



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO Nº 152

**ELEMENTOS TERRAS RARAS, U, Th E ELEMENTOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AGROECOSSISTEMAS
COM USO DE FERTILIZANTES NO NORDESTE DO PARÁ**

Tese apresentada por:

ANDERSON MARTINS DE SOUZA BRAZ

Orientador: Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa (UFPA)

**BELÉM
2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S719e Souza Braz, Anderson Martins de
Elementos terras raras, U, Th e elementos
potencialmente tóxicos em agroecossistemas com uso de
fertilizantes no nordeste do Pará / Anderson Martins de
Souza Braz. — 2020.
xiv, 84 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa
Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em
Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências,
Universidade Federal do Pará, Belém, 2020.

1. Lantanídeos. 2. Química do Solo. 3. Fator de
Enriquecimento. 4. Fator de Bioacumulação. 5.
Amazônia Oriental. I. Título.

CDD 631.41



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**ELEMENTOS TERRAS RARAS, U, Th E ELEMENTOS
POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AGROECOSSISTEMAS
COM USO DE FERTILIZANTES NO NORDESTE DO PARÁ**

TESE APRESENTADA POR:

ANDERSON MARTINS DE SOUZA BRAZ

**Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de
GEOQUIMICA E PETROLOGIA, Linha de Pesquisa MINERALOGIA E
GEOQUIMICA**

Data da aprovação: 30 / 11 / 2020

Banca examinadora:

Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa
(Orientador – UFPA)

Prof.ª Dr.ª Edna Santos de Souza
(Membro – UNIFESSPA)

Prof. Dr. Antonio Carlos de Azevedo
(Membro – USP)

Prof. Dr. Francisco de Assis Oliveira
(Membro – UFRA)

Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
(Membro – UFPA)

*Dedico esse trabalho à minha mãe,
Maria Joana Martins da Silva,
fonte de inspiração e exemplo de vida,
amor, coragem e dedicação.*

AGRADECIMENTOS

A **Deus** por ter abençoado e dado forças em todos os momentos dessa jornada.

À minha família que sempre me apoiou em todos os momentos.

Ao Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa, pela orientação, por seus ensinamentos e amizade, por todos os momentos de descontrações e puxões de orelha. Tenho por ele um grande apreço e gratidão.

Ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica da Universidade Federal do Pará (PPGG-UFPA), por meio dos seus professores e funcionários, pela oportunidade de crescimento profissional e apoio técnico em todas as fases do curso. Em especial à Cleida por sua amizade e paciência em toda as fases dessa vida acadêmica, facilitando tudo o que estava nas suas possibilidades e atribuições.

À Universidade Federal Rural da Amazônia pela liberação para o doutoramento e apoio por meio da Pró-Reitoria de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico, Prodoutoral - 04/2017 (PROPED-UFRA).

Ao Prof. Dr. Antonio Rodrigues Fernandes, Universidade Federal Rural da Amazônia, pela amizade incondicional e imprescindível apoio para a realização deste trabalho.

Ao Dr. Silvio Junio Ramos, Instituto Tecnológico Vale, pela amizade, colaboração analítica e revisões dos artigos deste trabalho.

Às novas amigas adquiridas na Universidade Federal do Pará: Profa. Dra. Rosemary da Silva Nascimento, Srs. Ubirajara Fernandes Kimmemgs e Milson Edmar da Silva Xavier.

Aos amigos e membros do Grupo de Pesquisa em Geologia e Geoquímica Aplicada – GMGA/UFPA, pelo convívio.

“Tudo o que tenho (de valor) trago comigo.”

(Omnia Mea Mecum Porto)

Bias de Priene (Séc. 6 a.C.)

