números atômicos dos respectivos elementos. Os diagramas dos teores de ETRs dos grupos 2 e 3 normalizados (relativizados) versus os respectivos números atômicos se encontram nas figuras 2C, 2D, 2E e 2F respectivamente.

Apesar de alguns elementos terem apresentado comportamento diferente para algumas amostras entre as metodologias, principalmente para os grupos 2 e 3, e as amostras 7 e 9 pertencentes ao grupo 3, terem apresentado notória diferença entre as assinaturas destas com o restante das amostras do grupo 3, os teores normalizados de cada grupo para ambos os métodos analisados (figuras 2A, 2B, 2C, 2D, 2E, 2F) no geral apresentaram assinatura muito semelhante. Sabe-se que os ETRs são utilizados como marcadores de processos pedogenéticos (Laveuf & Cornu, 2009), e, portanto, se os fertilizantes são produzidos a partir da mesma rocha, estes dados somados aos dados estatísticos dos agrupamentos obtidos, sugerem que as amostras pertencentes ao mesmo grupo, possivelmente são oriundas do mesmo material de origem.

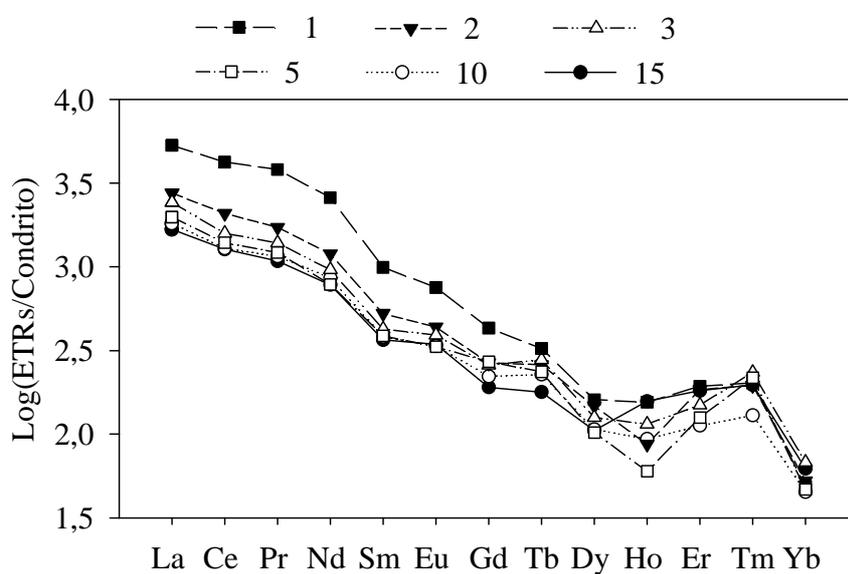


Figura 2-A. Normalização dos teores de ETRs encontrados para fusão alcalina pelo condrito para as amostras do grupo 1.

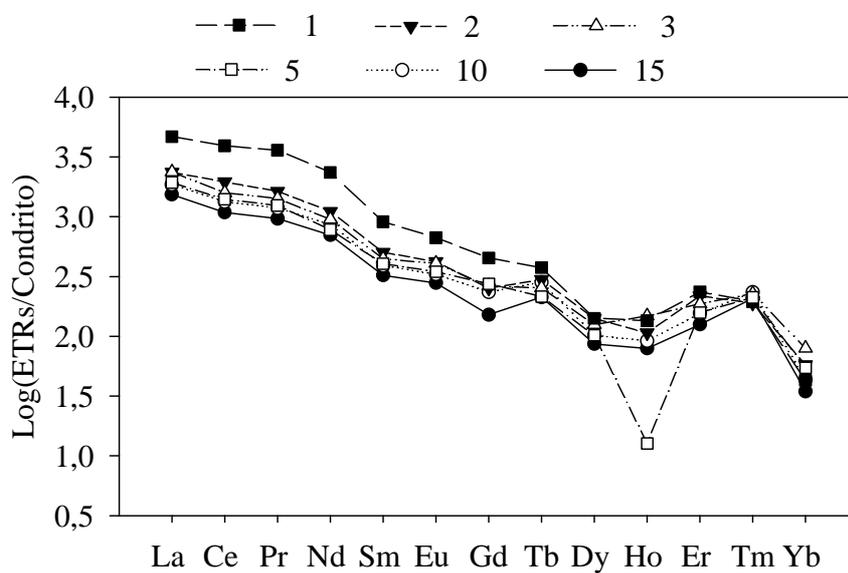


Figura 2-B. Normalização dos teores de ETRs encontrados para USEPA 3051A

pelos condritos para as amostras do grupo 1.

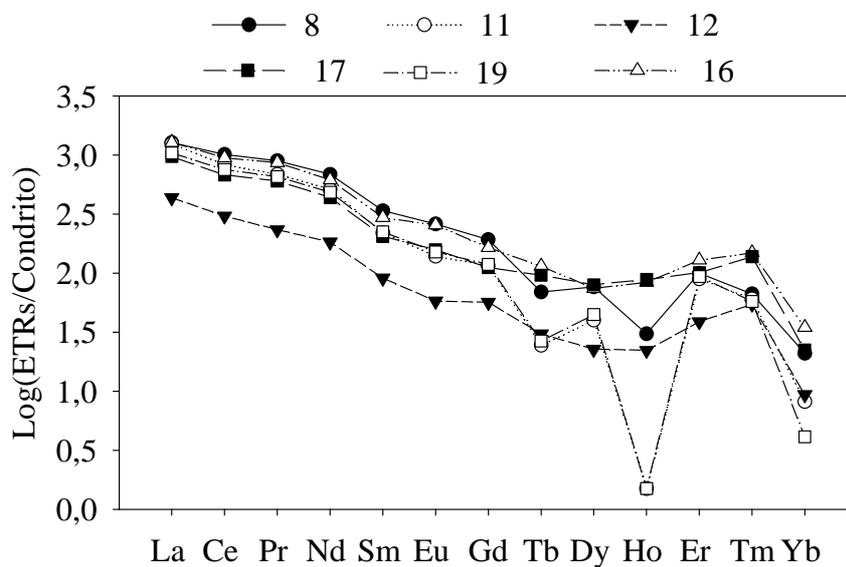


Figura 2-C. Normalização dos teores de ETRs encontrados para fusão alcalina pelo condrito para as amostras do grupo 2.

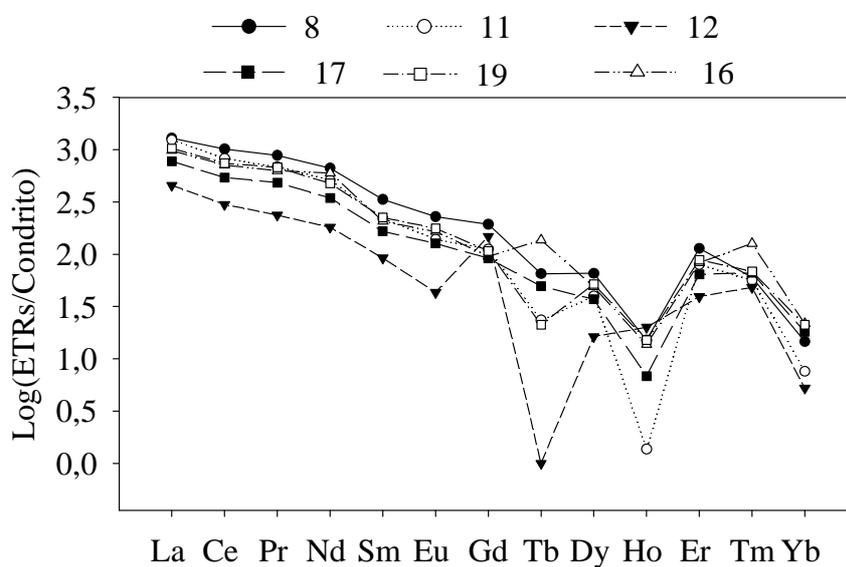


Figura 2-D. Normalização dos teores de ETRs encontrados para USEPA 3051A pelo condrito para as amostras do grupo 2.

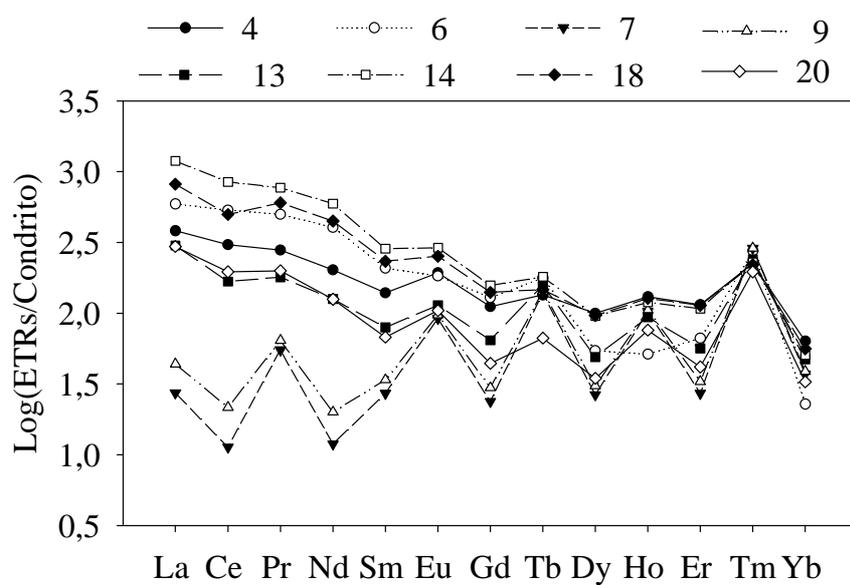


Figura 2-E. Normalização dos teores de ETRs encontrados para fusão alcalina pelo condrito para as amostras do grupo 3.

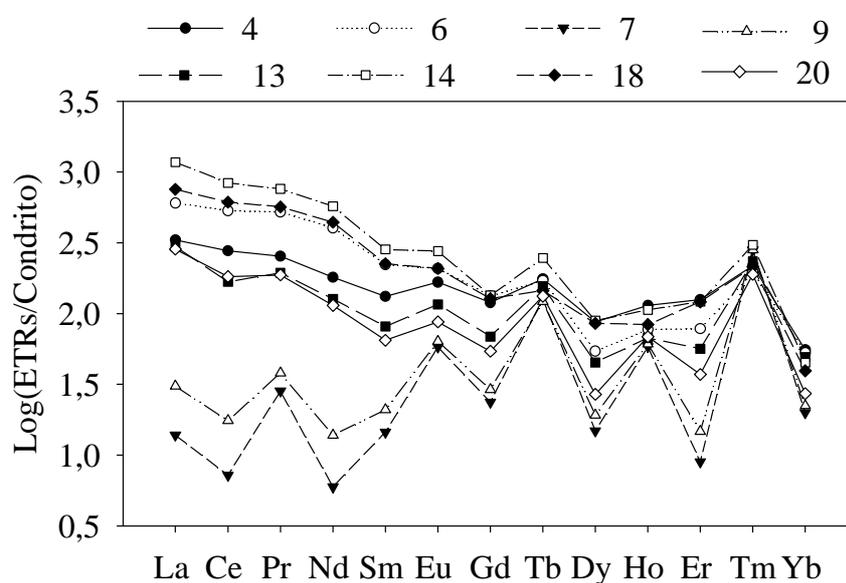


Figura 2-F. Normalização dos teores de ETRs encontrados para USEPA 3051A pelo condrito para as amostras do grupo 3.

Além de apresentarem uma assinatura muito semelhante, no geral, as amostras do grupo 1 ainda tiveram teores de ETRs leves mais altos que aqueles observados para as amostras dos outros grupos (Figura-3) para ambas as metodologias, sendo mais um indicativo de que o material de origem deste grupo pode ser o mesmo. CONDIE; DENGATE; CULLERS (1995) relatam que há uma diferença entre ETRs leves e pesados no enriquecimento dos minerais fosfatados devido às diferenças físico-químicas destes dois grupos de elementos.

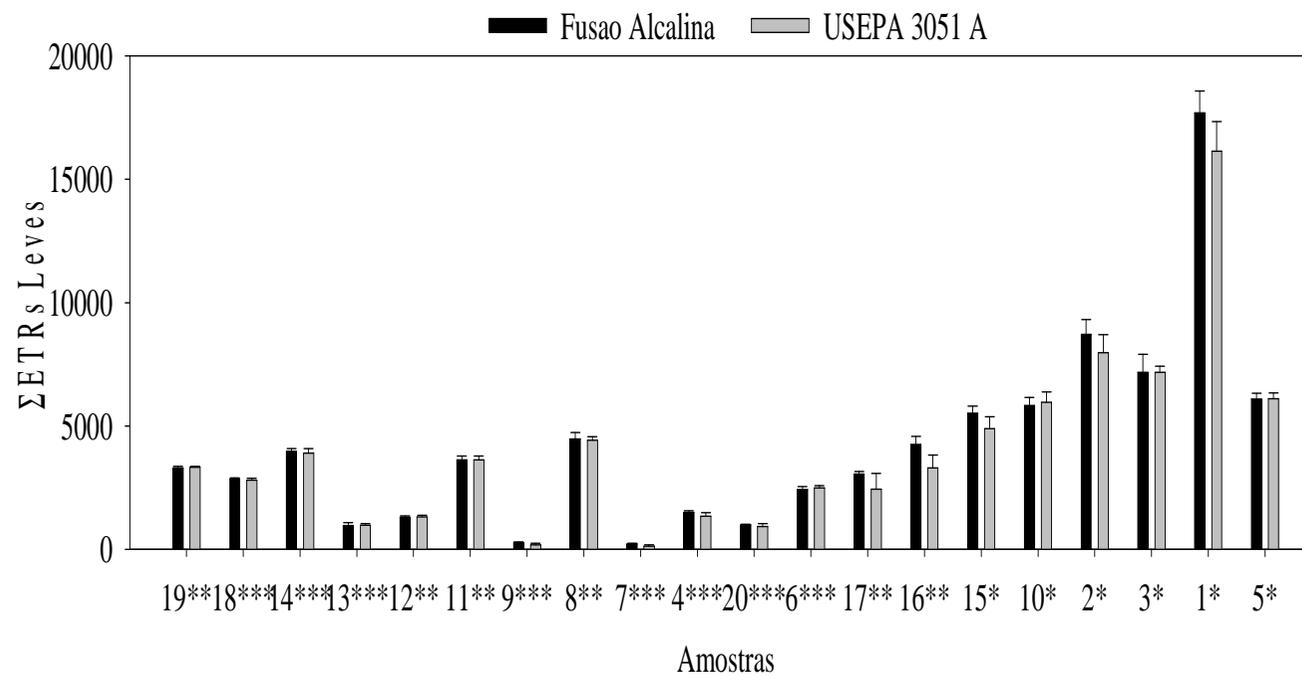


Figura 3. Somatório de ETRs leves das amostras analisadas para as metodologias fusão alcalina e USEPA 3051A.

*amostras pertencentes ao grupo 1; ** amostras pertencentes ao grupo 2; ***amostras pertencentes ao grupo 3.

