

Teores de elementos terras raras em áreas de vegetação nativa e agricultura intensiva do Estado de Mato Grosso determinados por Fluorescência de Raios-X por Reflexão Total⁽¹⁾

Luiza Maria Pereira Pierangeli⁽²⁾; Maria Aparecida Pereira Pierangeli⁽³⁾;
Geila Santos Carvalho⁽⁴⁾; João José Marques⁽⁵⁾; Camila de Andrade Carvalho⁽²⁾;
Luiz Roberto Guimarães Guilherme⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do projeto AgroMetais - Rede de pesquisa em Elementos-traço e sustentabilidade agrícola no Brasil (Processo CNPq 562773/2010-0)

⁽²⁾ Aluno de graduação em Agronomia e Iniciação Científica do Departamento de Ciência do Solo (DCS) da Universidade Federal de Lavras (UFLA); Lavras, MG; luh.pierangeli@hotmail.com; camila_carvalho03@hotmail.com;

⁽³⁾ Professor; Universidade do Estado de Mato Grosso - UNEMAT; Pontes e Lacerda, Mato Grosso; mapp@unemat.br;

⁽⁴⁾ Pós-doutoranda no DCS/UFLA; Bolsista PNPd/CAPES; geilacarvalho@gmail.com; ⁽⁵⁾ Professor do DCS/UFLA; Lavras, MG; jmarques@dcs.ufla.br, guilherm@dcs.ufla.br.

RESUMO: Elementos terras raras (ETRs) tem despertado interesse no mundo todo. Por meio de espectrometria de raios-X por reflexão total (TXRF), este trabalho determinou os teores de alguns ETRs (Sc, Ce, La, Eu, Pr, Nd, Sm, Er, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Y e Lu) em solos de área de agricultura intensiva e vegetação nativa do Estado de Mato Grosso. As amostras foram coletadas na profundidade 0,0-0,2 m em municípios representativos de cada região de agricultura intensiva. Para a leitura no aparelho de TXRF S2 Picofox da Bruker™ foram preparadas suspensões de solo usando solução de Triton® X-100 a 5 % v/v e solução de Ga como padrão interno. Considerando área cultivada e área nativa, respectivamente, os teores médios dos ETRs, em mg kg⁻¹, foram: Ce 80 e 54; Pr 35 e 20; Nd 8 e 2; Sm 91 e 60; Eu 77 e 55, Gd 67 e 44 Hf 1 em ambas áreas. Escândio e Lu não foram detectados por TXRF nas amostras analisadas e para os demais elementos o processo de deconvolução não foi satisfatório.

Termos de indexação: Lantanídeos, solos tropicais, TXRF

INTRODUÇÃO

No mundo todo é crescente o interesse pelos elementos terras raras (ETR's), tanto para aplicações industriais quanto para a agricultura. Segundo Adachi et al. (2010), o número de artigos científicos sobre ETR's aumentou rapidamente desde 2001, sendo a China o principal expoente em publicações. Na agricultura, o uso de ETR's tem sido estudado principalmente na China (Dong et al., 1992; Zhang e Shan, 2001; Zhou et al., 2012). Bentlin e Pozelon (2010) afirmam que o uso de fertilizantes enriquecidos com ETR's deve aumentar. Dessa maneira, o enriquecimento do solo com

ETR's pode acontecer, sendo importante a quantificação desses elementos nos estágios iniciais, ou até mesmo antes dessas aplicações para que haja um monitoramento desses teores e avaliação dos possíveis impactos ao solo. Ichihashi et al. (1992) demonstraram a preocupação com a contaminação do solo com ETR's haja vista que em seus estudos foi verificada correlação positiva entre a concentração desses elementos em plantas e no solo. Da mesma forma, Zhou et al. (2012) verificaram que solos tratados com lodo de esgoto apresentaram teores muito mais elevados de ETR's que a testemunha sem a aplicação do lodo.

A determinação de ETR's tem sido determinada principalmente mediante o uso de espectrometria de emissão atômica (Donatti et al., 2008; Bentlin e Pozelon, 2010; Ning et al., 2010). A espectrometria de raios-X também se mostra adequada para essa aplicação, tendo os principais aparelhos habilidade para a quantificação de elementos que vão do Be ao U na tabela periódica, incluindo ainda a série dos lantanídeos (Tsuji et al., 2012).

