

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO OCEANOGRÁFICO

JULIANA FERREIRA DE OLIVEIRA

**Determinação de terras raras em sedimentos da região dos  
*mudbelts* do Sul e Sudeste do Brasil**

São Paulo  
2023

JULIANA FERREIRA DE OLIVEIRA

**Determinação de terras raras em sedimentos da região dos  
*mudbelts* do Sul e Sudeste do Brasil**

**Versão Corrigida**

Tese apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Orientador: Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira

São Paulo  
2023

OLIVEIRA, Juliana Ferreira de. **Determinação de terras raras em sedimentos da região dos *mudbelts* do Sul e Sudeste do Brasil.** Tese (Doutorado) apresentada ao Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências, Programa de Oceanografia, área de Oceanografia Química.

Aprovado em: 05/07/2023

Versão Corrigida

Banca Examinadora

Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira

Instituição: Instituto Oceanográfico - USP

Presidente

Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Márcia Caruso Bicego

Instituição: Instituto Oceanográfico - USP

Conceito: Aprovado

Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos

Instituição: Instituto de Química - USP

Conceito: Aprovado

Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. Elvis Joacir de França

Instituição: CNEN – Centro Regional de  
Ciências Nucleares do Nordeste

Conceito: Aprovado

Assinatura: \_\_\_\_\_

Aos meus pais Ana Lucia e Lorinaldo, à minha irmã Renata e ao meu esposo Jeferson pelo amor, apoio e compreensão incondicionais.

Aos profs. Jivaldo, Lucildes e Rubens, principais incentivadores deste trabalho.

Ao meu amigo Yasuo (Paulo) Ogaki (*in memoriam*) pelos ensinamentos e companheirismo.



## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Rubens Cesar Lopes Figueira pela orientação, conselhos, sabedoria e compreensão. Por adaptar o estudo para que eu pudesse realizá-lo, flexibilizar a rotina de trabalho e de estudos de acordo com a minha disponibilidade de tempo, entender meus momentos de ausência e me fazer acreditar, que mesmo diante de dificuldades, o trabalho seria concretizado.

Aos Profs. Drs. Márcia Caruso Bicego e Michel Michaelovitch de Mahiques pelas contribuições na banca de ingresso, nos *Workshops* do Projeto Mudbelts e pelo acolhimento no IO-USP. Ao prof. Michel, em especial, agradeço pelos comentários na banca de qualificação e nas reuniões de acompanhamento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos pela oportunidade de realizar os ensaios de análise térmica no Instituto de Química da USP, pelas contribuições na banca de qualificação e pela revisão deste trabalho.

Ao Dr. Flávio de Machado Souza, pela oportunidade de realizar os ensaios de difratometria de raios X no Instituto de Geociências da USP. Pelas ideias, indicações de metodologias e entusiasmo em estabelecer novas parcerias e conexões entre as áreas de estudo.

Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) e à Fundação de Apoio ao IPT (FIPT) – Projeto de Capacitação PTC 1060/17 | 500361A pelo apoio financeiro. Aos pesquisadores Ricardo Rezende Zucchini e Patricia Hama por permitirem o uso da instrumentação, pela liberação para que eu pudesse cursar as disciplinas e todo o apoio essencial à realização deste trabalho.

Ao técnico químico Yasuo (Paulo) Ogaki, pelos anos de parceria no IPT e pelo prazer de compartilhar todo o seu conhecimento na química clássica, na sua paixão pelo assunto, que me motivou e despertou interesse e admiração.

A pesquisadora Patricia Mayumi Hinata pela revisão do texto.

A todos colegas do Laboratório de Química Inorgânica Marinha (LAQuiMar) do IO-USP e do Laboratório de Referências Metrológicas do IPT pelo incentivo e apoio.

Ao técnico Alexandre Salaroli pelo apoio nas análises por ICP-OES.

À tripulação do NOc Alpha Crucis pela coleta das amostras.

Aos funcionários da secretaria de Pós-Graduação do IO-USP, Ana Paula e Daniel pela prontidão.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro - Projeto nº15/17763-2.

À toda a minha família, pelo alicerce fundamental para enfrentar os desafios ao longo da minha vida. Especialmente, a meus pais Ana Lucia e Lorinaldo, meus exemplos de honestidade, dedicação e resiliência. À minha irmã Renata, que me apresentou à Química, e me inspirou a seguir seus passos, minha companheira e amiga para todas as horas. Ao meu esposo Jeferson, pelo amor e carinho, pela paz que me traz, por compreender minhas ausências, revisar todos os textos de trabalhos, relatórios e desta tese. Por ter sempre uma palavra de carinho e um abraço reconfortante nas horas de cansaço.

## RESUMO

OLIVEIRA JF. **Determinação de terras raras em sedimentos da região dos mudbelts do Sul e Sudeste do Brasil.** 2023. 133p. Tese (Doutorado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

A concentração de elementos terras raras em amostras de sedimentos coletadas na região costeira do Sul e Sudeste do Brasil foi estudada para auxiliar no entendimento dos mecanismos de formação dos *mudbelts* (depocentros de sedimentos lamosos), contribuindo para entender a extensão do transporte de material argiloso proveniente de descargas das bacias hidrográficas da região. Os elementos terras raras compreendem os elementos da série dos lantanídeos mais o ítrio, que apresentam comportamento geoquímico semelhante. Foi desenvolvido e validado um método para a análise por Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) desse grupo de elementos nos sedimentos marinhos. As amostras coletadas nas latitudes entre 24°S e 27°S apresentaram a fração dos elementos terras raras leves até o európio, enriquecida em relação aos elementos mais pesados, quando comparadas com as amostras coletadas ao Sul (latitudes 28°S a 33°S). Além disso, verificou-se um fracionamento entre os elementos ítrio e hólmio para as amostras com latitudes maiores que 28°S, principalmente na faixa entre 28°S e 31°S, região em que a Pluma do Rio de La Plata alcança somente durante o período do inverno. O estudo de mineralogia indicou uma maior razão de caulinita/ilita para as amostras com latitudes abaixo de 27°S, pois ao Sul predominam as ilitas, que, por sua vez, são os argilominerais preponderantes nas descargas oriundas da Bacia do Rio de La Plata. Estes resultados corroboram com os recentes estudos realizados na região evidenciando a influência do Rio de La Plata na formação dos *mudbelts* até a latitude de 28°S e da Província Magmática do Paraná, com contribuição de aportes dos rios locais e do transporte da Corrente do Brasil na faixa entre 24°S e 27°S. Correlações entre a análise por termogravimetria e a composição dos sedimentos foram apresentadas. Foi possível demonstrar correlações entre a concentração de elementos químicos majoritários e os valores de atributos geoquímicos, apresentando o potencial de utilização das técnicas de análise térmica na caracterização de sedimentos marinhos, ainda que não tenha sido possível obter correlações entre a termogravimetria e o estudo de mineralogia.

**Palavras-chave:** *mudbelts*, Terras Raras, sedimentos, ICP-MS, TG, DRX.

## ABSTRACT

OLIVEIRA JF. **Rare earth elements determination in sediments of mudbelts from Southern and Southeastern Brazil**. 2023. 133p. Tese (Doutorado) – Instituto Oceanográfico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2023.

The concentration of rare earth elements in sediment samples collected in the coastal region of southern and southeastern Brazil was studied to help understand the mechanisms of formation of mudbelts (deposits of muddy sediments), contributing to knowing the extension of muddy material transport from the local hydrographic basin. Rare earth elements comprise the elements of the lanthanides series plus yttrium, which presents similar geochemical behavior. A method of analysis by Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) was developed and validated for this element group in marine sediments. Samples collected at latitudes between 24°S and 27°S presented the fraction of light rare earth elements up to europium, enriched in relation to heavier elements, when compared with samples collected in the South (latitudes 28°S to 33°S). Besides that, there was a fractionation between yttrium and holmium for samples collected in higher latitudes than 28°S, mainly in the range between 28°S and 31°S, which Rio de la Plata reaches only during the winter. The mineralogy study indicated a higher kaolinite/illite ratio for samples collected in latitudes below 27°S because in the South portion illite is the main form, which, in turn, is the predominant clay mineral in discharges from Rio de la Plata Basin. These results confirm recent studies performed around the area that demonstrate River de la Plata influence in the mudbelts formation until latitude 28°S and Paraná Magmatic Province, with local river contribution and Brazilian current transport, in the range between 24°S and 27°S. Correlations between the thermogravimetric analysis and sediment composition were presented. It was possible to demonstrate a correlation with the major elements and geochemical attributes, showing the potential for the use of thermal analysis techniques in the characterization of marine sediments, even though it was not possible to obtain correlations between thermogravimetry and mineralogic study.

**Keywords:** mudbelts, rare earth elements, sediments, ICP-MS, TG, DRX.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Região costeira do Sul e Sudeste do Brasil onde foram coletadas as amostras de sedimento marinho para o presente trabalho (latitudes 24°S e 34°S e longitudes 45°W a 54°W) .....	2
<b>Figura 2</b> - Bacia do Rio de La Plata. CF = Cabo Frio, CSM = Cabo de Santa Marta, CB = Corrente do Brasil, ACAS = Água Central do Atlântico Sul, CM = Corrente das Malvinas. ....	6
<b>Figura 3</b> - Distribuição meridional de (a) Temperatura; (b) Salinidade; (c) Silicato. Médias a cada 1° de latitude. Apenas dados coletados na Plataforma Continental foram considerados .....	8
<b>Figura 4</b> - Bacia do Rio de La Plata e circulação da Corrente das Malvinas (MC) e Corrente do Brasil (BC). A salinidade na plataforma continental é indicada pela escala de cinza.....	9
<b>Figura 5.</b> Massas de água na região costeira Sul e Sudeste do Brasil na época do verão..	10
<b>Figura 6</b> - Modelo esquemático do fracionamento de ETRs entre partículas e o oceano. A afinidade relativa dos íons com os complexos de carbonato varia sistematicamente, com exceção ao Ce devido aos processos oxidação.....	12
<b>Figura 7</b> - (a) Concentração de ETRs em North America Shales Composites (Folhetos compósitos da América do Norte, abreviado como NASC) normalizados pelas concentrações de condritos. (b) Concentrações de ETRs em NASC e condritos.....	13
<b>Figura 8</b> - Curva TG para um processo hipotético de decomposição térmica em uma única etapa .....	24
<b>Figura 9</b> - Curvas TG (linha tracejada) e DTG (linha cheia) para uma reação de decomposição térmica em etapa única. No intervalo de temperatura entre os pontos (a) e (b), a massa é constante e corresponde ao composto X. Entre (b) e (d), isto é, temperaturas $T_i$ e $T_f$ , ocorre a decomposição térmica, levando à formação do composto Y e do volátil Z, que é eliminado, resultando em perda de massa. Em (c) a temperatura corresponde à $T_{pico}$ , indicando a inflexão da curva TG. No intervalo de temperatura entre os pontos (d) e (e), a massa é constante e corresponde ao composto Y.....	25
<b>Figura 10</b> - Curvas TG/DTG do $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ obtidas a $10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , sob atmosfera dinâmica de $N_2$ ( $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Em (I), $T_{pico} = 205,6^\circ\text{C}$ , ocorre a eliminação de água ( $H_2O$ ), formando oxalato de cálcio anidro ( $CaC_2O_4$ ). Na etapa (II), $T_{pico} = 537,9^\circ\text{C}$ , ocorre a eliminação de monóxido de carbono (CO) formando carbonato de cálcio ( $CaCO_3$ ). Em (III), $T_{pico} = 834,2^\circ\text{C}$ ocorre a eliminação de gás carbônico ( $CO_2$ ) formando óxido de cálcio (CaO) .....	26
<b>Figura 11</b> - Estações de coleta do projeto Mudbelts. Em vermelho estão representadas as amostras coletadas durante a primeira campanha (MDBT I) e em verde as amostras coletadas durante a segunda campanha (MDBT II) .....	29
<b>Figura 12.</b> Estações de coleta MDBT I.....	30