Os resultados do somatório das médias das concentrações de ETRs e das relações existentes entre eles para as diferentes metodologias, se encontram nos quadros 4 e 5.

Observa-se que o grupo 1 possui uma relação dos teores de ETRL/ETRP mais alta que os demais grupos, para ambas as metodologias. Este fato está atribuído ao maior teor de ETRL que este grupo possui (figura 3), possivelmente devido aos diferentes materiais de origem. DUTRA E FORMOSO (1995), ao estudarem apatitas vindas de diferentes complexos rochosos brasileiros, encontraram teores de ETRs semelhantes aqueles pertencentes ao grupo 1 deste estudo em apatitas de Araxá, Angico dos Dias e Catalão, sendo que os teores de “leves” também foram maiores que os dos “pesados” para estas amostras por eles estudadas.

No geral, para todos grupos, o \sum ETRs encontrados nas amostras para fusão alcalina tendeu a ser maior que os resultados encontrados para a USEPA 3051A, contudo, não é conveniente afirmar a eficiência das metodologias aqui testadas somente tendo como base este parâmetro. Como dito antes, os ETRs são comumente divididos em dois grupos (leves e pesados) devido às propriedades inerentes a cada elemento. Estas propriedades fazem com que os teores de ETRs leves e pesados sejam diferentes para minerais distintos (CUYER; FEIST; ALBARBDE 1993). Sendo assim, é conveniente que a análise dos resultados seja feita para cada elemento isoladamente.

Quadro 3. Teores de elementos terras raras nas amostras digeridas por fusão alcalina analisadas em ICP-MS

Amostras										
Elemento/Relações	1*	2*	3*	4**	5*	6**	7**	8**	9**	10*
Fusão Alcalina										
----- mg kg ⁻¹ -----										
Σ ETR	19208,6	9909,78	8407,14	2380,5	7102,41	3199,28	868,37	5027,97	948,71	6769,76
ETRL/ETRP	10,4	6,4	4,9	1,4	5,1	2,4	0,3	6,9	0,3	5,1

*Amostras pertencentes ao grupo 1; **Amostras pertencentes ao grupo 2.

Quadro 3 Continuação...

Amostras										
Elemento/Relações	11**	12**	13**	14**	15*	16**	17**	18**	19**	20**
Fusão Alcalina										
----- mg kg ⁻¹ -----										
Σ ETR	3965,87	1539,74	1675,79	4913,83	6589,64	5003,79	3689,34	3751,4	3651,71	1480,33
ETRL/ETRP	8,6	4,1	1,1	3,5	4,2	4,7	4,1	2,6	7,7	1,5

*Amostras pertencentes ao grupo 1; **Amostras pertencentes ao grupo 2.

Quadro 4. Teores de elementos terras raras nas amostras digeridas por USEPA 3051A analisadas em ICP-MS.

Elemento/Relações	Amostras									
	1*	2*	3*	4**	5*	6**	7**	8**	9**	10*
USEPA 3051A										
----- mg kg ⁻¹ -----										
\sum ETR	17718,4	9237,97	8466,77	2238,32	7130,28	3255,56	662,145	4957,45	733,91	7113,51
ETRL/ETRP	9,1	5,6	4,8	1,2	5,1	2,7	0,2	7,2	0,2	4,5

*Amostras pertencentes ao grupo 1; **Amostras pertencentes ao grupo 2.

Quadro 4 Continuação...

Elemento/Relações	Amostras									
	11**	12**	13**	14**	15*	16**	17**	18**	19**	20**
USEPA 3051A										
----- mg kg ⁻¹ -----										
\sum ETR	3947,09	1550	1659,07	4949,78	5796,14	3825,4	2776,84	3625,88	3702,32	1458
ETRL/ETRP	9,1	4,1	1,1	3,0	4,5	5,2	6,0	2,8	7,1	1,3

*Amostras pertencentes ao grupo 1; **Amostras pertencentes ao grupo 2.

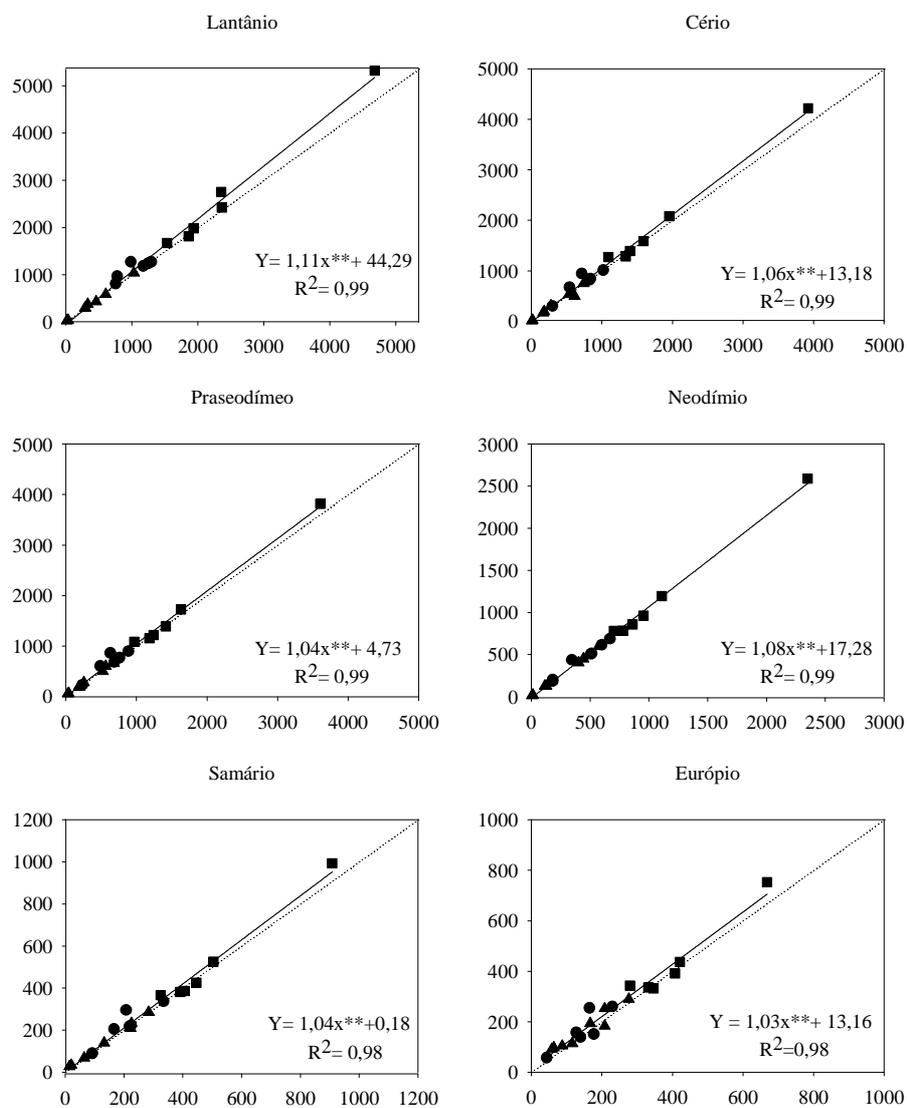
Diante das assinaturas e demais dados apresentados, foram plotadas, na figura 4, as correlações existentes entre os métodos de fusão alcalina (plotado no eixo das ordenadas) e da USEPA 3051A (plotado no eixo das abscissas), para os ETRs estudados para todos grupos já pré-definidos. Os resultados dos coeficientes de correlação se encontram no quadro 3. Os gráficos de correlações entre as metodologias basearam-se em modelos lineares ($y = ax+b$).

Observa-se, na figura 4 que, em geral, os resultados obtidos para todos os elementos analisados nas amostras, ficaram muito próximos da unidade (linha pontilhada: $x = y$). Todos os grupos apresentaram a mesma tendência em todos os ETRs analisados. Todos os valores encontrados para os coeficientes angulares (β) foram significativos a 5% e variaram de 0,71 (Er) até 1,11 (La). Todas as correlações foram positivas e significativas ($p < 0,001$) com coeficientes de correlação variando de 0,87 a 0,99 (quadro 5). O elemento lutécio não foi determinado nas análises, não havendo, portanto, quantificação, possivelmente devido ao teor deste estar abaixo do limite de quantificação do aparelho que é de $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$.

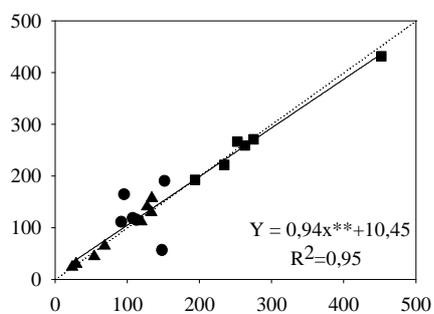
As correlações dos resultados de ETRs obtidos para todas as amostras (Figura 4) demonstraram claramente que ambas as metodologias possuem capacidade de extrair os elementos de interesse das amostras semelhantes, independentemente do material de origem. Fato este comprovado pelos coeficientes angulares muito próximos a 1 e aos elevados coeficientes de determinação. Estes resultados corroboram com outros reportados na literatura por NAVARRO (2004) e TOTLAND et al. (1992).

Entretanto, ainda com relação à figura 1, observa-se que para os ETRs pesados (Gd a Yb), os coeficientes angulares (β) permaneceram abaixo da reta $x=y$, enquanto para os ETRs leves (La a Eu), o contrário foi observado. Isso indica que o elemento em estudo pode influenciar no método de dissolução de amostras. Este fato pode estar associado ao material de origem das amostras.

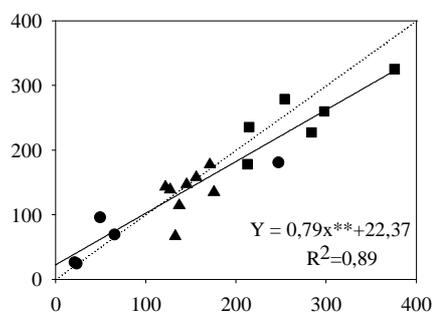
■ Grupo 1 ● Grupo 2 ▲ Grupo 3 X=Y



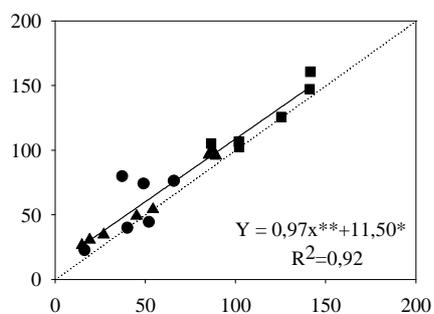
Gadólínio



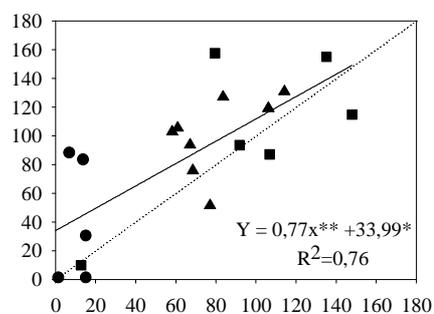
Térbio



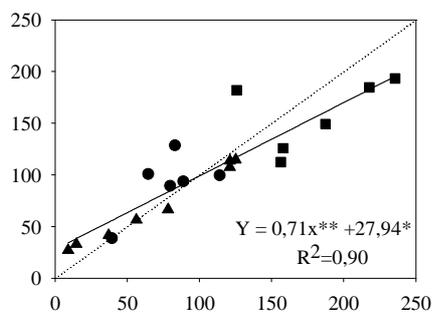
Disprósio



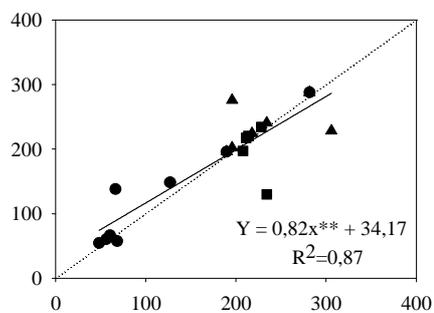
Hólmio



Érbio



Túlio



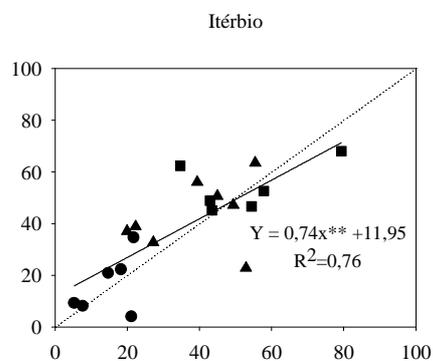


Figura 4. Correlações dos teores encontrados entre as metodologias USEPA 3051 A (plotado nas abscissas) e fusão alcalina (plotado nas ordenadas) para os ETRs.

Quadro 5. Coeficientes de correlação de Pearson

Elemento	r
La	0,99
Ce	0,99
Pr	0,99
Nd	0,99
Sm	0,98
Eu	0,98
Gd	0,97
Tb	0,94
Dy	0,95
Ho	0,87
Er	0,94
Tm	0,93
Yb	0,87

Os ETR's estão presentes, dentre outros, em minerais mais recalcitrantes no solo como o Zircão (Trail et al., 2012) que podem ou não estar associados a monazita (Lazar, 2002), a qual também contém ETR's. Peter Gromet & Silver, (1983) encontraram ETR's em minerais acessórios como alanita, xenotímio, monazita, titanita, zircão e também na apatita de rochas ígneas e sedimentares

TOTLAND; JARVIS; JARVIS, (1992) concluíram que o ataque ácido às amostras não é capaz de dissolver completamente minerais refratários como Zircão. Este resultado foi confirmado por NAVARRO (2004) que também concluiu que o ataque sucessivo com ácidos em forno de micro-ondas pode não dissolver minerais como zircão, podendo gerar resultados dos teores subestimados de ETRs, principalmente para ETRs pesados. Sendo assim, não é esperado que as amostras analisadas neste trabalho, contenha teores de minerais refratários (e.g., zircão), uma vez que a metodologia USEPA 3051A tendeu a ser mais eficiente na extração dos ETRs pesados quando comparada com a fusão alcalina.

Diante do exposto, pode-se afirmar que as amostras pertencentes ao mesmo grupo são originárias do mesmo material de origem e que, possivelmente, os teores de minerais refratários nas amostras de todos os grupos supracitados são inexpressíveis ou inexistentes. Apesar das correlações entre as metodologias para todos os ETRs estudados terem sido significativas ($p < 0,001$), no geral, de acordo com os coeficientes angulares, a fusão alcalina se mostrou mais eficaz em extrair ETRs leves das amostras estudadas, enquanto que a USEPA 3051 A se mostrou mais eficaz em extrair ETRs pesados. Contudo, dadas as maiores recuperações observadas para os teores dos ETRs da amostra-padrão certificada (Calcareous Soil ERM[®] CC690) pela fusão alcalina, esta pode ser tomada como procedimento padrão para as análises de ETRs em amostras semelhantes às deste estudo.

