

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CAMPUS PROFESSORA CINOBELINA ELVAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA
MESTRADO EM AGRONOMIA - SOLOS E NUTRIÇÃO DE PLANTAS

**ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DE UMA BACIA
HIDROGRÁFICA REPRESENTATIVA DO BIOMA CERRADO, SUL DO
PIAUÍ**

ELIABE BARROS DE OLIVEIRA

BOM JESUS-PI

2018

ELIABE BARROS DE OLIVEIRA

**ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DE UMA BACIA
HIDROGRÁFICA REPRESENTATIVA DO BIOMA CERRADO, SUL DO
PIAUI**

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas, para obtenção do título de “Mestre” em Agronomia, na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas.

Orientador: Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva

Coorientadores: Prof. Dr. Clístenes Williams Araújo do Nascimento

Dr. Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva

BOM JESUS- PI

2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Setorial de Bom Jesus
Serviço de Processamento Técnico

O48e Oliveira, Eliabe Barros de.
Elementos Terras Raras em solos de uma bacia
hidrográfica representativa do bioma Cerrado, Sul do Piauí. /
Eliabe Barros de Oliveira. – 2018.
39 f.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí,
Campus Professora Cinobelina Elvas, Programa de Pós-
graduação em Solos e Nutrição de Plantas, Bom Jesus-PI,
2018.

Orientação: “Prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da
Silva”.

1. Elementos Traços. 2. Geoquímica de ETRS.
3. Lantanídeos e rio Gurguéia. I. Título.

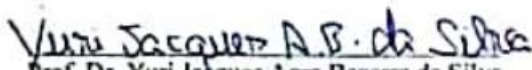
CDD 631.45

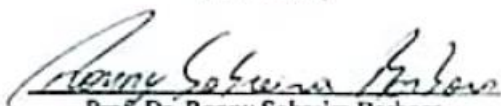
ELIABE BARROS DE OLIVEIRA

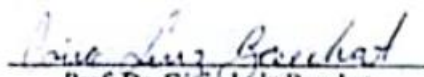
**ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DE UMA BACIA
HIDROGRÁFICA REPRESENTATIVA DO BIOMA CERRADO, SUL DO
PIAUI**

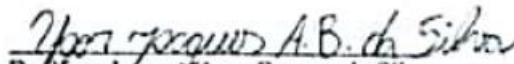
Dissertação apresentada à Universidade Federal do Piauí, Campus Professora Cinobelina Elvas, para obtenção do título de “Mestre” em Agronomia, na área de concentração em Solos e Nutrição de Plantas.

APROVADO em 29 de março de 2018


Prof. Dr. Yuri Jaques Agra Bezerra da Silva
(Orientador)


Prof. Dr. Ronny Sobreira Barbosa
(Membro Interno)


Prof. Dr. Cácio Luiz Boechat
(Membro Interno)


Dr. Jaques Agra Bezerra da Silva
(Membro Externo)

BOM JESUS- PI

2018

"Se podes?", disse Jesus. "Tudo é possível àquele que crê." (Marcos 9:23)

À minha família, que sempre me apoiou e ajudou incondicionalmente.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por ser a razão da minha vida, sem Ele eu não teria chegado até aqui.

Aos meus pais, Pedro Filho e Elizabete, por toda a base de conhecimento concedido por eles, por todo o amor, motivação e ajuda.

Aos meus irmãos Ezequias e Eylane, por me apoiar e torcer sempre por minhas conquistas.

Em especial ao meu orientador, prof. Dr. Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva, por ser um profissional exemplar, e acima de tudo uma pessoa que tem um coração imenso, que sabe conversar com educação, procurando sempre ajudar da melhor forma possível. Um exemplo a ser seguido.

Aos meus coorientadores, professor Clístenes Willians Araújo do Nascimento e Ygor Jacques Agra da Silva pelas contribuições científicas. E também a toda a equipe de Química Ambiental dos Solos da UFRPE que ajudou nas análises laboratoriais.

Ao professor Cácio Luiz Boechat, e toda sua equipe pela ajuda nas coletas de solo.

À Universidade Federal do Piauí e ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia: Solos e Nutrição de Plantas, em nome do coordenador professor Ronny Sobreira Barbosa.

Aos colegas de pós-graduação pela troca de conhecimentos.

E todos os docentes que ajudaram na minha formação.

À CAPES pela concessão da bolsa, que permitiu e facilitou a minha formação.

Muito Obrigado!

SUMÁRIO

	Página
RESUMO GERAL	i
GENERAL ABSTRACT	ii
LISTA DE TABELAS	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
CAPÍTULO I	1
1. INTRODUÇÃO GERAL	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO	2
2.1 ETRs e sua importância	2
2.2 Caracterização da bacia hidrográfica do rio Gurguéia	2
2.3 Influência do material de origem e das propriedades do solo na distribuição dos ETRs	3
2.4 Concentração de ETRs em solos do Brasil e do mundo	4
3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	5
CAPÍTULO 2	8
RESUMO	8
ABSTRACT	10
1. INTRODUÇÃO	11
2. MATERIAL E MÉTODOS	12
2.1 Caracterização da área de estudo	12
2.2 Amostragem de solo	13
2.3 Preparo das amostras e caracterização física e química do solo	14
2.4 Determinação dos ETRs e elementos maiores	15
2.5 Normalização, fracionamento e anomalia	15
2.6 Análise estatística	16

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	16
3.1 Concentrações naturais de ETRs e valores de referência em solos da bacia hidrográfica do rio Gurguéia, Piauí.....	16
3.2 Influência dos materiais de origem e classes de solos na dinâmica dos ETRs em solos.....	18
3.3 Influência dos elementos maiores e propriedades do solo na concentração de ETRs em solos da bacia.....	20
3.4 Fracionamento e anomalias de ETRs em solos.....	20
3.5 Análise fatorial dos ETRs, elementos maiores e propriedades físicas e químicas do solo da bacia hidrográfica do rio Gurguéia	22
4. CONCLUSÃO	23
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	24

RESUMO GERAL

OLIVEIRA, ELIABE BARROS DE. **Elementos terras raras em solos de uma bacia hidrográfica representativa do bioma cerrado, Sul do Piauí** 2018, Cap. 1, p. 1-7. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal do Piauí, PI¹.

Os elementos terras raras (ETRs) constituem um grupo formado por 15 elementos da série dos lantanídeos (lantânio ao lutécio). Baseado no número atômico, estes elementos são frequentemente divididos em dois grupos: elementos terras raras leves (ETRLs; La a Eu) e elementos terras raras pesados (ETRPs; Gd a Lu). A bacia hidrográfica do rio Gurguéia representa 19% do estado do Piauí e está inserida dentro de uma das últimas fronteiras agrícola do país. Dessa forma, o uso intensivo de fertilizantes pode provocar o aumento da concentração de ETRs no solo, tornando-se um problema ambiental. O objetivo do trabalho foi determinar a concentração natural e estabelecer os valores de referência de qualidade (VRQs) de ETRs em solos da bacia hidrográfica do rio Gurguéia, assim como avaliar a influência dos materiais de origem e classes de solo na distribuição de ETRs e a associação geoquímica destes com os elementos maiores. Foram coletadas 275 amostras simples de solo, totalizando 55 amostras compostas, na profundidade de 0 a 20 cm, em áreas com pouca ou nenhuma influência antrópica. A digestão das amostras foi realizada de acordo com a metodologia proposta pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA 3051A). As concentrações de ETRs foram determinadas por espectroscopia de emissão óptica. Os elementos maiores foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X. A concentração média de ETRs em solos seguiu a ordem (mg kg^{-1}): Ce (14,01) > Nd (6,19) > La (5,52) > Pr (2,51) > Sm (1,45) > Gd (0,93) > Dy (0,63) > Er (0,42) > Yb (0,39) > Tb (0,28) > Eu (0,26) > Lu (0,20) > Ho (0,13) > Tm (0,06). Os baixos teores de ETRs estão relacionados ao predomínio de solos originados de arenitos que, geralmente, apresentam baixas concentrações desses elementos. O material de origem foi o principal fator que governou a distribuição de ETRs em solos da bacia do rio Gurguéia, com seus teores decrescendo na seguinte ordem: solos originados de rochas ígneas > solos originados de rochas metamórficas > solos originados de rochas sedimentares. A concentração total média de ETRs (mg kg^{-1}) por classe de solo apresentou a seguinte ordem: Argissolos (72,56) > Luvisolos (39,58) > Neossolos Litólico (35,91) > Latossolos (25,13) > Neossolos Flúvico (15,32). Os teores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e argila influenciaram no acúmulo de Lu em solos. O pH e carbono orgânico não afetaram as concentrações de ETRs em superfície. Os ETRs leves e pesados representam 91 e 9% do total de ETRs, respectivamente, sendo a maior parte dos ETRs leves constituída pelo Ce (47%). Baseado no percentil 75, os VRQs dos solos da bacia apresentaram a seguinte ordem (mg kg^{-1}): Ce (7,59) > Nd (3,31) > La (3,1) > Pr (1,28) > Sm (0,75) > Gd (0,46) > Dy (0,25) > Er (0,19) = Yb (0,19) > Lu (0,18) > Tb (0,14) > Ho (0,06). Esses valores são bem inferiores aos obtidos para solos do Rio Grande do Norte, demonstrando a necessidade de estabelecer VRQs em função dos compartimentos pedológicos e geológicos de cada região. Os resultados desse trabalho servirão de referência para o monitoramento da qualidade dos solos da bacia do rio Gurguéia.

Palavras-chave: elementos traços, geoquímica de ETRs, lantanídeos e rio Gurguéia.

¹Orientador: Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva – UFPI/Bom Jesus

²Coorientador: Clístenes Williams Araújo do Nascimento – UFRPE/Recife

³Coorientador: Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva – UFRPE/Recife

GENERAL ABSTRACT

OLIVEIRA, ELIABE BARROS DE. **Rare earth elements in soils of one representative watershed from Savanna biome, south of Piauí** 2018, Chap. 1, p. 1-7. Dissertation (Master in Soils and Plant Nutrition) - Federal University of Piauí, PI¹.