<b>Figura 13.</b> Estações de coleta MDBT II.....	30
<b>Figura 14 -</b> Metodologias de análise por micro-ondas: eliminação de HF por evaporação à pressão reduzida assistida por micro-ondas e complexação com H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> . Ácidos concentrados (P.A.) .....	32
<b>Figura 15 –</b> Metodologia empregada para digestão em chapa de aquecimento com HClO <sub>4</sub> . Ácidos concentrados (P.A.).....	32
<b>Figura 16 –</b> Metodologia empregada para Fusão alcalina .....	33
<b>Figura 17.</b> "Trombeta de Horwitz": o gráfico indica que o desvio padrão de reprodutibilidade aumenta quanto menor a concentração do analito .....	40
<b>Figura 18 -</b> Diagrama de causa e efeito para a estimativa da incerteza da concentração dos ETRs .....	48
<b>Figura 19 -</b> Subdivisão das amostras para apresentação dos resultados.....	58
<b>Figura 20 -</b> Concentração dos ETRs nas amostras de sedimento superficial MDBT I normalizadas pelo condrito de Leedley.....	63
<b>Figura 21 -</b> Concentração dos ETRs nas amostras de sedimento superficial MDBT I normalizadas pela UCC .....	63
<b>Figura 22 -</b> Concentração dos ETRs nas amostras de sedimento superficial MDBT II – 556 a 571 normalizadas pela UCC .....	65
<b>Figura 23 -</b> Concentração dos ETRs nas amostras de sedimento superficial MDBT II – 572 a 583 normalizadas pela UCC (escala logarítmica 0,1 a 10).....	65
<b>Figura 24 -</b> Concentração dos ETRs nas amostras de sedimento superficial MDBT II – 572 a 583 normalizadas pela UCC (escala logarítmica 0,01 a 10).....	66
<b>Figura 25 -</b> Concentração dos ETRs nas amostras de sedimento superficial MDBT I normalizadas pela UCC, excluindo-se as amostras 369, 372 e 379.....	67
<b>Figura 26-</b> Concentração dos ETRs nas amostras de sedimento superficial MDBT II – 556 a 571 normalizadas pela UCC, excluindo-se as amostras 562 e 566.....	68
<b>Figura 27 -</b> Concentração dos ETRs nas amostras de sedimento superficial MDBT II – 573 a 583 normalizadas pela UCC, excluindo-se as amostras 572, 575, 579 e 582.....	68
<b>Figura 28 -</b> Médias dos perfis de concentração de ETRs normalizada pela UCC.....	69
<b>Figura 29 -</b> Mapa da área de estudo com os resultados do <i>proxy</i> $\sum ETRL_{UCC}/\sum ETRP_{UCC}$ . O tamanho dos círculos é proporcional ao valor do <i>proxy</i> . .....	70
<b>Figura 30 –</b> Regressões lineares indicando o fracionamento entre Ho e Y para as amostras MDBT .....	71
<b>Figura 31 –</b> Valores de $\sum ETRL_{UCC}/\sum ETRP_{UCC}$ para as amostras MDBT e End Members (RPS- Rio Paraíba do Sul e AE – Estuário do Rio de La Plata) .....	75
<b>Figura 32 -</b> Valores de $\sum ETRL_{UCC}/\sum ETRP_{UCC}$ médios obtidos para as amostras MDBT, Rio Paraíba do Sul (RPS) e Estuário do Rio de La Plata (AE) .....	76

<b>Figura 33</b> – Gráfico de dispersão dos resultados de $\Sigma ETRL_{UCC}$ vs. $\Sigma ETRP_{UCC}$ para o presente trabalho e para outros trabalhos disponíveis na literatura .....	78
<b>Figura 34</b> - Gráficos Box-Plot da concentração relativa de Caulinita nas amostras MDBT ..	81
<b>Figura 35</b> – Gráficos Box-Plot da concentração relativa de Clorita nas amostras MDBT .....	81
<b>Figura 36</b> - Gráficos Box-Plot da concentração relativa de Ilita nas amostras MDBT .....	82
<b>Figura 37</b> - Gráficos Box-Plot da concentração relativa de Esmectita nas amostras MDBT .	82
<b>Figura 38</b> – Mapa da área de estudo com símbolos pontuais proporcionais à razão caulinita/ilita .....	85
<b>Figura 39</b> - Mapa da área de estudo com símbolos pontuais proporcionais à razão esmectita/caulinita .....	86
<b>Figura 40</b> – Matriz de correlação entre os elementos maiores e menores e as perdas de massa verificadas por termogravimetria. A diagonal principal não foi representada e todas as correlações não significativas ( $p > 0,05$ . Quanto maior o tamanho da elipse maior o coeficiente de correlação. Elipses azuis indicam correlação positiva e elipses vermelhas correlações negativas. ....	91
<b>Figura 41</b> - Matriz de correlação entre os atributos geoquímicos e as perdas de massa verificadas por termogravimetria. A diagonal principal não foi representada e somente as correlações significativas foram representadas. O tamanho da elipse é proporcional ao coeficiente de correlação. ....	93
<b>Figura 42</b> – Concentração de finos x perda de massa entre 400 °C e 650 °C .....	94
<b>Figura 43</b> – Concentração de ilita x perda de massa entre 400 °C e 650 °C .....	96
<b>Figura 44</b> - Concentração de esmectita x perda de massa entre 400 °C e 650 °C .....	96
<b>Figura 45</b> - Difrátogramas de raios X para amostra 367 .....	108
<b>Figura 46</b> - Difrátogramas de raios X para amostra 368 .....	108
<b>Figura 47</b> - Difrátogramas de raios X para amostra 369 .....	109
<b>Figura 48</b> - Difrátogramas de raios X para amostra 370 .....	109
<b>Figura 49</b> - Difrátogramas de raios X para amostra 372 .....	110
<b>Figura 50</b> - Difrátogramas de raios X para amostra 373 .....	110
<b>Figura 51</b> - Difrátogramas de raios X para amostra 377 .....	111
<b>Figura 52</b> - Difrátogramas de raios X para amostra 378 .....	111
<b>Figura 53</b> - Difrátogramas de raios X para amostra 379 .....	112
<b>Figura 54</b> - Difrátogramas de raios X para amostra 556 .....	112
<b>Figura 55</b> - Difrátogramas de raios X para amostra 561 .....	113
<b>Figura 56</b> - Difrátogramas de raios X para amostra 562 .....	113
<b>Figura 57</b> - Difrátogramas de raios X para amostra 564 .....	114
<b>Figura 58</b> - Difrátogramas de raios X para amostra 565 .....	114



<b>Figura 59</b> - Difractogramas de raios X para amostra 569.....	115
<b>Figura 60</b> - Difractogramas de raios X para amostra 571.....	115
<b>Figura 61</b> - Difractogramas de raios X para amostra 574.....	116
<b>Figura 62</b> - Difractogramas de raios X para amostra 576.....	116
<b>Figura 63</b> - Difractogramas de raios X para amostra 577.....	117
<b>Figura 64</b> - Difractogramas de raios X para amostra 579.....	117
<b>Figura 65</b> - Curvas TG/DTG para amostra 367 .....	118
<b>Figura 66</b> - Curvas TG/DTG para amostra 368 .....	118
<b>Figura 67</b> - Curvas TG/DTG para amostra 369 .....	119
<b>Figura 68</b> - Curvas TG/DTG para amostra 370 .....	119
<b>Figura 69</b> - Curvas TG/DTG para amostra 372 .....	120
<b>Figura 70</b> - Curvas TG/DTG para amostra 373 .....	120
<b>Figura 71</b> - Curvas TG/DTG para amostra 377 .....	121
<b>Figura 72</b> - Curvas TG/DTG para amostra 378 .....	121
<b>Figura 73</b> - Curvas TG/DTG para amostra 379 .....	122
<b>Figura 74</b> - Curvas TG/DTG para amostra 556 .....	122
<b>Figura 75</b> - Curvas TG/DTG para amostra 557 .....	123
<b>Figura 76</b> - Curvas TG/DTG para amostra 560 .....	123
<b>Figura 77</b> - Curvas TG/DTG para amostra 561 .....	124
<b>Figura 78</b> - Curvas TG/DTG para amostra 562 .....	124
<b>Figura 79</b> - Curvas TG/DTG para amostra 564 .....	125
<b>Figura 80</b> - Curvas TG/DTG para amostra 565 .....	125
<b>Figura 81</b> - Curvas TG/DTG para amostra 566 .....	126
<b>Figura 82</b> - Curvas TG/DTG para amostra 568 .....	126
<b>Figura 83</b> - Curvas TG/DTG para amostra 569 .....	127
<b>Figura 84</b> - Curvas TG/DTG para amostra 571 .....	127
<b>Figura 85</b> - Curvas TG/DTG para amostra 572 .....	128
<b>Figura 86</b> - Curvas TG/DTG para amostra 573 .....	128
<b>Figura 87</b> - Curvas TG/DTG para amostra 574 .....	129
<b>Figura 88.</b> Curvas TG/DTG para amostra 575.....	129
<b>Figura 89</b> - Curvas TG/DTG para amostra 576 .....	130
<b>Figura 90</b> - Curvas TG/DTG para amostra 577 .....	130
<b>Figura 91</b> - Curvas TG/DTG para amostra 579 .....	131
<b>Figura 92</b> - Curvas TG/DTG para amostra 580 .....	131
<b>Figura 93</b> - Curvas TG/DTG para amostra 581 .....	132
<b>Figura 94</b> - Curvas TG/DTG para amostra 582 .....	132
<b>Figura 95-</b> Curvas TG/DTG para amostra 582 .....	133

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Interferências espectrais para os elementos do grupo terras raras.....	21
<b>Tabela 2</b> - Coordenadas e profundidade das estações de coleta MDBT I .....	28
<b>Tabela 3</b> - Coordenadas e profundidade das estações de coleta MDBT II .....	28
<b>Tabela 4</b> – Coordenadas dos pontos de coleta das amostras End Members. O prefixo AE indica amostras coletadas no estuário do Rio de La Plata e o prefixo RPS indica amostras coletadas no Estuário do Rio Paraíba do Sul.....	31
<b>Tabela 5</b> – Parâmetros instrumentais empregados no ICP-MS Agilent 7500ce.....	34
<b>Tabela 6</b> - Parâmetros instrumentais empregados no ICP-OES axial Varian 710-ES.....	35
<b>Tabela 7</b> - Parâmetros instrumentais empregados no ICP-OES radial Varian MPX .....	35
<b>Tabela 8</b> - Comprimentos de onda utilizados para a análise dos elementos maiores e menores por ICP-OES.....	36
<b>Tabela 9</b> – Limites de quantificação obtidos por ICP-OES após fusão alcalina .....	45
<b>Tabela 10</b> – Limites de quantificação obtidos por ICP-MS após digestão em micro-ondas e dissolução em chapa de aquecimento com uso de HClO <sub>4</sub> .....	46
<b>Tabela 11</b> - Parâmetros da regressão da curva analítica para a determinação por ICP-MS	47
<b>Tabela 12</b> - Resultados obtidos para o MRC BCR 667 por ICP-MS, empregando-se a digestão em micro-ondas e a dissolução em chapa de aquecimento com HClO <sub>4</sub> .....	50
<b>Tabela 13</b> - Parâmetros de validação obtidos por ICP-MS após digestão ácida por micro-ondas.....	51
<b>Tabela 14</b> - Parâmetros de validação obtidos por ICP-MS após dissolução ácida em chapa de aquecimento com HClO <sub>4</sub> .....	52
<b>Tabela 15</b> - Resultados obtidos para o MRC NIST 2702 por ICP-MS.....	54
<b>Tabela 16</b> - Resultados obtidos para o MRC MESS-4 por ICP-MS.....	54
<b>Tabela 17</b> - Resultados obtidos para os MR's JLk-1 e JSd-2 por ICP-MS .....	55
<b>Tabela 18</b> - Resultados obtidos por ICP-OES empregando-se a fusão alcalina .....	56
<b>Tabela 19</b> – Concentração de ETRs para as amostras de sedimento superficial MDBT I ...	59
<b>Tabela 20</b> - Concentração de ETRs para as amostras de sedimento superficial MDBT II - 556 a 571 .....	60
<b>Tabela 21</b> - Concentração de ETRs para as amostras de sedimento superficial MDBT II - 572 a 583 .....	61
<b>Tabela 22</b> - Concentração da crosta superior (UCC) <sup>1</sup> e concentração do condrito de Leedley <sup>2</sup> .....	62
<b>Tabela 23</b> - Concentração de ETRs em amostras coletadas no Rio Paraíba do Sul (RPS) e no Estuário do Rio de La Plata (AE) .....	73

<b>Tabela 24</b> - Concentrações relativas de caulinita, clorita, esmectita e illita obtidas para as amostras MDBT. Os resultados foram obtidos apenas para as amostras que apresentaram cristalinidade.....	80
<b>Tabela 25</b> – Perdas de massa, em porcentagem, obtidas por termogravimetria para as amostras MDBT.....	87
<b>Tabela 26</b> - Concentrações de elementos maiores, em porcentagem, obtidas por ICP-OES para as amostras de sedimento MDBT.....	88
<b>Tabela 27</b> - Concentrações de elementos menores, em mg/kg, obtidas por ICP-OES para as amostras de sedimento MDBT.....	89
<b>Tabela 28</b> – Atributos geoquímicos para as amostras MDBT.....	92
<b>Tabela 29</b> – Concentração de finos estimada pelo modelo de regressão linear obtido a partir das perdas de massa (este trabalho) e concentração de finos obtidas pelo ensaio de distribuição granulométrica (KIM, 2021).....	95

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ACAS	Água Central do Atlântico Sul
Certif.	Certificado
COT	Carbono orgânico total
DRX	Difratometria de raios X
DTG	Termogravimetria derivada
ETRs	Elementos terras raras
ETRLs	Elementos terras raras leves
ETRPs	Elementos terras raras pesados
FRX	Fluorescência de raios X
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado
ICP-OES	Espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplado
INAA	Ativação neutrônica
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MR	Material de referência
MRC	Material de referência certificado
MUC	<i>Multiple core</i>
PCA	Análise de componentes principais
Rec.	Recuperação
TG	Termogravimetria
UCC	<i>Upper Continental Crust</i>
MDBT I	Amostras de sedimento marinho coletadas na primeira campanha (junho a julho de 2017)
MDBT II	Amostras de sedimento marinho coletadas na segunda campanha (janeiro a fevereiro de 2019)

## LISTA DE SÍMBOLOS

Ce*	Cério anômalo
d	Distância interplanar (Lei de Bragg)
<i>d</i>	Diferença entre o valor médio obtido para o material de referência e o valor certificado
m	Valor certificado
N	Número de observações
r	Coefficiente de correlação
R	Coefficiente de determinação
SR	Desvio padrão intralaboratorial obtido em condições de reprodutibilidade
s <sub>w</sub>	Desvio padrão intralaboratorial obtido em condições de repetibilidade
Σ	Somatória
$\bar{x}$	Valor certificado
u	Incerteza combinada
U	Incerteza expandida
λ	Comprimento de onda
σ <sub>wo</sub>	Desvio padrão intralaboratorial requerido