CONCLUSÃO

As metodologias testadas apresentaram correlações positivas e significativas ($p < 0,001$), demonstrando boa eficiência na extração de ETRs nas amostras avaliadas. Entretanto, no geral, a fusão alcalina se mostrou mais eficaz em extrair ETRs leves enquanto a USEPA 3051 A se mostrou mais eficaz para os ETRs pesados.

Quando se trabalha com ETRs é possível substituir a fusão alcalina pela digestão ácida para amostras semelhantes às deste estudo, desde que se obedeça a uma relação geral entre o método da USEPA e da fusão alcalina, que é representado por $USEPA\ 3051\ A\ (ETR) = (\beta\ do\ ETR) \times FUSÃO\ ALCALINA$, e consultando os β para cada elemento disponíveis neste trabalho.

REFERÊNCIAS

CONDIE, K.C.; DENGATE, J. & CULLERS, R.L. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59:279–294, 1995.

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

DUTRA, C. V. & FORMOSO, M.L.L. Considerações sobre os elementos terras raras em apatitas. *Geochimica Brasilienses*, 9:185–199, 1995.

GRANDJEAN-LÉCUYER, P.; FEIST, R. & ALBARÈDE, F. Rare earth elements in old biogenic apatites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57:2507–2514, 1993.

HASKIN, L.A. & FREY, F.A. METEORITIC , SOLAR AND TERRESTRIAL RARE-EARTH DISTRIBUTIONS. In: p.251.

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

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G. & SCHNUG, E. Rare Earth Elements in Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37:1381–1420, 2006.

HURST, C.A. China ' s Ace in the Hole. *JOINT FORCE QUARTERLY*, 2010.

IUPAC. NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY-IUPAC Recommendations 2005. 366p.

KIN, F.D.; PRUDÊNCIO, M.I.; GOUVEIA, M.Â. & MAGNUSSON, E. Determination of Rare Earth Elements in Geological Reference Materials□: A Comparative Study by INAA and ICP-MS. *Geostandards Newsletter*, 23:47–58, 1999.

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

LAZAR, D.R.R. AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DE ELEMENTOS DE TERRAS RARAS PESADAS NA MICROESTRUTURA E NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E ELÉTRICAS DE CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA - ÍTRIA. Universidade de São Paulo, 2002.

MILLIGAN, G.W. & COOPER, M.C. An Examination of Procedures for Determining the Number of Clusters in a Data Set. *Psychometrika*, 50:159–179, 1985.

MOJENA, R. Hierarchical grouping methods and stopping rules: An evaluation. *The Computer Journal*, 20:359–363, 1975.

NAKAYAMA, K. & NAKAMURA, T. X-ray fluorescence analysis of rare earth elements in rocks using low dilution glass beads. *Analytical sciences the international journal of the Japan Society for Analytical Chemistry*, 21:815–822, 2005.

NAVARRO, M.S. A implantação de rotina, e seu refinamento, para a determinação de elementos terras raras em materiais geológicos por ICP-OES e ICP-MS. Aplicação ao caso dos granitóides de Piedade-Ibiúna (SP) e Cunhaporanga (PR). São Paulo, Universidade de São Paulo, 2004.

NIKANOROV, A. M. The Oddo-Harkins rule and distribution of chemical elements in freshwater ecosystems. *Doklady Earth Sciences*, 426:600–604, 2009.

OLIVEIRA, R.C. DE & BOAVENTURA, G.R. Determinação dos elementos terras raras em amostras geológicas por ICP-AES utilizando minicolumnas. *Revista Brasileira de Geociências*, 28:169–172, 1998.

PETER GROMET, L. & SILVER, L.T. Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47:925–939, 1983.

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.

TOTLAND, M.; JARVIS, I. & JARVIS, K.E. An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry. *Chemical Geology*, 95:35–62, 1992.

TRAIL, D.; BRUCE WATSON, E. & TAILBY, N.D. Ce and Eu anomalies in zircon as proxies for the oxidation state of magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 97:70–87, 2012.

TURRA, C.; FERNANDES, E.A.. & BACCHI, M.A. Evaluation on rare earth elements of Brazilian agricultural supplies. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3:86–92, 2011.

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

USEPA. METHOD 3051A- MICROWAVEMICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS. Washington Government Printing Office, , 2007

WU, W.; XU, T.; HAO, Q.; WANG, Q.; ZHANG, S. & ZHAO, C. Applications of X-ray fluorescence analysis of rare earths in China. *Journal of Rare Earths*, 28:30–36, 2010.

ARTIGO 2

Avaliação dos teores de elementos terras raras em produtos derivados da indústria do fosfato comercializados no Brasil

(Artigo apresentado na íntegra, conforme submetido a Revista Brasileira de Ciência do
Solo)

RESUMO

Os elementos terras raras (ETRs) são um grupo de 17 elementos químicos que possuem características únicas. Muito frequentemente, estes elementos estão associados a minerais fosfatados e, dessa forma, de maneira geral, fertilizantes fosfatados são portadores de ETRs. Com o avanço na agricultura, os fertilizantes fosfatados vêm sendo cada vez mais aplicados no solo, e assim, introduzem ao ambiente além de nutrientes, elementos-traço e também elementos terras raras. Uma vez que se conhece pouco ainda sobre os efeitos dos ETRs no ambiente, no Brasil, objetivou-se, com o presente trabalho, quantificar os teores desses elementos em vinte amostras de fertilizantes fosfatados, bem como em uma amostra de fosfogesso, uma de ácido fosfórico e uma de fosfato bicálcico utilizado para alimentação animal. Os ETRs foram quantificados no laboratório GAMIK no Centro de Desenvolvimento Mineral da Vale (CDM-VALE), através da espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), após digestão das amostras por fusão alcalina. Foi observado que os teores de ETRs nos fertilizantes fosfatados formulados são dependentes do teor de P_2O_5 e da fonte de fósforo utilizada na produção destes. Além disso, foi verificado que há perdas de ETRs no processamento da rocha fosfática, uma vez que todos as amostras estudadas apresentaram somatório dos teores de ETRs menor que aquele do fosfato natural. O cério foi o elemento mais abundante dentre as amostras analisadas, variando de 9,5 a 3547,9 mg kg⁻¹. Para amostras que apresentaram a mesma assinatura de ETRs, houve uma relação direta entre os teores de ETRs encontrados e o teor de fósforo presente na amostra. Além disso, foi encontrado um somatório de ETRs variando de 457,1 a 3562,5 mg kg⁻¹ para o fosfato bicálcico e o fosfogesso respectivamente.

Palavras chave: Elementos terras raras. Fosfatos. ICP-MS. Fosfogesso. Fertilizantes.

SUMMARY: Evaluation of the levels of rare earth elements in products derived from phosphorus industry marketed in Brazil.

The Rare Earth Elements (REE) are a group of 17 chemical elements that have unique characteristics . Very often, these elements are associated with mineral phosphate and thus , generally, phosphoric fertilizers are carriers of REE . With the advancement in agriculture , phosphate fertilizers have been increasingly

applied to the soil , and thus introduce the environment as well as nutrients , trace elements and rare earth elements also . Since little is still known about the effects of REE on the environment in Brazil is aimed with this study to quantify the levels of these elements in twenty samples of phosphate fertilizers as well as in a sample of phosphogypsum an acid phosphoric acid and a calcium phosphate used for animal feed . The REE were measured in the laboratory in GAMIK Mineral Development Centre Vale (VALE - CDM) by mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP - MS) after digestion of the samples by alkaline fusion. It was observed that the content of REE formulated in phosphate fertilizers are dependent on the content of P₂O₅ and phosphorus source used in the production thereof. Furthermore, it was found that there are losses of REE processing phosphate rock , once all the samples studied exhibited sum of the contents of REE less than that of rock phosphate. Cerium is the most abundant element among the analyzed samples , ranging from 9.5 to 3547.9 mg kg⁻¹ . For samples with the same signature as REE , there was a direct relationship between the levels found and the REE content of phosphorus present in the sample . Furthermore , we found a sum of REE ranging from 457.1 to 3562.5 mg kg⁻¹ for inorganic phosphate and gypsum respectively.

Keywords: rare earth elements. Phosphates. ICP - MS. Phosphogypsum. Fertilizers.

INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras foram descobertos no final do século XVIII pelo professor Johan Gadolin (Dean & Dean, 1996). Estes elementos constituem um grupo de 17 elementos químicos, sendo 15 pertencentes ao grupo dos lantanídeos (Lantânio a Lutécio) somados ao escândio (Sc) e ítrio (Y) (IUPAC, 2005). Em função do raio iônico e número atômico, os ETRs são normalmente divididos em dois grupos: os “leves”, que são representados por La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu; e os “pesados”, que são Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Sc. (Dołęgowska & Migaszewski, 2013). Nos últimos anos, cada vez mais ETRs entram no ambiente, não somente devido ao transporte por fertilizantes fosfatados e condicionadores de solo, mas também devido às aplicações na agricultura como possíveis “nutrientes” para as plantas e, principalmente, através da indústria moderna (El-Ramady, 2008).

É sabido que os fertilizantes e condicionadores de solo, além de fornecerem nutrientes ao sistema solo-planta, ainda carregam elementos como metais, radionuclídeos e elementos terras raras (ETRs), porém não se sabe ao certo o potencial de toxicidade e o risco que estes últimos podem vir a causar no ambiente (Bourlegat, 2010). O fósforo é um elemento requerido em grandes quantidades pelas plantas e o seu suprimento é realizado, principalmente, via adição de fertilizantes, os quais são produzidos a partir de rochas fosfáticas que podem ser de origem sedimentar, ígnea e, ou, metamórficas. As apatitas, fluoritas e fosforitas são as principais matérias-primas para a fabricação de fertilizantes fosfatados (Loureiro & Melamed, 2008). Nesses minerais, o Ca da estrutura do minério pode ser substituído por Na, Sr e Mn e por íons de ETRs trivalentes (Jorjani & Shahbazi, 2012). Segundo Tyler (2004), os fertilizantes fosfatados, de maneira geral, são portadores de ETRs.

O consumo de fertilizantes fosfatados no país atingiu aproximadamente 4,5 milhões de toneladas de P_2O_5 em 2012 (ANDA, 2013). Durante as adubações, juntamente com o fósforo, diversos outros elementos, como os ETRs, são também adicionados aos solos. Da mesma forma, os ETRs também se encontram no fosfogesso, que tem como principal aplicação, o uso na agricultura como condicionador de solo. No entanto, as estimativas dos teores aplicados junto a estes insumos ainda é incerta, pois como na maioria dos outros países, há poucos estudos relatando a presença desses elementos em fertilizantes e condicionadores, o que reflete na ausência de legislações específicas para o assunto.

Entretanto, são diversos os estudos demonstrando que em baixas concentrações, os ETRs, principalmente La e Ce, aumentam a produtividade das culturas agrícolas, contudo, os efeitos desses elementos em plantas ainda não estão muito bem elucidados (Tyler, 2004). A China foi o primeiro país a recomendar fertilizantes contendo ETRs. Desde 1970, esse país faz uso de fertilizantes com ETRs, obtendo ganhos de produtividade, principalmente quando é adicionado óxido e nitrato de La e de Ce (Wang et al., 2008).

O fato é que se deve ter o cuidado ao introduzir os ETRs no solo, seja intencionalmente, via aplicação de fertilizantes que os contém, ou involuntariamente, via fertilizantes fosfatados, pois estes elementos não estão caracterizados como elementos essenciais para a vida, nem tampouco como tóxicos (El-Ramady, 2008). Alguns estudos demonstraram que os ETRs podem vir a causar diversos problemas à saúde humana, como por exemplo, pneumoconiose, doença ligada ao sistema respiratório (Censi et al., 2011; Sabbioni et al., 1982; Zhang et al., 2000).

Diante do exposto, o objetivo do presente trabalho foi quantificar os teores de ETRs em 20 amostras de fertilizantes fosfatados simples e formulados e em um condicionador de solos comercializados no Brasil

(fosfogesso, subproduto da produção de ácido fosfórico). Além disso, foram avaliados os teores de ETRs em uma amostra de ácido fosfórico e em uma amostra de fosfato bicálcico (utilizado na suplementação animal). Espera-se, com isso, obter informação relevante para um melhor entendimento acerca dos aportes quantitativos e qualitativos de ETRs em agroecossistemas brasileiros, bem como sobre o efeito dos diferentes materiais de origem utilizados na fabricação de fertilizantes fosfatados (e outros materiais fornecedores de P) e de seus respectivos processos de transformação nos teores finais de ETRs nos produtos consumidos na agricultura brasileira.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas, no presente estudo, amostras de fertilizantes que são comercializados no Brasil provenientes do banco de amostras do controle de qualidade do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), totalizando 20 fertilizantes, entre simples e formulados (NPK) com teores variados de nitrogênio, fósforo e potássio. Também foram analisadas uma amostra de gesso agrícola e uma amostra de fosfato utilizado para a suplementação mineral de animais. Visando identificar as vias que os ETRs podem tomar na cadeia produtiva de fertilizantes fosfatados, foi analisada ainda, uma amostra de ácido fosfórico, que é um produto resultante do processamento das rochas através de ataque com ácido sulfúrico. As análises para a identificação e quantificação dos ETRs foram realizadas no laboratório GAMIK no Centro de Desenvolvimento Mineral da Vale (CDM-VALE), após digestão das amostras por fusão alcalina. O quadro 1 identifica e especifica as amostras utilizadas.

Quadro 1. Identificação das amostras utilizadas para a quantificação de ETRs com seus respectivos teores de P_2O_5 .

Identificação	Amostras*	Teor de P_2O_5 (%)
1	Fosfato natural	35
2	Termofosfato magnésiano	17
3	Superfosfato simples	18
4	Multifosfato magnésiano	18
5	Superfosfato triplo	41
6	Monoamônio fosfato	48
7	12 60 00	60
8	09 48 00	48
9	17 44 00	44
10	05 36 00	36
11	03 27 00	27
12	08 24 16	24
13	06 24 16	24
14	02 20 20	20
15	00 18 18	18
16	04 14 08	14
17	10 10 10	10
18	06 10 18	10
19	12 05 00	05
20	19 00 03	0
21	Fosfato bicálcico	19
22	Gesso agrícola	0
23	Ácido fosfórico	29

Três repetições foram utilizadas para cada amostra e, para fins de qualidade e certificação dos resultados obtidos, foi utilizado o Calcareous Soil ERM[®] CC690 como padrão certificado para terras raras. Todas as amostras sólidas foram maceradas com o auxílio de pistilo e gral de ágata e, logo após, passadas em peneira de nylon com abertura de 150 micrômetros. Em seguida, as amostras foram fundidas por fusão alcalina com a mistura de metaborato e tetraborato de lítio. Para isso, pesou-se $0,1000 \pm 0,0001$ g de cada amostra sólida, as quais foram transferidas para cadinhos de platina contendo um mistura de $1,400 \pm 0,005$ g de metaborato e tetraborato de lítio. As amostras e o material fundente foram aquecidos gradativamente em máquina de fusão (marca Direx, modelo Claisse Fluxy), até ser atingida a temperatura de 1000 ± 50 °C.

