



Elementos terras raras em solos de referência do Brasil ⁽¹⁾

Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva⁽²⁾; Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva⁽³⁾; Cinthia Maria Cordeiro Atanázio Cruz Silva⁽⁴⁾; Clístenes Williams Araújo do Nascimento⁽⁵⁾; Caroline Miranda Biondi⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos do grupo de Química Ambiental de Solos da UFRPE. ⁽²⁾ Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo /UFRPE. Email: ygorufrpe@yahoo.com.br; ⁽³⁾ Docente do Departamento de Agronomia da UFPI. Email: yuriufrpe@yahoo.com.br; ⁽⁴⁾ Graduanda em Agronomia na Universidade Federal Rural de Pernambuco. Email: cinthiaufrpe@yahoo.com.br; ⁽⁵⁾ Docente do Departamento de Agronomia da UFRPE. Email: clistenes@depa.ufrpe.br; ⁽⁶⁾ Docente do Departamento de Agronomia da UFRPE. Email: carolinebiondi@yahoo.com

RESUMO: A utilização de solos de referência para representar a variabilidade espacial de elementos terras raras em solos, em um país com as dimensões do Brasil, torna-se indispensável. Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi determinar os teores naturais de ETRs em solos de referência de Pernambuco. As amostras de solo foram coletadas nos horizontes superficiais dos 34 solos de referência do estado. A digestão das amostras foi realizada pelo método USEPA 3051A. A determinação dos teores dos ETRs foi efetuada por espectrometria de emissão óptica. A concentração média dos ETRs em solos de referência de Pernambuco teve a seguinte ordem decrescente: Ce > La > Nd > Pr > Y > Sm > Gd > Sc > Dy > Yb > Eu > Er > Tb > Lu > Ho > Lu > Tm. Dentre os minerais silicatados, o Ce e La estão mais associados com o K-felspato e epidoto. Já o Nd, e Sc estão mais contidos na biotita. Isto explica as baixas recuperações destes elementos nos solos certificados, extraídos pelo método USEPA 3051A. A análise fatorial demonstrou que os ETRs pesados estão mais associados com o CO, assim como os leves apresentaram maior associação geoquímica com o Fe e a argila.

Termos de indexação: contaminação do solo, elementos traços e poluição do solo.

INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETRs) é um grupo de 17 elementos com propriedades físicas e químicas muito similares. Incluindo a série dos lantanídeos, scandium (Sc) e yttrio (Y). Frequentemente, os ETRs são separados em dois grupos: os leves englobam do lantânio (La) ao európio (Eu) e os pesados vão do Gadolínio (Gd) ao Lutécio (Lu) (Hu et al. 2006). A denominação "raro" não condiz com a concentração destes elementos na crosta terrestre, em que alguns ETRs podem ser tão comuns quanto o Pb, Ni e Cu (Haxel et al., 2002), ou até mesmo semelhante ao Zn, que é o caso do cério (Ce) (Tyler, 2004). Por causa de suas propriedades físicas e químicas

especiais, os ETRs tem sido amplamente usados na produção industrial de dispositivos tecnológicos (EPA 2012). Conseqüentemente, a aumento da exposição destes elementos no ambiente tem provocado efeitos adversos em plantas (Chen et al., 2001) e a saúde humana (Feng et al. 2005). Como resultado, a acumulação de ETRs em solos tem se tornado um problema internacional.

No Brasil, ainda não há estudos, em larga escala, que representem uma ampla variação de solos, sobre a concentração natural de ETRs em solos brasileiros. Nesse âmbito, a utilização de solos de referência para representar a variabilidade espacial do solo de um país com as dimensões do Brasil torna-se indispensável. Pois, o conhecimento das propriedades do solo de referência pode ser aplicado para compreender e interpretar outros solos com propriedades semelhantes (USDA 2004).

Nesse sentido, o estado de Pernambuco, pioneiro na seleção e caracterização de solos de referência no país (Ribeiro, 1999), por conter todas as ordens de solo do Sistema Brasileiro de Classificação de Solos e ser representativo de uma vasta gama de propriedades de solos tropicais, torna-se ideal para representar a variabilidade espacial de solos de um país do tamanho do Brasil. Portanto, o objetivo deste trabalho foi determinar as concentrações naturais de ETRs em solos de referência de Pernambuco.