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	JUSTIFICATIVA.....	3
3	OBJETIVOS.....	4
4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
4.1	Características hidrográficas e circulação oceânica da Área de Estudo.....	5
4.2	Ciclo das terras raras no oceano.....	11
4.3	Considerações sobre as técnicas de caracterização de ETRs em sedimentos marinhos.....	14
4.3.1	Métodos de dissolução da amostra.....	15
4.3.2	Técnicas de caracterização de ETRs da amostra empregadas neste trabalho ....	17
4.3.3	Técnicas complementares de caracterização dos sedimentos empregadas neste trabalho .....	22
5	M.ATERIAL E MÉTODOS .....	27
5.1	Coleta e pré-tratamento de amostras .....	27
5.2	Desenvolvimento de métodos de digestão .....	31
5.3	Desenvolvimento de métodos para análise de ETRs por ICP-OES e ICP-MS.....	33
5.4.	Validação das metodologias de caracterização de ETRs .....	36
5.4.1	Sensibilidade .....	36
5.4.2	Linearidade .....	37
5.4.3	Seletividade .....	38
5.4.4	Estudo de Precisão e Exatidão .....	38
5.5	Difratometria de raios X.....	41
5.6	Termogravimetria .....	43
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
6.1	Validação da metodologia de análise .....	44
6.1.1	Sensibilidade .....	44
6.1.2	Linearidade .....	46
6.1.3	Avaliação de incertezas .....	47
6.1.4	Precisão e Exatidão .....	50
6.1.5	Robustez quanto à matriz da amostra.....	53
6.1.6	Considerações finais sobre a validação da metodologia de análise.....	56
6.2	Caracterização de ETRs nos sedimentos da região dos <i>mudbelts</i> .....	57
6.3	Caracterização de ETRs nos <i>End Members</i> .....	72

6.4 Mineralogia.....	79
6.5 Termogravimetria .....	86
6.5.1 Correlação entre a termogravimetria e a concentração de elementos maiores e menores .....	88
6.5.3 Correlação entre a termogravimetria e mineralogia.....	96
7 CONCLUSÃO.....	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	101
APÊNDICE .....	108





## 1 INTRODUÇÃO

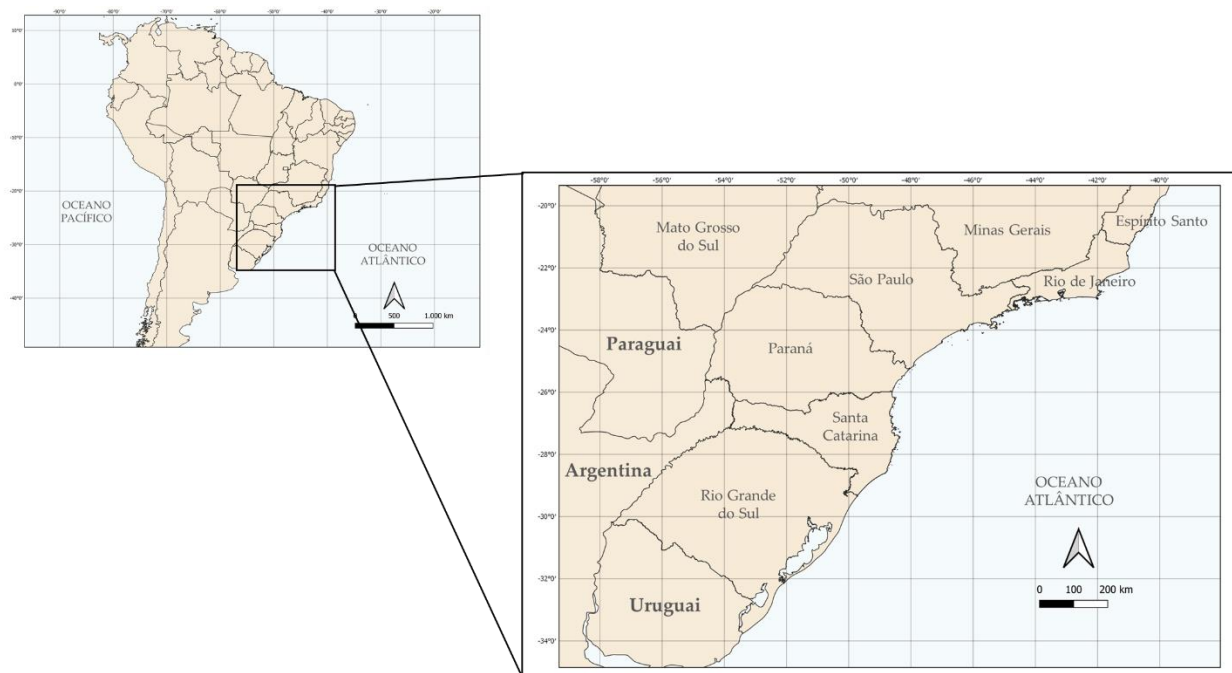
Na região costeira do Sul e Sudeste do Brasil estão concentradas algumas das principais atividades socioeconômicas do país, que trazem como consequências impactos às principais bacias hidrográficas da região. Descargas de efluentes domésticos, atividades agrícolas e industriais introduzem nos corpos d'água substâncias potencialmente nocivas à saúde humana. Como o Oceano Atlântico é a foz de algumas dessas principais bacias, a contaminação pode ser estendida ao ecossistema marinho.

Próximo à costa, há uma extensão do continente que permanece submersa, denominada plataforma continental. A deposição sedimentar nesta região é influenciada pela ação de diversos fatores como as correntes marítimas, as massas de água, as variações climáticas e o nível do mar.

Na região localizada entre as latitudes 24°S e 34°S e longitudes 45°W a 54°W, representada na Figura 1, ocorre a formação de depocentros de material lamoso conhecidos como *mudbelts*. Os depósitos lamosos são notáveis adsorvedores de material orgânico e de metais contaminantes. Locais como este têm sido extensivamente estudados em outras regiões do planeta, porém, de acordo com Mahiques et al. (2016) são necessários mais estudos na plataforma continental brasileira.

Mahiques et al. (2008) iniciaram alguns estudos na região e por meio do fracionamento isotópico de Nd e Pb, concluíram que até a latitude de 27°S a descarga de sedimentos da bacia do Rio de La Plata está claramente relacionada à formação destes depósitos. A partir deste ponto não foi possível distinguir precisamente a origem sedimentar, sendo a Província Magmática do Paraná uma provável fonte contribuinte.

**Figura 1** – Região costeira do Sul e Sudeste do Brasil onde foram coletadas as amostras de sedimento marinho para o presente trabalho (latitudes 24°S e 34°S e longitudes 45°W a 54°W)



Fonte: Autor.

O presente trabalho está inserido no Projeto Temático FAPESP nº15/17763-2 intitulado “*Mudbelts* do Sul e Sudeste do Brasil: implicações sobre as influências antrópicas no ambiente marinho”, que tem como um dos objetivos entender a formação destes depósitos. Neste contexto, a determinação de elementos terras raras nos sedimentos é uma ferramenta que pode ser empregada para identificar a influência das principais bacias hidrográficas com foz no Oceano Atlântico. Isto é possível porque a origem destes elementos nos sedimentos é considerada exclusivamente terrígena (HOLSER, 1997).

Os elementos terras raras (ETRs) compreendem os elementos químicos da série dos lantanídeos, cujo número atômico varia de 57 a 71. Podem ser subdivididos entre as terras raras leves (ETRLs): La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm e Eu; e terras raras pesadas (ETRPs) Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu. O promécio (Pm) raramente ocorre naturalmente (Och et al., 2014). Apesar de ser um metal de transição que não pertence a série dos lantanídeos, o Y é considerado por alguns autores como parte integrante do grupo dos ETRs, uma vez que apresenta comportamento geoquímico muito similar (BOLHAR et al., 2004).

Estudos que empregaram a concentração de ETRs como traçadores de fontes de sedimentos foram realizados em outras regiões. Xu et al. (2011) utilizaram os perfis de  $\Sigma$ ETRLs e  $\Sigma$ ETRP para estudar a proveniência sedimentar da plataforma do Leste chinês por meio da comparação com estes perfis nas bacias hidrográficas consideradas fontes potenciais. Além de determinarem a procedência, conseguiram identificar uma mudança histórica na fonte de sedimentos.

Munksgaard et al. (2003) também utilizaram os ETRs para estudar a proveniência na plataforma Norte-australiana, comparando com os perfis de rios cuja foz ocorre na costa. A análise de variância das razões de ETRs como variáveis independentes em relação à área e ao tamanho de grão indicaram diferenças significativas, permitindo a diferenciação da origem. Os resultados foram corroborados pela análise mineralógica.

## **2 JUSTIFICATIVA**

Estudos anteriores em outras regiões do mundo demonstraram o potencial dos ETRs em estudos geoquímicos, principalmente como indicadores de proveniência. Não existem dados disponíveis na literatura sobre a concentração de ETRs elementos na região de estudo. Em geral, existem poucos trabalhos sobre a concentração de ETRs em sedimentos marinhos em toda a região costeira do Brasil e na Plataforma Continental Sul-americana.

Como a análise de ETRs foi amplamente realizada com técnicas analíticas modernas como ICP-MS, dados sobre a concentração desses elementos nas bacias hidrográficas da região costeira da América do Sul são escassos. Por outro lado, estudos mineralógicos na Bacia do Rio de La Plata vêm sendo realizados desde a década de 60 (Depetris e Griffin, 1968).

As metodologias de análise e caracterização apresentadas neste trabalho possuem potencial para serem aplicadas em futuros projetos. Dentro deste contexto, a hipótese deste trabalho é que a partir do perfil de concentrações de ETRs e de estudos mineralógicos complementares, será possível obter uma assinatura geológica dos sedimentos localizados na região dos *mudbelts* da Costa Sul e Sudeste do Brasil.

### 3 OBJETIVOS

Este estudo teve como objetivo geral estudar a proveniência de amostras de sedimentos coletadas na região dos *mudbelts* do Sul e Sudeste do Brasil, a partir da concentração de elementos terras raras e da composição relativa dos principais argilominerais, visando contribuir para o entendimento da dinâmica sedimentar nessa região e da influência do rio de La Plata. Para que este objetivo geral fosse alcançado, alguns objetivos específicos foram formulados:

- Desenvolver e validar métodos para dissolução e posterior análise de elementos terras raras em amostras de sedimento marinho;
- Realizar um inventário de elementos terras raras na região dos *mudbelts* do Sul e Sudeste do Brasil;
- Estudar o perfil de concentrações de elementos terras raras, bem como a composição mineralógica, permitindo a comparação com dados da literatura e dados experimentais obtidos para amostras da Bacia do Rio de La Plata e Rio Paraíba do Sul, para inferir sobre a proveniência dos depósitos *mudbelts*.
- Estudar o potencial de técnicas de análise térmica, como técnicas complementares para fornecer informações sobre a composição e mineralogia dos sedimentos marinhos na região. Apresentar novas abordagens analíticas na caracterização de sedimentos marinhos.

## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

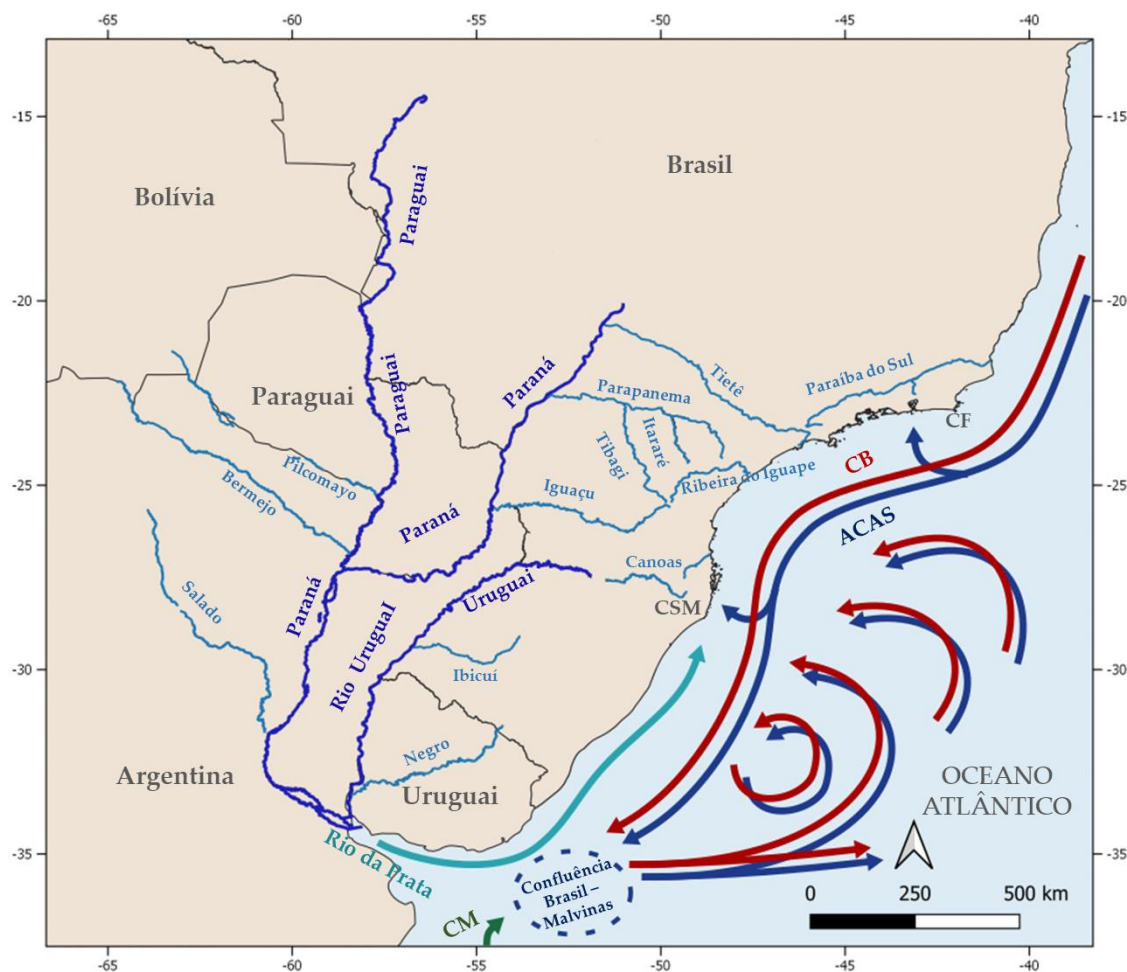
### 4.1 Características hidrográficas e circulação oceânica da Área de Estudo

A Bacia do Rio de La Plata (Figura 2) é o segundo maior sistema de drenagem da América do Sul, menor apenas que a Bacia do Rio Amazonas. As principais atividades de agricultura e hidroenergia da América do Sul, ocorrem nos Rios Paraná, Paraguai e, em menor extensão, no Rio Uruguai (SIQUEIRA et al., 2018).