Completada a fusão das amostras, verteu-se automaticamente o material em béqueres contendo aproximadamente 50 mL de solução a 2,5% de ácido tartárico e 10% de HNO₃, sendo esses béqueres colocados sobre uma chapa aquecedora a 120 ± 20 °C, com agitação magnética, para conclusão da solubilização. Em seguida, as amostras foram transferidas dos béqueres para balões volumétricos de polipropileno de 100 mL. O volume dos balões foi completado com solução 2,5% de ácido tartárico e 10% de HNO₃. Os extratos decompostos, assim como o ácido fosfórico 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, modelo NexIon 300D. Todos os ETRs foram analisados, à exceção do Sc.

Para comparar os dados e tentar identificar semelhanças quanto às origens das amostras utilizando as assinaturas de ETRs, os teores obtidos foram normalizados (relativizados) para as concentrações médias de ETRs encontrados em condritos por Haskin & Frey (1965). Para a constatação das assinaturas, as

amostras foram analisadas por agrupamento hierárquico, com base na média dos teores de ETRs, pelo algoritmo de Ward, utilizando como medida de dissimilaridade a distância Euclidiana. O corte do dendograma foi de acordo com critério de MOJENA (1975) e utilizou o fator 1,25 como sugerido por MILLIGAN & COOPER (1985). As análises foram feitas no Ambiente R 3.0.1 (R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2013).

Além disso, foram realizadas caracterizações mineralógicas dos materiais que se agruparam pelo algoritmo de Ward e apresentaram assinaturas de ETRs semelhantes, através da técnica de difratometria de raios-X pelo método do pó, conforme metodologia preconizada por Jackson (1979). O intervalo de varredura utilizado foi de 10 a 80° 2 θ , em um difratômetro de raios-X de bancada da marca RIGAKU®, utilizando uma radiação CuK α (0.1540562 nm), operado a 30kV e 15 mA, com filtro de Ni para supressão de K β , e detecção com um cintilador de NaI e janela de Be.

Por fim, para avaliação qualitativa da presença dos ETRs nos minerais, foram feitas imagens das amostras 1 e 2 através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X (EDS) no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural (LME) no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras. As amostras foram peneiradas em malha de 150 micrômetros, montadas em “stubs” sobre fita de carbono dupla-face e metalizadas no aparelho evaporador de carbono modelo Union CED 020. Posteriormente, as amostras foram observadas em microscópio eletrônico de varredura modelo LEO EVO 40 XVP Zeiss, sendo qualificadas e mapeadas quanto à composição química por espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X no aparelho Quantax XFlash 5010 da Bruker®.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises realizadas foram certificadas pelo uso do padrão certificado Calcareous Soil ERM[®] CC690, através da recuperação dos teores de La, Ce, Nd, Dy e Yb demonstrados no quadro 2. De acordo com os resultados, o procedimento analítico adotado no presente estudo mostrou-se adequado, uma vez que a recuperação dos elementos ficou próxima de 100%.

Quadro 2. Recuperação padrão Calcareous Soil ERM CC690.

Elemento	Valores certificados	Valores obtidos	Recuperação
	-----mg kg ⁻¹ -----	-----	-----%-----
La	24,4±1,7	24,9±1,2	102,05
Ce	49,1±2,5	49,8±1,6	101,42
Nd	19,1±2,2	19,9±1,4	104,29
Dy	2,9±0,28	3,18±0,4	109,90
Yb	1,57±0,19	1,79±0,4	114,19

A figura 1 demonstra o dendrograma de agrupamento de acordo com o algoritmo de Ward, referente às médias dos teores de ETRs encontrados nas amostras. Observa-se que houve a formação de dois grupos distintos os quais serão aqui denominados de grupos 1 e 2. A divisão em grupos auxiliará na interpretação e discussão dos dados. Sendo assim, no grupo 1, permanecerão as amostras 6, 7, 9, 11, 12, 13, 19, 21, e 22 e no grupo 2, as amostras 1, 2, 3, 4, 5, 8, 10, 14, 15, 16, 17 e 20. Não foram encontrados teores de ETRs nas amostras 20 e 23 e, portanto, elas não foram incluídas nesta análise de agrupamento.

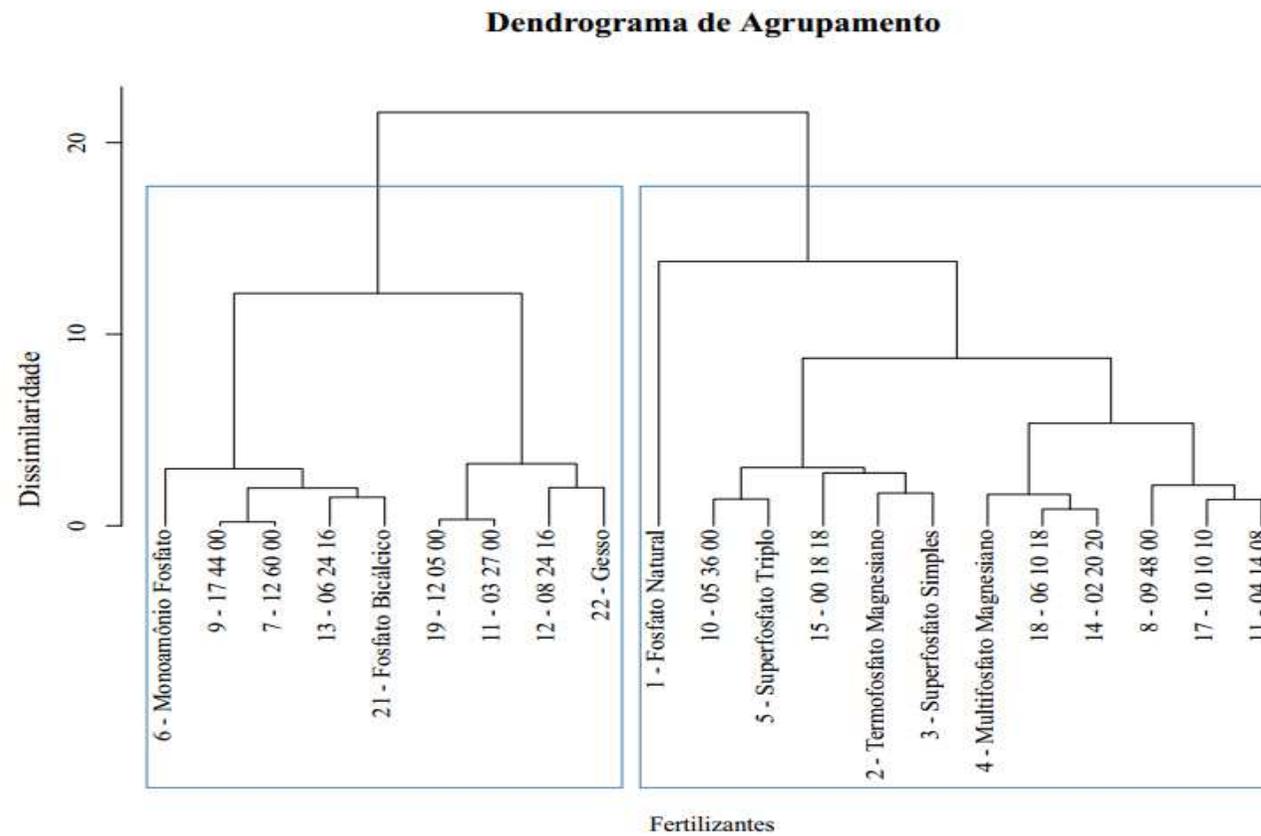


Figura 1 Dendrograma de agrupamento das amostras estudadas, exceto amostras 20 e 23.

Além disso, para uma melhor interpretação das análises, foi realizada a normalização por condritos de acordo com Haskin & Frey (1965), exceto para as amostras 20, 22 e 23. As figuras 2 A e B demonstram as assinaturas dos ETRs para os grupos 1 e 2 respectivamente.

Observa-se nas figuras que apesar dos grupos terem sido agrupados de acordo com a análise estatística citada, as assinaturas não obtiveram as mesmas tendências para todas as amostras.

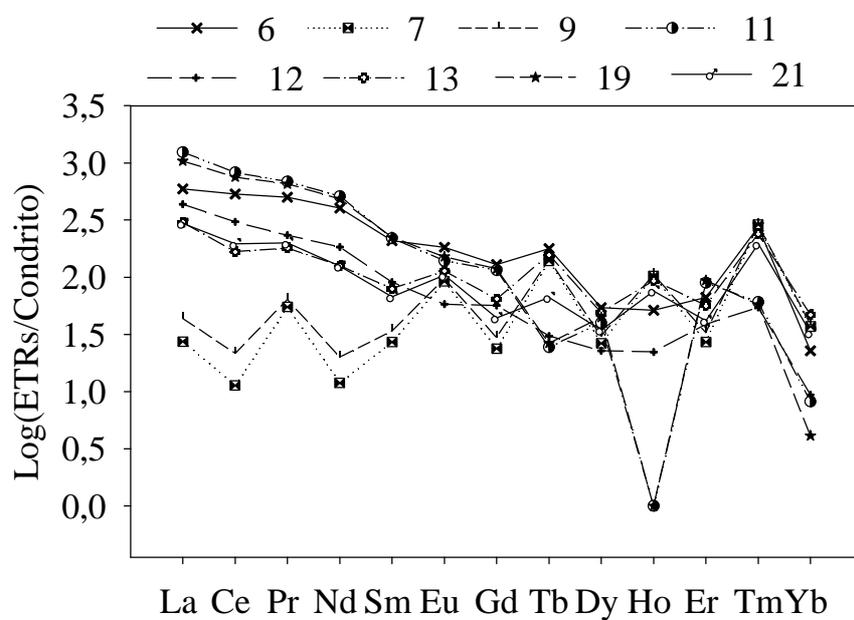


Figura 2 A Normalização das médias teores de ETRs encontrados para as amostras do grupo 1.

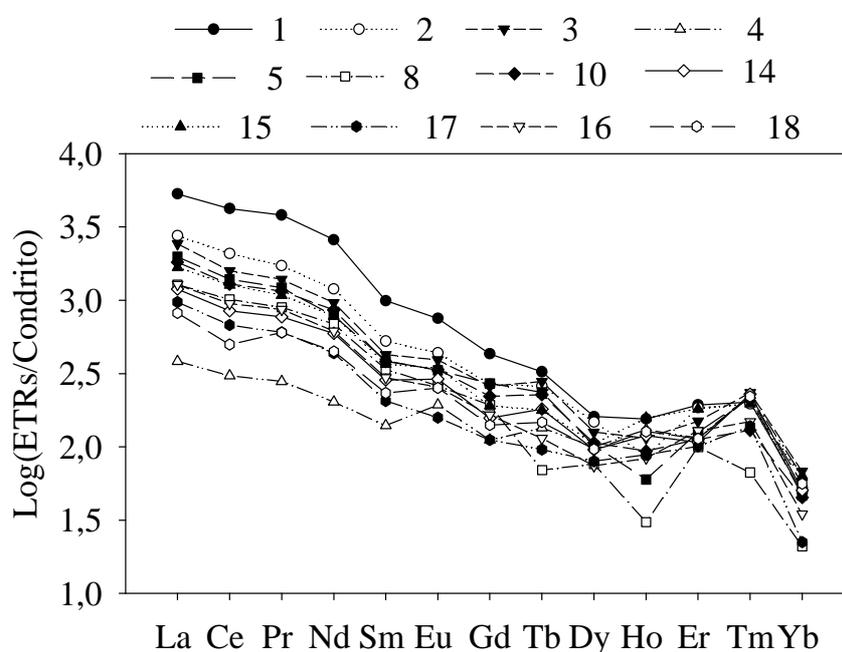


Figura 2 B Normalização das médias teores de ETRs encontrados para as amostras do grupo 2.

Os ETRs podem apresentar assinaturas características em diferentes ambientes e materiais, pois são um grupo de elementos com comportamento químico muito “coerente” devido à chamada “contração lantanídica” e, portanto, são muito utilizados em estudos de processos geoquímicos, pedológicos, pedogenéticos dentre outros (Zhang & Liu 2004). Desta forma, só é coerente fazer a comparação das amostras que apresentaram assinaturas semelhantes nos gráficos de composição e abundância já demonstrados. (figuras 1 A e B).

Sendo assim, a figura 3 demonstra as amostras do grupo 2 (amostras 1, 2, 3, 5, 10, 15, 16 e 17) que apresentaram assinaturas semelhantes, e portanto serão aqui denominadas de subgrupo 2 A. Salvo as amostras 7 e 9 do grupo 1, as

demais amostras de ambos os grupos, não apresentaram semelhanças entre as assinaturas.

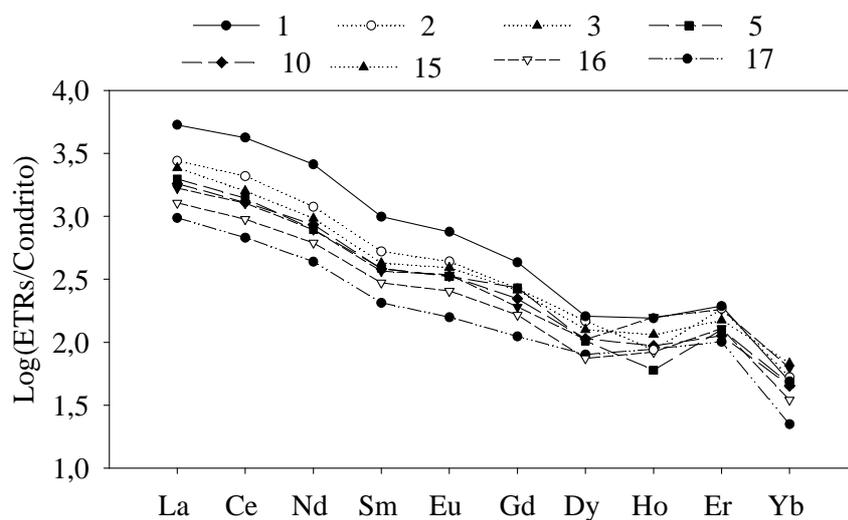


Figura 3 Amostras do grupo 2 que apresentaram assinaturas semelhantes (subgrupo 2 A).

Buscando descobrir a origem das amostras do subgrupo 2 A, que apresentaram assinaturas semelhantes, foram plotadas algumas assinaturas de apatitas, obtidas em jazidas de fósforo brasileiras, encontradas por Dutra & Formoso (1995) (figura 4). Estas amostras também foram normalizadas pelos valores de condritos encontrados por Haskin & Frey (1965). Para melhor clareza, foi escolhida uma amostra (amostra 1) que representasse todo o subgrupo 2 A (amostra 1). Percebe-se na figura 4 que a assinatura da amostra 1 se assemelha com aquela encontrada por Dutra & Formoso (1995) em apatitas do complexo de rochas de Araxá. Como já mencionado, devido às características inerentes aos ETRs, é muito provável que as amostras pertencentes ao subgrupo 2 A sejam oriundas de minerais fosfatados de rochas de Araxá, por possuírem assinaturas muito semelhantes.