Usando a técnica de TXRF, esse trabalho objetivou determinar os teores de escândio (Sc), lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), ítrio (Y), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb), lutécio (Lu) e háfnio (Hf) em amostras de solo de áreas de agricultura intensiva e vegetação nativa de várias localidades do Estado de Mato Grosso.

MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização desse trabalho, foram coletadas amostras de solo na profundidade de 0-0,20 m em áreas de agricultura intensiva e de vegetação nativa do Estado de Mato Grosso, sendo todos os pontos de coletas georreferenciados. Em cada município, ao acaso e, tendo em vista a

facilidade de acesso, selecionaram-se três áreas de agricultura intensiva representadas por lavouras de milho, soja e algodão e três áreas de vegetação nativa, totalizando seis áreas por região. A preparação das amostras de solo para análise no TXRF foi adaptada da preconizada no manual que acompanha o equipamento S2 Picofox™, da Bruker.

Resumidamente, as amostras foram trituradas com o auxílio de gral e pistilo de ágata e tamisadas em malha de nylon com 150 μm de abertura. Em seguida, foram pesados 50 mg de cada amostra, os quais foram colocados em tubos tipo falcon, nos quais foram adicionados 2,5 mL de solução de Triton® X-100 a 5% v/v em água ultrapura e 0,5 mL de solução de Ga 10 mg kg⁻¹, (concentração final de Ga igual a 1,667 mg kg⁻¹). Cada tubo foi agitado em agitador tipo Vórtex, para a obtenção de uma suspensão homogênea. Imediatamente após a agitação, retirou-se uma alíquota de 10 μL da suspensão, a qual foi gotejada no centro de um porta amostra de quartzo. Para protocolos de QA/QC, foi usado material de referência do NIST (Montana Soil 2710a). Cada amostra foi lida em duplicata em aparelho de TXRF durante 300 s. Alguns parâmetros técnicos do aparelho de TXRF S2 Picofox™ utilizados são: voltagem 20 kV; corrente aplicada de 0,602 mA; anodo tubo de Mo; monocromador de 17.500 multicamadas; detector de Si; a fonte de raios-X foi um tubo de cerâmica metal, resfriado a ar, MCB50-0.7G; alvo de Mo com filamento de W; janela de Be 100 μm ; sendo a energia de 17,5 k eV. O aparelho é conectado ao software Spectra, o qual ao final da análise exibe os espectros e uma tabela com vários parâmetros calculados, entre eles a concentração dos elementos, o LD e um indicador (Chi) da qualidade da deconvolução, cálculo matemático que ajusta a intensidade dos picos, diminuindo ou mesmo eliminando a sobreposição entre eles. Segundo o manual que acompanha o equipamento, um valor de Chi < 10 indica que o processo de deconvolução foi satisfatório, e nesse caso, os resultados podem ser considerados bons. Após todas as medições, calculou-se o LD médio de cada elemento de interesse, bem como a recuperação da determinação dos elementos químicos para o material de referência. Os resultados foram submetidos à análise estatística, estabelecendo-se como fontes de variação a região e o uso (agrícola ou vegetação nativa). Quando pertinente, as médias de cada elemento foram comparadas pelo teste de Skott-Knott, nível de significância igual a 5%, usando-se o software Sisvar® (Ferreira, 2000).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para a maioria dos ETR's, houve superestimação dos teores, de acordo com a recuperação obtida no material de referência Montana Soil 2710a, exceto para o Ce (recuperação de 140 %). Ressalta-se que os valores dos ETR's nesse material de referência não são valores certificados, mas apenas valores de referência ou valores informados (Mackey et al., 2010). Porém, a maioria dos elementos apresentou valores de *Chi* abaixo de 10 (Tabela 1), o que demonstra que o processo de deconvolução efetuado pelo software Spectra foi satisfatório, conforme explicitado na ficha técnica do S2 Picofox™. Escândio e Lutécio não foram detectados por TXRF nas amostras analisadas e, para alguns elementos como La, Tb, Dy, Ho, Er e Tm o processo de deconvolução não foi satisfatório, provavelmente devido à sobreposição de seus espectros pelas difrações nas linhas K α e K β características do elemento Fe, fato que não permitiu uma quantificação confiável desses elementos.

Na Tabela 2 são apresentados os teores dos ETR's dos solos usados nesse estudo, com exceção daqueles em que o processo de deconvolução não foi satisfatório. Comparativamente ao trabalho de França et al. (2002), apenas o Ce apresentou valores semelhantes. Os demais resultados obtidos nesse estudo foram superiores aos relatados por esses autores.

