



### III-024 – FATOR DE TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS TRATADOS COM FOSFOGESSO

#### **Kerley Alberto Pereira de Oliveira<sup>(1)</sup>**

Físico. Mestre em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais pelo Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN / CNEN). Doutorando em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG.

#### **Maria Ângela de Barros Correia Menezes**

Eng<sup>a</sup>. Química. Especialista em Técnicas Nucleares. Mestre em Ciências e Técnicas Nucleares. Doutora em Química Inorgânica (UFMG). Pesquisadora Titular e Prof<sup>a</sup> da Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

#### **Vanusa Maria Feliciano Jacomino**

Física. Mestre em Aplicações de Técnicas Nucleares. Doutora em Aplicações de Técnicas Nucleares (IPEN/USP). Pesquisadora Titular e Prof<sup>a</sup> da Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

#### **Eduardo Von Sperling**

Eng. Civil. Especialista em Engenharia Sanitária. Especialista em Proteção Ambiental. Mestre em Engenharia Sanitária. Doutor em Limnologia (Technische Universität Berlin). Pós-Doutor (Ecole Nationale des Ponts et Chaussées). Prof. Titular da UFMG. Bolsista de Produtividade em Pesquisa 1B (CNPq).

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Rua Boaventura, 771, bloco L aptº 202 - Liberdade - Belo Horizonte - MG - CEP: 31.270-020 - Brasil - Tel: (31) 3267-9839 - e-mail: [kerleyfisica@yahoo.com.br](mailto:kerleyfisica@yahoo.com.br)

#### **RESUMO**

O aumento da taxa de crescimento populacional no mundo, principalmente após a Revolução Industrial, vem acompanhado de um equivalente aumento da necessidade de recursos naturais, entre eles aquela por alimentos. Com isso, torna-se cada vez mais necessário o uso de tecnologias que atendam às necessidades humanas e à preservação dos recursos naturais concomitantemente. O uso do fosfogesso (PG) (resíduo da indústria de ácido fosfórico) na agricultura é um exemplo de tecnologia sustentável que pode minimizar os impactos de sua geração e promover a preservação das reservas naturais de gesso. No Brasil são gerados em torno de 12 milhões de toneladas de PG por ano. Parte desse PG vem sendo usado há várias décadas na agricultura do cerrado como condicionador de solos. Vale ressaltar, no entanto, que as avaliações meramente agrônomicas podem deixar a desejar do ponto de vista ambiental, pois durante a digestão da rocha fosfatada, para a produção do ácido fosfórico, ocorre uma redistribuição de vários elementos tóxicos (radionuclídeos, metais, terras raras (ETR), etc.) presentes na rocha que podem se concentrar no PG e serem transferidos para o solo, plantas e água subterrânea. Neste trabalho calculou-se o fator de transferência (FT) de elementos terras raras (ETR) de solos tratados com PG para alface. A alface foi cultivada em dois tipos de solos típicos do cerrado (argiloso e arenoso) tratados com 4 doses diferentes de PG. A determinação dos ETR em todas as amostras foi feita pelo método  $k_0$  de análise por ativação neutrônica. Os ETR mais presentes nas amostras de PG foram o Ce ( $1730 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), seguido pelo La ( $973 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) e Nd ( $791 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Os principais ETR nas amostras de solo argiloso foram o Ce ( $148 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) e La ( $62 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) e no solo arenoso Ce ( $21 \text{ mg.kg}^{-1}$ ), Sc ( $6.6 \text{ mg.kg}^{-1}$ ) e La ( $3 \text{ mg.kg}^{-1}$ ). Amostras de alface tiveram FT que variaram entre  $3 \times 10^{-3}$  a 1,1 para La e  $1 \times 10^{-3}$  a  $1 \times 10^{-2}$  para Sc. Uma das principais contribuições deste trabalho é avaliar, do ponto de vista ambiental, a viabilidade de uso do PG como condicionador de solos tipicamente brasileiros e ajudar as autoridades na regulamentação de seu uso na agricultura do Brasil.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fator de Transferência, Elementos Terras Raras, Fosfogesso, Solo, Ativação Neutrônica..