RESUMO

A região amazônica é a última fronteira agrícola do Brasil e os aumentos da demanda por alimentos e fontes energéticas renováveis têm intensificado a pressão de uso do solo. O estado do Pará é um dos maiores produtores mundiais de dendê e pimenta do reino, sendo a mesorregião do Nordeste Paraense responsável pela produção anual de 1.634.476 toneladas de dendê, 39.577 toneladas de pimenta do reino e 286.768 toneladas de laranja, o que representa 97, 50 e 2% da produção nacional. Os solos da Amazônia, para expressarem o alto potencial agrícola, demandam altas taxas de aplicação de fertilizantes. Contudo, as matérias primas utilizadas na produção de insumos agrícolas também são fontes de contaminação do solo. Assim, estudos que facilitem o entendimento da dinâmica de elementos terras raras (ETRs) e outros metais/metaloídes nos solos da região são relevantes. E, partindo da premissa que a ação antrópica, principalmente através das atividades agrícolas, tem provocado incrementos significativos nos teores destes elementos em solos, objetivou-se avaliar (i) as concentrações de ETRs e outros metais em agroecossistemas amazônicos de citricultura, dendeicultura e pipericultura, com 26, 10 e 5 anos de implantação, respectivamente; (ii) determinar os índices de contaminação como, o fator de enriquecimento e de bioacumulação e; (iii) estabelecer/discutir relações com as propriedades dos solos. Os resultados mostraram: (i) ETRs são extremamente correlacionados ao pH do solo; (ii) o európio (Eu) apresentou o maior fator de bioacumulação dentre os ETRs; (iii) as concentrações de atividade de ^{238}U e ^{232}Th no solo cultivado com pimenta do reino foram superiores à média mundial de ^{238}U (35 Bq kg^{-1}) e ^{232}Th (30 Bq kg^{-1}) conforme estabelecido pelo Comitê Científico das Nações Unidas sobre os Efeitos da Radiação Atômica (UNSCEAR); (iv) fatores de enriquecimento (FE) moderados de Ba, Pb e Zn ($2 > \text{FE} < 5$) e significativos para As e Cu ($5 > \text{FE} < 20$); (v) as seguintes ordens de bioacumulação: dendê - $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Hg} > \text{Ni} > \text{Ba} > \text{Co} > \text{As} > \text{Cr} > \text{Cd} \approx \text{Pb}$; pimenta do reino - $\text{Zn} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Ba} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pb} \gg \text{As} > \text{Cr} > \text{Cd}$; laranja - $\text{Hg} > \text{Ni} > \text{Ba} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Pb} \gg \text{Cr} > \text{Cd}$. Nesse contexto, este é o primeiro estudo avaliando a absorção de ETRs por culturas amazônicas de grande importância para os mercados globais. Uma relevante contribuição para prever o acúmulo de contaminantes em solos resultante de atividades antrópicas, principalmente, em regiões de importância agrícola e de vulnerabilidade ambiental como o bioma Amazônia.

Palavras-chave: Lantanídeos. Química do Solo. Fator de Enriquecimento. Fator de Bioacumulação. Amazônia Oriental.