Embora a extensão das massas de sedimentos transportados pela drenagem da Bacia do Prata seja desconhecida, este mecanismo é o principal fornecedor de sedimentos à Plataforma Continental Sul do Brasil (CAMPOS et al., 2008).

A Bacia do Rio de La Plata é formada pelas sub-bacias do Rios Paraguai, Paraná e Uruguai. Estima-se que 22 % das descargas de água no Estuário do Rio de La Plata são provenientes da Bacia do Rio Uruguai, cuja área de drenagem é composta principalmente por basaltos toleíticos (origem magmática) e rochas sedimentares. A Bacia do Rio Paraguai contribui com cerca de 16 % das descargas, com drenagens de muitos tipos de rochas metamórficas e sedimentares (MAHIQUES et al., 2008), desde o Mato Grosso no Brasil, incluindo o Pantanal, até o leste Andino por meio dos Rios Bermejo e Pilcomayo (DEPETRIS et al., 2003). Apesar de o Pantanal ser a maior planície inundada do mundo, a maior parte de água armazenada não retorna aos canais fora dos períodos chuvosos (maio a setembro), ficando disponível para evaporação e infiltração (SIQUEIRA et al., 2018). O Rio Bermejo é considerado o principal aporte de sedimentos da Bacia do Rio Paraguai. Estima-se que a concentração de sólidos dissolvidos é 6 kg/m<sup>3</sup> (RITTER, 1977) e que somente este rio seja responsável por mais de 40 % de toda a descarga de sedimentos no Estuário do Rio de La Plata (MAHIQUES et al., 2008).

**Figura 2** - Bacia do Rio de La Plata. CF = Cabo Frio, CSM = Cabo de Santa Marta, CB = Corrente do Brasil, ACAS = Água Central do Atlântico Sul, CM = Corrente das Malvinas.



Fonte: Autor.

A Sub-bacia do Rio Paraná ocupa 10 % do território brasileiro (BRASIL, 2020), sendo formada principalmente por rochas sedimentares, basaltos intercalados e rochas cristalinas. Segundo Mahiques et al. (2008), esta bacia corresponde a 56 % das descargas fluviais no Estuário do Rio de La Plata.

O aporte de fases lamosas, constituídas por argila e silte, se estende em direção ao norte do estuário, isto porque a fração mais fina é capaz de se manter em suspensão por maior tempo. Na área externa e na costa adjacente, predominam as areias.

No Rio Paraná, a fração dos sedimentos transportados com diâmetro menor que 2  $\mu\text{m}$  é constituída por argilominerais com a seguinte ordem de concentração: Ilita > Esmectita > Caulinita > Clorita. Já na fração com diâmetro entre 2 e 20  $\mu\text{m}$  foram observados, feldspato potássico, plagioclásio e quartzo. Para o Rio Bermejo,

considerado a principal fonte de sedimentos da Bacia do Paraguai, os argilominerais seguem a distribuição: Ilita >> Esmectita > Clorita > Caulinita (DEPETRIS et al., 2003). Tal diferenciação no perfil de concentrações dos argilominerais tem potencial para ser utilizada no estudo de proveniência a partir do estudo mineralógico dos sedimentos coletados nos *mudbelts* do Sul e Sudeste do Brasil.

A Pluma do Rio de La Plata se estende em direção ao norte até 27°S durante o inverno e até 32°S durante o verão, ocasionando uma diminuição da salinidade em valores abaixo de 35, conforme apresentado na Figura 3. Este comportamento é modulado pela ação de ventos, podendo também ser notado na variação da concentração de silicato. Durante o fenômeno do *El Niño*, os ventos em direção ao Sul são bloqueados e o transporte de sedimentos é retraído (MAHIQUES et al., 2008).

O Rio Paraíba do Sul (RPS), inserido na Bacia Hidrográfica do Atlântico Sudeste, está localizado no final da área de estudo, nos estados de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro, entre as latitudes 20°S e 23°S. As descargas de material do RPS para a costa foram consideradas escassas por Bernardes et al. (2012). Embora o transporte litorâneo de sedimentos em condições normais ocorra de sul para norte, em condições de *El Niño*, a direção das frentes de onda se inverte da direção norte para o sul, tornando-se uma possível fonte de sedimentos para área de estudo.

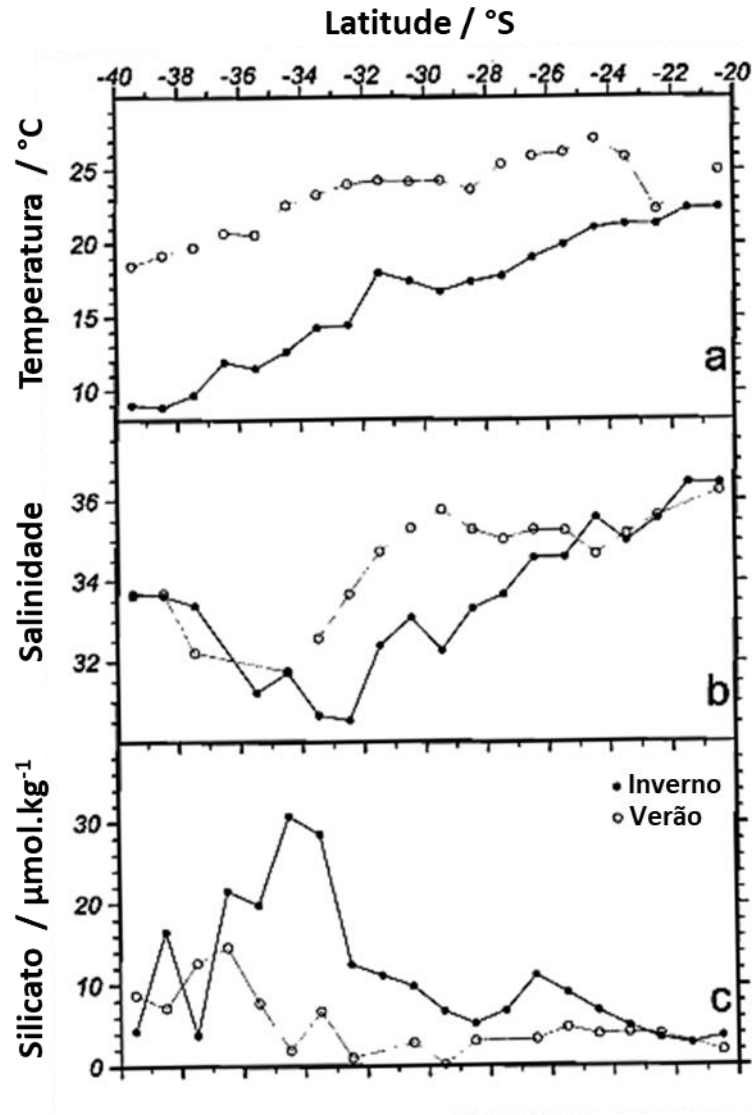
A plataforma continental na região Sul e Sudeste apresenta um relevo plano, com baixa declividade (entre 1:600 e 1:1300) e largura entre 70 km a 230 km (MAHIQUES et al., 2009; MAHIQUES et al., 2010).

Na Plataforma Continental Sul e Sudeste do Brasil, Piola et al. (2000) verificaram a Água Costeira Subtropical, formada a partir da diluição da Água Central do Atlântico Sul (ACAS) causada pelos escoamentos locais na Costa Brasileira. Esta massa d'água tem pouca ou nenhuma mistura com a Água Subantártica Costeira, nas latitudes de 32°S a 34°S e entre as isóbatas de 100 m e 200 m. Como característica principal da ACAS, destaca-se a alta concentração de nutrientes (nitrato, silicato e fosfato).

No talude oceânico, a Corrente do Brasil fecha o Giro Subtropical na borda Oeste do Atlântico Sul, em confluência com a Corrente das Malvinas (Figura 4). A Figura 5 apresenta o empilhamento das massas de água características do Atlântico Sul, que constituem a Corrente do Brasil. Ao Sul do Cabo de São Tomé, localizado

em 22°S, a ACAS flui em direção ao sul ao largo da costa brasileira (SILVEIRA et al., 2000; CIRANO et al., 2006).

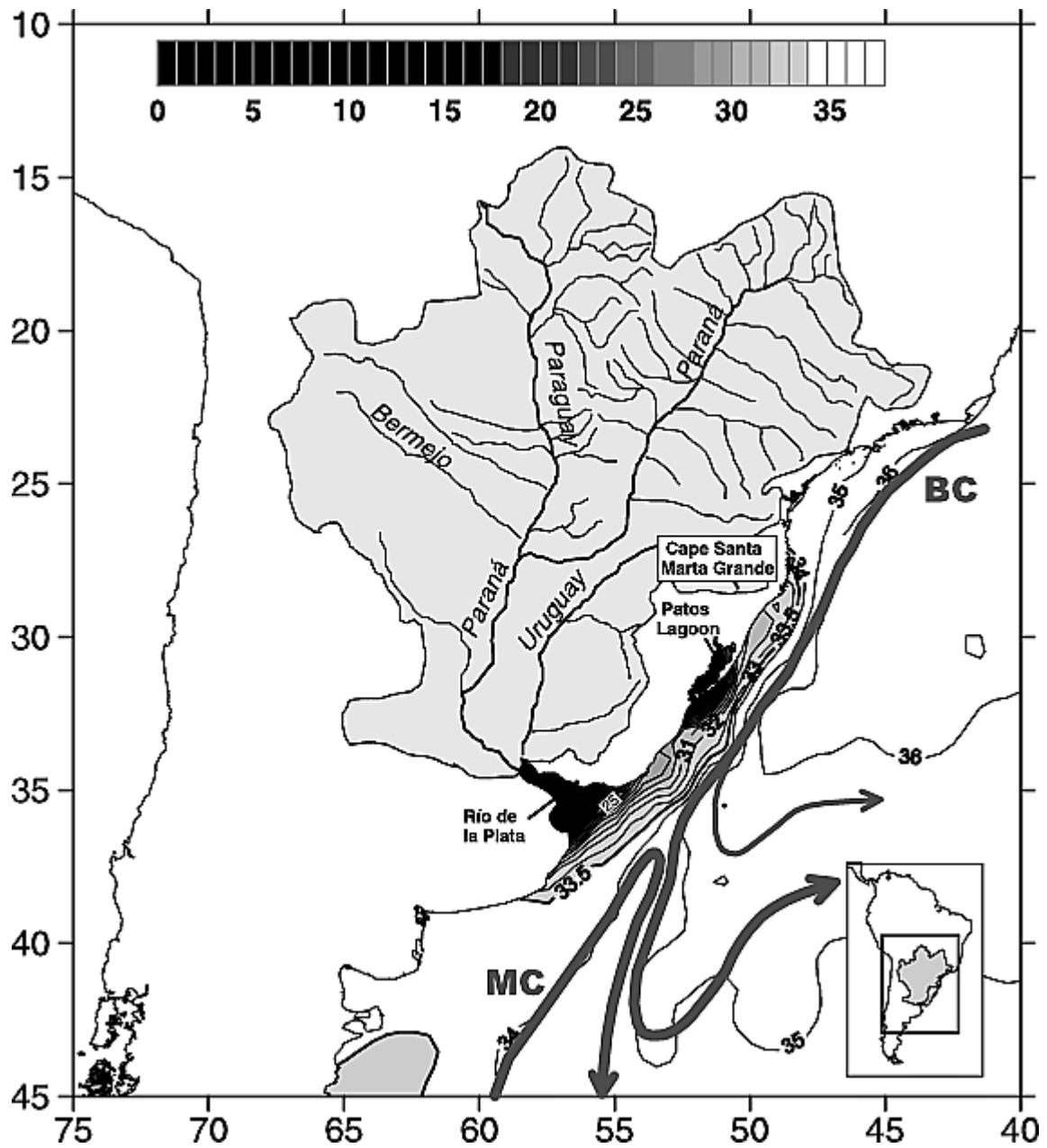
**Figura 3** - Distribuição meridional de (a) Temperatura; (b) Salinidade; (c) Silicato. Médias a cada 1° de latitude. Apenas dados coletados na Plataforma Continental foram considerados



Fonte: Piola et al. (2000). Tradução livre.