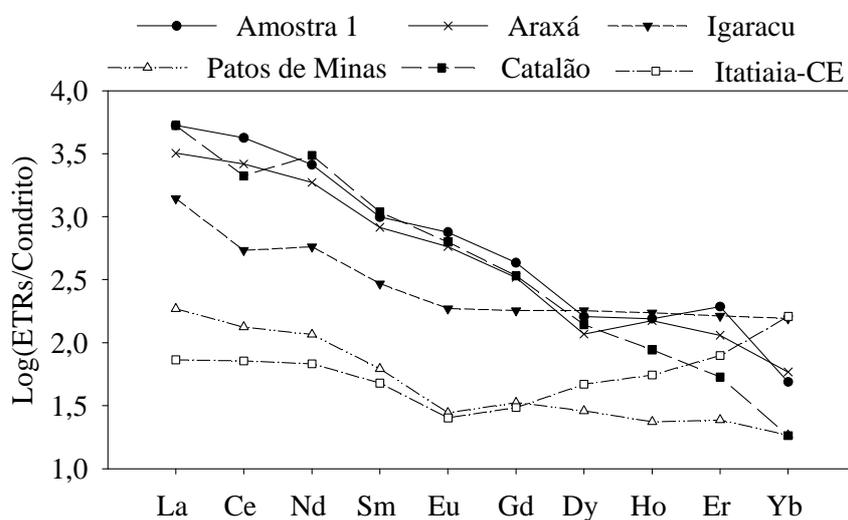


Figura 4 Comparação da assinatura da amostra 1 (subgrupo 2 A) com as diferentes assinaturas de apatitas encontradas no Brasil por Dutra & Formoso, (1995)

Diante das assinaturas, os teores de ETRs apresentados neste trabalho serão comparados entre amostras que pertencem ao mesmo grupo ou subgrupo, entretanto, como já supracitado as amostras do subgrupo 2 A por terem apresentado assinaturas semelhantes, foram submetidas a análises de difratometria de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva por Raios-X (EDS). A difratometria de raios-X das amostras do subgrupo 2 A se encontram na figura 5.

Como pode ser visto através da figura 5, não foram encontrados minerais contendo ETRs em nenhuma das amostras do subgrupo 2 A. No entanto, vale destacar que a técnica de difratometria de raios-X se restringe a identificação de minerais que estejam presentes em teores iguais ou superiores a 5%. Contudo, é sabido que as apatitas, em geral, são minerais que concentram ETRs em seus cristais (Sha & Chappell, 1999), e sendo assim, podem ser

associadas à presença destes minerais fosfatados aos teores de ETRs nas amostras.

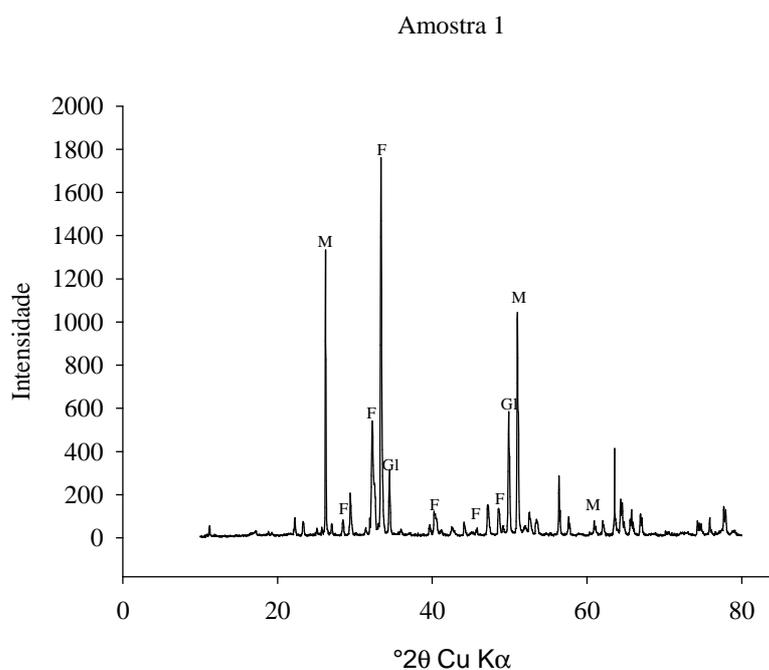
Observa-se, na figura 5, que todas as amostras apresentaram picos de fluorapatita, o que era esperado pois são todos fertilizantes fosfatados. De todas, a amostra 1 apresentou o pico de maior intensidade de fluorapatita, alcançando 1800 cps. Este resultado corrobora com os maiores teores de ETRs encontrados neste trabalho para esta amostra.

Além de fluorapatita, outros minerais também foram encontrados como por exemplo Despuljosita, Veszelyita, Chopinita, Dovyrenita, Hilairita, dentre outros. À exceção das amostras 1 e 5, a gipsita foi encontrada em todas as outras amostras, demonstrando que, provavelmente, os fertilizantes formulados (amostras 10, 15, 16 e 17) utilizaram como fonte de fósforo o superfosfato simples em detrimento do superfosfato triplo, uma vez que o fosfogesso só é formado na produção do primeiro.

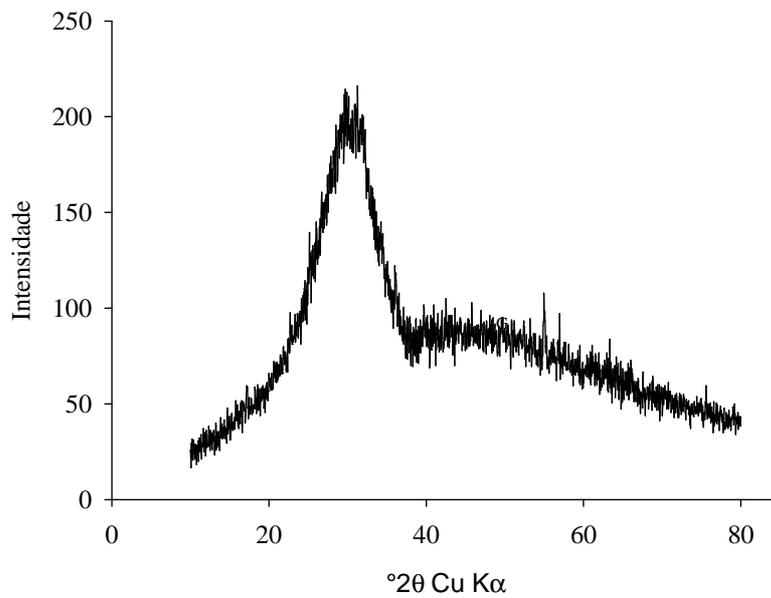
Observa-se ainda que as intensidades dos picos de fluorapatita diminuíram na ordem das amostras 1, 3 e 5. Isso pode ser devido ao processamento do fertilizante, uma vez que a amostra 3 é um superfosfato simples e a amostra 5 é um superfosfato triplo. Possivelmente o tratamento da apatita com o ácido fosfórico seja mais eficiente para destruir a estrutura cristalina do mineral que o tratamento com ácido sulfúrico, utilizado para a produção do superfosfato simples. Outra hipótese é que nesses fertilizantes as fluorapatitas tenham sido totalmente solubilizadas devido ao ataque ácido e no decorrer do processo tenham se reorganizado e recristalizado novamente.

Dentre os fertilizantes formulados deste subgrupo 2 A (amostras 10, 15, 16 e 17), observa-se que à medida que o teor de P_2O_5 diminui na amostra (decrece da amostra 10 para a 17), a intensidade dos picos de fluorapatita aumenta. Isto pode estar ocorrendo por que, quanto menor o teor de P no formulado, maior será a proporção ou a possibilidade de se utilizar o

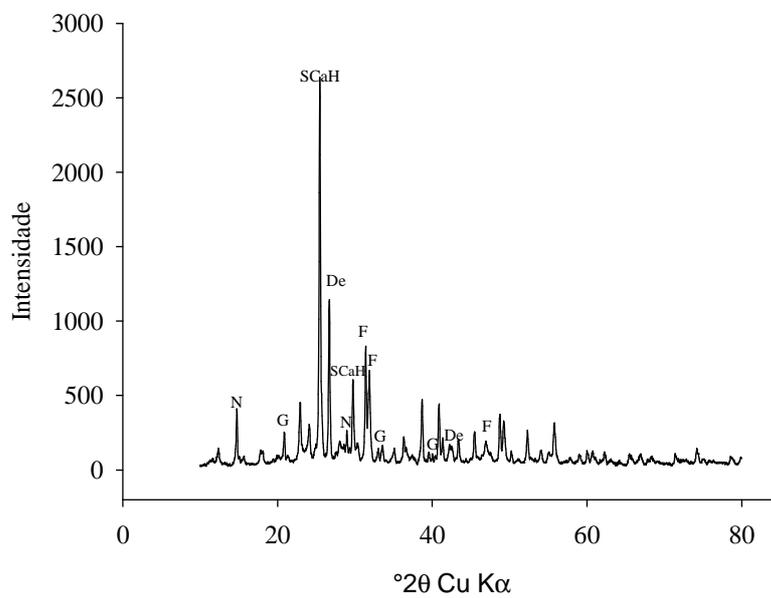
superfosfato simples como fonte de P na formulação do fertilizante NPK. Ainda com relação aos difratogramas, a amostra 2, que é um termofosfato, não apresentou um difratograma com picos distintos, possivelmente devido à ausência da cristalinidade. Os termofosfatos são produzidos em fornos elétricos que podem atingir até 1500°C e posteriormente são resfriados com água fria, ocasionando um choque térmico no material. Estas variações possivelmente ocasionaram o rompimento da rede cristalina dos minerais presentes no material e, com isso, os deixaram imperceptíveis aos raios-X.