ABSTRACT

The Amazon region is the last agricultural frontier in Brazil and the increasing demand for food and renewable energy sources has intensified the pressure on land use. The Pará state is one of the world's largest producers of oil palm and black pepper, being the mesoregion Northeast Paraense responsible for the annual production of 1,634,476 tons of oil palm, 39,577 tons of black pepper and 286,768 tons of oranges, which represents 97, 50 and 2% of the Brazilian production. The Amazon soils, to express the high agricultural potential, demand high rates of fertilizer application. However, the raw materials used in the production of agricultural inputs are also sources of soil contamination. Thus, studies that facilitate the understanding of the dynamics of rare earth elements (REEs) and other metals / metalloids in the region's soils are relevant. And, based on the premise that anthropic action, mainly through agricultural activities, has caused significant increases in the levels of these elements in soils, the objective was to evaluate (i) the REEs concentrations and other metals in Amazon agroecosystems of orange, oil palm and black pepper, with 26, 10 and 5 years of implantation, respectively; (ii) determine the contamination rates, such as the enrichment and bioaccumulation factors and; (iii) establishing / discussing relationships with soil properties. The results showed: (i) REEs are extremely correlated to soil pH; (ii) the europium (Eu) presented the largest bioaccumulation factor among the REEs; (iii) the activity concentrations of ^{238}U and ^{232}Th in soil with black pepper cultivation were higher than the world average of ^{238}U (35 Bq kg^{-1}) and ^{232}Th (30 Bq kg^{-1}) according established by the United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNSCEAR); (iv) moderate enrichment factors (EFs) for Ba, Pb and Zn ($2 > \text{EF} < 5$) and significant for As and Cu ($5 > \text{EF} < 20$); (v) the following orders of bioaccumulation: oil palm - $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Hg} > \text{Ni} > \text{Ba} > \text{Co} > \text{As} > \text{Cr} > \text{Cd} \approx \text{Pb}$; black pepper - $\text{Zn} > \text{Hg} > \text{Cu} > \text{Ba} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Pb} \gg \text{As} > \text{Cr} > \text{Cd}$; orange - $\text{Hg} > \text{Ni} > \text{Ba} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{As} > \text{Pb} \gg \text{Cr} > \text{Cd}$. In this context, this is the first study evaluating the absorption of REEs by Amazonian crops of great importance for global markets. A relevant contribution to predict the accumulation of contaminants in soils resulting from anthropic activities, especially in regions of agricultural importance and environmental vulnerability such as the biome Amazon.

Keywords: Lanthanides. Soil Chemistry. Enrichment Factor. Bioaccumulation Factor. Eastern Amazon.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

PARECER

Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de **ANDERSON MARTINS DE SOUZA BRAZ**

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **ANDERSON MARTINS DE SOUZA BRAZ** orientando do Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa (UFPA) e composta pelos professores doutores Edna Santos de Sousa (Membro externo-UNIFESSPA), Antonio Carlos de Azevedo (Membro externo-USP), Francisco de Assis Oliveira (Membro externo-UFRA), e Rômulo Simões Angélica (Membro interno-UFPA), após apresentação da sua tese intitulada “**ELEMENTOS TERRAS RARAS, U, Th E ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM AGROECOSSISTEMAS COM USO DE FERTILIZANTES NO NORDESTE DO PARÁ**”, emite o seguinte parecer:

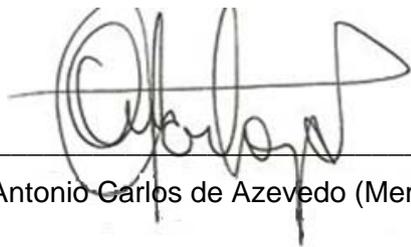
O candidato realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e segura no tempo estipulado. Na arguição mostrou domínio da temática abordada e respondeu às perguntas formuladas pela banca. O trabalho escrito foi apresentado na forma de três artigos, sendo um já publicado, um submetido, ambos em periódicos internacionais, e o terceiro artigo ainda em elaboração. Consta em anexo um quarto artigo no qual o doutorando é coautor. O conjunto de artigos forma uma unidade coerente, compatível com uma tese de doutorado.

Finalmente, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

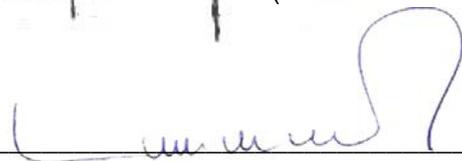
Belém, 30 de novembro de 2020.

Prof. Dr. Marcondes Lima da Costa (Orientador – UFPA)

Prof. Dra. Edna Santos de Sousa (Membro externo-UNIFESSPA)



Prof. Dr. Antonio Carlos de Azevedo (Membro externo-USP)



Prof. Dr. Francisco de Assis Oliveira (Membro externo-UFRA)



Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (Membro interno UFPA)