CONCLUSÕES

A maioria dos ETR's teve sua concentração superestimada pela técnica TXRF.

Para a determinação de ETR's ainda é necessário alguns ajustes no aparelho e nas amostras de solo, como por exemplo, a remoção de Fe do solo para evidenciar as difrações desses elementos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPEMIG, CAPES e Vale pelo apoio financeiro para a realização desse estudo, bem como pela concessão das bolsas de estudo para os autores.

REFERÊNCIAS

- ADACHI, G-YA; IMANAKA, N.; TAMURA, S. Research trends in rare earths: a preliminary analysis. *Journal of Rare Earths*, 28(6):843-846, 2010.
- BENTLIN, F.R.S. & POZEBON, D. Direct determination of lanthanides in environmental samples using ultrasonic nebulization and ICP OES. *J. Braz. Chem. Soc.* [online]. 2010, vol.21, n.4, pp. 627-634. ISSN 0103-5053.

DONATI, G. L., GU J., NOBREGA, J. A., CALLOWAY JR, C. P., JONES, B. T. Simultaneous determination of the Lanthanides by tungsten coil atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 23:361-366, 2008.

DONG, P.; WU, Z.; XU, L; GAO, X. Studies on the effects of rare earth elements on the increase of a yield in agriculture: rare earth absorption by cucumber roots and the effect on root exudations. *Journal Chin. Rare Earth Society.* 10:373-376, 1992.

FERREIRA, D. F. Sisvar software: versão 5.3. Lavras: UFLA-DEX, 2010. Software.

FRANÇA, E.J., FERNANDES, E.A. DE N., BACCHI, M.A., TAGLIAFERRO, F.S. Pathway of rare-earth elements in Brazilian forestry fragment. *J. of Alloys Compounds*, 344:21-26, 2002.

ICHIHASHI, H.; MORITA, H.; TATSUKAWA, R. Rare earth elements (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils Original Research Article. *Environmental Pollution*, 76(2): 157-162, 1992.

MACKEY, E.A. et al. Certification of Three NIST Renewal Soil Standard Reference Materials for Element Content: SRM 2709a San Joaquin Soil, SRM 2710a Montana Soil I, and SRM 2711a Montana Soil II. National Institute of Standards and Technology Special Publication 260-172. *Natl. Inst. Stand. Technol. Spec. Publ.* 260-172, 2010. 39 pages.

NING, P.; GONG, Y.; ZHANG, Y.; GUO, K. La, Ce, Pr, Nd and Sm concentrations in Pu'er tea of Yunnan, China. *Journal of Rare Earths*, 28(4):481-646, 2010.

TSUJI, K.; NAKANO, K.; TAKAHASHI, Y.; NAYASHI, K.; CHUL-UN, R. X-ray spectrometry: fundamental and applied. *Analytical Chemistry*, special Issue: reviews in analytical chemistry, 84:636-668, 2012.

ZHANG, S.; SHAN, X.; Speciation of rare earth elements in soil and accumulation by wheat with rare earth fertilizer *Environmental Pollution*, 112(3): 395-405, 2001.

ZHOU, Z.; WANG, Z.; LI, J.; LI, Y.; ZHANG, P. Distribution of rare earth elements in sewage-irrigated soil profiles in Tianjin, China. *Journal of Rare Earths*, 30(6):609-613, 2012.

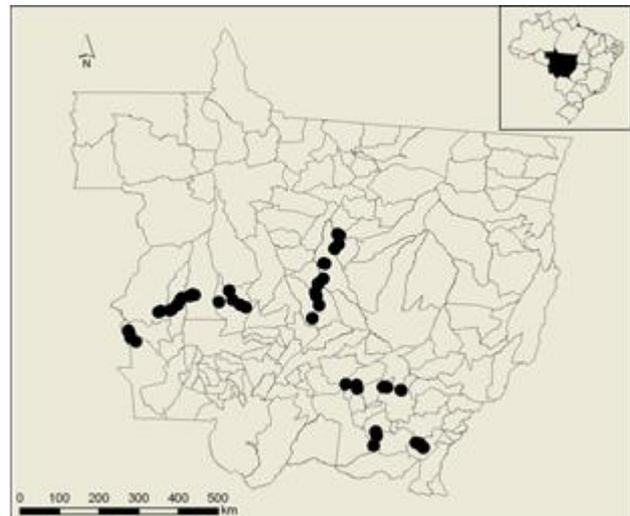


Figura 1 Localização dos pontos de coleta das amostras de solo em áreas de vegetação nativa e agricultura intensiva no Estado de Mato Grosso.