MATERIAL E MÉTODOS

As amostras de solo foram coletadas dos horizontes superficiais dos 34 solos de referência de Pernambuco, distribuídos nas três regiões fisiográficas do estado (**Figura 1**). Os resultados das características químicas e físicas dos solos (**Tabela 1**) foram compilados de pesquisas realizadas anteriormente (Ribeiro et al., 1999; Oliveira & Nascimento 2006).

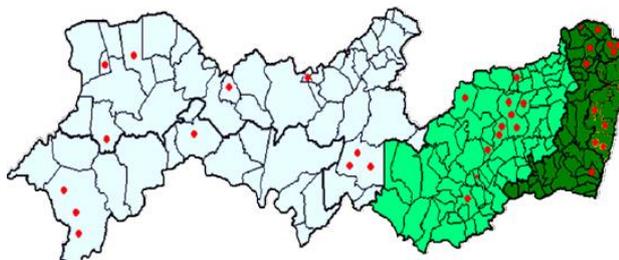


Figura 1. Localização dos pontos de coleta de solo.

As amostras de solo foram secas ao ar, destorroadas e peneiradas (2 mm). Porção desse material foi macerada em almofariz de ágata e passada em peneiras de 0,3 mm de abertura (ABNT nº 50).

A digestão das amostras foi realizada pelo método USEPA 3051A (USEPA, 1998): transferiu-se 1 g das amostras pulverizadas para tubos de teflon, onde foram adicionados 9 mL de HNO₃ e 3 mL de HCl. O conjunto foi mantido em sistema fechado, forno de micro-ondas (Mars Xpress), por 8'40" na rampa de temperatura, tempo necessário para atingir 175°C, mantendo-se nesta temperatura por mais 4'30". As digestões foram feitas em duplicada.

O controle de qualidade das análises foi realizado utilizando duas amostras de solos com teores de ETRs certificados (SRM 2911 Montana Soil e SRM 2709 San Joaquin) pelo National Institute of Standards and Technology (NIST). A determinação dos teores dos ETRs foi efetuada por espectrometria de emissão óptica (ICP-OES/Optima 7000 Perkin Elmer).

Devido ao caráter exploratório dos dados obtidos, realizou-se estatística descritiva (média, mínimo, máximo, mediana e desvio padrão) e estatística multivariada por meio de análise fatorial, sendo utilizado a rotação varimax.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As taxas de recuperações de ETRs em ambos os solos certificados foram consideradas satisfatórias para a maioria dos elementos, entre 79 a 98% e 52 a 93% para SRM 2710a e SRM 2709, respectivamente. As melhores recuperações foram observadas para Itérbio (Yb), Lu, Samário (Sm) e Gd, respectivamente, em ambos os solos certificados (Tabela 2). Estes resultados indicam que os teores destes elementos ligados aos minerais silicatados são muito baixos.

Em contraste, as menores recuperações foram observadas entre os elementos neodímio (Nd), (cério) Ce, La e escândio (Sc), novamente para ambos os solos certificados (Tabela 2). Sugerindo

que as baixas recuperações seja consequência da maior associação desses elementos aos silicatos, uma vez que a digestão utilizada (3051A), não é capaz de extrair ETRs dessa classe de minerais.

Com o intuito de esclarecer essa dúvida, digerimos minerais de cada subclasse dos silicatos (Tabela 3). Os alto teores de Ce e La associados ao K-feldspato (Tabela 3), explica suas baixas recuperações nos solos certificados. O epidoto também apresenta altos teores de Ce e La. A biotita, possivelmente, é o mineral responsável pelos baixos teores recuperados de Sc e Nd (Tabela 3).