## INTRODUÇÃO

Entre os vários materiais usados na agricultura para correção de solo existe o fosfogesso (PG) que é um resíduo da indústria de ácido fosfórico, matéria prima para a produção de fertilizantes fosfatados, detergentes, rações animais, aditivos em alimentos, pesticidas e outros produtos químicos. O PG surge da lixiviação ácida da rocha fosfatada com ácido sulfúrico concentrado e água. Embora o PG seja composto principalmente por sulfato de cálcio dihidratado, ele pode apresentar níveis elevados de impurezas provenientes da rocha fosfática matriz. Estas rochas transferem para o PG, durante a fabricação do ácido fosfórico, parte das impurezas insolúveis (ou solubilizadas no meio ácido), como os metais, terras raras, metalóides (Cd, As e Zn), fluoretos e radionuclídeos. A taxa de geração de PG é de aproximadamente 4,8 toneladas para cada tonelada de ácido fosfórico produzido. A produção mundial anual pode ser estimada em 150 milhões de toneladas. Desse total, cerca de 12 milhões de toneladas são provenientes do Brasil (Oliveira, 2008).

De acordo com o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, o PG vem sendo utilizado há várias décadas como insumo agrícola e para correção de solos saturados com sódio, potássio ou alumínio, principalmente, na região do cerrado, considerada como a grande fronteira agrícola do Brasil (Oliveira, 2008). Vale ressaltar, no entanto, que as avaliações meramente agrônomicas podem deixar a desejar do ponto de vista ambiental, pois durante a digestão da rocha fosfatada, para a produção de ácido fosfórico, ocorre uma redistribuição dos elementos tóxicos (radionuclídeos, metais, terras raras, etc) presentes na rocha que podem se concentrar no PG.

Dada a expressiva presença de elementos terras raras no PG, torna-se necessário entender a mobilidade desses elementos no meio ambiente como, por exemplo, a transferência no sistema solo-planta e, com isso, avaliar se o uso do PG no solo pode vir a contribuir para um aumento da exposição humana a tais elementos via cadeia alimentar. Vale mencionar que o PG brasileiro é de origem ígnea e grande parte das referências sobre o tema são de estudos desenvolvidos em países de clima temperado e com o uso de PG de origem sedimentar, o que pode contribuir para o aumento das incertezas e, conseqüentemente dos riscos a que os indivíduos e/ou populações residentes em regiões de clima tropical estão expostos.

Para tentar reduzir essa deficiência, o principal objetivo deste trabalho é apresentar os resultados de um experimento em casa de vegetação onde se cultivou alface em solos típicos da região do cerrado brasileiro que foram tratados com diferentes doses de PG a fim de calcular o fator de transferência de elementos terras raras no sistema solo-planta. Esses resultados permitem uma melhor análise quanto à viabilidade de uso do PG como condicionador de solos tipicamente do cerrado Brasileiro auxiliando também as autoridades na regulamentação de seu uso na agricultura do Brasil.

## MATERIAIS E MÉTODOS

30 (trinta) amostras de PG foram coletadas em uma indústria de fertilizantes de acordo com as recomendações da Agência Ambiental Americana (EPA). As amostras de solo foram coletadas no município de Sete Lagoas - MG (solo argiloso) e no município de João Pinheiro-MG (solo arenoso). A caracterização química das amostras de solo quanto à fertilidade utilizou os seguintes métodos: pH em água relação 1:25; P, K: Extrator Mehlich 1; Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e Al<sup>3+</sup>: Extrator KCl 1 N; H + Al: Extrator Acetato de Cálcio 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, pH = 7,0; SB: Soma de Bases; CTC: Capacidade de Troca Catiônica Efetiva; V: Índice de Saturação de Bases; m: Índice de Saturação de Alumínio e MO: Matéria Orgânica.

Os experimentos foram realizados em casa de vegetação não climatizada. Foram feitas misturas de amostras de solo com as doses recomendadas de PG (1 NG), o dobro (2 NG) e a metade (0,5 NG) da recomendação, a fim de se verificar o efeito desta prática na biodisponibilidade dos elementos de interesse nos dois tipos de solos estudados (arenoso e argiloso). Os solos tratados com PG foram então dispostos em vasos, na proporção de 7 dm<sup>3</sup> por vaso. A dose de PG (massa recomendada) equivalente a 1 NG (necessidade de gessagem) foi de 0,5 g.dm<sup>-3</sup> para o solo argiloso e 0,2 g.dm<sup>-3</sup> para o solo arenoso, conforme critério recomendado pela EMBRAPA.

Para a determinação da concentração dos ETR em todas as amostras utilizou-se o método k<sub>0</sub> de análise por ativação neutrônica (Menezes et al., 2006). Aproximadamente 150 mg de todas as amostras foram irradiadas no reator nuclear TRIGA do CDTN a 100 kW sob um fluxo de 6,35x10<sup>11</sup> nêutrons.cm<sup>-2</sup>.s<sup>-1</sup> por 8 horas. Após o tempo exigido para o decaimento, utilizou-se a espectrometria gama e o software KAYZERO/SOLCOI para o cálculo das concentrações.



## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Caracterização química das amostras de solo

Os resultados das análises para avaliação dos parâmetros que descrevem a fertilidade dos solos, antes da instalação dos experimentos, são mostrados na tabela 1.

**Tabela 1. Caracterização química das amostras de solo**

Tipo de solo	pH	P	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	(H <sup>+</sup> +Al <sup>3+</sup> )	CTC	SB	V	m	MO
		mg.dm <sup>-3</sup>	cmol <sub>c</sub> .dm <sup>-3</sup>							%		g.kg <sup>-1</sup>
Argiloso	5,2	1,5	0,02	0,9	0,06	0,5	8,3	1,5	1,0	10	33	4,4
Arenoso	5,3	0,4	0,04	0,1	0,02	0,1	3,2	0,3	0,2	5	37	1,2

A análise destes dados revelou que os dois solos amostrados são ácidos e possuem baixo nível de fertilidade. Isto pode ser comprovado pela baixa concentração de nutrientes disponíveis (Ca, Mg, K e P), bem como pelo baixo valor de CTC efetiva. O baixo índice de saturação por bases (V) indica que apenas pequenas quantidades de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> e K<sup>+</sup> estão presentes adsorvidos às cargas negativas dos colóides. Conseqüentemente, a maior parte do complexo de troca encontra-se ocupado por íons H<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup>, os quais constituem a acidez potencial dos solos indicando, portanto, que a saturação por Al é relativamente alta.

### Concentração dos ETR nas amostras de PG e solo.

A tabela 2 apresenta os resultados das concentrações dos ETR nas amostras de PG e solo.

**Tabela 2. Concentração dos ETR nas amostras de PG e solo**

Elemento	Concentração (mg.kg <sup>-1</sup> )		
	PG	Solo arenoso	Solo argiloso
Sc	3 ± 2	6,6 ± 0,4	30 ± 2
La	973 ± 187	3,0 ± 0,3	62 ± 3
Ce	1730 ± 312	21 ± 1	148 ± 7
Nd	791 ± 229	< 9	41 ± 6
Sm	85 ± 21	0,39 ± 0,02	6,7 ± 0,5
Eu	29 ± 6	< 0,04	2,0 ± 0,8
Tb	8 ± 2	0,20 ± 0,04	1,2 ± 0,3
Ho	< 9	< 0,2	< 0,4
Yb	5 ± 2	1,5 ± 0,1	4,3 ± 0,5

As amostras de PG apresentaram concentrações de ETR maiores que as amostras de solo. Tal fato leva a concluir que o PG é um resíduo concentrado em ETR. Estes resultados mostram que pode haver uma tendência de acumulação destes elementos no meio ambiente, especialmente o La e o Ce. Em todos os casos, o solo argiloso apresentou maior concentração de ETR que o solo arenoso. Isto ocorre devido às diferentes características do solo argiloso que tende a apresentar maiores concentrações de matéria orgânica e alta CTC, permitindo uma maior capacidade de retenção de elementos em comparação ao solo arenoso.

### Concentração dos ETR nas amostras de solo tratadas com PG

As figuras 1 e 2 apresentam os resultados de concentração dos ETR nas amostras de solo tratados com as doses recomendadas de PG.



Os dados sugerem que o aumento das doses de PG nas amostras de solo não influenciou na concentração final dos ETR nas amostras de solo.