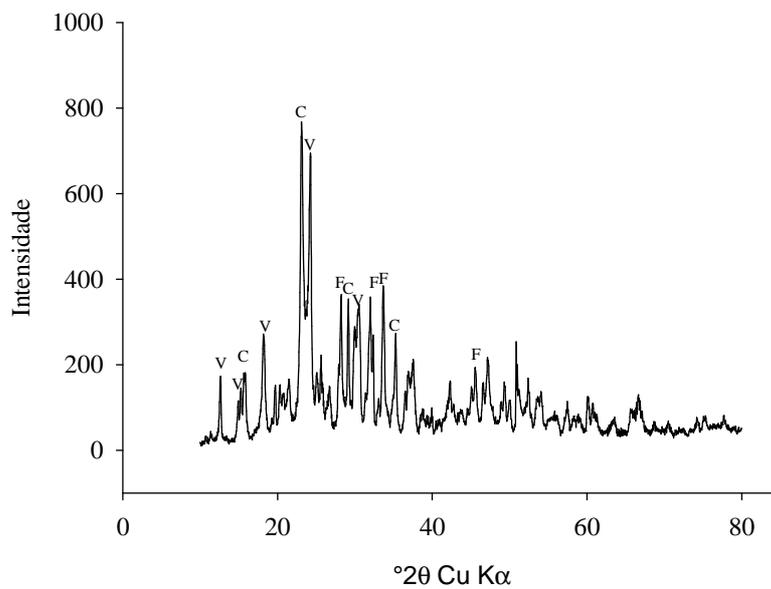
Amostra 2



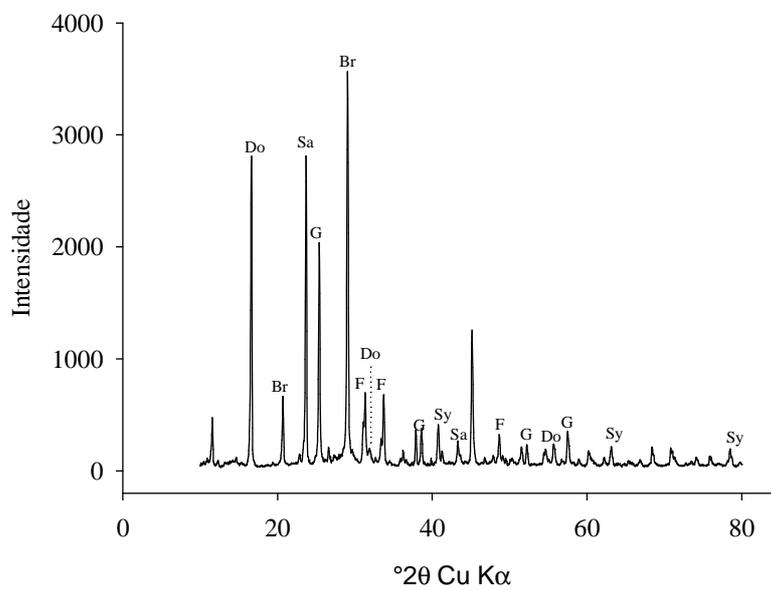
Amostra 3



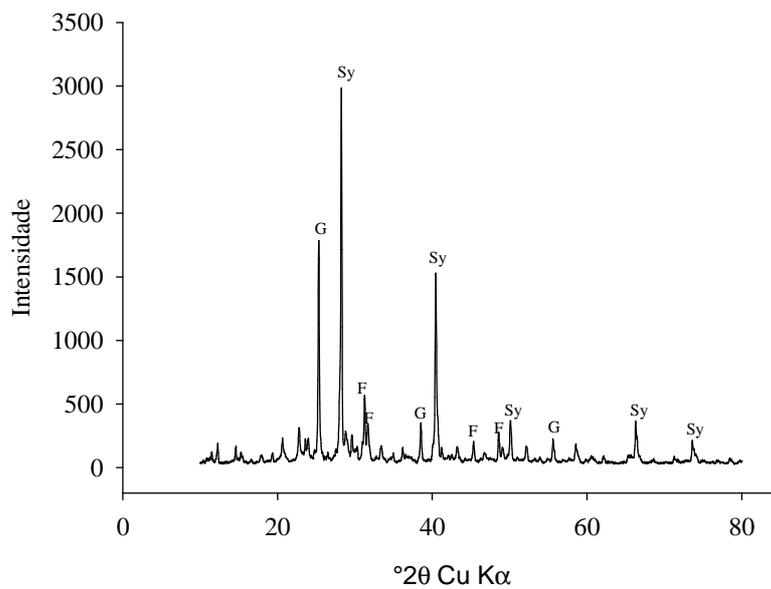
Amostra 5



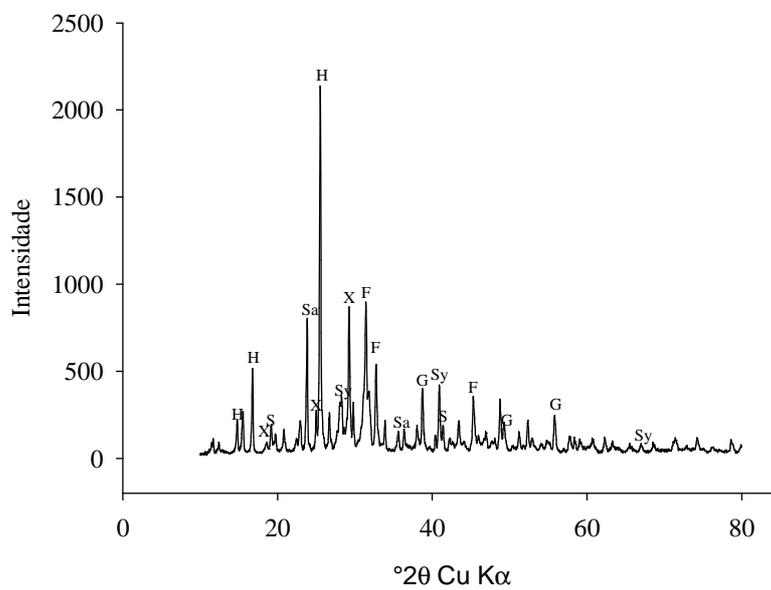
Amostra 10



Amostra 15



Amostra 16



Amostra 17

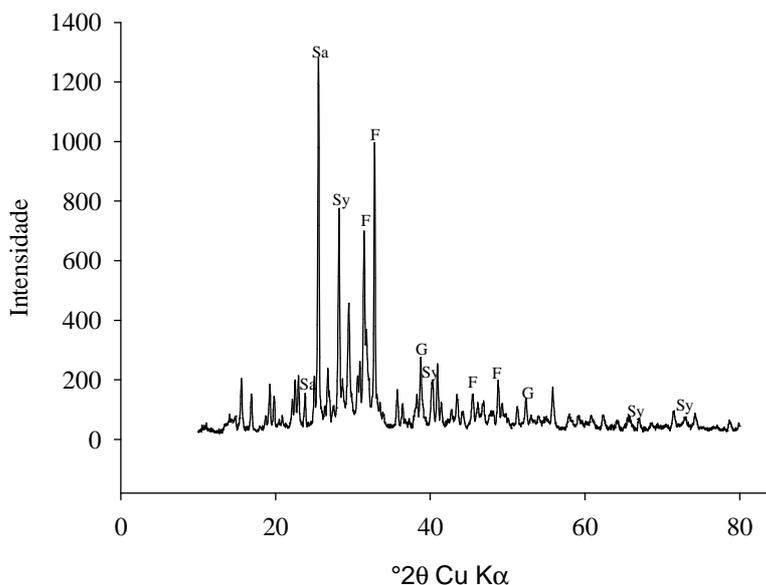


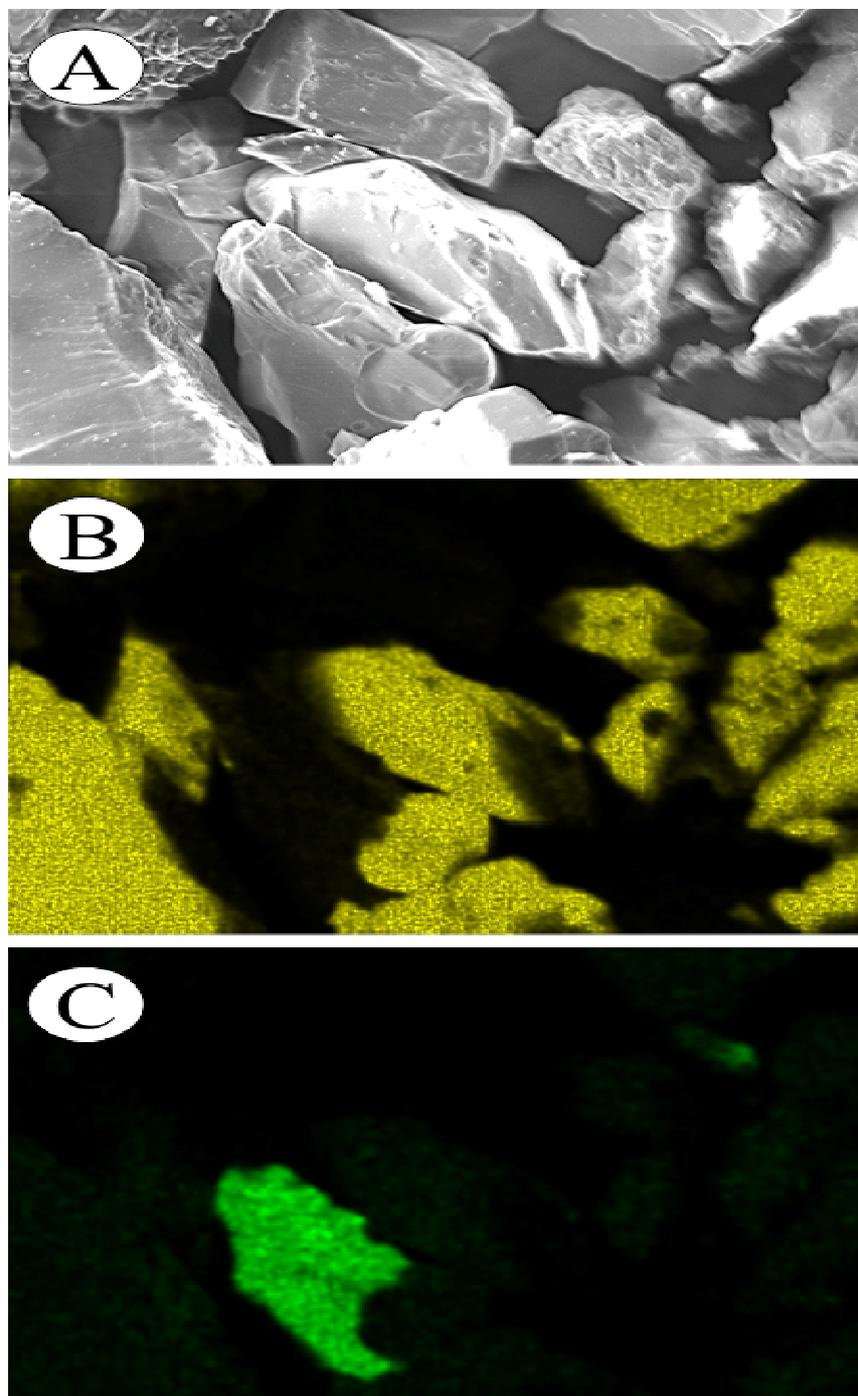
Figura 4 Difratomogramas de raios-X das amostras pertencentes ao grupo 1, onde:

M = Manganhumita, $(\text{Mn,Mg})_7(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})_2$; F = Fluorapatita, $(\text{Ca,Sr,ETR,Na})_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$; Gl = Glaucocroita, CaMnSiO_4 ; N = Nebesita, $\text{Na}_2\text{BeSi}_4\text{O}_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$; G = Gipsita, CaSO_4 ; SCaH = Sulfato de Cálcio Hemihidratado, $\text{CaSO}_4\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$; De = Despujolsita, $\text{Ca}_3\text{Mn}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; V = Veszelyita, $(\text{Cu,Zn})_2\text{ZnPO}_4(\text{OH})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; C = Chopinita, $(\text{Mg,Fe})_3(\text{PO}_4)_2$; Do = Dovyrenita, $\text{Ca}_6\text{Zr}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_4$; Br = Brockita, $(\text{Ca,Th,Ce})(\text{PO}_4)\text{H}_2\text{O}$; Sy = Sylvita, KCl ; H = Hilaírita $\text{Na}_2\text{ZrSi}_3\text{O}_9\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, X = Xanthoxenita $\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$; S = Serrabrançaita $\text{MnPO}_4(\text{H}_2\text{O})$; S = Sacrofanita, $(\text{Na, Ca, K})_9(\text{Si, Al})_{12}\text{O}_{24} [(\text{OH})_2, (\text{SO}_4), (\text{CO}_3), \text{Cl}]_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Como já comentado, as fluorapatitas podem conter ETRs em sua constituição. Entretanto, devido às limitações da técnica de difratometria de raios-X, não foi possível identificar outros minerais que contenham ETRs em

sua rede cristalina. Sendo assim, foram realizadas análises de microscopia eletrônica de varredura com análise de energia dispersiva de raios-X nas amostras 1 e 2 (fosfato natural e termofosfato) (figuras 6 A, B, C, D, E e F e figuras 7 A, B e C) a fim de identificar os ETRs presentes nos minerais. Os ETRs escolhidos para esta análise foram La e Ce devido a sua maior abundância nos materiais analisados.

A figura 6-A demonstra a parte da amostra onde foram mapeados os ETRs. As figuras 6 - B, C e D demonstram onde estão localizados os elementos Ca, La e Ce, respectivamente, nesta porção da amostra. Ao se contrastarem as figuras 6 - B, C e D, observa-se que no mineral onde há a presença de La e Ce, não há Ca. Esta porção de mineral analisada possivelmente é parte de uma fluorapatita onde ocorreu a substituição de Ca por Ce e La, sendo observado ainda que, no mesmo mineral onde está há La, também ocorre o Ce. Nas figuras 6 - E e F este efeito pode ser mais bem visualizado.



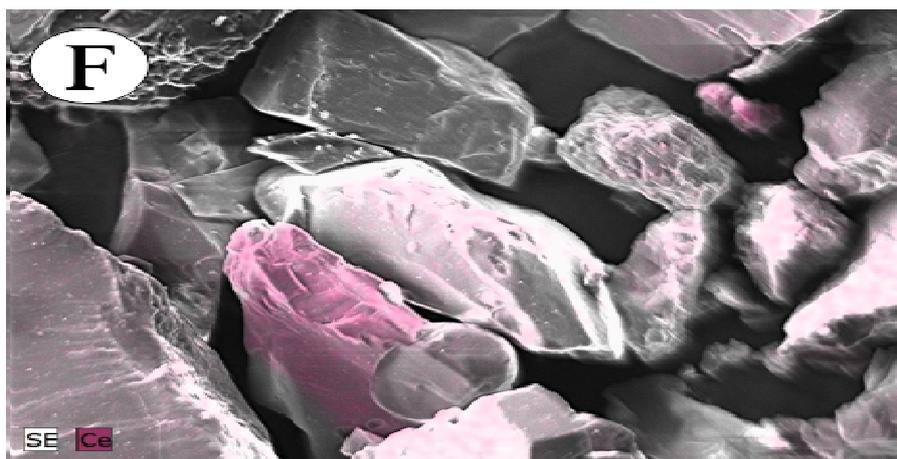
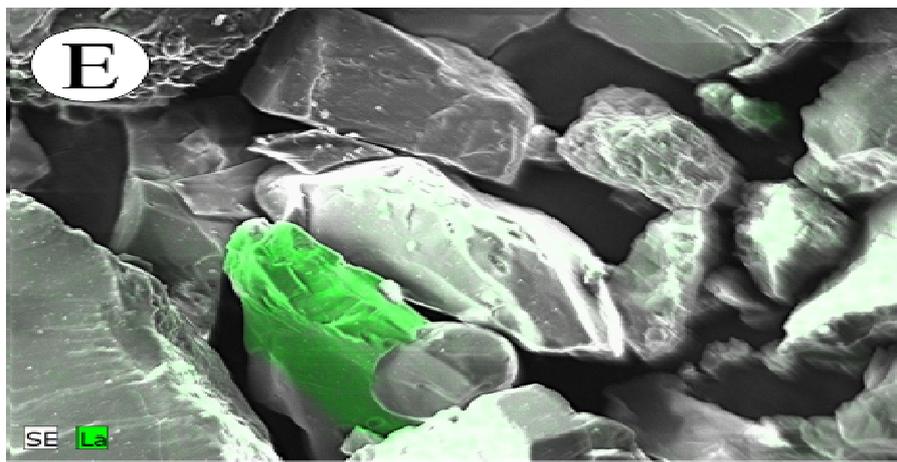
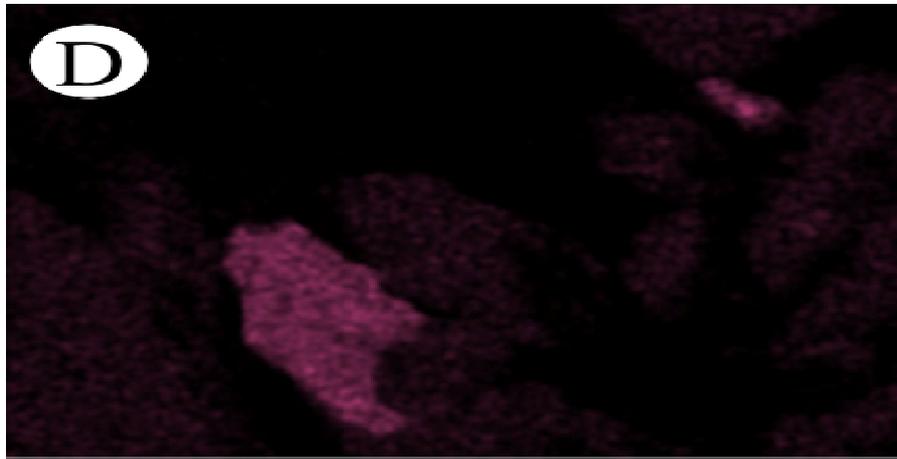


Figura 6 Sequência de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com análise de energia dispersiva de raios-X (EDS) para a identificação de cálcio, lantânio e cério na amostra 1 (fosfato natural). Onde: A: eletromicrografia de varredura; B: mapeamento por EDS do elemento cálcio; C: mapeamento por EDS do elemento lantânio; D: mapeamento por EDS do elemento cério; E: localização de lantânio sobreposto à eletromicrografia de varredura; F: localização de cério sobreposto à eletromicrografia de varredura. Todos as figuras representando a mesma área selecionada na amostra.

A figura 7 - A demonstra a parte da amostra escolhida para o mapeamento dos elementos, enquanto que nas figuras 7 - B e C, é possível verificar a localização de La e Ce nos minerais, respectivamente. Observa-se com estas figuras que diferentemente do que ocorreu para a amostra 1, não houve um ponto de concentração dos elementos em nenhuma parte mapeada. Isso corrobora com os dados do difratograma encontrados para esta amostra 2, demonstrando que realmente toda rede cristalina foi destruída com o processo de fabricação do termofosfato.