Rare earth elements (REEs) are a group of 15 elements of the lanthanide series (lanthanum to lutetium). Based on the atomic number, these elements are generally divided into two groups: light (lanthanum to europium) and heavy (gadolinium to lutetium). The Gurgueia watershed comprises 19% of the Piauí state and is located nearby one of the last agricultural frontiers of the country. Thus, the intensive input of fertilizers can cause an increase in the concentration of REEs in soils, becoming an environmental problem. The objective of this work was to determine the natural concentration and to establish the quality reference values (QRVs) for REE in soils of the Gurgueia watershed as well as to evaluate the influence of the parent materials and soil classes on the distribution of REEs and the geochemical association between REEs and major elements. A total of 275 soil samples were collected, totalling 55 composite samples at 0-20 cm depth, in areas with little or no anthropogenic influence. Soil was digested according to the methodology proposed by the United States Environmental Protection Agency (EPA 3051A). Concentrations of REEs were determined by inductively coupled plasma (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer). Major elements were determined by X-ray fluorescence spectrometry. The average REE concentrations in soils followed the order (mg kg^{-1}): Ce (14.01) > Nd (6.19) > La (5.52) > Pr (2.51) > Sm (1.45) > Gd (0.93) > Dy (0.63) > Er (0.42) > Yb (0.39) > Tb (0.28) > Eu (0.26) > Lu (0.20) > Ho (0.13) > Tm (0.06). The low REE level is related to the predominance of soils originated from sandstones, which usually have low concentrations of these elements. The parent material was the main factor that governed the REE distribution in soils of the Gurgueia watershed, with their levels decreasing in the following order: soils derived from igneous rocks > soils derived from metamorphic rocks > soils derived from sedimentary rocks. The total average REE concentrations in soil classes followed the order (mg kg^{-1}): Ultisols (72.56) > Luvisols (39.58) > Leptsols (35.91) > Oxisols (25.13) > Fluvisols (15.32). The Al_2O_3 , Fe_2O_3 and clay contents influenced the accumulation of Lu in soils. Organic carbon and pH did not affect the concentration of REE in the topsoil. The LREEs and HREEs represent 91 and 9% of the total rare earth element concentration, respectively; Ce is the most abundant element among LREEs (47%). Based on the 75th percentile, the QRVs followed the order (mg kg^{-1}): Ce (7,59) > Nd (3,31) > La (3,1) > Pr (1,28) > Sm (0,75) > Gd (0,46) > Dy (0,25) > Er (0,19) = Yb (0,19) > Lu (0,18) > Tb (0,14) > Ho (0,06). These results demonstrate the need to establish QRVs according to the pedological and geologic compartments of each region. It will serve as a reference for monitoring the soil quality of the Gurgueia watershed.

Key words: trace elements, REE geochemistry, lanthanides and Gurgueia River.

¹Adviser: Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva – UFPI/Bom Jesus

²Coorientator: Clístenes Williams Araújo do Nascimento – UFRPE/Recife

³Coorientator: Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva – UFRPE/Recife

LISTA DE TABELAS

Capítulo 2

Tabela 1. Concentração média de ETRs em solos da bacia hidrográfica do Gurguéia em comparação com valores dos estados brasileiros e da crosta terrestre.....	17
Tabela 2. Valores de referência de qualidade de ETRs nos solos da bacia do Gurguéia.....	18
Tabela 3. Elementos maiores em solos da bacia hidrográfica do rio Gurguéia, Sul do Piauí, Brasil.....	20
Tabela 4. Influência dos elementos maiores e das propriedades físicas e químicas na distribuição de ETRs nos solos da bacia	22

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 2

- Figura 1. Pontos de coleta de amostras de solo na bacia hidrográfica do rio Gurguéia, Sul do Piauí.....14
- Figura 2. Concentrações médias de ETRLs, ETRPs e soma dos ETRs em solos da bacia hidrográfica do rio Gurguéia, Sul do Piauí. (a) Concentração média de ETRs por classe de solos. (b) Teores médios de ETRs em solos derivados de diferentes materiais de origem.....19
- Figura 3. Comportamento de ETRs em solos derivados de diferentes materiais de origem da bacia do rio Gurguéia, Sul do Piauí. Valores normalizados com a crosta terrestre (Taylor & McLennan, 1985).....21

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO GERAL

A bacia hidrográfica do rio Gurguéia é a segunda maior bacia do estado do Piauí, com uma área total de 48.830 km², correspondente a 19% do estado. Encontram-se inseridos na bacia, total ou parcialmente, 33 municípios. Com base na preservação deste recurso natural, foi criado o comitê da bacia hidrográfica do rio Gurguéia. A região de estudo está localizada numa das últimas fronteiras agrícolas do país. Diante da expansão do cultivo de grãos e da ampla utilização de fertilizantes fosfatados, entende-se como fundamental determinar os teores naturais de elementos terras raras (ETRs) em solos da bacia que abrange solos representativos do bioma Cerrado na região Nordeste. Essa etapa é fundamental para o estabelecimento dos valores de referência de qualidade destes elementos, auxiliando o monitoramento ambiental por agências estaduais e nacionais.

A concentração de ETRs em solos é governada sobretudo pelo tipo de material de origem do solo (composição química e mineralógica) e propriedades do solo. Solos derivados de rochas ígneas e metamórficas geralmente apresentam altas concentrações de ETRs, enquanto que solos originados de arenitos apresentam baixos teores. Nesse sentido, entende-se como essencial conhecer a distribuição de ETRs em solos derivados de diversos materiais de origem além de relacionar as propriedades físicas e químicas dos solos com o comportamento de ETRs em solos.

Apesar dos esforços recentes (Silva et al. 2016; Paye et al. 2016; Silva et al. 2018), países com a dimensão do Brasil necessitam de um número maior de estudos sobre a concentração e comportamento de ETRs em solos a exemplo do que tem sido feito na China e Estados Unidos. O estudo realizado na bacia hidrográfica do rio Gurguéia é pioneiro no Estado e servirá de base para o monitoramento da qualidade dos solos da região. Os objetivos do trabalho foram determinar a concentração natural e estabelecer os valores de referência de qualidade de ETRs em solos da bacia hidrográfica do rio Gurguéia, Sul do Piauí, assim como avaliar a influência dos diferentes materiais de origem e classes de solo na distribuição de ETRs e a associação geoquímica entre os ETRs e os elementos maiores.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 ETRs e sua importância

Os ETRs constituem um grupo formado por 15 elementos da série dos lantanídeos (lantânio ao lutécio). Estes elementos são frequentemente divididos em elementos terras raras leves (ETRLs; La a Eu) e elementos terras raras pesados (ETRPs; Gd a Lu), baseado no número atômico (Sadeghi et al., 2013; Silva et al., 2017). Apesar de serem considerados raros, os ETRs são tão abundantes quanto o Cu, Pb e Zn e, até mesmo os mais raros (ETRPs), podem apresentar concentrações superiores às observadas para Sn, Co, Ag e Hg em solos (Smuc et al., 2012). Segundo Carpenter et al. (2015), o termo "raro" refere-se apenas à falta de grandes depósitos ou minérios que são característicos de outros elementos, como prata e ouro. Dentre os ETRs, o Ce é frequentemente o elemento que apresenta maior teor no solo, sendo considerado o 25º elemento mais abundante na natureza. Loell et al. (2011) observaram que o Ce representa 39% do total de ETRs em solos de uma bacia hidrográfica da Alemanha.

Os ETRs têm sido amplamente utilizados na indústria como componentes essenciais de dispositivos eletrônicos, lâmpadas de fósforo, painéis de exibição de tela plana, automóveis e refinação de petróleo (Carvalho et al., 2016). Além disso, nas últimas décadas os ETRs têm sido bastante utilizados na medicina e agricultura (Pagano et al., 2015). Como exemplo, temos a China que tem utilizado os ETRs como fertilizantes, com aplicação direta em cerca de 6,5 milhões de hectares de solos (Hu et al., 2006).

Por muitos anos, as atividades humanas têm sido uma grande fonte de ETRs, eventualmente, contaminando a superfície terrestre. Essas ações contribuem para a poluição de ambientes aquáticos e terrestres (Khan et al., 2017). Processos que incluem mineração, refinação de petróleo, descarte de equipamentos obsoletos e uso de fertilizantes fosfatados contendo ETRs podem aumentar o risco de contaminação (Carpenter et al., 2015). De acordo com Fisher et al. (2016), a transferência de ETRs para os recursos hídricos tem aumentado, resultando em risco ao meio ambiente.

2.2 Caracterização da bacia hidrográfica do rio Gurguéia

A bacia hidrográfica do rio Gurguéia, considerada a segunda bacia mais importante do estado (19% da área total do Piauí), está inserida na região do

MATOPIBA (acrônimo dos nomes dos estados do Maranhão, Tocantins, Piauí e Bahia), que foi institucionalizada como uma das mais importantes para o desenvolvimento econômico do país, passo inicial para estabelecer programas de fomento, crédito, assistência técnica e social. Essa região é considerada a última fronteira agrícola do país e apresenta uma taxa de crescimento do desmatamento de aproximadamente 60%, em virtude da expansão da produção de grãos, principalmente soja, que atualmente apresenta a maior área plantada no território nacional, 23 milhões de hectares (Martinelli, 2010).

A bacia hidrográfica do rio Gurguéia, 48.830 km² de área de drenagem (06°48'00" e 10°52'00" de latitude sul e 43°16'00" e 45° 32'00" de longitude a oeste), abrange 33 municípios. Dentre os municípios da bacia, destacam-se Gilbués, um dos principais núcleos de desertificação da região Nordeste e Uruçuí, município com segunda maior área plantada de soja no estado. De forma privilegiada, além da influência predominante do bioma Cerrado, um dos hotspots da biodiversidade (Myers et al., 2000), existe também uma extensa área do bioma Caatinga, especialmente na região do Alto Gurguéia (SRH/MMA, 2006).