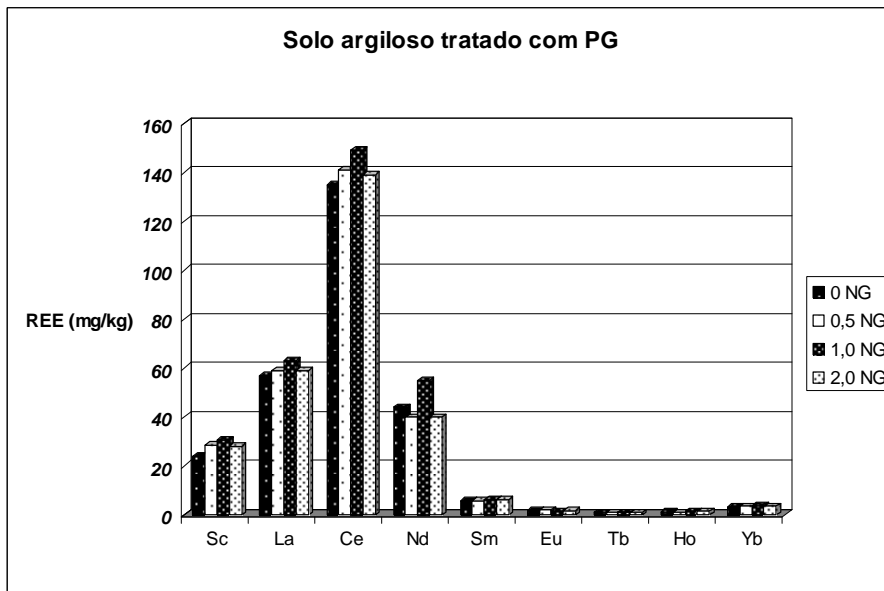


Fig. 1. Concentração dos ETR nas amostras de solo argiloso tratadas com PG

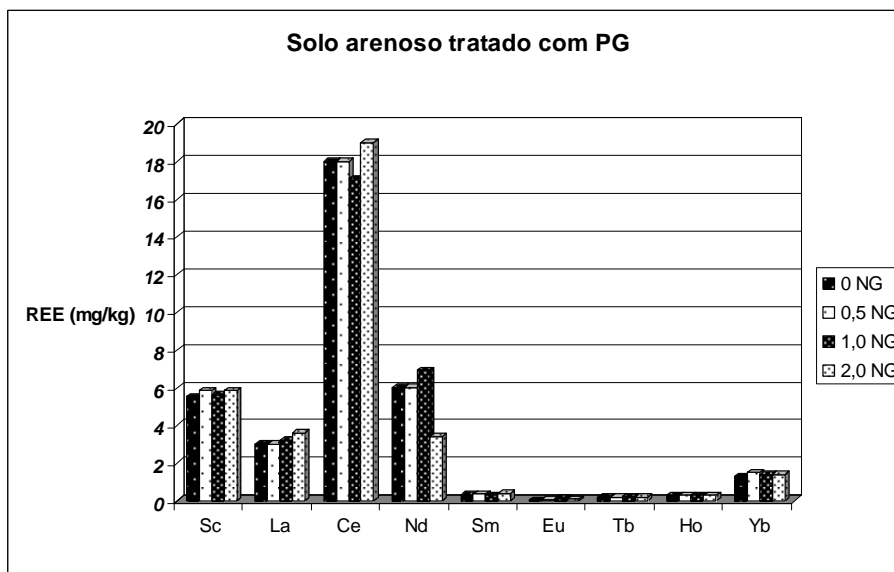


Fig. 2. Concentração dos ETR nas amostras de solo arenoso tratadas com PG

### Concentração dos ETR nas amostras de alface

A tabela 3 apresenta os resultados de concentração dos ETR nas amostras de alface.

Tabela 3. Concentração dos ETR nas amostras de alface cultivadas em solos tratados com PG

Elemento (mg.kg <sup>-1</sup> )	Solo Argiloso				Solo Arenoso			
	0 NG	0,5 NG	1,0 NG	2,0 NG	0 NG	0,5 NG	1,0 NG	2,0 NG
Sc	25	30	30	30	25	30	30	30
La	55	60	60	60	3	3.5	3.5	4
Ce	135	140	150	140	18	18	17	19
Nd	45	40	55	40	6.5	6.5	7	3.5
Sm	8	8	8	8	0.5	0.5	0.5	0.5
Eu	2	2	2	2	0.2	0.2	0.2	0.2
Tb	1	1	1	1	0.1	0.1	0.1	0.1
Ho	1	1	1	1	0.1	0.1	0.1	0.1
Yb	1	1	1	1	1.5	1.5	1.5	1.5



<b>Sc</b>	0,02 – 0,04	0,03 – 0,05	0,02 – 0,04	0,05 – 0,09	0,04 – 0,08	0,04 – 0,06	0,04 – 0,08	0,04 – 0,06
<b>La</b>	0,2 – 0,3	0,26 – 0,32	0,16 – 0,24	0,3 – 0,4	0,16 – 0,22	1,9 – 2,5	2,8 – 4,6	2,2 – 3,2
<b>Ce</b>	< 2	< 2	< 4	< 3	< 3	< 3	< 5	< 4
<b>Nd</b>	< 5	< 5	< 6	< 7	< 4	< 14	< 15	< 11
<b>Sm</b>	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,03	< 0,02	< 0,4	< 0,4	< 0,2
<b>Eu</b>	< 0,05	< 0,04	< 0,09	< 0,07	< 0,07	< 0,04	< 0,06	< 0,05
<b>Tb</b>	< 0,08	< 0,06	< 0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
<b>Ho</b>	< 0,5	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 16	< 18	< 9
<b>Yb</b>	< 0,3	< 0,3	< 0,3	< 0,4	< 0,4	< 0,6	< 0,8	< 0,6

A concentração dos ETR nas amostras de alface foi baixa e muitas amostras apresentaram concentrações abaixo do limite de detecção. Verificou-se também que não houve diferenças significativas na concentração dos ETR nas amostras de alface devido às diferentes doses de PG utilizadas no tratamento das amostras de solo.