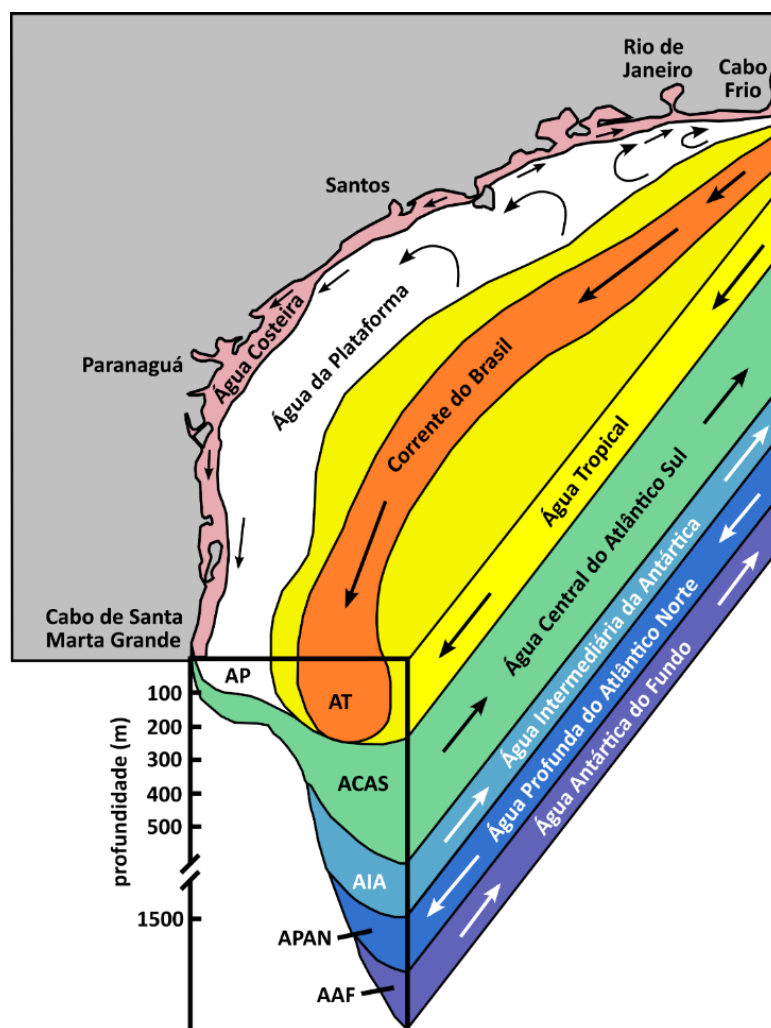


**Figura 4** - Bacia do Rio de La Plata e circulação da Corrente das Malvinas (MC) e Corrente do Brasil (BC). A salinidade na plataforma continental é indicada pela escala de cinza



Fonte: Piola et al. (2005).

**Figura 5.** Massas de água na região costeira Sul e Sudeste do Brasil na época do verão



Fonte: Adaptado de Matsuura (1986).

A Corrente do Brasil se torna mais profunda e mais forte, isto é, com maior velocidade em direção ao Sul. Na região de Cabo Frio (RJ), apresenta velocidade média de  $0,15 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  e profundidade de 200 m. Em  $28^\circ\text{S}$ , próximo ao Cabo de Santa Marta (SC) a profundidade chega a 670 m, com velocidade média de  $0,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Nesta latitude o transporte é estimado em 16 Sv ( $1 \text{ Sv} = 10^6 \text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ). Na zona de Confluência Brasil-Malvinas em  $38^\circ\text{S}$  o transporte é de cerca de 19 Sv e a profundidade atinge 1400 m (SILVEIRA et al., 2000). Campos et al. (2000) verificaram ciclones que ocasionam ressurgência de quebra de plataforma na região da Bacia de Santos, o que leva o transporte da ACAS para as regiões rasas.

## 4.2 Ciclo das terras raras no oceano

Os ETRs em solução formam principalmente íons trivalentes, o que resulta em propriedades químicas e físicas muito similares, por vezes difíceis de distinguir. Pela dificuldade em isolar estes metais é que receberam a denominação de “raros”, embora sua abundância na crosta terrestre não seja tão baixa quanto a de alguns metais pesados como Hg (HENDERSON, 1984). O aumento no número atômico provoca uma leve contração no raio atômico para estes elementos químicos. As interações eletrostáticas, fortemente dependentes do raio iônico, governam o comportamento desses metais em solução.

Sob determinadas condições dois elementos químicos podem se diferenciar do grupo: o Ce(III), que pode ser facilmente oxidado a forma tetravalente e o Eu(III) que em condições mais restritas (altamente redutoras e/ou altas temperaturas) pode formar o Eu(II) (HOLSER, 1997; SHOLKOVITZ, 1990).

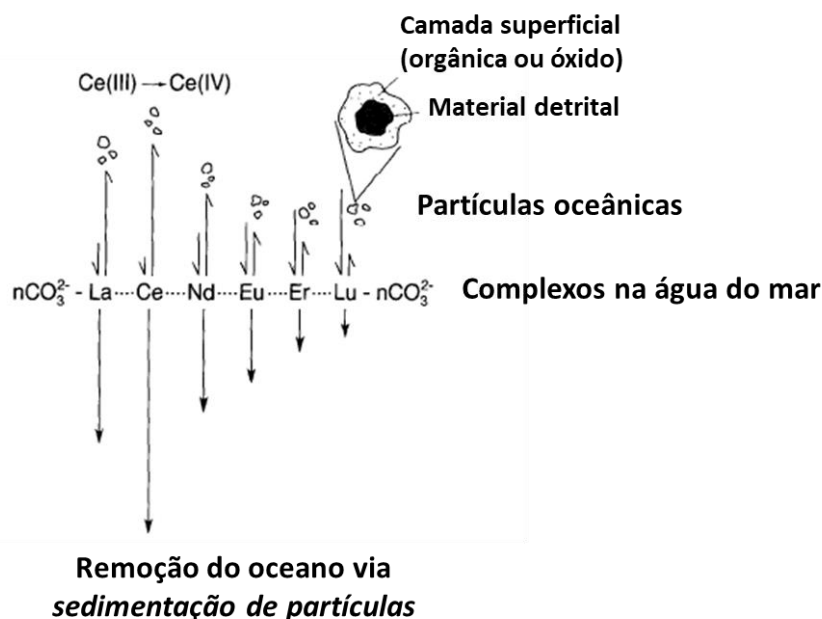
Estudos anteriores concluíram que a concentração de ETRs em sedimentos é exclusivamente de origem terrígena. Quando presentes em sedimentos biogênicos, os ETRs foram incorporados graças aos processos de diagênese, que envolvem a complexação e posterior re-precipitação destes elementos pela formação de hidróxidos, fosfatos e carbonatos (HOLSER, 1997).

Os ETRs residem na fração finamente dividida (argila e silte) e em minerais traço, como zircônia, monazita e apatita. Os minerais zircônia e monazita são muito raros, sendo o primeiro enriquecido na fração pesada e o segundo na fração leve (TAYLOR e MCLENNAN, 1995).

A ocorrência de estados de oxidação diferentes para Ce e Eu podem levar a comportamentos distintos em relação às séries vizinhas La-Pr e Sm-Gd, respectivamente. Este fenômeno é conhecido como anomalia. A redução de Eu pode ocorrer durante a formação de rochas ígneas. Este processo, no entanto, não parece ocorrer no oceano presente, com exceção em processos hidrotermais. Já o Ce participa do ciclo de óxido-redução do Fe e Mn. Além disso, sua oxidação pode ser mediada por micro-organismos e varia com o pH e a temperatura (BOLHAR, 2004). Desta forma, os processos redox envolvendo este elemento estão em constante ocorrência no oceano. Como o Ce (IV) é menos solúvel, a sedimentação deste elemento químico pode ser aumentada, de acordo com as condições do ambiente

oceânico. A Figura 6 apresenta um modelo para o fracionamento de ETRs entre as partículas e o oceano.

**Figura 6** - Modelo esquemático do fracionamento de ETRs entre partículas e o oceano. A afinidade relativa dos íons com os complexos de carbonato varia sistematicamente, com exceção ao Ce devido aos processos oxidação



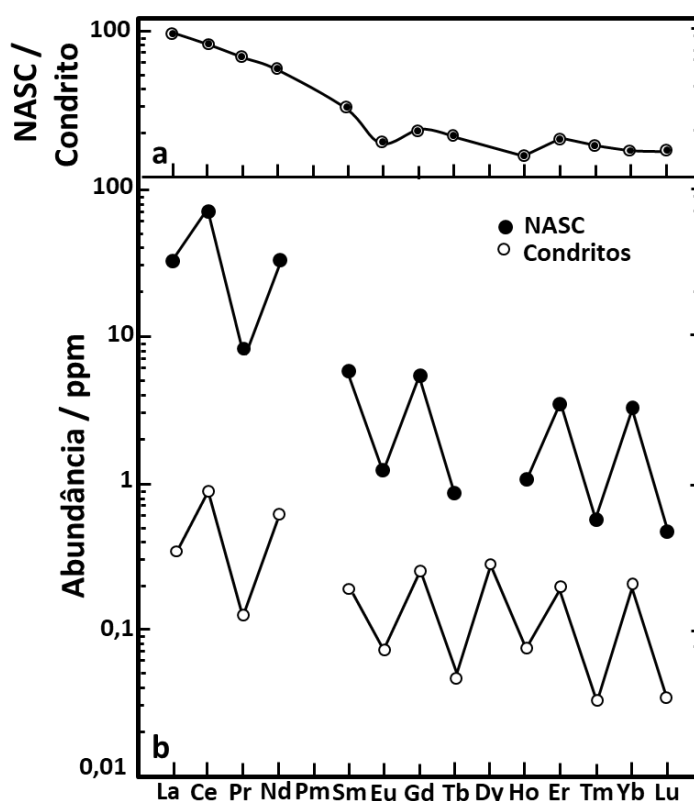
Fonte: Sholkovitz et al. (1994) – Tradução livre.

A concentração de Ce anômalo ( $\text{Ce}^*$ ) pode ser estimada pela extrapolação das concentrações de Pr e Nd, da seguinte forma:  $\text{Ce}^* = 2\text{Pr} - 1\text{Nd}$ . Outras relações foram descritas na literatura (HOLSER, 1997), porém esta foi considerada a mais adequada devido a inexistência de anomalias para Pr e Nd. Alguns autores reportaram anomalias para La quando sua abundância é alta. A anomalia de La foi atribuída a uma conjunção à anomalia do Ce (BOLHAR et al., 2004). O proxy  $\text{Ce}/\text{Ce}^*$ , associado a estudos de granulometria, datação e mineralogia (difração de raios X) pode ser utilizado para reconstrução do ambiente marinho ao longo do tempo em termos de condições redutoras ou oxidantes (TANAKA et al., 2007).

Em relação à sua presença na crosta ou em meteoritos (condritas), as concentrações dos ETRs nos sedimentos marinhos apresentam tendência à enriquecimento dos ETRPs (elementos terras raras pesados). No entanto, os ETRPs são naturalmente menos abundantes, devido às estabilidades dos núcleos atômicos nos processos de nucleossíntese na formação desses elementos.

Os elementos da série de número atômico par são mais abundantes que os de número atômico ímpar de massas similares. Este efeito, conhecido como Otto-Harkins, cria um padrão de “serra” na curva de tendência, como pode ser visualizado na Figura 7.

**Figura 7** - (a) Concentração de ETRs em *North America Shales Composites* (Folhetos compósitos da América do Norte, abreviado como NASC) normalizados pelas concentrações de condritos. (b) Concentrações de ETRs em NASC e condritos



Fonte: Henderson (1984) – Tradução livre.

Para possibilitar a visualização gráfica do enriquecimento da fração ETRPs nos sedimentos marinhos, os teores de terras raras são frequentemente normalizados pelas concentrações da crosta disponíveis em bases de dados como a UCC (*Upper Continental Crust*) ou por valores de referência locais para as rochas sedimentares, como por exemplo NASC (*North American Shale Composite*) e PAAS (*Post Archean Australian Shale*) (BLAKE ET AL., 2017; COSTA ET AL., 2021). Uma vez normalizadas as concentrações, são calculadas a somatória das frações de ETR leves ( $\sum\text{ETRLs}$ ) e pesados ( $\sum\text{ETRPs}$ ). O *proxy*  $\sum\text{ETRLs}/\sum\text{ETRPs}$  pode indicar alteração nos perfis de sedimentação (LIU et al., 2011).

### 4.3 Considerações sobre as técnicas de caracterização de ETRs em sedimentos marinhos

As principais técnicas para a análise de metais e semi-metais em sedimentos são: Espectrometria de Absorção Atômica (AAS), Espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), Fluorescência de raios X (FRX) e Ativação Neutrônica (INAA) (ZAWISZA et al., 2011). De forma geral, as três primeiras técnicas requerem a dissolução da amostra (via úmida), enquanto para as duas últimas a amostra pode ser analisada no estado sólido, ainda que para análise por FRX convencional, melhores sensibilidades são obtidas para amostras pré-concentradas (VITO, 1999).