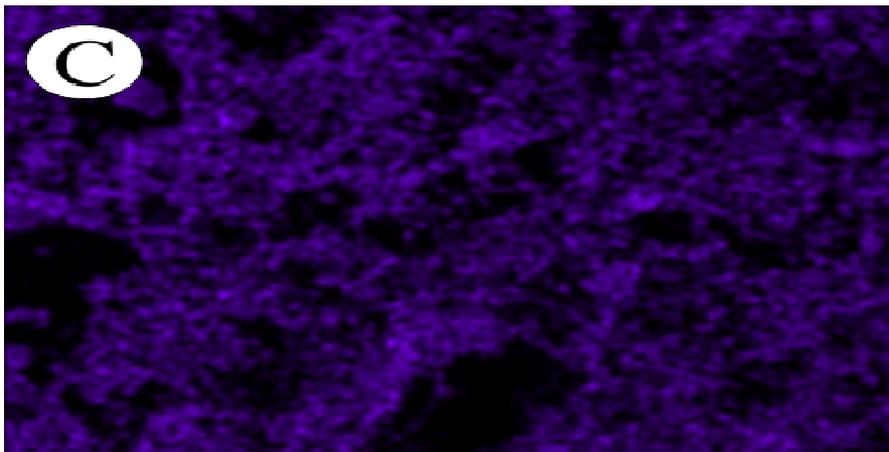
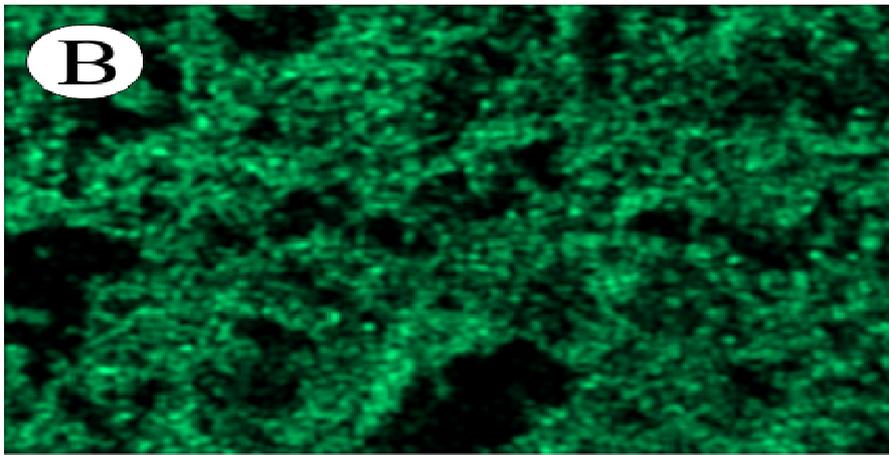


Figura 7 A, B e C Sequência de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com análise de energia dispersiva de raios-X (EDS) para a identificação de lantânio e cério na amostra 2. Onde: A: eletromicrografia de varredura; B: mapeamento por EDS do elemento lantânio; C: mapeamento por EDS do elemento cério. Todos as figuras representando a mesma área selecionada na amostra.

Os resultados descritos até aqui demonstraram que os ETRs estão presentes nas amostras do subgrupo 2 A, todavia, é necessário também quantificá-los.

O quadro 3 apresenta as médias dos teores de ETRs encontrados em todas as amostras estudadas. Nota-se que não foram apresentados os valores para Sc e Lu. O primeiro se deve ao fato de que não ter sido analisado, e o segundo, foi devido às amostras não conterem o elemento, ou este estar abaixo do limite de quantificação do aparelho que é de $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ para este elemento. Nas amostras 20 e 23, os teores de ETRs são inexistentes ou ficaram abaixo do limite de quantificação do aparelho. A amostra 20 é um formulado NK e, sendo assim, não contém fósforo em sua constituição. Otero et al. (2005) também não encontraram teores de ETRs em fertilizantes formulados NK.

Para o grupo 2, no geral, o cério foi o elemento mais abundante entre os ETRs, variando de $256,1$ a $3547,9 \text{ mg kg}^{-1}$, seguido do lantânio, que variou de $114,8$ a $1595,8 \text{ mg kg}^{-1}$. O túlio foi o ETR que, de maneira geral, apresentou os menores teores, variando de $4,3$ a $7,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Estes resultados se assemelham aos teores apresentados na literatura, como os obtidos no trabalho de TURRA; FERNANDES; BACCHI, (2011). Esses autores demonstraram que os maiores teores de Ce estão em fertilizantes comercializados no Brasil. Já Zhang; Yamasaki; Kimura (2001) verificaram os teores de ETRs em cinzas de diversos resíduos aplicadas em solos no Japão. Os dados apresentados neste trabalho se

assemelham também, com aqueles encontrados por Otero, Vitòria, Soler & Canals (2005), que, ao analisarem diversos fertilizantes, obtiveram os maiores valores para cério e lantânio em suas amostras. Entretanto, Abdel-Haleem, Sroor, El-Bahi & Zohny (2001) identificaram os maiores valores para lantânio em fertilizantes fosfatados do Egito, discordando, portanto, dos resultados encontrados neste trabalho.

Com relação às amostras do subgrupo 2 A, a amostra 1 foi a que apresentou o maior somatório dos teores de ETRs ($\sum \text{ETR} = 7806,0 \text{ mg kg}^{-1}$) enquanto a amostra 17 apresentou o menor teor ($\sum \text{ETR} = 1456,7 \text{ mg kg}^{-1}$). Isto pode estar relacionado ao teor de fósforo e também ao processo de fabricação das amostras, pois são todas fertilizantes.

A amostra 1 é um fosfato natural, que não sofreu nenhum processo químico em sua fabricação. Este fertilizante é apenas um concentrado da rocha fosfatada que sofreu alguns processos físicos (britagem, moagem, flotação, etc.) para concentrar o teor de fósforo. De acordo com Kaminski & Peruzzo (1997), os fosfatos naturais são concentrados apatíticos que podem ou não passar por processos físicos de concentração, como lavagem e, ou, flotação, não sofrendo portanto, qualquer tipo de tratamento químico. Sendo assim, é justificável o maior teor para o somatório de ETRs encontrados nesta amostra, uma vez que não houve rotas alternativas através das quais estes elementos pudessem ser extraídos. Dessa forma, esta amostra será tomada como base para a discussão dos demais fertilizantes simples do subgrupo 2 A.

Com relação aos fertilizantes simples deste subgrupo (2 A), todas as demais amostras (2, 3 e 5) apresentaram menores teores de ETRs quando comparados com a amostra 1. O termofosfato magnésiano (amostra 2), apresentou um somatório de ETRs aproximadamente 50% menor que o fosfato natural (amostra 1). Isto pode ser explicado pelo processo de fabricação deste fertilizante, onde são acrescentados outros compostos, principalmente contendo

magnésio, uma vez que o ponto de ebulição dos ETRs, à exceção do Yb, é maior que 1500°C, o que inviabilizaria uma perda por volatilização (EVANS, 1990). De acordo com Souza & Yasuda (2008), na produção de termofosfato magnésiano, podem ser acrescentados no forno, juntamente com as rochas fosfatadas, óxidos de magnésio, silicatos de magnésio e, ainda, alguns silicatos contendo micronutrientes, o que resultaria em uma diluição nos teores dos ETRs.

Com relação ao superfosfato simples (amostra 3), observa-se que, assim como as demais amostras deste grupo, os teores de ETRs foram menores que na amostra 1. Este fato é atribuído a uma diluição que ocorre na formação do superfosfato simples a partir do concentrado apatítico. A equação 1 demonstra a reação de formação do superfosfato simples a partir da fluorapatita, o que auxilia na compreensão deste processo.

Equação 1



Observa-se nesta equação que são formados 2 compostos sólidos a partir da fluorapatita, onde os ETRs muitas vezes estão presentes devido à substituição pelo Ca (Kanazawa & Kamitani, 2006). Portanto, neste processo, os ETRs podem tomar duas rotas, o superfosfato simples ou o fosfogesso. Para uma análise desta diluição, foram calculados as massa moleculares da fluorapatita (reagente) e dos dois produtos sólidos formados. A massa molecular do reagente é de 1008 g mol⁻¹, enquanto que a soma das massas moleculares dos produtos sólidos é de 2520 g mol⁻¹, permanecendo uma razão de 2,5, ou seja, os teores dos elementos que estão na fluorapatita são diluídos 2,5 vezes para a formação do superfosfato simples e do fosfogesso, uma vez que é pouco provável que estes elementos sejam volatilizados juntamente com o ácido fluorídrico formado.

Sendo assim, era de se esperar que a soma dos teores de ETRs do superfosfato simples (amostra 3) com o fosfogesso (amostra 22), multiplicada

por este fator de diluição (2,5), fosse semelhante ao teor encontrado para o fosfato natural (amostra 1). Entretanto, não é isso que ocorre, o valor encontrado é de 16786,7 mg kg⁻¹. A explicação se encontra na figura 8, que demonstra as assinaturas das amostras 1, 3 e 22. Nesta figura, pode-se notar que o fosfogesso analisado neste trabalho não possui a mesma assinatura que as amostras do subgrupo 2 A (1 e 3), diferindo principalmente no caso do cério e nos ETRs pesados (ETRP). Portanto, é muito provável que ele não seja oriundo do mesmo material de origem. Portanto, não se pode comparar os teores baseando-se na estequiometria descrita na reação química supracitada, pois, uma vez que o material de origem é diferente, os teores de ETRs possivelmente serão diferentes.

Dessa forma, vale ressaltar que o somatório de ETRs encontrado para o fosfogesso foi maior que o encontrado para o superfosfato simples e superfosfato triplo, corroborando com os resultados encontrados por Mazzilli et al., (2011) que, ao analisarem ETRs em fertilizantes fosfatados, dentre eles, fosfogesso e superfosfatos simples e triplo, encontraram maiores valores de ETRs para o fosfogesso.

O superfosfato triplo (amostra 5) também apresentou o somatório de ETRs menor que o da amostra 1, e como no caso do superfosfato simples, isso possivelmente ocorreu devido a uma diluição. A equação 2 demonstra a reação universal para a formação do superfosfato triplo.

Equação 2



Diferentemente da reação que forma o superfosfato simples, onde são gerados dois produtos sólidos, nesta reação o único composto sólido formado é o superfosfato triplo. A massa molecular da fluorapatita é de 1008 g mol⁻¹, enquanto a massa molecular do superfosfato triplo, é de 2520 g mol⁻¹. Sendo assim, na dissolução da fluorapatita para a formação do superfosfato triplo,

ocorre uma diluição de 2,5 vezes. Ao contrário do que ocorreu com o superfosfato simples, e salvo alguns aspectos inerentes à amostragem, neste caso, ao se multiplicar o somatório dos teores de ETRs encontrados para o superfosfato triplo pelo fator de diluição (2,5), obtém-se um resultado ($8223,5 \text{ mg kg}^{-1}$) muito semelhante àquele encontrado para o fosfato natural (amostra 1), corroborando com as assinaturas (figura 5) destas amostras.

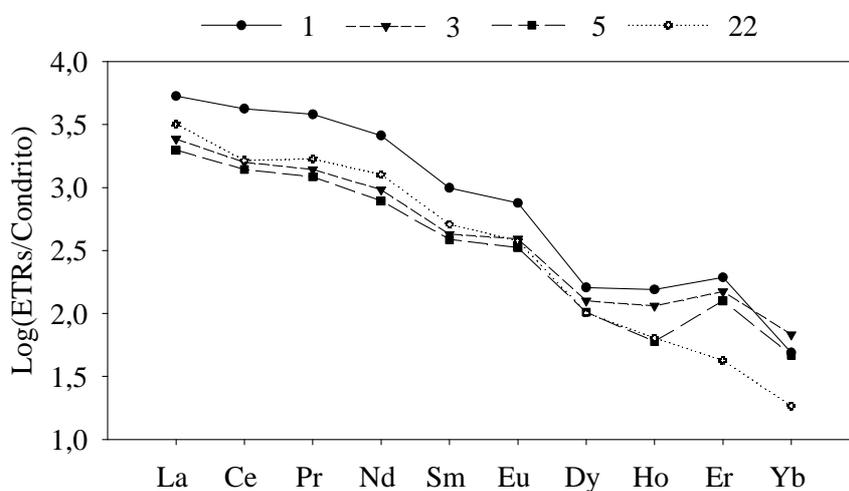


Figura 8 Comparação das assinaturas de ETRs encontradas nas amostras 1, 3, 5 e 22.

As demais amostras do subgrupo 2 A (10, 15, 16 e 17) são fertilizantes formulados NPK. Estas apresentaram somatório dos teores de ETRs variando entre $1456,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (amostra 17) até $2679,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (amostra 10). Pode-se associar esta variação nos teores de ETRs à variação do teor de P_2O_5 presente no fertilizante. A figura 9 demonstra a tendência existente entre o teor de fósforo no fertilizante e o somatório de ETRs. Nesta figura foram plotados, além das amostras supracitadas, a amostra 20 (NPK) que contém 0% de P_2O_5 em sua composição. É observada, no gráfico, uma tendência de aumento do somatório

do teor de ETRs com o aumento do teor de fósforo no fertilizante. Resultados semelhantes foram encontrados por Turra; Fernandes, Bacchi, (2011). Entretanto estes mesmos autores salientam que o processo de fabricação dos fertilizantes também podem influenciar no teor de ETRs.

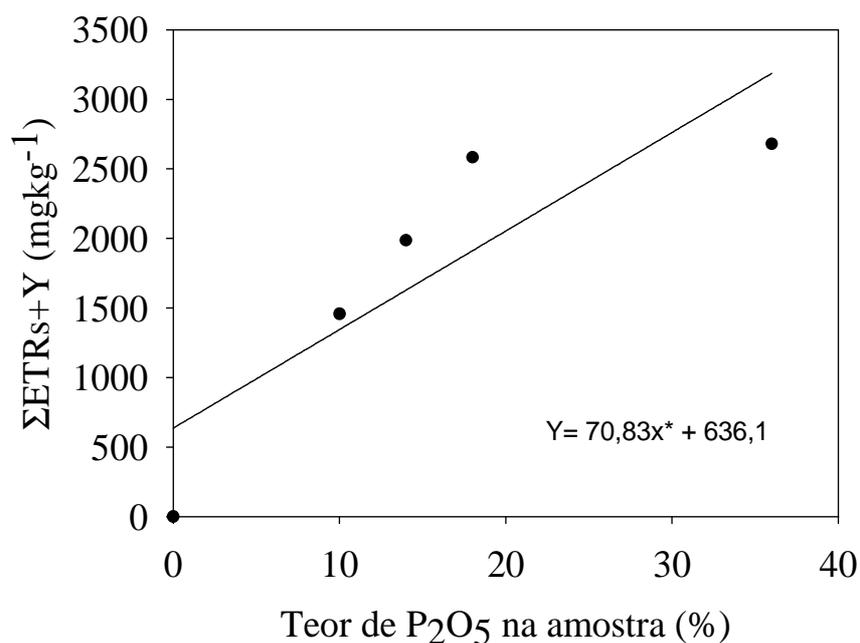


Figura 9 Variação no teor de ETRs em função do teor de P₂O₅ nas amostras 10, 15, 16, 17 e 20.

Este fato relatado por Turra; Fernandes, Bacchi, (2011), pode ser observado nos resultados encontrados para o grupo 1, que também se encontram no quadro 3. As amostras 7 e 9, apesar de conterem teores de P₂O₅ elevados (60 e 44 % de P₂O₅, respectivamente), apresentaram os menores teores do somatório de ETRs, teores estes menores até mesmo que aqueles encontrados para a amostra 19, que possui 5% de P₂O₅. Isso evidencia que não é somente o teor de fósforo no fertilizante que determina os teores de ETRs, existindo outros fatores,

como os já comentados neste trabalho, corroborando portanto, com os resultados de Turra; Fernandes; Bacchi (2011).