Tabela 1 - Concentração média, desvio padrão, limite de detecção e parâmetro de ajuste de deconvolução (*Chi*) de elementos terras raras de solos de áreas cultivadas e de vegetação nativa do Estado de Mato Grosso

| Elemento | Concentração | DP | LLD | <i>Chi</i> |
|--------------------------------|--------------|--------|--------|------------|
| -----mg kg ⁻¹ ----- | | | | |
| Sc | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 2,2791 |
| La ¹ | 227,4375 | 0,1060 | 1,1958 | 44,9874 |
| Ce | 72,6401 | 0,0790 | 0,1774 | 1,8807 |
| Pr | 26,6640 | 0,0580 | 0,0937 | 7,3141 |
| Nd | 4,6173 | 1,0621 | 0,4769 | 1,7429 |
| Sm | 88,5877 | 0,0459 | 0,2253 | 4,7102 |
| Eu | 75,6440 | 0,0395 | 0,2682 | 5,1969 |
| Gd | 56,4875 | 0,0343 | 0,2021 | 1,9847 |
| Tb | 8,1098 | 0,0111 | 0,0613 | 211,0821 |
| Dy | 20,0405 | 0,0162 | 0,1462 | 1305,4610 |
| Ho | 0,4913 | 0,0002 | 0,0003 | 26,8071 |
| Er | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 174,1724 |
| Tm | 28,0344 | 0,0175 | 0,0955 | 78,2807 |
| Yb | 0,3113 | 0,0001 | 0,0002 | 4,5704 |
| Lu | 0,0000 | 0,0000 | 0,0000 | 6,0718 |
| Hf | 0,9366 | 0,0031 | 0,0053 | 1,4483 |

¹ Células cinzentas contém ETR's cuja deconvolução não foi satisfatória.

Tabela 2 - Teores de alguns elementos terras raras em solos cultivados e de vegetação nativa do Estado de Mato Grosso.

| Elemento | Máximo | Mínimo | Amplitude | Média | Erro padrão | Percentil 75 |
|--------------------------------|--------|--------|-----------|-------|-------------|--------------|
| Áreas cultivadas | | | | | | |
| -----mg kg ⁻¹ ----- | | | | | | |
| Sc | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Ce | 238,3 | 13,2 | 225,1 | 79,7 | 8,5 | 101,0 |
| Pr | 233,7 | 0,0 | 233,7 | 34,9 | 7,2 | 38,1 |
| Nd | 81,1 | 0,0 | 81,1 | 8,4 | 3,5 | 4,0 |
| Sm | 248,2 | 21,2 | 227,0 | 90,8 | 8,5 | 116,9 |
| Eu | 154,4 | 3,4 | 151,0 | 77,3 | 6,3 | 98,6 |
| Gd | 177,0 | 3,4 | 173,6 | 67,5 | 7,0 | 96,6 |
| Yb | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Lu | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Hf | 5,2 | 0,0 | 5,2 | 0,8 | 0,2 | 1,3 |
| Vegetação nativa | | | | | | |
| Elemento | Máximo | Mínimo | Amplitude | Média | Erro padrão | Percentil 75 |
| Sc | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| La | 419,0 | 63,5 | 355,5 | 178,2 | 14,0 | 242,8 |
| Ce | 133,6 | 16,8 | 116,8 | 53,6 | 4,3 | 67,7 |
| Pr | 60,5 | 0,0 | 60,5 | 20,3 | 2,5 | 32,2 |
| Nd | 15,7 | 0,0 | 15,7 | 1,8 | 0,7 | 0,0 |
| Sm | 126,1 | 25,0 | 101,1 | 60,0 | 4,6 | 74,4 |
| Eu | 117,2 | 10,6 | 106,6 | 55,2 | 4,7 | 78,1 |
| Gd | 100,0 | 14,1 | 85,8 | 44,2 | 3,9 | 58,4 |
| Yb | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Lu | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| Hf | 5,6 | 0,0 | 5,6 | 0,9 | 0,2 | 1,6 |