Algumas variantes das técnicas tradicionalmente empregadas para análise por via úmida permitem a análise direta da amostra no estado sólido. A Atomização eletrotérmica em forno de grafite para a análise por espectrometria de absorção atômica (ETAAS) permite a análise direta após uma etapa de aquecimento controlado para que ocorra pirólise e posterior atomização da amostra. Apesar de apresentar maior sensibilidade comparada à técnica de atomização tradicional por chama, os métodos de análise por absorção atômica, independentemente da técnica de atomização, têm a desvantagem de serem mono-elementares. Portanto, para a análise de ETRs seria necessário analisar separadamente cada um dos elementos e possuir as lâmpadas de emissão óptica para cada um deles.

Outra variação de técnica tradicionalmente de via úmida seria o acoplamento do ICP-MS a um sistema de ablação por *laser* (LA-ICP-MS). A maior dificuldade para o uso desta técnica é garantir a calibração instrumental, devido à escassez de materiais de referência certificados para ETRs na matriz sedimento. Outro ponto de atenção, que diz respeito à vocação da técnica em obter imagens composicionais micrométricas, é que a homogeneidade da amostra deve ser garantida para que a vaporização na superfície de alguns microgramas de material seja representativa da amostra. Alguns efeitos de matriz, como por exemplo a dificuldade de ablação de elementos refratários, são difíceis de contornar sem a calibração com um material de composição similar. Para estudos comparativos, onde as concentrações relativas são suficientes para caracterização de uma dada região de estudo, esta técnica apresenta

excelente custo-benefício, no que se refere ao ganho de tempo para a análise e economia de reagentes tóxicos e prejudiciais ao meio-ambiente (PINTO et al., 2012).

Apesar da vantagem de poder analisar a amostra diretamente no estado sólido, na prática (FRX) e (INAA) nem sempre representam a melhor alternativa para o estudo de ETRs em sedimentos. A FRX não é sensível o suficiente para análise direta de toda a série de ETRs, pois os limites de detecção estimados para esta técnica estão na faixa de partes por milhão, devido às restrições de possibilidades de excitação para as linhas K para a maioria dos lantanídeos (SILACHYOV, 2020). Já a INAA é um método muito dispendioso, uma vez que requer um alto tempo de análise (geralmente, 6 h a 16 h) e uma infraestrutura especial para operação e destinação dos resíduos de um reator nuclear (ZAWISZA et al., 2011).

#### **4.3.1 Métodos de dissolução da amostra**

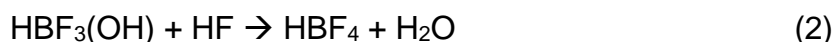
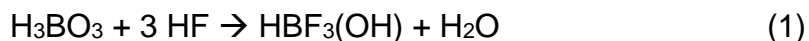
O método US EPA 3052 (1996) é amplamente utilizado para a dissolução total de amostras de sedimento para caracterização de metais e semi-metais por ICP e AAS, empregando para isso o forno micro-ondas.

A radiação micro-ondas é capaz de provocar rápido aquecimento na amostra porque provoca a migração dos íons em solução associado ao movimento de rotação do dipolo da molécula de água. Estes processos físicos geram calor de forma muito homogênea na amostra. O sistema fechado evita a perda de elementos voláteis e aumenta a pressão, contribuindo para a diminuição do tempo de digestão comparado aos sistemas de dissolução convencionais em chapa de aquecimento ou chama de queimadores gasosos (NOGUEIRA, 2010).

O escopo do método US EPA 3052 (1996) não abrange os ETRs, porque a química destes elementos é distinta, comparada a dos elementos do escopo do método: Al, Ag, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Tl, V e Zn.

Para garantir a dissolução total dos aluminossilicatos emprega-se ácido fluorídrico (HF). As terras raras podem estar ligadas às estruturas químicas dos aluminossilicatos, porém, ainda que ocorra rompimento dessas estruturas pela ação do HF, os ETRs permanecem na fração insolúvel porque os fluoretos formados são poucos solúveis e tendem a precipitar. Assim, é fundamental garantir a eliminação deste ácido após a digestão.

O método US EPA 3052 sugere algumas alternativas para a eliminação ou neutralização do HF. Uma delas seria a adição de ácido bórico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ). A adição deste composto leva a uma complexação do HF, conforme apresentado nas Equações 1 e 2:



A principal desvantagem é que a introdução deste reagente pode contribuir para gerar interferência no método de análise. Além disso, a alta concentração de boro inserida na amostra pode levar à uma contaminação da instrumentação por este elemento (efeito memória).

Uma alternativa seria a evaporação em chapa de aquecimento, realizada em sistema aberto. Este processo demanda várias horas para ser realizado. Outra sugestão é a evaporação no forno micro-ondas. Nesta configuração o rotor do forno é acoplado a uma válvula do tipo Venturi, que leva a uma redução de pressão, rebaixando, desta forma, o ponto de ebulição da mistura ácida adicionada na etapa de digestão. O vapor ácido gerado no aquecimento dos vasos é condensado em uma serpentina resfriada com água. Eventuais vapores de ácidos não condensados são neutralizados em um frasco do tipo *scrubber* que contém uma solução em meio alcalino.

Outra dificuldade possível é que alguns silicatos como o topázio e o zircão, que podem estar presentes nos sedimentos, são resistentes a dissolução com HF (POTTS, 1992). A presença destes minerais tem pouco efeito prático sobre a determinação de elementos de transição. Já para os ETRs, a partição na fase insolúvel pode levar a uma importante tendência negativa no resultado obtido. Neste caso, outros métodos de preparo de amostras devem ser empregados.

Alguns autores obtiveram melhores recuperações para os ETRs após a dissolução com ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) (KRAMER et al., 2001; MUNKSGAARD et al., 2003; ASTM, 2013).

Devido ao seu alto poder oxidante e desidratante,  $\text{HClO}_4$  é capaz de lixiviar os metais levando-os aos seus estados de oxidação mais altos (COSTA et al., 2010). Contudo, quando a concentração deste ácido atinge concentração superior ao do seu



azeótropo com água (72 %), há perigo imprevisível de explosão. Desta forma, a manipulação segura deste ácido deve ser realizada em capela de exaustão de aço inox.

Quando a dissolução por ácidos minerais não é alcançada, a fusão alcalina ou ácida pode ser uma alternativa. O contraponto é que requer a adição de reagentes que contribuem para o sinal de fundo da técnica de detecção e podem introduzir contaminantes.

Para a fusão, uma mistura sólida entre a amostra finamente moída e um reagente inorgânico eletrólito, chamado de fundente, é submetida a um aquecimento em forno do tipo mufla em temperaturas elevadas (geralmente 1000 °C). A fusão da mistura gera um “bolo” solúvel em água ou ácidos diluídos. Para garantir a fusão total apenas centenas de miligramas de amostra são empregadas, o que resulta em uma solução muito diluída.

A mistura metaborato e tetraborato de lítio ( $\text{LiBO}_2$  e  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) é frequentemente empregada como fundente pois apresentam pontos de fusão abaixo de 900 °C, dependendo da proporção da mistura. Além disso, podem ser obtidos com alto grau de pureza. Para análise por ICP-OES, a fusão alcalina empregando-se reagentes a base de Li é vantajosa pela redução das interferências espectrais, que são muito impactantes quando são utilizados sais ácidos ou básicos de Na, Ca, K ou Mg.

Usualmente, empregam-se cadinhos de platina ou níquel, porque são metais inertes capazes de resistir às temperaturas elevadas. Em alguns casos, substâncias desmoldantes tais como brometos e iodetos de metais alcalinos são adicionados para garantir que o “bolo” se desprenda do cadinho.

A principal desvantagem é que a inserção de lítio e boro em alta concentração pode causar efeito memória na instrumentação.

### **4.3.2 Técnicas de caracterização de ETRs da amostra empregadas neste trabalho**

#### **4.3.2.1 Espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)**

O emprego extensivo da técnica ICP-OES tem como principal razão sua capacidade de análise multi-elementar.

A amostra é introduzida no equipamento a partir de um aerossol produzido pela mistura da amostra bombeada a um nebulizador pneumático com argônio.

O plasma é formado a partir de um fluxo de argônio passante através de um tubo de quartzo denominado tocha. A tocha é centralizada sobre uma bobina de cobre, que quando submetida a uma alta corrente elétrica gerada por uma fonte de rádio frequência (RF), produz um campo magnético muito intenso. Elétrons livres colidem com átomos de argônio, produzindo íons e mais elétrons livres até que uma temperatura muito elevada seja estabelecida (cerca de 10.000 K). Nesta condição, o solvente da amostra é imediatamente evaporado, levando à sua atomização e posterior ionização (SKOOG, 2008).

Os íons produzidos no plasma emitem radiação em comprimentos de ondas específicos para cada elemento, com intensidade proporcional à sua concentração na amostra. Desta forma, após a calibração instrumental é possível a quantificação de elementos na ordem de concentração de partes por milhão até partes por bilhão dependendo do caso.

Duas configurações são possíveis para o sistema de detecção óptica de acordo com o seu posicionamento em relação à tocha. Na configuração radial a detecção é realizada perpendicularmente à tocha, já na configuração axial a detecção é realizada frontalmente. Esta última apresenta maior sensibilidade, isto é, menores limites de quantificação. Por outro lado, a configuração radial é mais robusta, o que significa que é menos sujeita a interferências espectrais, além de apresentar faixa de trabalho mais ampla.

### **5.3.2.2 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)**

O princípio de introdução de amostras e formação do plasma no ICP-MS é idêntico ao verificado para ICP-OES. As duas técnicas diferem quanto à detecção. Ao invés de monitorar a radiação emitida pelos íons, os próprios íons são detectados pela relação entre sua carga e massa no acoplamento com um espectrômetro de massas.

A detecção por espectrometria de massas aumenta muito a sensibilidade da técnica quando comparada à detecção óptica. Podem ser detectados teores na ordem de partes por bilhão e, em alguns casos, partes por trilhão (THOMAS, 2008).

A interface com o espectrômetro de massas é realizada por meio de cones de amostragem, além dos quais o sistema encontra-se em alto vácuo (pressões típicas entre  $10^{-4}$  a  $10^{-6}$  Pa). Ao longo de uma sequência de análises pode ocorrer depósito de material sobre os orifícios dos cones, o que leva a uma queda no sinal. Para mitigar este efeito, padrões internos são adicionados à amostra.

Os padrões internos devem ser elementos que possuem comportamento semelhante aos analitos, mas que não podem estar presentes em quantidades apreciáveis na amostra. Para amostras de sedimentos, selecionar padrões internos é uma tarefa difícil, pois sua composição pode ser muito variada, contendo metais raros e em concentrações detectáveis, que contribuem no sinal do padrão interno.

Para a maioria das instrumentações, após a interface, o feixe de íons é focalizado por um conjunto de lentes iônicas em direção a um quadrupolo. O quadrupolo é o componente principal do espectrômetro porque é o responsável pela separação sequencial dos íons de acordo com a relação massa/carga ( $m/z$ ). Trata-se de quatro barras metálicas, dispostas formando um quadrado, que são submetidas a voltagens de modo a produzir um campo elétrico capaz de separar os íons (LINGE; JARVIS, 2009).

O ajuste das voltagens das lentes iônicas e do quadrupolo é a etapa crucial durante a otimização instrumental, conhecida como *Tuning*, para garantir bons resultados. Para os sedimentos marinhos, devido ao alto teor de sólidos dissolvidos, e presença de metais majoritários, como Fe e Na, além de ácido clorídrico como meio da amostra, uma “*Tune* robusta” deve ser aplicada. Isto significa que as condições instrumentais precisam ser ajustadas de forma a evitar que outros componentes da matriz da amostra influenciem no resultado dos analitos de interesse.

Outro desafio analítico ao se trabalhar com o ICP-MS é a possibilidade de interferências isobáricas. Alguns elementos possuem isótopos com as mesmas massas que outros. Por exemplo, o  $^{142}\text{Nd}^+$  pode ser confundido com o  $^{142}\text{Ce}^+$ . Neste caso devemos optar por quantificar o Ce a partir do seu isótopo de massa 140.

Em outros casos, a interferência espectral ocorre pela formação de íons poliatômicos. Por exemplo, a formação de  $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$  provoca contribuição no sinal de  $^{151}\text{Eu}^+$ .

Os elementos terras raras apresentam detecção particularmente complexa, pois tendem a formar óxidos com muita facilidade no plasma (ARDINI et al., 2010). Como

a maioria possui alto fracionamento isotópico, as possibilidades de interferência são várias. A Tabela 1 apresenta as principais interferências isobáricas para este grupo de elementos.

Para superar este problema a tecnologia de celas de colisão e reação foi desenvolvida e aplicada nos espectrômetros modernos. Neste modo de operação, antes de atingir o quadrupolo, os íons passam por uma cela com guias multipolos, onde um fluxo de gás interage, seja colidindo com íons poliatômicos para fazer com que percam energia, seja reagindo com estes íons para alterar a sua massa. Geralmente emprega-se o gás He para colisão e o gás H<sub>2</sub> para reação, mas outras configurações são possíveis com O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, por exemplo.