O curso de água principal tem uma extensão de 520 km e drena todo o extremo sul do estado do PI. O clima da região é do tipo Aw (Köppen), temperatura média de 26° C e precipitação média anual variando de 700 a 1300 mm, com elevada concentração de dezembro a março (Silva et al., 2013). A vegetação caracteriza-se pela formação do tipo savana tropical, compreendendo formações florestais, savânicas e campestres. Ao longo da sua área de captação predominam solos derivados de rochas sedimentares a exemplo dos Latossolos Amarelos distróficos e Neossolos Litólicos (CPRM, 2010). O relevo do vale do Gurguéia é do tipo suave ondulado das Superfícies Aplainadas Degradadas, sendo ladeadas por curtos e abruptos escarpamentos e rebordos erosivos, distinguindo a superfície rebaixada do vale do rio Gurguéia das superfícies elevadas das chapadas circunvizinhas (CPRM, 2010).

2.3 Influência do material de origem e das propriedades do solo na distribuição dos ETRs

A concentração de ETRs em solos está diretamente relacionada com a composição química e mineralógica do material de origem (Tyler, 2004). Os ETRs estão contidos em mais de 200 minerais (óxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos, entre

outros). Segundo Kamazawa & Kamitani (2006), os ETRLs se concentram em carbonatos e fosfatos, enquanto os ETRPs tendem a se concentrar mais nos óxidos. Os solos tendem a perder os ETRs por lixiviação, durante os processos de formação do solo. Assim, as concentrações totais dos ETRs na camada superficial do solo podem ser inferiores às encontradas no material de origem.

Segundo Hu et al. (2006), é por meio do intemperismo das rochas e minerais, e processos biológicos que os elementos terras raras são transferidos e incorporados em carbonatos e óxidos de Fe, Al e Mn. Durante o processo do intemperismo ocorre o fracionamento dos ETRs e de acordo com o aumento do número atômico as perdas decrescem (Tyler, 2004).

O carbono orgânico é outro fator que pode influenciar na distribuição de ETRs em solos (Johanesson et al., 2004). Esses autores observaram que a maior parte destes elementos tinha ligação com a matéria orgânica (dependente de pH). A matéria orgânica e as substâncias húmicas possuem um papel fundamental em diversos processos bioquímicos e geoquímicos do solo. Os microrganismos, durante o processo de decomposição da matéria orgânica, alteram o comportamento dos ETRs uma vez que os grupos funcionais dos compostos orgânicos podem aumentar a adsorção ou quelação de cátions (Moreira, 2014). Em solos com alto teor de matéria orgânica, o carbono orgânico dissolvido é de grande importância na mobilidade do ETRs (Tyler, 2004). De acordo com Silva et al. (2016), o carbono orgânico tem uma maior influência na concentração de ETRLs, enquanto a concentração dos ETRPs está mais associada ao Fe.

A quantidade e qualidade da fração argila alteram a quantidade de ETRs em solos, sobretudo os silicatos e óxidos de Fe e Mn. Tanto o pH quanto a força iônica controlam a natureza da adsorção dos ETRs nos minerais de argila. De forma geral, a adsorção aumenta com o aumento do pH (Wen et al., 2002).

2.4 Concentração de ETRs em solos do Brasil e do mundo

Ainda existem poucos estudos sobre a concentração e distribuição de ETRs em solos brasileiros. Paye et al. (2016) mostraram que os ETRs possuem uma correlação positiva significativa, principalmente com os óxidos de Fe, Mn e Ti e com a matéria orgânica. Segundo os autores, a distribuição dos ETRs em solos do Brasil depende do material de origem, enquanto que o fracionamento depende dos processos

pedogenéticos. De forma geral, os valores médios da concentração de ETRs foram inferiores aos reportados mundialmente e superiores aos valores observados para solos de Pernambuco e Rio Grande do Norte (Silva et al. 2016; Silva et al. 2018). Silva et al. (2016) mostraram que as concentrações de ETRs em solos de referência do Brasil decresceram na ordem (mg kg^{-1}): Ce (43,48) > La (20,79) > Nd (17,70) > Pr (9,61) > Sm (3,37) > Gd (2,32) > Dy (0,93) > Yb (0,67) > Eu (0,6) > Er (0,59) > Tb (0,5) > Ho (0,17) > Lu (0,05). Os valores foram governados, sobretudo, pelo material de origem.

Loell et al. (2011) determinaram a concentração de ETRs em solos de uma bacia hidrográfica da Alemanha. Os autores observaram que a concentração total de ETRs variou de 41,5 a 544,2 mg kg^{-1} , seguindo a ordem: Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd > Dy > Eu > Er > Yb > Tm > Tb > Lu. Os teores de ETRs foram maiores e menores em solos derivados de basalto e arenito, respectivamente. Quanto à biodisponibilidade, foi confirmado que em média 16% dos ETRs pertencem à fração potencialmente disponível.

3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARPENTER, D.; BOUTIN, C.; ALLISON, J. E.; PARSONS, J. L.; ELLIS, D. M. Uptake and effects of six rare earth elements (REEs) on selected native and crop species growing in contaminated. **Plos One**, v. 10, p. 6, 2015.

CARVALHO, G. G. A.; KONDAVEETI, S.; PETRI, D. F. S.; FIOROTO, A. M.; ALBUQUERQUE, L. G. R.; OLIVEIRA, P. V. Evaluation of calcium alginate beads for Ce, La, and Nd preconcentration from groundwater prior to ICP OES analysis. **Talanta**, v. 161, p. 707–712, 2016.

CPRM. Geodiversidade do Estado do Piauí. Programa Geologia do Brasil. Levantamento da geodiversidade. Recife, 2010. 136 p.

FISHER, A.; KARA, D. Determination of rare earth elements in natural water samples-A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies. **Analytica Chimica Acta**, v. 935 p. 1-29, 2016.

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare earth elements in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, n. 9-10, p. 1381-1420, 2006.

JOHANESSON, K. H.; TANG, J.; DANIELS, J. M.; BOUNDS, W. J.; BURDIGE, D. J. Rare earth elements concentration and speciation in organic-rich blackwaters or the Great Dismal Swamp, Virginia, USA. **Chemical Geology**, v. 209, n.3-4, 27, p. 271-294, 2004.

KAMAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare elements minerals and resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408 - 412, p. 1339-1343, 2006.

KHAN, A. M.; BAKAR, N. K. A.; BAKAR, A. F. A.; ASHRAF, M. A. Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, p. 22764 – 22789, 2017.

LOELL, M.; ALBRECHT, C.; HENNINGSSEN, P. F. Rare earth elements and relation between their potential bioavailability and soil properties, Nidda catchment (Central Germany). **Plant and soil**, v. 349, p. 303-317, 2011.

MARTINELLI, L. A.; NAYLOR, R.; VITOUSEK, P. M.; MOUTINHO, P. Agriculture in Brazil: impacts, costs, and opportunities for a sustainable future. **Current Opinion in Environmental Sustainability**, v. 2, p. 431–438, 2010.

MOREIRA, C. G. **Elementos terras raras em terras agrícolas com aplicações de fertilizantes fosfatado e fosfogesso**. 2014. 99 p. Dissertação (Mestrado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG.

MYERS, N.; MITTERMEIER, R. A.; MITTERMEIER, C. G.; FONSECA, G. A.; KENT, J. Biodiversity hotspots for conservation priorities. **Nature**, v. 403, p. 853-858, 2000.

PAGANO, G.; GUIDA, M.; TOMMASI, F.; ORAL, R. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements-Knowledge gaps and research prospect. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 115, p. 40-48, 2015.

PAYE, H. S.; MELO, J. W. V.; MASCARENHAS, G. R. L, G.; GASPARON, M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 161, p. 27 - 41, 2016.

SADEGHI, M.; MORRIS, G. A.; CARRANZA, E. J. M.; LADENBERGER, A.; ANDERSSON, M. Rare earth element distribution and mineralization in Sweden: An application of principal component analysis to FOREGS soil geochemistry. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 133, p. 160 – 75, 2013.

SILVA, V. M. A.; MEDEIROS, R. M.; SANTOS, D. C.; GOMES-FILHO, M. F. Variabilidade pluviométrica entre regimes diferenciados de precipitação no estado do Piauí. **Revista Brasileira de Geografia Física**. 6(5), 1463–1475, 2013.

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA Y. J. A. B.; BIONDI C. M.; SILVA, C. M. C. A. C. Rare earth element concentrations in brazilian benchmark soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, p. 1- 13, 2016.

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI C. M.; ESTRAATEN, P. V.; SOUZA JÚNIOR, V. S.; SILVA Y. J. A. B.; SANTOS, C. A.; ARAÚJO, J. C. T. Influence of metaluminous granite mineralogy on the rare earth element geochemistry of rocks and soils along a climosequence in Brazil. **Geoderma**, v. 306, p. 28- 39, 2017.

SILVA, C. M. C. A. C.; BARBOSA, R. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, Y. J. A. B. Geochemistry and spatial variability of rare earth elements in soils under different geological and climate patterns of the Brazilian Northeast. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, 2018.

SMUC, N. R.; DONELEC, T.; SERAFIMOVSKI, T.; DONELAC, M.; VRHOVNIK, P. Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kočani Field, Republic of Macedonia. **Geoderma**, v. 183–184, p. 1–11, 2012.

SRH/MMA. Caderno da região hidrográfica do Parnaíba. Brasília: Secretaria de Recursos Hídricos do Ministério do Meio Ambiente. (2006) 184 pp. http://www.mma.gov.br/estruturas/161/_publicacao/161_publicacao03032011023605.pdf.

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

WEN, B.; SHAN, X. Q.; LIN, J. M.; TANG, G. G.; BAI, N. B.; YUAN, D. A. Desorption kinetics of Yttrium, Lanthanum, and Cerium from soils. **Soil Science Society of America Journal**, v. 66, n. 4, p. 1198–1206, 2002.