As concentrações médias de ETRs nos solos de referência brasileiro teve a seguinte ordem decrescente: Ce > La > Nd > Pr > Y > Sm > Gd > Sc > Dy > Yb > Eu > Er > Tb > Lu > Ho > Lu > Tm (Tabelas 4 e 5). Estes resultados são reflexos das influências dos materiais de origens, processos pedogênicos, condições geomorfológicas e fatores climáticos.

O grupo dos ETRs leves predominaram nos solos de referência (Tabela 4), compreendendo cerca de 89% do somatório das concentrações médias totais de ETRs. A maior concentração ETRs leves em solos, em relação aos pesados já era esperada, por serem mais abundantes na crosta.

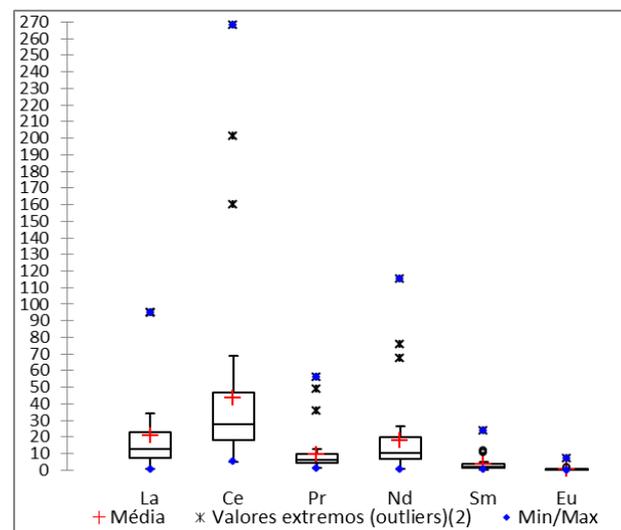


Figura 2. Concentrações (mg kg⁻¹) dos ETRs leves em 34 solos de referência de Pernambuco.

Dentro os ETRs, os menos abundantes em solos (desconsiderando o Pm quase não-existente) são os ETRs pesados Túlio (Tm), Lu, térbio (Tb), e hólmio (Ho) (Tabela 5), com ocorrências comparáveis aos de molibdênio.

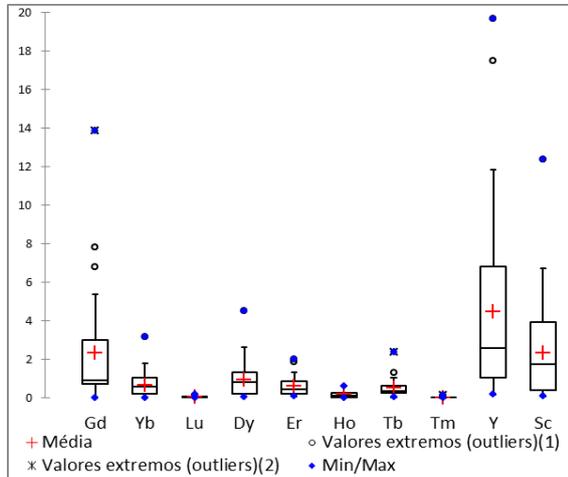


Figura 3. Concentrações (mg kg^{-1}) dos ETRs pesados em 34 solos de referência de Pernambuco.

Fatores com alto valor maiores do que um explicaram, aproximadamente, 80% (F1) e 8,9% (F2) da variação total da concentração de elementos terras raras nos solos de referência de Pernambuco (**Figura 3**). O primeiro fator foi correlacionado com os elementos Eu, Gd, Yb, Lu, Dy, Er, Ho, Tb, Y, Sc, Fe e argila; já o segundo fator foi representado pelos elementos La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, e carbono orgânico (CO). A análise fatorial separou claramente os elementos terras raras pesados (F1) dos leves (F2). Esse comportamento sugere a associação geoquímica do Fe e argila com as concentrações dos ETRs pesados, assim como a elevada carga fatorial para o CO (0,90) sugere uma associação geoquímica entre estes e os ETRs leves.