**Tabela 1 - Interferências espectrais para os elementos do grupo terras raras**

<b>Analito</b>	<b>Interferências</b>
$^{142}\text{Nd}^+$	$^{142}\text{Ce}^+$
$^{151}\text{Eu}^+$	$^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$
$^{155}\text{Gd}^+$	$^{139}\text{La}^{16}\text{O}^+$
$^{156}\text{Gd}^+$	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$
$^{157}\text{Gd}^+$	$^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$
$^{158}\text{Gd}^+$	$^{142}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ ; $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$
$^{160}\text{Gd}^+$	$^{160}\text{Dy}^+$ ; $^{144}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ ; $^{144}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$
$^{161}\text{Dy}^+$	$^{145}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$
$^{162}\text{Dy}^+$	$^{146}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$
$^{163}\text{Dy}^+$	$^{147}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$
$^{164}\text{Dy}^+$	$^{164}\text{Er}^+$ ; $^{148}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ ; $^{148}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$
$^{165}\text{Ho}^+$	$^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$
$^{166}\text{Er}^+$	$^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$ ; $^{150}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$
$^{167}\text{Er}^+$	$^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$
$^{168}\text{Er}^+$	$^{152}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$
$^{169}\text{Tm}^+$	$^{153}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$
$^{170}\text{Er}^+$	$^{170}\text{Yb}^+$ ; $^{154}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ ; $^{154}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$
$^{172}\text{Yb}^+$	$^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$
$^{173}\text{Yb}^+$	$^{157}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$
$^{174}\text{Yb}^+$	$^{158}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$
$^{175}\text{Lu}^+$	$^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}^+$
$^{176}\text{Yb}^+$	$^{176}\text{Hf}^+$ ; $^{176}\text{Lu}^+$ ; $^{160}\text{Dy}^{16}\text{O}^+$ ; $^{160}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$
$^{177}\text{Hf}^+$	$^{161}\text{Dy}^{16}\text{O}^+$
$^{178}\text{Hf}^+$	$^{162}\text{Dy}^{16}\text{O}^+$
$^{179}\text{Hf}^+$	$^{163}\text{Dy}^{16}\text{O}^+$
$^{180}\text{Hf}^+$	$^{164}\text{Dy}^{16}\text{O}^+$ ; $^{164}\text{Er}^{16}\text{O}^+$

Fonte: Autor.

### 4.3.3 Técnicas complementares de caracterização dos sedimentos empregadas neste trabalho

#### 4.3.3.1 Difratomia de raios X para estudos de mineralogia

Os raios X são radiações eletromagnéticas cujo comprimento de onda é da mesma ordem de grandeza das distâncias interatômicas, ou seja, da ordem de alguns angstroms ( $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ). A incidência dos raios X sobre a matéria provoca o espalhamento da radiação. Isto ocorre porque os elétrons dos átomos são excitados e emitem a radiação na mesma frequência dos raios incidentes, porém em todas as direções. No caso de compostos cristalinos, isto é, que possuem um arranjo de átomos periódico e definido, este espalhamento ocorre em direções preferenciais nas quais ocorre a interferência construtiva dos raios espalhados. O espalhamento elástico dos raios X para um conjunto de planos cristalinos ocorre segundo a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (3),$$

em que:

$n$  = um número inteiro [a distância percorrida pelo feixe ( $2d\sin\theta$ ) é um múltiplo inteiro do comprimento de onda para que ocorra interferência construtiva];

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente;

$d$  = distância interplanar (distância entre as camadas de átomo no cristal);

$\theta$  = ângulo entre os raios X incidentes e espalhados.

Relacionando-se o comprimento de onda da radiação incidente com o ângulo de difração, por meio da Lei de Bragg, é possível determinar um conjunto de espaçamentos  $d$  permitindo a identificação da estrutura cristalina (SMART e MOORE, 2005; CULLITY e STOCK, 2001). Os valores  $d$  para os minerais naturais são conhecidos e indexados.

No difratômetro, os raios X são gerados em um tubo de raios catódicos e filtrados para a obtenção de uma radiação monocromática. Os raios difratados são detectados e contados em função do ângulo  $2\theta$ . O difratograma ( $2\theta$  versus intensidade) apresenta picos em ângulos e intensidades características.

A fração argila dos sedimentos é composta essencialmente por silicatos hidratados de ferro, alumínio, magnésio e demais metais alcalinos e alcalinos-terrosos. Os principais argilominerais são caulinita, esmectita (montmorilonita), vermiculita, illita (micas hidratadas) e clorita. Além disso, essa fração pode conter matéria orgânica e partículas finamente divididas de outros minerais tais como quartzo, pirita, mica, calcita e dolomita (MILLOT, 1970).

Os argilominerais principais apresentam estrutura lamelar, cujas camadas podem se expandir pela introdução de moléculas polares, como a água e o etilenoglicol, aumentando a distância interplanar basal ( $d$ ) (SANTOS, 1975).

Em sedimentos continentais, todos os argilominerais podem estar presentes, mas geralmente a caulinita é o majoritário. Isto ocorre porque os processos de intemperismo geralmente levam à transformação de illitas e esmectitas em caulinita. A quantidade de esmectita é fortemente aumentada em rochas vulcânicas (CAMPOS et al., 2008).

Em sedimentos marinhos, sujeitos aos processos de diagênese, geralmente predominam as micas hidratadas e esmectitas. No caso de sedimentos recentes, ainda pode predominar a caulinita (SANTOS, 1975).

### **5.3.3.2 Termogravimetria (TG)**

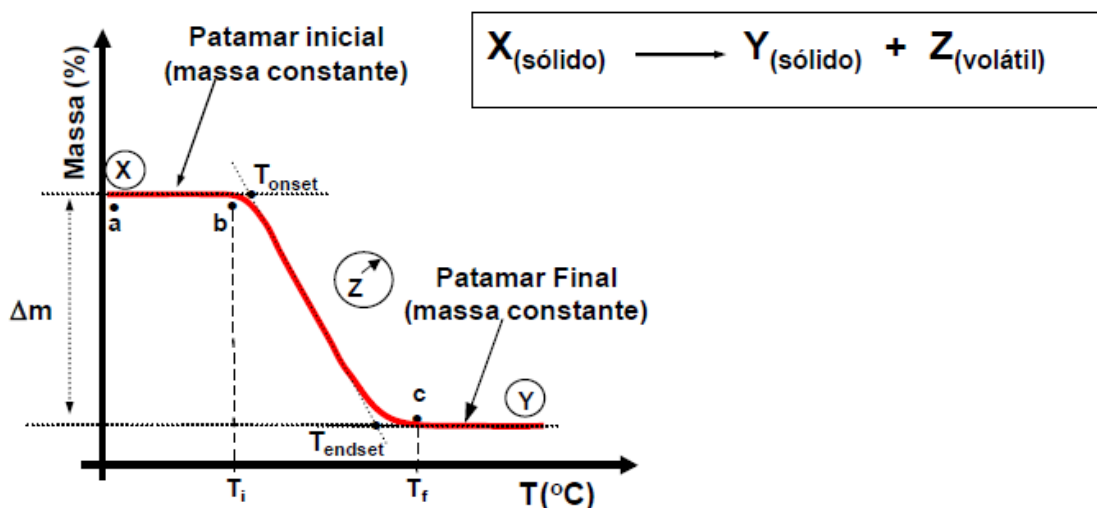
A Termogravimetria (TG) é definida como a medida da variação da massa da amostra (perda ou ganho) enquanto esta é submetida a uma programação controlada de temperatura (GIOLITO e IONASHIRO, 1988; WENDLANDT, 1986). Assim, a técnica permite verificar a ocorrência de transformações físicas e químicas que ocorrem com variações de massa, provocadas pelas alterações de temperatura. Estas transformações incluem: reações químicas que envolvam a eliminação de gases, reação da amostra com atmosfera (redução, oxidação, carbonatação), desidratação, sublimação, vaporização e adsorção/dessorção.

As medidas são realizadas numa termobalança, que consiste na associação de uma balança analítica de alta precisão a um forno, permitindo mudanças nas condições de aquecimento, atmosfera e massa de amostra.

A partir do registro da massa em função da temperatura ou tempo, obtém-se a curva termogravimétrica (curva TG). A Figura 8 ilustra uma curva TG para um

processo hipotético de decomposição térmica, que ocorre em uma única etapa. Observa-se entre os pontos a e b um patamar em que a massa se mantém constante, indicando que a substância é termicamente estável neste intervalo de temperatura. No ponto b, em que a temperatura é igual a  $T_i$ , ocorre o início da liberação do volátil Z, com conseqüente perda de massa. No ponto c ( $T_f$ ) este processo é finalizado e o composto Y é completamente formado. Como as temperaturas  $T_i$  e  $T_f$  são mais difíceis de serem determinadas, na prática, utilizam-se as temperaturas  $T_{onset}$  e  $T_{endset}$ , que representam o início e fim extrapolado do evento, respectivamente. A variação de massa entre o patamar inicial e final ( $\Delta m$ ) indica o percentual estequiométrico de perda de massa ocorrido pela conversão de X em Y.

**Figura 8** - Curva TG para um processo hipotético de decomposição térmica em uma única etapa

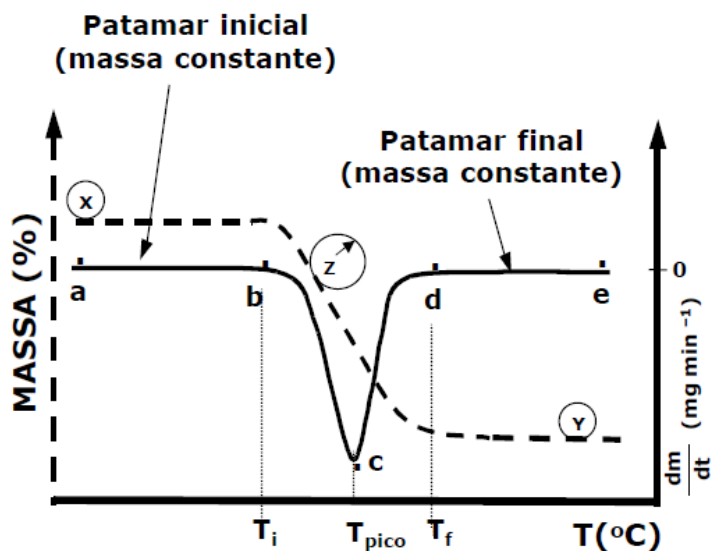


Fonte: Matos et al. (2009)

Para uma melhor visualização dos resultados obtidos, utiliza-se de um artifício matemático, que consiste na obtenção da derivada primeira da curva TG, a curva DTG, apresentada na Figura 9. A área do pico é proporcional a  $\Delta m$ . Quando a massa não varia (patamar de massa constante na curva TG) a derivada  $dm/dt$  é nula. O ponto máximo da curva DTG (inflexão) ocorre na  $T_{pico}$  e indica a temperatura na qual a massa está variando mais rapidamente.



**Figura 9** - Curvas TG (linha tracejada) e DTG (linha cheia) para uma reação de decomposição térmica em etapa única. No intervalo de temperatura entre os pontos (a) e (b), a massa é constante e corresponde ao composto X. Entre (b) e (d), isto é, temperaturas  $T_i$  e  $T_f$ , ocorre a decomposição térmica, levando à formação do composto Y e do volátil Z, que é eliminado, resultando em perda de massa. Em (c) a temperatura corresponde à  $T_{pico}$ , indicando a inflexão da curva TG. No intervalo de temperatura entre os pontos (d) e (e), a massa é constante e corresponde ao composto Y.

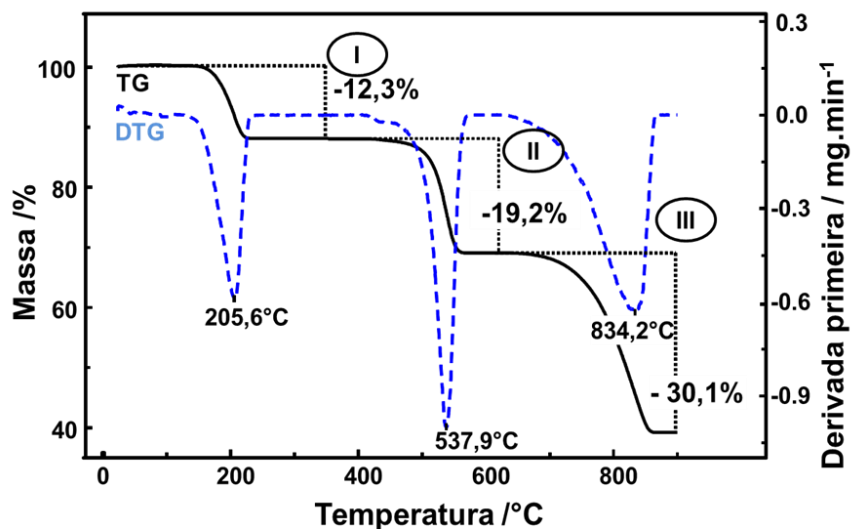


Fonte: Matos et al. (2009)

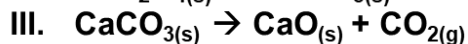
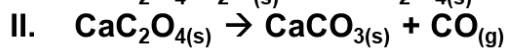
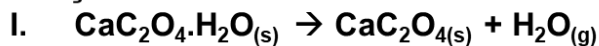
A Figura 10 apresenta as curvas TG/DTG obtidas para uma amostra de  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (massa molar  $146,116 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), que usualmente é empregada como padrão de verificação da termobalança para medidas termogravimétricas. São verificadas três etapas de perda de massa bem definidas, que correspondem, respectivamente, à eliminação de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ .

Se os valores experimentais se aproximarem dos valores calculados estequiometricamente, o sistema termogravimétrico está adequado para utilização. Os valores percentuais esperados em cada etapa de perda de massa para o  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  correspondem a, respectivamente, 12,33 % (desidratação), 19,17 % (decomposição do oxalato de cálcio anidro, com eliminação de  $\text{CO}$  e formação de  $\text{CaCO}_3$ ) e 30,12 % (decomposição de carbonato de cálcio, com eliminação de  $\text{CO}_2$  e formação de  $\text{CaO}$ ).