CAPÍTULO 2

ELEMENTOS TERRAS RARAS EM SOLOS DE UMA BACIA HIDROGRÁFICA REPRESENTATIVA DO BIOMA CERRADO, SUL DO PIAUI

RESUMO

OLIVEIRA, ELIABE BARROS DE. **Elementos terras raras em solos de uma bacia hidrográfica representativa do bioma cerrado, sul do Piauí** 2018. Cap. 2, p. 8-26. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Universidade Federal do Piauí, PI¹.

Os elementos terras raras (ETRs) constituem um grupo formado por 15 elementos da série dos lantanídeos (lantânio ao lutécio). Baseado no número atômico, estes elementos são frequentemente divididos em dois grupos: elementos terras raras leves (ETRLs; La à Eu) e elementos terras raras pesados (ETRPs; Gd à Lu). A bacia hidrográfica do rio Gurguéia representa 19% do estado do Piauí e está inserida dentro de uma das últimas fronteiras agrícola do país. Dessa forma, o uso intensivo de fertilizantes pode provocar o aumento da concentração de ETRs no solo, tornando-se um problema ambiental. O objetivo do trabalho foi determinar a concentração natural e estabelecer os valores de referência de qualidade (VRQs) de ETRs em solos da bacia hidrográfica do rio Gurguéia, assim como avaliar a influência dos materiais de origem e classes de solo na distribuição de ETRs e a associação geoquímica destes com os elementos maiores. Foram coletadas 275 amostras simples de solo, totalizando 55 amostras compostas, na profundidade de 0 a 20 cm, em áreas com pouca ou nenhuma influência antrópica. A digestão das amostras foi realizada de acordo com a metodologia proposta pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA 3051A). As concentrações de ETRs foram determinadas por espectroscopia de emissão óptica. Os elementos maiores foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X. A concentração média de ETRs em solos seguiu a ordem (mg kg^{-1}): Ce (14,01) > Nd (6,19) > La (5,52) > Pr (2,51) > Sm (1,45) > Gd (0,93) > Dy (0,63) > Er (0,42) > Yb (0,39) > Tb (0,28) > Eu (0,26) > Lu (0,20) > Ho (0,13) > Tm (0,06). Os baixos teores de ETRs estão relacionados ao predomínio de solos originados de arenitos que, geralmente, apresentam baixas concentrações desses elementos. O material de origem foi o principal fator que governou a distribuição de ETRs em solos da bacia do rio Gurguéia, com seus teores diminuindo na seguinte ordem: solos originados de rochas ígneas > solos originados de rochas metamórficas > solos originados de rochas sedimentares. A concentração total média de ETRs (mg kg^{-1}) por classe de solo apresentou a seguinte ordem: Argissolos (72,56) > Luvissolos (39,58) > Neossolos Litólico (35,91) > Latossolos (25,13) > Neossolos Flúvico (15,32). Os teores de Al_2O_3 , Fe_2O_3 e argila influenciaram no acúmulo de Lu em solos. O pH e carbono orgânico não afetaram as concentrações de ETRs em superfície. Os ETRs leves e pesados representam 91 e 9% do total de ETRs, respectivamente, sendo a maior parte dos ETRs leves constituída pelo Ce (47%). Baseado no percentil 75, os VRQs dos solos da bacia apresentaram a seguinte ordem (mg kg^{-1}): Ce (7,59) > Nd (3,31) > La (3,1) > Pr (1,28) > Sm (0,75) > Gd (0,46) > Dy (0,25) > Er (0,19) = Yb (0,19) > Lu (0,18) > Tb (0,14) > Ho (0,06). Esses valores são bem inferiores aos obtidos para solos do Rio Grande do Norte, demonstrando a

necessidade de estabelecer VRQs em função dos compartimentos pedológicos e geológicos de cada região. Os resultados desse trabalho servirão de referência para o monitoramento da qualidade dos solos da bacia do rio Gurguéia.

Palavras-chave: elementos traços, geoquímica de ETRs, lantanídeos e rio Gurguéia.

¹Orientador: Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva – UFPI/Bom Jesus

²Coorientador: Clístenes Williams Araújo do Nascimento – UFRPE/Recife

³Coorientador: Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva – UFRPE/Recife

ABSTRACT

OLIVEIRA, ELIABE BARROS DE. **Rare earth elements in soils of one representative watershed from Savanna biome, south of Piauí** 2018, Chap. 2, p. 8-26. Dissertation (Master in Soils and Plant Nutrition) - Federal University of Piauí, PI¹.

Rare earth elements (REEs) are a group of 15 elements of the lanthanide series (lanthanum to lutetium). Based on the atomic number, these elements are generally divided into two groups: light (lanthanum to europium) and heavy (gadolinium to lutetium). The Gurgueia watershed comprises 19% of the Piauí state and is located nearby one of the last agricultural frontiers of the country. Thus, the intensive input of fertilizers can cause an increase in the concentration of REEs in soils, becoming an environmental problem. The objective of this work was to determine the natural concentration and to establish the quality reference values (QRVs) for REE in soils of the Gurgueia watershed as well as to evaluate the influence of the parent materials and soil classes on the distribution of REEs and the geochemical association between REEs and major elements. A total of 275 soil samples were collected, totalling 55 composite samples at 0-20 cm depth, in areas with little or no anthropogenic influence. Soil was digested according to the methodology proposed by the United States Environmental Protection Agency (EPA 3051A). Concentrations of REEs were determined by inductively coupled plasma (ICP-OES/Optima 7000, Perkin Elmer). Major elements were determined by X-ray fluorescence spectrometry. The average REE concentrations in soils followed the order (mg kg^{-1}): Ce (14.01) > Nd (6.19) > La (5.52) > Pr (2.51) > Sm (1.45) > Gd (0.93) > Dy (0.63) > Er (0.42) > Yb (0.39) > Tb (0.28) > Eu (0.26) > Lu (0.20) > Ho (0.13) > Tm (0.06). The low REE level is related to the predominance of soils originated from sandstones, which usually have low concentrations of these elements. The parent material was the main factor that governed the REE distribution in soils of the Gurgueia watershed, with their levels decreasing in the following order: soils derived from igneous rocks > soils derived from metamorphic rocks > soils derived from sedimentary rocks. The total average REE concentrations in soil classes followed the order (mg kg^{-1}): Ultisols (72.56) > Luvisols (39.58) > Leptsols (35.91) > Oxisols (25.13) > Fluvisols (15.32). The Al_2O_3 , Fe_2O_3 and clay contents influenced the accumulation of Lu in soils. Organic carbon and pH did not affect the concentration of REE in the topsoil. The LREEs and HREEs represent 91 and 9% of the total rare earth element concentration, respectively; Ce is the most abundant element among LREEs (47%). Based on the 75th percentile, the QRVs followed the order (mg kg^{-1}): Ce (7,59) > Nd (3,31) > La (3,1) > Pr (1,28) > Sm (0,75) > Gd (0,46) > Dy (0,25) > Er (0,19) = Yb (0,19) > Lu (0,18) > Tb (0,14) > Ho (0,06). These results demonstrate the need to establish QRVs according to the pedological and geologic compartments of each region. It will serve as a reference for monitoring the soil quality of the Gurgueia watershed.

Key words: trace elements, REE geochemistry, lanthanides and Gurgueia River.

¹Adviser: Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva – UFPI/Bom Jesus

²Coorientator: Clístenes Williams Araújo do Nascimento – UFRPE/Recife

³Coorientator: Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva – UFRPE/Recife

1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETRs) constituem um grupo formado por 15 elementos da série dos lantanídeos (lantânio ao lutécio). Estes elementos são frequentemente divididos em elementos terras raras leves (ETRLs; La à Eu) e elementos terras raras pesados (ETRPs; Gd à Lu), baseado no número atômico (Zawisza et al., 2011; Smuc et al., 2012). Apesar da nomenclatura “terras raras”, frequentemente equivocada, esses elementos são bastante abundantes na crosta terrestre. Silva et al. (2016) mostraram que o Ce e La apresentaram concentrações superiores ao Zn e Cu em solos de referência de Brasil, e que o Pr e Nd foram maiores que o Ni e Co.

A distribuição de ETRs em solos depende principalmente da composição química e mineralógica do material de origem. Os ETRs estão contidos em mais de 200 minerais (óxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos, entre outros). Segundo Kamazawa & Kamitani (2006), os ETRLs se concentram, predominantemente, em carbonatos e fosfatos, enquanto os ETRPs tendem a se concentrar mais nos óxidos. O carbono orgânico é outro fator que pode influenciar na distribuição de ETRs em solos (Johanesson et al., 2004). De acordo com Silva et al. (2016) o carbono orgânico tem uma maior influência na concentração de ETRLs, enquanto a concentração dos ETRPs está mais associada ao Fe.

Os ETRs têm sido amplamente utilizados na indústria como componentes essenciais de dispositivos eletrônicos, lâmpadas de fósforo, painéis de exibição de tela plana, automóveis e refinação de petróleo (Loell et al., 2011; Carvalho et al., 2016). Além disso, nas últimas décadas os ETRs têm sido bastante utilizados na medicina e agricultura (Pagano et al., 2015). Segundo Hu et al. (2006), 6,5 milhões de hectares de solos na China foram tratados com a aplicação direta de ETRs como fertilizantes em 2001. Com a ampla utilização em diversos ramos da ciência, faz-se necessário o conhecimento das concentrações naturais e o estabelecimento de valores de referência de qualidade de ETRs no solo, em virtude da transferência destes elementos para o meio ambiente.