Devido à diferença entre as assinaturas do grupo 1, não foram estabelecidas comparações entre os teores de ETRs encontrados. Todavia, vale ressaltar que para este grupo a amostra 22, que é o fosfogesso, foi a que apresentou os maiores teores do somatório dos ETRs ($3562,5 \text{ mg kg}^{-1}$), evidenciando que o principal subproduto da cadeia de produção de fertilizantes fosfatados, também carrega ETRs. BOURLEGAT, (2010) também encontraram valores semelhantes para diferentes fosfogessos comercializados no Brasil.

Apesar de não terem sido encontrados teores detectáveis de ETRs no ácido fosfórico analisado (amostra 23), o somatório dos teores de ETRs encontrados para o monoamônio fosfato (amostra 6) foi de $1125,9 \text{ mg kg}^{-1}$. Estes teores deveriam ser muito baixos ou inexistentes, uma vez que o monoamônio fosfato é produzido apenas pela reação do ácido fosfórico com amônia. Foram encontrados na literatura valores muito discrepantes destes encontrados para a amostra 6. Utilizando a técnica de ativação de nêutrons (INAA), Turra et al. (2011) e Mazzilli et al. (2011) estudaram diferentes fertilizantes fosfatados e encontraram diferentes valores para o somatório de ETRs em monoamônio fosfato. No primeiro trabalho, Turra et al. (2011) encontraram 12 mg kg^{-1} no somatório de ETRs, enquanto que no segundo, Mazzilli et al. (2011) encontraram valores acima daqueles encontrados neste trabalho ($\sum \text{ETRs} = 1478,4$). Esta diferença entre os resultados aqui encontrados e os da literatura podem estar associados aos diferentes materiais de origem dos fertilizantes ou à metodologia utilizada na leitura e extração dos ETRs (TOTLAND; JARVIS; JARVIS, 1992).

Ainda como resultado do grupo 1, vale ressaltar as menores relações ETRL/ETRP (quadro 3) encontrados para as amostras 7, 9, 13 e 21, mostrando um enriquecimento de ETRP para estas amostras. Apesar de não terem sido

encontradas, na literatura, assinaturas semelhantes para as amostras deste grupo 1, as amostras 7 e 9, além de terem apresentado as menores relações ETRL/ETRP (0,84 e 1,14 respectivamente), apresentaram também os menores teores do somatório de ETRs, sendo que a amostra 7 obteve um somatório de $96,8 \text{ mg kg}^{-1}$ e a amostra 9, $128,6 \text{ mg kg}^{-1}$. Somado a isto, na figura 10, são apresentadas as assinaturas de ETRs encontradas para estas amostras. Percebe-se a grande semelhança existente entre as amostras 7 e 9. Essa semelhança, somada aos demais atributos supracitados, nos permite afirmar que é muito provável que elas possuam a mesma origem. Dentre todas as apatitas brasileiras estudadas por Dutra & Formoso (1995), aquela vinda das jazidas de Itatiaia, situada no estado do Ceará, apresentaram os menores valores da relação ETRL/ETRP (1,54) e ΣETRs ($109,79 \text{ mg kg}^{-1}$), que são muito próximos daqueles encontrados para amostras 7 e 9.

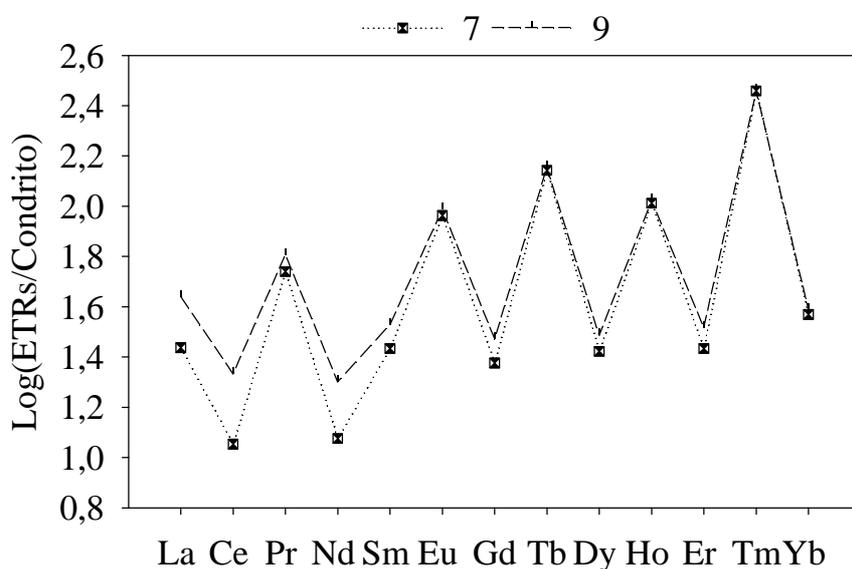


Figura 10 Comparação das assinaturas de ETRs encontradas nas amostras 7 e 9

9.

Por fim, vale a ressalva que a amostra 21 é utilizada na suplementação de animais e que, nesta, foram encontrados teores do $\sum ETRs = 457,1 \text{ mg kg}^{-1}$, comprovando que estes elementos entram na cadeia alimentar do homem sob diversas maneiras.

Quadro 3. Média dos teores de terras raras encontrados nas amostras estudadas.

Elemento/Relações	Amostras										
	1**	2**	3**	4**	5**	6*	7*	8**	9*	10**	11*
	-----mg kg ⁻¹ -----										
La	1595,8	826,4	643,1	114,8	727,5	177,5	8,2	383,1	13,1	544,9	373,5
Ce	3547,9	1749,7	1381,0	256,1	1332,9	449,3	9,5	851,4	18,1	1081,3	692,8
Pr	457,7	206,7	179,4	33,5	166,7	60,0	6,6	107,6	7,7	138,6	82,4
Nd	1501,3	691,8	598,5	117,4	556,9	234,0	6,9	398,5	11,6	497,3	296,8
Sm	208,6	110,5	83,0	29,3	89,3	43,8	5,7	70,8	7,1	80,2	46,0
Eu	55,7	32,4	25,9	14,3	29,0	13,6	6,8	19,3	7,2	24,8	10,3
Gd	138,0	85,2	54,6	35,6	82,8	41,3	7,6	61,5	9,5	70,9	36,9
Tb	15,9	12,7	7,1	6,6	13,7	8,7	6,8	3,4	7,0	11,1	1,2
Dy	49,8	45,6	23,5	31,0	39,0	16,8	8,2	23,7	9,5	33,1	12,4
Ho	11,3	6,4	7,4	9,5	8,4	3,8	7,5	2,2	7,7	6,8	0,1
Er	40,6	38,8	22,9	24,1	31,3	14,0	5,7	20,9	6,9	23,6	18,8

Tm	6,7	6,5	6,5	7,4	7,7	9,1	9,5	2,2	9,5	4,3	2,0
Yb	8,3	8,9	5,7	10,8	11,6	3,9	6,3	3,6	6,6	7,7	1,4
Y	168,3	225,6	86,8	141, 8	192,7	50,1	1,5	105,6	7,1	155,1	180,0
ETRL/ETRP	27,2	17,7	22,8	4,5	14,9	10,0	0,8	15,6	1,1	15,0	20,6
Σ ETRs+Y	7806, 0	4047, 1	3125, 2	832, 1	3289, 4	1125, 9	96, 8	2053, 7	128, 6	2679, 7	1754, 6

*amostras do grupo 1, ** amostras do grupo 2

Quadro 3 continuação...

Elemento/Relações	Amostras									
	12*	13*	14**	15**	16**	17**	18**	19*	21*	22*
	-----mg kg ⁻¹ -----									

La	130,5	90,2	356,9	501,7	382,9	291,4	245,1	311,7	88,8	957,5
Ce	255,7	140,5	710,8	1068,8	796,6	568,4	418,7	631,4	164,6	1676,8
Pr	28,0	21,6	92,3	129,8	103,7	72,5	72,3	78,6	23,9	203,0
Nd	106,5	73,0	344,8	453,0	356,9	253,2	259,7	281,3	72,7	735,5
Sm	19,1	16,7	59,9	76,8	62,1	43,2	48,9	46,9	14,2	107,1

Eu	4,3	8,4	21,5	25,4	18,9	11,7	18,7	11,2	7,7	27,9
Gd	18,1	20,6	50,1	61,0	52,7	35,6	44,9	37,9	14,1	0,0
Tb	1,5	7,7	8,9	8,7	5,6	4,7	7,2	1,3	3,3	0,0
Dy	7,0	15,2	29,6	32,6	23,0	24,8	29,9	13,8	10,7	31,3
Ho	1,6	6,8	8,7	11,5	6,1	6,4	9,3	0,1	5,5	4,7
Er	8,1	11,9	22,6	38,2	27,0	21,2	23,9	19,7	8,8	8,9
Tm	1,8	7,9	7,5	6,5	4,9	4,6	7,3	1,9	6,5	0,0
Yb	1,6	8,0	8,6	10,6	5,9	3,8	9,5	0,7	5,6	3,1
Y	56,4	69,4	107,6	158,4	140,2	115,2	134,9	116,5	30,7	106,8
ETRL/ETRP	13,7	4,5	11,7	13,3	13,7	12,3	8,1	18,1	6,8	71,0
\sum ETRs+Y	640,3	497,9	1829,9	2583,1	1986,5	1456,7	1330,3	1553,0	457,1	3562,5

*amostras do grupo 1, ** amostras do grupo 2

CONCLUSÕES

Os teores de ETRs em fertilizantes comercializados no Brasil são muito variáveis, sendo influenciados por diversos fatores, como o material de origem, o teor de fósforo no fertilizante e o tipo de beneficiamento que este pode sofrer em seu processo de produção.

Dentre os ETRs estudados, o cério apresentou os maiores teores, variando de 9,5 (NPK 12 60 00) a 3547,9 mg kg⁻¹ (fosfato natural) enquanto o túlio apresentou os menores teores (0 a 9,5 mg kg⁻¹).

Foram encontrados \sum ETRs = 457,1 e 3562,5 mg kg⁻¹ para o fosfato bicálcico e fosfogesso respectivamente, o que demonstra que estes elementos estão sujeitos a entrar na cadeia alimentar via nutrição de animais e também podem estar se acumulando no meio ambiente onde o fosfogesso está alocado.

Os fertilizantes avaliados que possuem a mesma assinatura de ETRs, tendem a ter uma relação direta entre os teores de ETRs e o teor de P₂O₅ presente na amostra.

REFERÊNCIAS

ABDEL-HALEEM, A S.; SROOR, A.; EL-BAHI, S.M. & ZOHNY, E. Heavy metals and rare earth elements in phosphate fertilizer components using instrumental neutron activation analysis. *Applied radiation and isotopes*, 55:569–73, 2001.

BOURLEGAT, F.M. LE. Disponibilidade de metais em amostras de fosfogesso e fertilizantes fosfatados utilizados na agricultura. São Paulo, Universidade de São Paulo, 2010.

CENSI, P.; TAMBURO, E.; SPEZIALE, S.; ZUDDAS, P.; RANDAZZO, L. A; PUNTURO, R.; CUTTITTA, A & ARICÒ, P. Yttrium and lanthanides in human lung fluids, probing the exposure to atmospheric fallout. *Journal of hazardous materials*, 186:1103–10, 2011.

DEAN, P.B. & DEAN, K.I. Sir Johan Gadolin of Turku: The grandfather of gadolinium. *Academic Radiology*, 3:S165–S169, 1996.

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

DUTRA, C. V. & FORMOSO, M.L.L. Considerações sobre os elementos terras raras em apatitas. *Geochimica Brasilienses*, 9:185–199, 1995.

EL-RAMADY, H.R.H. A contribution on the bio-actions of rare earth elements in the soil / plant environment. Braunschweig, Universidade Técnica Carolo Wilhelmina, 2008.

HASKIN, L.A. & FREY, F.A. METEORITIC , SOLAR AND TERRESTRIAL RARE-EARTH DISTRIBUTIONS. In: p.251.

IUPAC. NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY-IUPAC Recommendations 2005. 366p.

JORJANI, E. & SHAHBAZI, M. The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid. *Arabian Journal of Chemistry*, 2012.

KAMINSKI, J. & PERUZZO, G. Eficácia de fosfatos naturais reativos em sistemas de cultivo. *Boletim Técnico N°3, Núcleo Regional Sul da Sociedade Brasileira de Ciência do Solo.*, 10:1–10, 1997.

KANAZAWA, Y. & KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412:1339–1343, 2006.

LOUREIRO, F.E. DE V.L. & MELAMED, R. O fósforo na agroindústria brasileira. In: LOUREIRO, F. E. L.; MELAMED, R.; NETO, E. J. F. (Eds.). *Fertilizantes agroindústria & sustentabilidade*. Rio de Janeiro, CETEM, 2008. p.655.

MAZZILLI, B.P.; BOULEGAT, F.M. LE; SAUEIA, C.H.R. & FÁVARO, D.I.T. Rare earth in phosphogypsum and phosphate fertilizers in Brazil. São Paulo, 2011

MILLIGAN, G.W. & COOPER, M.C. An Examination of Procedures for Determining the Number of Clusters in a Data Set. *Psychometrika*, 50:159–179, 1985.

MOJENA, R. Hierarchical grouping methods and stopping rules: An evaluation. *The Computer Journal*, 20:359–363, 1975.

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

SABBIONI, E.; PIETRA, R.; GAGLIONE, P.; VOCATURO, G.; COLOMBO, F.; ZANONI, M. & RODI, F. Long-term occupational risk of rare-earth pneumoconiosis. A case report as investigated by neutron activation analysis. *The Science of the total environment*, 26:19–32, 1982.

SHA, L.K. & CHAPPELL, B.W. Apatite chemical composition, determined by electron microprobe and laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, as a probe into granite petrogenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63:3861–3881, 1999.

TOTLAND, M.; JARVIS, I. & JARVIS, K.E. An assessment of dissolution techniques for the analysis of geological samples by plasma spectrometry. *Chemical Geology*, 95:35–62, 1992.

TURRA, C.; FERNANDES, E.A.. & BACCHI, M.A. Evaluation on rare earth elements of Brazilian agricultural supplies. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 3:86–92, 2011.

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

WANG, Z.; ZHANG, X. & MU, Y. Effects of rare-earth fertilizers on the emission of nitrous oxide from agricultural soils in China. *Atmospheric Environment*, 42:3882–3887, 2008.

ZHANG, F.S.; YAMASAKI, S. & KIMURA, K. Rare earth element content in various waste ashes and the potential risk to Japanese soils. *Environment international*, 27:393–8, 2001.

ZHANG, H.; FENG, J.; ZHU, W.; LIU, C.; XU, S.; SHAO, P.; WU, D.; YANG, W. & GU, J. Chronic toxicity of rare-earth elements on human beings: implications of blood biochemical indices in REE-high regions, South Jiangxi. *Biological trace element research*, 73:1–17, 2000.

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