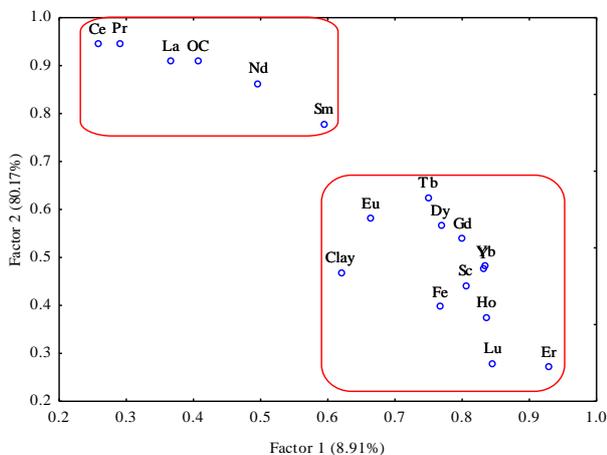


Figura 4. Análise fatorial dos ETRs nos solos de referência de Pernambuco.

CONCLUSÕES

A concentração média dos ETRs em solos de referência de Pernambuco teve a seguinte ordem decrescente: $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Pr} > \text{Y} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Sc} > \text{Dy} > \text{Yb} > \text{Eu} > \text{Er} > \text{Tb} > \text{Lu} > \text{Ho} > \text{Lu} > \text{Tm}$. Dentre os minerais silicatados, o Ce e La estão mais associados com o K-feldspato e epidoto. Já o Nd, e Sc estão mais contidos na biotita. Isto explica as baixas recuperações destes elementos nos solos certificados. A análise fatorial demonstrou que os ETRs pesados estão mais associados com o CO, assim como os leves apresentaram maior associação geoquímica com o Fe e a argila.

REFERÊNCIAS

Chen, W.J.; Tao, Y.; Gu, Y.H.; Zhao, G.W. Effect of lanthanide chloride on photosynthesis and dry matter accumulation in tobacco seedlings. *Biol. Trace Elem. Res.* 79, 169–176, 2001.

Feng, L. X., Xiao, H. Q., He, X., Li, Z. J., Li, F. L., Liu, N. Q. Long-term effects of lanthanum intake on the neurobehavioral development of the rat. *Neurotoxicology and Teratology*, 28, 119–124, 2005.

Haxel, G.B.; Hedrick, J.B.; Orris, G.J. Rare earth elements—critical resources for high technology. USGS Fact Sheet 087–02. U.S. Geological Survey, Washington, 2002.

Hu, Z.; Haneklaus, S.; Sparovek, G.; Schnug, E. Rare earth elements in soils. *Commun Soil Sci Plan* 37:1381–1420, 2006.

NASCIMENTO, C. W. A.; OLIVEIRA, A. B.; RIBEIRO, M. R.; MELO E. E. C. Distribution and Availability of Zinc and Copper in Benchmark Soils of Pernambuco State, Brazil. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, Vol 37, p.109–125, 2006.

RIBEIRO, M.R. Caracterização e classificação dos solos de referência do estado de Pernambuco; Universidade Federal Rural de Pernambuco. Impresso: Recife, Pernambuco, Brasil. 1999.

EPA. Rare earth elements: a review of production, processing, recycling, and associated environmental issues. EPA600/R-12/572, 2012.

Tyler, G. Vertical distribution of major, minor, and rare elements in a Haplic Podzol. *Geoderma* 119, 277–290, 2004.

USEPA -United States Environmental Protection Agency. Method 3051a – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1998.

USDA. (Accessed Jul 2004) www.soils.usda.gov/technical/handbook/contents/part630.html.



Tabela 1. Caracterização física e química dos solos de referência de Pernambuco

Profiles	Sand	Silt	Clay	pH	Al ³⁺⁽²⁾	Ca ²⁺ +Mg ²⁺⁽²⁾	K ⁺⁽³⁾	Na ⁺⁽³⁾	P ⁽³⁾	C.O. ⁽¹⁾
	g kg ⁻¹			(H ₂ O)	cmolc dm ⁻³			mg dm ⁻³	g kg ⁻¹	
Média	608.5	160.1	231.4	5.7	0.6	5.1	0.3	0.6	35.3	33.6
Mediana	640.0	167.0	180.0	5.5	0.2	2.7	0.27	0.09	7.0	14.0
Máximo	914.0	373.0	713.0	7.9	6.5	19.8	1.26	18.5	455.3	380.0
Mínimo	61.0	18.0	65.0	4.2	0.0	0.6	0.08	0.01	0.0	5.4
Desv Pad	189.7	86.0	123.6	0.8	0.7	4.1	0.2	1.0	42.4	29.8