Apesar dos esforços recentes (Silva et al. 2016; Paye et al. 2016; Silva et al. 2018), países com a dimensão do Brasil necessitam de um número maior de estudos sobre a concentração e comportamento de ETRs em solos a exemplo do que tem sido feito na China (Lei et al. 2017; Ortiz et al. 2014). Paye et al. (2016) mostraram que os ETRs possuem uma correlação positiva significativa, principalmente com os óxidos de

Fe, Mn e Ti e com a matéria orgânica. Segundo os autores, a distribuição dos ETRs em solos do Brasil depende principalmente do material de origem, enquanto que o fracionamento depende dos processos pedogenéticos. De forma geral, os valores médios da concentração de ETRs foram inferiores aos reportados mundialmente e superiores aos valores observados para solos de Pernambuco e Rio Grande do Norte (Silva et al. 2016; Silva et al. 2018). Silva et al. (2016) mostraram que as concentrações de ETRs em solos de referência do Brasil decresceram na ordem (mg kg^{-1}): Ce (43,48) > La (20,79) > Nd (17,70) > Pr (9,61) > Sm (3,37) > Gd (2,32) > Dy (0,93) > Yb (0,67) > Eu (0,6) > Er (0,59) > Tb (0,5) > Ho (0,17) > Lu (0,05). Os valores foram governados, sobretudo, pelo material de origem.

A região de estudo está localizada numa das últimas fronteiras agrícolas do país. Diante da expansão do cultivo de grãos e da ampla utilização de fertilizantes fosfatados, os teores de ETRs podem estar acima dos níveis adequados para o desempenho das funções do solo. Desse modo, entende-se como fundamental determinar os teores naturais de ETRs em solos da bacia do Gurguéia que abrange solos representativos do bioma Cerrado na região Nordeste. Essa etapa é fundamental para o estabelecimento dos valores de referência de qualidade destes elementos, auxiliando o monitoramento ambiental por agência estaduais e nacionais. Nesse contexto, os objetivos do trabalho foram determinar a concentração natural e estabelecer os valores de referência de qualidade de ETRs em solos da bacia hidrográfica do rio Gurguéia, Sul do Piauí, assim como avaliar a influência dos diferentes materiais de origem e classes de solo na distribuição de ETRs e a associação geoquímica entre os ETRs e os elementos maiores.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Caracterização da área de estudo

A bacia hidrográfica do rio Gurguéia, 48.830 km^2 de área de drenagem (06°48'00" e 10°52'00" de latitude sul e 43°16'00" e 45° 32'00" de longitude a oeste), abrange 33 municípios. Dentre os municípios da bacia, destacam-se Gilbués, um dos principais núcleos de desertificação da região Nordeste e Uruçuí, município com segunda maior área plantada de soja no estado. De forma privilegiada, além da influência predominante do bioma Cerrado, um dos hotspots da biodiversidade (Myers et al., 2000), existe também uma extensa área do bioma Caatinga, especialmente na região do Alto Gurguéia (SRH/MMA, 2006). O curso de água principal tem uma

extensão de 520 km e drena todo o extremo sul do estado do PI. O clima da região é do tipo Aw (Köppen), temperatura média de 26° C e precipitação média anual variando de 700 a 1300 mm, com elevada concentração de dezembro a março (Silva et al., 2013). A vegetação caracteriza-se pela formação do tipo savana tropical, compreendendo formações florestais, savânicas e campestres. Os solos dessa região são derivados predominantemente de rochas sedimentares, contudo apresenta pequenas proporções de materiais provenientes de rochas ígneas e metamórficas.

2.2 Amostragem de solo

Foram coletadas amostras compostas de solo, formadas a partir de cinco amostras simples, sendo a primeira coletada no centro e as demais ao redor desta em uma profundidade de 0 a 20 cm com o auxílio de trado holandês e pás fabricadas em aço inoxidável. Os locais amostrados foram caracterizados como de nenhuma ou mínima influência antrópica e distribuídos ao longo dos diversos compartimentos pedológicos e geológicos da bacia (CONAMA, 2009). Um total de 275 amostras simples formaram 55 amostras compostas nas diferentes classes de solo (Figura 1).

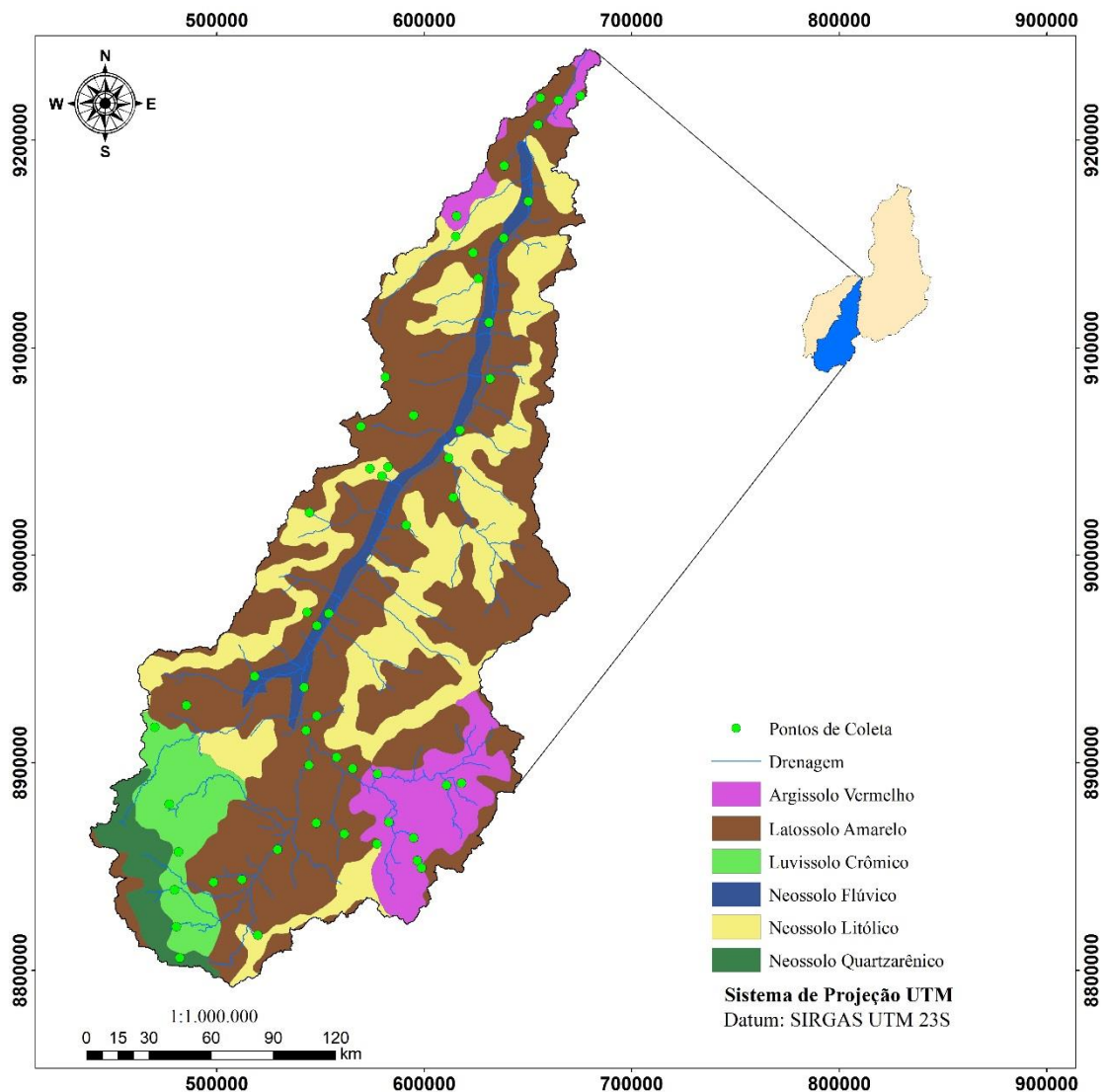


Figura 1. Pontos de coleta de amostras de solo na bacia hidrográfica do rio Gurguéia, Sul do Piauí.

2. 3 Preparo das amostras e caracterização física e química do solo

As amostras foram secas ao ar, destorroadas, passadas em peneira de material inoxidável de 2,0 mm de abertura de malha (ABNT 50), a fim de obter-se terra fina seca ao ar (TFSA), em seguida, pulverizadas em almofariz de ágata, homogêneas e passadas em peneira de aço inoxidável de 0,3 mm de abertura de malha (ABNT nº 50). A granulometria foi determinada segundo Gee & Or (2002). A caracterização química foi realizada de acordo com metodologias sugeridas por Donagema et al. (2011): pH foi determinado em água (1:2,5) e o carbono orgânico (CO) pelo método de Walkley-Black.

2.4 Determinação dos ETRs e elementos maiores

A extração dos ETRs foi realizada de acordo com a método proposto pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA, 1998), em sistema fechado (forno micro-ondas), sendo colocado em tubo de teflon 1 g de solo com 9 mL de HNO₃ e 3 mL de HCl (ácidos de alta pureza - Merck PA). As concentrações dos ETRs foram determinadas por espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES/Optima DV7000, Perkin Elmer). A fim de aumentar a sensibilidade na determinação dos ETRs uma câmara ciclônica de pulverização/sistema de nebulização foi acoplada ao ICP-OES.

Os elementos maiores foram analisados em espectrômetro de fluorescência de raios-X (Rigaku modelo ZSX Primus II), equipado com tubo de Rh e 7 cristais analisadores. Os resultados foram recalculados para 100% após a incorporação do valor da perda ao fogo. A perda de ignição foi determinada a 1.000 °C. Estes dados foram utilizados para calcular o índice químico de alteração (CIA), de acordo com Nesbitt e Young (1982):

$$CIA = [Al_2O_3 / (Al_2O_3 + Na_2O + CaO + K_2O)] \times 100$$

Os valores da CIA em solos dependem da sua composição mineralógica, que por sua vez varia de acordo com a intensidade do intemperismo. Os valores da CIA aumentam com a perda dos cátions (Ca²⁺, K⁺ e Na⁺). Assim, Al é comumente aplicado como um indicador para avaliar a intensidade de intemperismo químico de rochas félsicas (Silva et al., 2017).

Para o controle e qualidade na determinação dos ETRs foram adicionadas amostras em branco e amostras de certificação internacional SRM 2709 San Joaquin Soil (NIST, 2002). As taxas de recuperação variaram de 80 a 100%.