### Fator de Transferência

Várias amostras de alface apresentaram concentrações de ETR abaixo do limite de detecção. O fator de transferência (FT) foi calculado para os casos onde a concentração de ETR ficou acima do limite de detecção. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.

**Tabela 4. Fator de transferência (solo-alface) dos ETR**

Elemento	Doses de PG				
	0 NG	0,5 NG	1,0 NG	2,0 NG	
<b>Solo Argiloso</b>	<b>Sc</b>	0,001	0,001	0,001	0,002
	<b>La</b>	0,004	0,005	0,003	0,006
<b>Solo Arenoso</b>	<b>Sc</b>	0,01	0,01	0,01	0,01
	<b>La</b>	0,06	0,7	1,1	0,7

NG – dose de PG recomendada

Os resultados apresentaram excelente concordância quando comparados a trabalhos semelhantes (Uchida, 2007; Tsukada et al., 1998; Markert et al., 1991). Os experimentos com solo arenoso apresentaram os maiores FT. Como mencionado anteriormente, o solo arenoso possui baixa concentração de matéria orgânica e baixa CTC, ou seja, pouca capacidade em reter elementos, deixando-os disponíveis para as plantas. Os resultados sugerem que o uso do PG nas amostras de solo deste experimento não influenciou nos valores de FT.



## CONCLUSÕES

Os valores obtidos de FT variaram entre 0,001 e 0,01 para o Sc e 0,003 e 1.1 para o La, dependendo do tipo de solo utilizado. Em geral, os resultados deste estudo indicaram que a mobilidade dos ETR nos solos foi baixa e que o uso do PG em diferentes doses em ambos os solos não influenciou no FT dos ETR. O fator que realmente vai importar na transferência de ETR do solo para as plantas é o tipo de solo. Isso demonstra que o uso do PG como condicionador de solos do cerrado é viável do ponto de vista ambiental, desde que venha precedido de um rigoroso estudo do tipo de solo onde será aplicado.

Embora não exista ainda uma legislação específica sobre os limites permitidos para os ETR no ambiente, em particular no solo, os resultados obtidos neste trabalho podem servir como um banco de dados para possíveis tomadas de decisões futuras sobre o impacto destes elementos no meio ambiente e contribuir não somente para o uso seguro e sustentável do resíduo PG na agricultura do cerrado Brasileiro, mas também na geração de oportunidades para micro e pequenas empresas envolvidas na logística de comercialização, distribuição e aplicação deste produto, minimizando assim os impactos relacionados à sua estocagem.

## Agradecimentos

Os autores agradecem o apoio financeiro da FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) e da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo suporte financeiro para o desenvolvimento da pesquisa apresentada no trabalho. Ao Dr. Jaime Mello e MSc. David Faria da Universidade Federal de Viçosa (UFV) pelo apoio na análise da fertilidade dos solos; e à Fosfértil pela doação das amostras de fosfogesso.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MARKERT B., LI Z.D., 1991. Natural background concentrations of rare-earth elements in a forest ecosystem. *Sci. Total Environ* 103, 27–35. 1991.
2. MENEZES M.A., JACIMOVIC R., 2006. Optimized k0-Instrumental Neutron Activation Method Using the TRIGA MARK I IPR-R1 Reactor at CDTN/CNEN. Belo Horizonte, Brazil. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research A* 564, 707-715. 2006.
3. OLIVEIRA, K.A.P. Aplicação do fosfogesso na agricultura do cerrado e suas implicações radiológicas. Dissertação de Mestrado. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear. Belo Horizonte. 2008.
4. TSUKADA H., NAKAMURA Y. Transfer factors of 31 elements in several agricultural plants collected from 150 farm fields in Aomori, Japan. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 236, 123–131. 1998.
5. UCHIDA S., TAGAMI K., Hirai I. Soil-to-plant transfer factors of stable elements and naturally occurring radionuclides (1) Upland field crops collected in Japan. *Journal of Nuclear Science and Technology* 44, 628–640. 2007.