(1) Embrapa (1997). (2) KCl 1 mol L⁻¹ (DeFelipo & Ribeiro, 1997). (3) Mehlich-1 (DeFelipo & Ribeiro, 1997).

Tabela 2. Recuperação dos ERTs nos solos certificados

Metal	Nist Montana Soil 2710a			Nist San Joaquin 2709		
	Valor Det. mg kg ⁻¹	Valor Cert. mg kg ⁻¹	Recuperação %	Valor Det. mg kg ⁻¹	Valor Cert. mg kg ⁻¹	Recuperação %
La	12,1	nd	nd	11,2	21,7	52
Ce	49,15	60	82	28,5	42	68
Pr	4,1	nd	nd	3,8	Nd	Nd
Nd	17,42	22	79	11	17	65
Sm	3,8	4	95	3,4	4	85
Eu	0,7	0,82	85	0,6	0,83	72
Gd	2,7	3	90	2,4	3	80
Yb	1,95	2	98	1,85	2	93
Lu	0,3	0,31	97	0,25	0,3	83
Dy	0,0	nd	nd	0,6	nd	Nd
Er	0,9	nd	nd	0,8	nd	nd
Ho	0,1	nd	nd	0,2	nd	nd
Tb	0,7	nd	nd	0,65	Nd	nd
Y	11,5	nd	nd	11,0	Nd	Nd
Sc	8,1	9,9	82	7,6	11,1	68

Tabela 3. Concentrações médias de ETRs em minerais silicatados

Mineral	LREE							HREE				
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Yb	Lu	Er	Y	Sc
Granada	nd	Nd	Nd	1.2±0.2	nd	0.1±0.0	1.5±0.1	nd	0.2±0.0	0.7±0.1	nd	0.3±0.0
Epidoto	3.9±0.2	7.4±0.1	Nd	1.8±0.2	1.2±0.1	0.8±0.1	nd	0.8±0.1	0.9±0.0	1.5±0.0	1.4±0.1	0.1±0.0
Diopsídio	nd	Nd	Nd	nd	nd	0.5±0.1	24.5±1.2	0.6±0.1	0.5±0.1	0.8±0.0	1.2±0.0	1.5±0.0
Tremolita	0,6±0.1	0.9±0.0	Nd	nd	nd	0.1±0.0	8.4±0.3	nd	0.2±0.0	0.7±0.0	0.7±0.1	0.9±0.0
Turmalina	nd	Nd	Nd	nd	0.2±0.0	0.4±0.0	nd	0.3±0.0	0.5±0.1	1.1±0.1	0.3±0.1	0.3±0.0
Biotite	nd	Nd	Nd	4.7±0.2	1.4±0.1	1.3±0.3	nd	nd	1.7±0.1	1.4±0.1	0.1±0.0	11.4±0.3
Muscovite	0.3±0.1	0.1±0.0	0.4±0.1	nd	nd	0.1±0.0	0.1±0.0	nd	0.2±0.0	0.8±0.0	0.5±0.1	1.5±0.0
K-feldspat	12±0.5	11.5±0.5	1.3±0.1	nd	nd	Nd	nd	nd	0.3±0.1	0.6±0.1	0.7±0.1	0.1±0.0
Quartz	0.5±0.1	0.7±0.1	0.2±0.0	nd	nd	0.2±0.1	nd	0.1±0.0	0.2±0.0	0.7±0.1	0.7±0.1	0.2±0.0
Opala	0.7±0.1	1.4±0.1	0.3±0.1	nd	nd	0.1±0.0	nd	0.1±0.0	0.2±0.0	0.7±0.0	0.7±0.1	1.3±0.1