2.5 Normalização, fracionamento e anomalia

Os ETRs foram normalizados com os valores da crosta continental superficial - CCS (mg kg⁻¹) (Taylor & McLennan, 1985): La 30; Ce 64; Pr 7,1; Nd 26; Sm 4,5; Eu 0,88; Gd 3,8; Tb 0,64; Dy 3,5; Ho 0,8; Er 2,3; Tm 0,33; Yb 2,2; Lu 0,32.

O fracionamento entre os ETRs foi calculado a partir dos valores normalizados: (La/Yb)_N, (La/Sm)_N, (Gd/Yb)_N \sum ETRLs/ \sum ETRPs. Esses valores indicam o fracionamento entre os ETRs leves e pesados. As anomalias de Ce e Eu foram calculadas segundo Compton et al. (2003):

$$Ce^* = \frac{Ce_N}{(La_N * Pr_N)^{0,5}}$$

$$Eu^* = \frac{Eu_N}{(Sm_N * Gd_N)^{0,5}}$$

Em que: N são valores normalizados. Valor abaixo de 1 indica depleção, enquanto valor acima de 1 indica enriquecimento em relação à CCS.

2.6 Análise estatística

Os resultados foram analisados por meio de estatística descritiva e técnicas multivariadas. A análise fatorial foi utilizada para avaliar a influência das características físicas e químicas assim como dos elementos maiores na distribuição de ETRs nos solos da bacia hidrográfica do rio Gurguéia. Para extrair os fatores mais relevantes e excluir variáveis com pouca ou nenhuma influência nas concentrações de ETRs nos solos, a rotação varimax foi utilizada (Kaiser, 1958). As variáveis foram padronizadas e apenas autovalores maiores do que um foram selecionados. Os valores de referência de qualidade para ETRs em solos da bacia foram calculados a partir do percentil 75 e 90, após retirada dos valores anômalos (CONAMA, 2009).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Concentrações naturais de ETRs e valores de referência em solos da bacia hidrográfica do rio Gurguéia, Piauí

As concentrações médias de ETRs em solos da bacia hidrográfica do rio Gurguéia seguiram a seguinte ordem: Ce > Nd > La > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Tb > Eu > Lu (Tabela 1) e variaram de 0,20 a 14 mg kg⁻¹ com somatório de ETRLs e ETRPs de 29,95 e 2,99 mg kg⁻¹, respectivamente. Os teores médios de ETRs em solos da bacia hidrográfica do rio Gurguéia foram nitidamente inferiores aos já encontrados em outros estados brasileiros, como nos estados de Pernambuco e Rio Grande do Norte (Tabela 1). Esse baixo teor é explicado principalmente pela formação geológica da bacia, formada predominantemente por rochas sedimentares (arenitos). De acordo com Silva et al. (2016), os valores encontrados no estado de Pernambuco foram relacionados ao material de origem, e as menores concentrações foram encontradas em sedimentos arenosos, enquanto que os maiores valores de ETRs foram encontrados em basalto, gnaisse, e sedimentos argilosos. Em solos brasileiros, Paye et al. (2016) e Silva et al.

(2018) também observaram valores superiores aos da bacia hidrográfica do rio Gurguéia.

Tabela 1. Concentração média de ETRs em solos da bacia hidrográfica do Gurguéia em comparação com valores dos estados brasileiros e da crosta terrestre

Elemento	Gurguéia	PE⁽¹⁾	RN⁽²⁾	Brasil⁽³⁾	CT⁽⁴⁾
----- mg kg ⁻¹ -----					
La	5,52	20,79	18,9	22,99	35
Ce	14,01	43,48	40,4	69,74	66
Pr	2,51	9,61	7,3	6,44	9,1
Nd	6,19	17,7	15,8	22,99	40
Sm	1,45	3,37	3	4,47	7
Eu	0,26	0,6	0,5	0,63	2,1
Gd	0,93	2,32	2,6	3,61	6,1
Tb	0,28	0,5	0,5	0,51	1,2
Dy	0,63	0,93	1	2,75	4,5
Ho	nd	0,17	0,3	0,52	1,3
Er	0,42	0,59	0,7	1,51	3,5
Tm	nd	Nd	nd	0,22	0,33
Yb	0,39	0,67	0,6	1,49	3,1
Lu	0,2	0,05	0,2	0,22	0,8
Σ ETRL	29,95	95,55	85,9	127,26	159,2
Σ ETRP	2,99	5,23	5,9	10,83	20,83
Σ ETR	32,94	100,78	91,9	134,09	180,03
Σ ETRL/ Σ ETRP	10,02	18,27	14,56	11,75	7,64

⁽¹⁾Silva et al. (2016); ⁽²⁾ Silva et al. (2018); ⁽³⁾Paye et al. (2016); ⁽⁴⁾Tyler & Olsson (2002). nd = não detectado. CT ⁽⁴⁾ = Crosta Terrestre

Os ETRLs e ETRPs representam 91% e 9% do total dos elementos terras raras, respectivamente. Dentre os ETRLs o Ce foi o elemento que apresentou a maior concentração, correspondendo a 47% do total dos ETRLs. As proporções em percentual de ETRLs e Ce foram bem semelhantes às encontradas por Wang & Liang (2016), 83-95% e 48%, respectivamente. No Brasil, outros autores indicaram o Ce como o elemento mais abundante (Silva et al. 2016 e Paye et al. 2016), com proporções de Ce equivalentes a 45% e 54%, respectivamente.

Baseado no percentil 75, os VRQs para ETRs apresentaram a seguinte ordem (mg kg^{-1}): Ce (7,59) > Nd (3,31) > La (3,1) > Pr (1,28) > Sm (0,75) > Gd (0,46) > Dy (0,25) > Er (0,19) = Yb (0,19) > Lu (0,18) > Tb (0,14) > Ho (0,06) (Tabela 2). Os percentis 75 e 90 apresentaram desvio padrão menor do que um, mostrando que ambos podem ser utilizados sem incorrer em prejuízos econômicos ou ambientais. Nesse caso, foi adotado o percentil 75 por ser o amplamente utilizado no Brasil para monitorar outros elementos potencialmente tóxicos, a exemplo dos metais pesados (Almeida Júnior et al. 2016; Fabrício Neta et al. 2016). Os VRQs da bacia do Gurguéia foram inferiores aos observados em solos do Rio Grande do Norte (P75, mg kg^{-1}): Ce (24,21) > La (10,94) > Nd (9,48) > Pr (4,32) > Sm (1,87) > Gd (1,52) > Dy (0,69) > Er (0,43) > Yb (0,33) > Tb (0,32) > Ho (0,21) > Lu (0,10) > Tm (0,09) (Silva et al., 2018) e refletem a importância de calcular os VRQs para as diversas regiões do Brasil ao invés de adotar valores de outras regiões.

Tabela 2. Valores de referência de qualidade de ETRs nos solos da bacia do Gurguéia

ETRs	P75	P90
La	3,1	3,91
Ce	7,59	10
Pr	1,28	1,8
Nd	3,31	4,38
Sm	0,75	1,0
Eu	0,15	0,19
Gd	0,46	0,66
Tb	0,14	0,19
Dy	0,25	0,37
Ho	0,06	0,07
Er	0,19	0,26
Yb	0,19	0,25
Lu	0,18	0,16

P75 = percentil 75; P90 = percentil 90

3. 2 Influência dos materiais de origem e classes de solos na dinâmica dos ETRs em solos

A concentração média de ETRs (mg kg^{-1}) por classe de solo apresentou a seguinte ordem: Argissolos (72,56) > Luvisolos (39,58) > Neossolos Litólico (35,91) > Latossolos (25,13) > Neossolos Flúvico (15,32) (Figura 2a). Os solos que apresentaram maiores concentrações de ETRs foram derivados predominantemente de rochas ígneas e

metamórficas (Figura 2b). Solos originados de rochas ígneas tendem a ter maiores concentrações de ETRs quando comparados a outros materiais de origem (Hu et al., 2006).

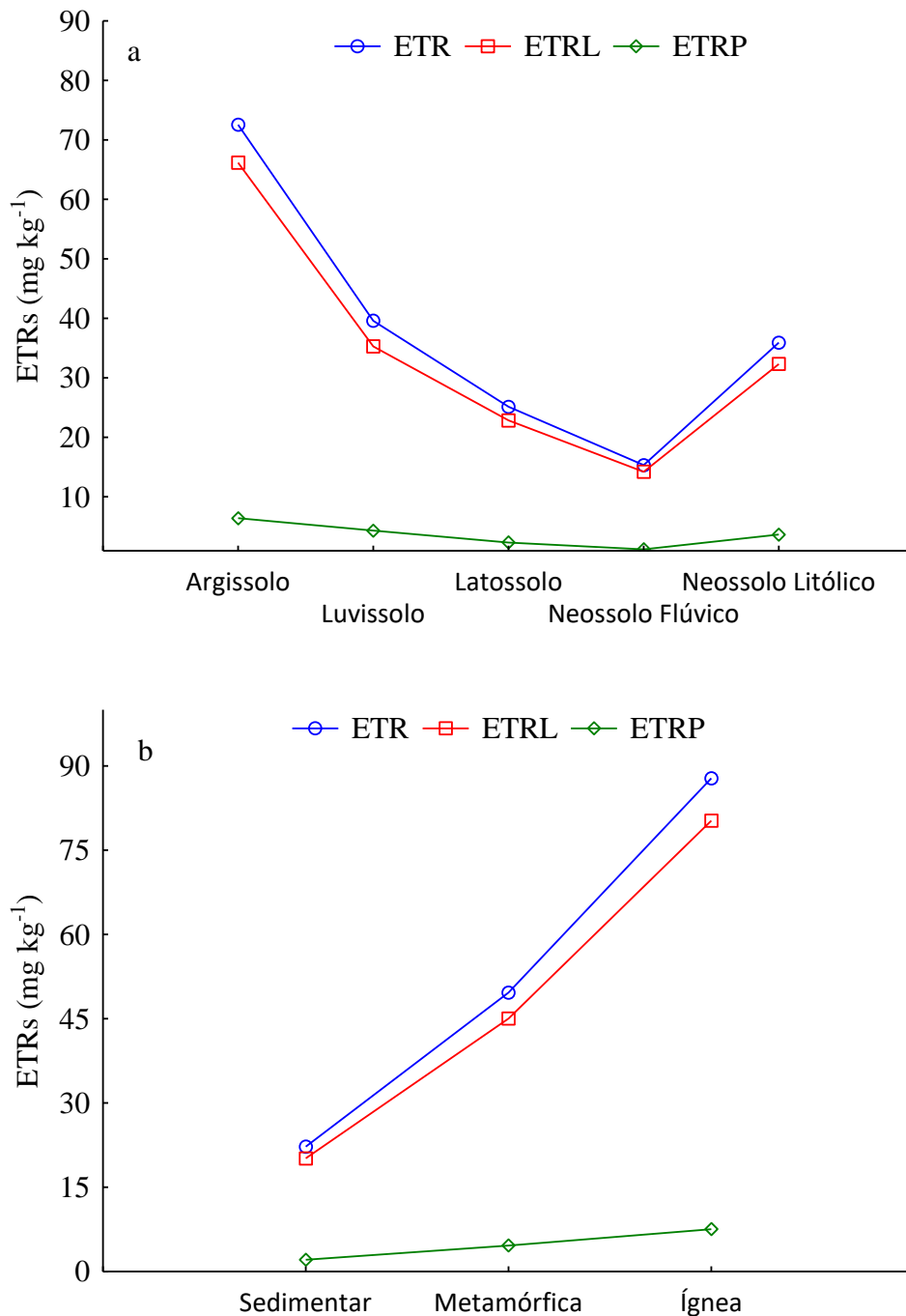


Figura 2. Concentrações médias de ETRLs, ETRPs e somatório dos ETRs em solos da bacia hidrográfica do rio Gurguéia, Sul do Piauí. (a) Concentração média de ETRs por classe de solos. (b) Teores médios de ETRs em solos derivados de diferentes materiais de origem.

3.3 Influência dos elementos maiores e propriedades do solo na concentração de ETRs em solos da bacia

A concentração dos elementos maiores nos solos da bacia hidrográfica do rio Gurguéia seguiu a ordem (%): Si > Al > Fe > K > Mg > Ti > Na > Ca > Mn (Tabela 3). Os elementos maiores refletem a composição química e mineralógica de solos da região, auxiliando no entendimento da geoquímica de ETRs em solos. As amostras apresentaram um alto percentual de SiO₂ (72,75%). Os Argissolos apresentaram as menores concentrações de SiO₂ e, por conseguinte, as maiores concentrações de ETRs.

Tabela 3. Elementos maiores em solos da bacia hidrográfica do rio Gurguéia, Sul do Piauí, Brasil

Óxidos	Máximo	Mínimo	Mediana	Média	Desvio Padrão
			%		
Na ₂ O	1,62	0,01	0,06	0,13	0,26
MgO	2,35	0,01	0,10	0,22	0,39
Al ₂ O ₃	28,64	6,55	16,60	16,79	5,60
SiO ₂	88,94	50,36	72,75	72,48	9,63
K ₂ O	6,48	0,03	0,42	0,89	1,24
CaO	0,93	0,02	0,04	0,11	0,18
TiO ₂	1,94	0,31	0,86	0,94	0,37
MnO	0,11	0,01	0,01	0,02	0,03
Fe ₂ O ₃	8,06	0,40	2,10	2,68	1,84

O CIA apresentou uma variação de 69,9 a 99,4%, e com valor médio igual a 93,6%, demonstrando o intermediário/avançado estágio de intemperismo dos solos da bacia do rio Gurguéia. Os solos com menores valores de CIA (Argissolos e Luvisolos) apresentaram as maiores concentrações de ETRs.

3.4 Fracionamento e anomalias de ETRs em solos

A normalização dos valores de ETRs com os valores referentes à crosta terrestre se fez necessária para determinar a ocorrência de enriquecimento ou depleção desses elementos. As concentrações normalizadas de ETRs nos solos da bacia do rio Gurguéia, de acordo com a classe de solos (Figura 3a) e com o tipo de material de origem (Figura

3b), demonstraram depleção em relação à crosta terrestre. Os solos da bacia possuem baixos teores de ETRs.

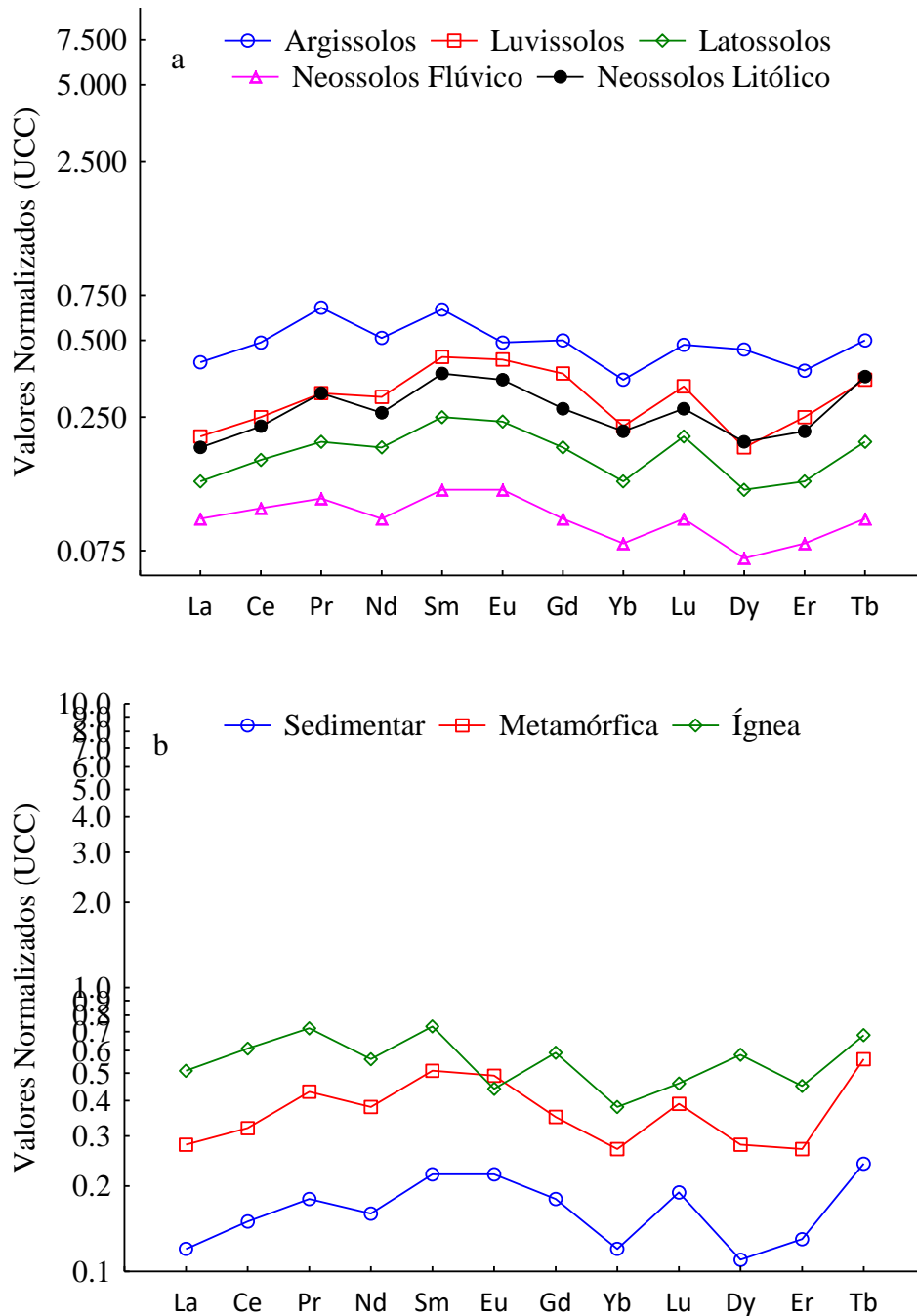


Figura 3. Comportamento de ETRs em solos derivados de diferentes materiais de origem da bacia do rio Gurguéia, Sul do Piauí. Valores normalizados com a crosta terrestre (Taylor & McLennan, 1985).

Observou-se ainda que os solos da bacia hidrográfica do rio Gurguéia apresentaram uma leve anomalia negativa de Ce (0,9) e anomalia positiva de Eu (1,32). O Argissolo foi o único tipo de solo que divergiu do geral, pois apresentou anomalia negativa para Ce (0,83) e Eu (0,86). Em relação à influência do material de origem, foi observado comportamento semelhante para solos derivados de rochas ígneas, com anomalia negativa de Ce (0,84) e Eu (0,67), indicando a depleção desse elemento na superfície do solo.

3.5 Análise fatorial dos ETRs, elementos maiores e propriedades físicas e químicas do solo da bacia hidrográfica do rio Gurguéia

A análise fatorial permitiu avaliar a influência dos elementos maiores e das propriedades físicas e químicas do solo na distribuição de ETRs em solos da bacia hidrográfica do Rio Gurguéia. Variáveis com pouca ou nenhuma contribuição (Tm, P₂O₅, TiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃, SrO, SO₃, BaO, Na₂O, CO e pH) foram desconsideradas (Tabela 4). Os três fatores apresentaram autovalores > 1 (F1 = 17, F2 = 4,1 e F3 = 2,1) e explicaram aproximadamente 87% da variação dos ETRs em solos.

Tabela 4. Influência dos elementos maiores e das propriedades físicas e químicas na distribuição de ETRs nos solos da bacia

	F1	F2	F3
La	0,89	0,10	0,24
Ce	0,88	0,19	0,31
Pr	0,92	0,17	0,22
Nd	0,94	0,19	0,21
Sm	0,94	0,23	0,20
Eu	0,85	0,31	0,19
Gd	0,91	0,08	0,34
Yb	0,90	0,34	0,06
Lu	0,46	0,77	-0,04
Dy	0,98	0,06	0,07
Er	0,94	0,21	0,11
Tb	0,83	0,49	0,09
ETRLs	0,91	0,18	0,27
ETRPs	0,95	0,21	0,19
ETRs	0,93	0,18	0,26
MgO	0,18	0,08	0,87
Al ₂ O ₃	0,10	0,88	-0,07
SiO ₂	-0,17	-0,91	-0,08
K ₂ O	0,35	-0,04	0,84

CaO	0,26	0,04	0,85
Fe ₂ O ₃	0,18	0,91	0,01
CIA	-0,29	0,25	-0,80
% Areia	-0,65	-0,62	-0,35
% Argila	0,30	0,76	-0,22
Expl.Var (%)	64	15	7,9
Autovalores	17	4,1	2,1

O F1 foi positivamente correlacionado com os elementos terras raras leves e pesados (0,83-0,98), somatório dos ETRLs (0,91), somatório dos ETRPs (0,95), somatório dos ETRs (0,93), e negativamente correlacionado com a areia (-0,65), evidenciando o efeito diluição do quartzo na concentração de ETRs. O F2 foi positivamente correlacionado com o Lu (0,77), Al₂O₃ (0,88), Fe₂O₃ (0,91) e argila (0,71), indicando uma estreita relação do Lu com o Al₂O₃ e Fe₂O₃; negativamente correlacionado com o SiO₂ (-0,91). O F3 foi positivamente correlacionado com o MgO (0,87), K₂O (0,84) e CaO (0,85) e negativamente correlacionado com o CIA (-0,80), evidenciando a lixiviação dessas bases com o aumento da intensidade do intemperismo. O pH do solo e o CO não exerceram influência na concentração de ETRs em superfície. Contudo, outros autores demonstraram a influência do CO e pH na concentração de ETRs (Silva et al., 2016; Vermeire et al., 2016). Isso sugere que a composição química da matéria orgânica e a interação dos compartimentos químicos desta com os ETRs pode ser mais importante que a concentração total.

4. CONCLUSÃO

Os valores de ETRs encontrados na bacia hidrográfica do rio Gurguéia foram baixos, condicionado principalmente pelo material de origem, com predomínio de solos originados de arenito. As maiores concentrações foram observadas em Argissolos e Luvisolos originados de rochas ígneas. As concentrações médias de ETRs em solos (mg kg⁻¹) seguiram a seguinte ordem: Ce (14,01) > Nd (6,19) > La (5,52) > Pr (2,51) > Sm (1,45) > Gd (0,93) > Dy (0,63) > Er (0,42) > Yb (0,39) > Tb (0,28) > Eu (0,26) > Lu (0,20) > Ho (0,13) > Tm (0,06). Houve baixa associação geoquímica entre os ETRs e os elementos maiores em solos da bacia do rio Gurguéia, exceto pela forte influência do Fe₂O₃ no acúmulo do Lu. O CO não exerceu influência na concentração de ETRs em superfície. Os teores naturais e valores de referências de ETRs na bacia foram inferiores aos observados para outras regiões do Brasil e do mundo, reforçando a necessidade de estabelecer esses valores em função dos diversos compartimentos pedológicos e

geológicos. Esses resultados servirão de referência para o monitoramento da qualidade dos solos da região, devido principalmente à acelerada expansão da produção de grãos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA JÚNIOR, A. B.; NASCIMENTO, C. W. N.; BIONDI, C. M. SOUZA, A. P.; BARROS, F. M. R. Background and reference values of metals in soils from Paraíba state, Brazil. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, p. 1 – 13, 2016.

CARVALHO, G. G. A.; KONDAVEETI, S.; PETRI, D. F. S.; FIOROTO, A. M.; ALBUQUERQUE, L. G. R.; OLIVEIRA, P. V. Evaluation of calcium alginate beads for Ce, La, and Nd preconcentration from groundwater prior to ICP OES analysis. **Talanta**, v. 161, p. 707–712, 2016.

COMPTON, J. S.; WHITE, R. A.; SMITH, S. Rare earth element behavior in soli sans salt pan sediments of a semiarid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. **Chemical Geology**, v. 201, n. 3-4, p. 239-255, 2003.

Conselho Nacional do Meio Ambiente—CONAMA. (2009). Resolution No. 420 of December 28, 2009. Provides guiding values and criteria of soil quality for the presence of chemicals and establishes guidelines for environmental management of areas contaminated by these substances as a result of anthropogenic activities. Brasília. Available in: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi0620>. Accessed 3 November 2013.

DONAGEMMA, G.K.; CAMPOS, D.V.B.; CALDERANO, S.B.; TEIXEIRA, W.G.; VIANA, J.H.M. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2.ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011.

FABRÍCIO NETA, A. B.; NASCIMENTO, C. W. N.; BIONDI, C. M.; STRAANTEN, P. V.; BITTAR, S. M. B. Natural concentrations and reference values for trace elements in soils of a tropical volcanic archipelago. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 38, p. 1-11, 2016.

GEE, G. W.; OR, D. Particle Size Analysis. In: DANE, J. H. & TOPP, G. C. **Methods of soils analysis**. 4. Ed. Physical methods – Madison, WI: Soil Science Society of America. 2002. p. 255 – 293.

HU, Z.; HANEKLAUS, S.; SPAROVEK, G.; SCHNUG, E. Rare earth elements in soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 37, n. 9-10, p. 1381-1420, 2006.

JOHANESSON, K. H.; TANG, J.; DANIELS, J. M.; BOUNDS, W. J.; BURDIGE, D. J. Rare earth elements concentration and speciation in organic-rich blackwaters or the Great Dismal Swamp, Virginia, USA. **Chemical Geology**, v. 209, n.3-4, 27, p. 271-294, 2004.

KAISER, H. F. The Varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. **Psychometrika**, v. 23, p. 187–200, 1958.

KAMAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare elements minerals and resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408, p. 1339-1343, 2006.

LEI, S.; NA, W.; SHUAI, Z.; LI, G. Overview on China's Rare Earth Industry Restructuring and Regulation Reforms. **Journal of Resources and Ecology**, v. 8, n. 3, p. 213 – 222, 2017.

LOELL, M.; ALBRECHT, C.; HENNINGSEN, P. F. Rare earth elements and relation between their potential bioavailability and soil properties, Nidda catchment (Central Germany). **Plant and soil**, v. 349, p. 303-317, 2011.

MYERS, N.; MITTERMEIER, R. A.; MITTERMEIER, C. G.; FONSECA, G. A.; KENT, J. Biodiversity hotspots for conservation priorities. **Nature**, v. 403, p. 853-858, 2000.

NESBITT, H. W.; YOUNG, G. M. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. **Nature**, v. 299 (5885), p. 715-717, 1982.

ORTIZ, C. E. A.; VIANA JÚNIOR, E, M. Rare earth elements in the international economic scenario. **Revista Escola de Minas**, v. 67, n. 4, p. 361 – 366, 2014.

PAGANO, G.; GUIDA, M.; TOMMASI, F.; ORAL, R. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements-Knowledge gaps and research prospect. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 115, p. 40-48, 2015.

PAYE, H. S.; MELO, J. W. V.; MASCARENHAS, G. R. L, G.; GASPARON, M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 161, p. 27 - 41, 2016.

SILVA, V. M. A.; MEDEIROS, R. M.; SANTOS, D. C.; GOMES-FILHO, M. F. Variabilidade pluviométrica entre regimes diferenciados de precipitação no estado do Piauí. **Revista Brasileira de Geografia Física**. 6(5), 1463–1475, 2013.

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA Y. J. A. B.; BIONDI, C. M.; SILVA, C. M. C. A. C. Rare earth element concentrations in brazilian benchmark soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, p. 1 - 13, 2016.

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI C. M.; ESTRAATEN, P. V.; SOUZA JÚNIOR, V. S.; SILVA Y. J. A. B.; SANTOS, C. A.; ARAÚJO, J. C. T. Influence of metaluminous granite mineralogy on the rare earth element geochemistry of rocks and soils along a climosequence in Brazil. **Geoderma**, v. 306, p. 28- 39, 2017.

SILVA, C. M. C. A. C.; BARBOSA, R. S.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, Y. J. A. B. Geochemistry and spatial variability of rare earth elements in soils under different

geological and climate patterns of the Brazilian Northeast. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, 2018.

SMUC, N. R.; DONELEC, T.; SERAFIMOVSKI, T.; DONELAC, M.; VRHOVNIK, P. Geochemical characteristics of rare earth elements (REEs) in the paddy soil and rice (*Oryza sativa* L.) system of Kočani Field, Republic of Macedonia. **Geoderma**, v. 183–184, p. 1–11, 2012.

SRH/MMA. Caderno da região hidrográfica do Parnaíba. Brasília: Secretaria de Recursos Hídricos do Ministério do Meio Ambiente. (2006) 184 pp. http://www.mma.gov.br/estruturas/161/_publicacao/161_publicacao03032011023605.pdf.

TAYLOR, S. R.; MCLENNAN, S. M. The continental crust: its composition and evolution. An examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks. **Blackwell**. Oxford. 1985.

TYLER G.; OLSSON T. Conditions related to solubility of rare and minor elements in forest soils. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v. 165, p. 594 – 601, 2002.

USEPA – UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Method 3051a**. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. 1998.

VERMEIRE, M. L.; CORNU, S.; FEKIACOVA, Z.; DETIENNE, M.; DELVAUX, B.; CORNÉLIS, J.T. Rare earth elements dynamics along pedogenesis in a chronosequence of podzolic soils, **Chemical Geology**, 446, 163-174, 2016.

WANG, L.; LIANG, T. Anomalous abundance and redistribution patterns of rare earth elements in soils of a mining area in Inner Mongolia, China. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, p. 11228 – 11330, 2016.

ZAWISZA, B.; PYTLAKOWSKA, K.; FEIST, B.; POLOWNIAK, M.; KITTA, A.; SITKO, R. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 2373 - 2390, 2011.