**Figura 10** - Curvas TG/DTG do  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  obtidas a  $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , sob atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$  ( $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Em (I),  $T_{\text{pico}} = 205,6^\circ\text{C}$ , ocorre a eliminação de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), formando oxalato de cálcio anidro ( $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ). Na etapa (II),  $T_{\text{pico}} = 537,9^\circ\text{C}$ , ocorre a eliminação de monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) formando carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ). Em (III),  $T_{\text{pico}} = 834,2^\circ\text{C}$  ocorre a eliminação de gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) formando óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ )



**Reações:**



Fonte: Autor.

Para os sedimentos marinhos são esperadas perdas de massas devido à umidade, perdas de água superficial, decomposição térmica de matéria orgânica e perda de gás carbônico proveniente do carbonato de cálcio (RODRÍGUEZ-BARROSO et al., 2006). Também podem ser consideradas perdas de massa devido a decomposição térmica de hidróxidos ou hidróxi-carbonatos metálicos e argilominerais.

## 5 M.ATERIAL E MÉTODOS

### 5.1 Coleta e pré-tratamento de amostras

A coleta das amostras foi realizada em dois períodos: junho a julho de 2017 e janeiro a fevereiro de 2019; gerando os conjuntos de amostras denominados MDBT I e MDBT II, respectivamente. Para a amostragem foram empregados Pegador de Fundo Van-Veen e MUCs (Multiple cores) a bordo do NOc Alpha Crucis.

A Figura 11 apresenta a localização geográfica das estações de coleta. Nas Figuras 12 e 13, são apresentadas em detalhe as estações, cujas coordenadas e profundidades de coleta encontram-se listadas nas Tabelas 2 e 3. Algumas amostras foram coletadas em pontos muito próximos à Costa (por exemplo os testemunhos 369 e 372). Em rigor estas amostras não pertencem à região em que são verificados os sedimentos *mudbelts*. Entretanto, receberam a mesma denominação do grupo por terem sido coletadas na mesma campanha.

Os equipamentos utilizados para a coleta são de aço inoxidável e as amostras foram acondicionadas em recipientes de plástico para evitar a contaminação. As amostras foram inicialmente congeladas e, em seguida, liofilizadas. No presente estudo foram analisadas apenas as amostras de superfície, isto é, em contato com a lâmina d'água. A seleção das amostras superficiais ocorreu porque não existem evidências de alteração nas rochas-fonte de sedimentos para os ETRs em testemunhos de até cerca de 4 m de comprimento.

Para garantir a homogeneidade, as amostras foram moídas em almofariz e pistilo de ágata até que o material fosse 100 % passante em peneira 200 mesh (abertura de 74  $\mu\text{m}$ ). As análises foram realizadas em duplicata e o teor de umidade foi estimado por gravimetria após secagem à 105 °C. Os resultados foram reportados na base seca.

**Tabela 2** - Coordenadas e profundidade das estações de coleta MDBT I

<b>Estação</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>	<b>Profundidade / m</b>
367	27°26,348'S	48°02,788'W	84
368	27°20,648'S	48°18,454'W	47,5
369	27°14,870'S	48°32,675'W	10
370	27°03,401'S	48°09,973'W	56
372	26°55,898'S	48°33,809'W	19,8
373	26°21,858'S	47°49,158'W	62
377	25°48,198'S	46°58,721'W	93
378	25°05,811'S	45°49,820'W	94
379	24°43,438'S	45°12,909'W	98

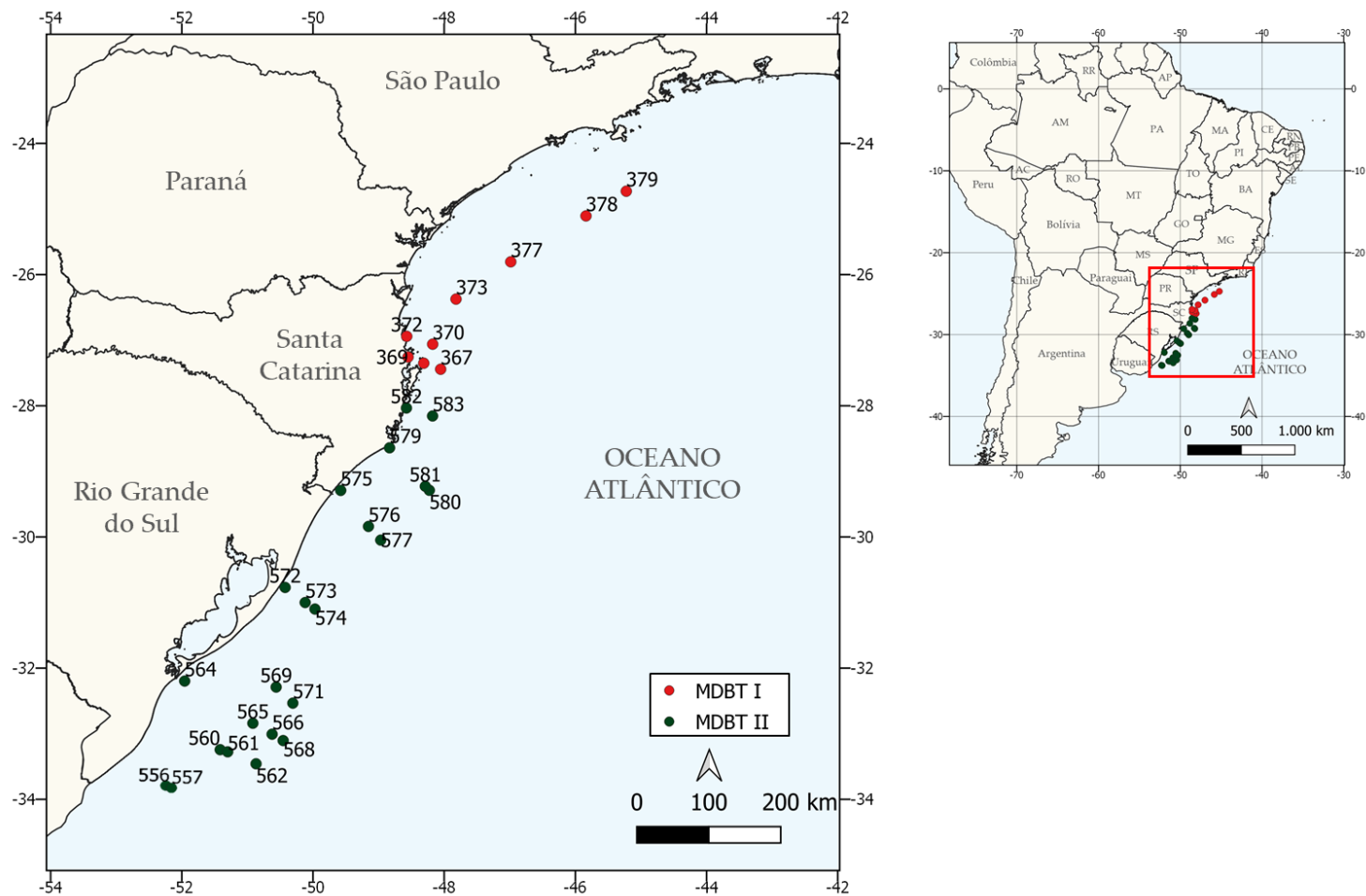
Fonte: Autor.

**Tabela 3** - Coordenadas e profundidade das estações de coleta MDBT II

<b>Estação</b>	<b>Latitude</b>	<b>Longitude</b>	<b>Profundidade (m)</b>
556	33°45,06'S	52°18,27'W	67
557	33°47,19'S	52°12,86'W	61
560	33°13,97'S	51°24,59'W	62
561	33°16,35'S	51°18,06'W	80
562	33°26,91'S	50°51,70'W	142
564	32°11,51'S	51°56,88'W	18
565	32°49,87'S	50°55,06'W	71
566	32°59,86'S	50°36,89'W	95
568	33°05,76'S	50°26,83'W	337
569	32°17,21'S	50°33,47'W	89
571	32°31,62'S	50°17,92'W	328
572	30°45,73'S	50°25,34'W	20
573	30°69,60'S	50°06,74'W	100
574	31°05,58'S	49°58,17'W	130
575	29°17,26'S	49°34,45'W	25
576	29°49,85'S	49°09,21'W	97
577	30°02,54'S	48°58,07'W	131
579	28°37,89'S	48°50,03'W	30
580	29°17,19'S	48°13,40'W	156
581	29°13,42'S	48°16,81'W	132
582	28°02,05'S	48°34,37'W	31
583	28°08,81'S	48°10,43'W	93

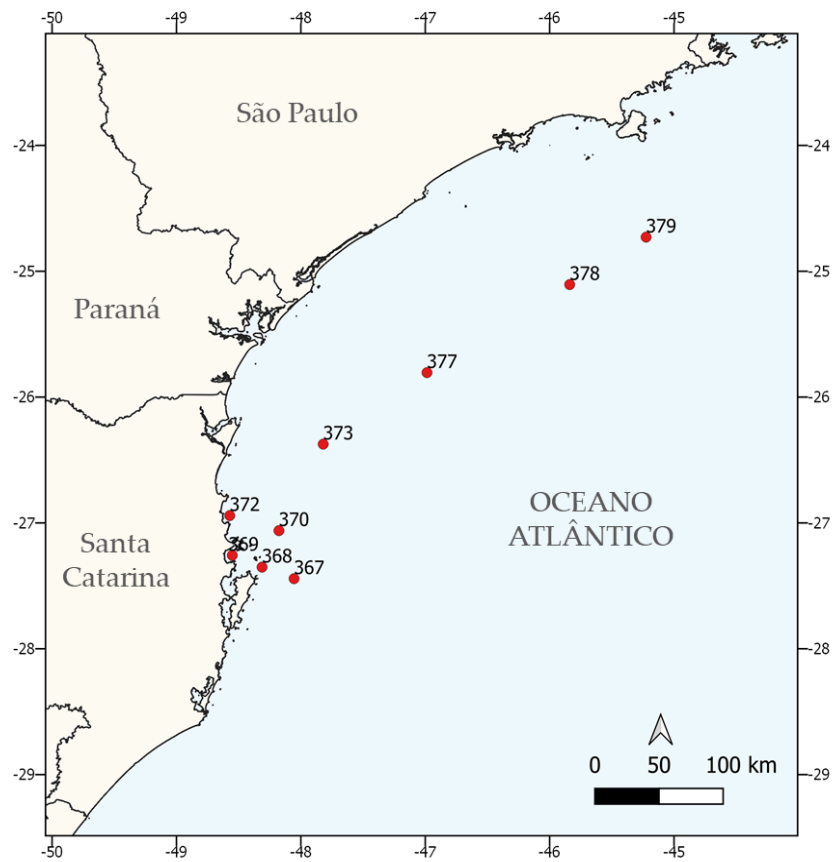
Fonte: Autor.

**Figura 11** - Estações de coleta do projeto Mudbelts. Em vermelho estão representadas as amostras coletadas durante a primeira campanha (MDBT I) e em verde as amostras coletadas durante a segunda campanha (MDBT II)



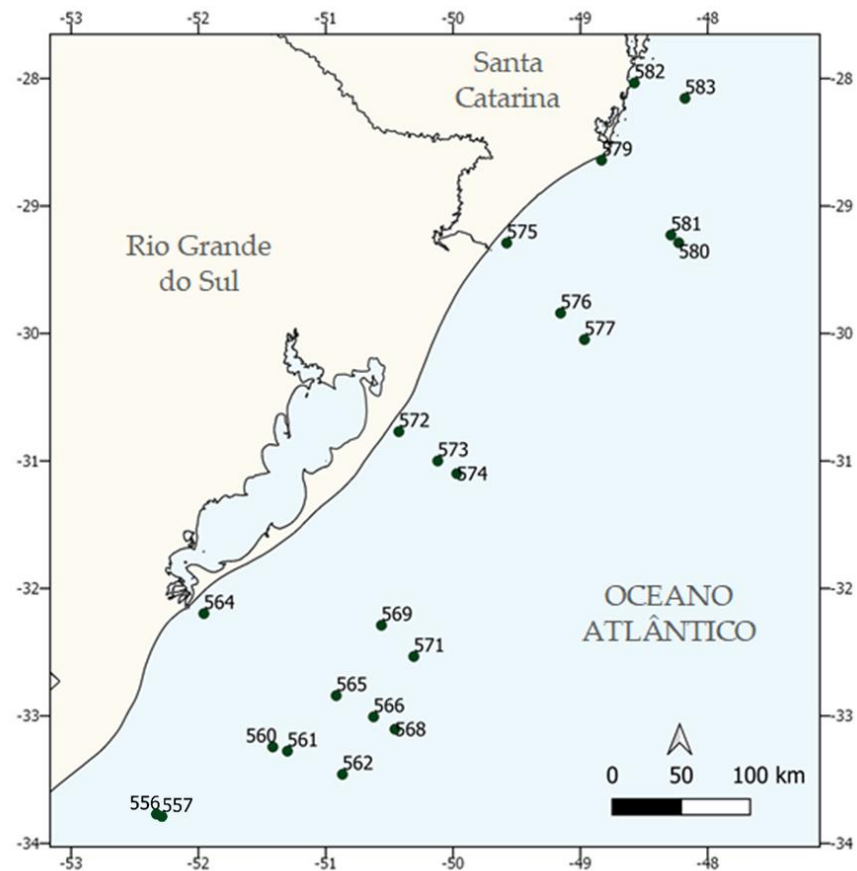
Fonte: Autor.

Figura 12. Estações de coleta MDBT I



Fonte: Autor.

Figura 13. Estações de coleta MDBT II



Fonte: Autor

Foram analisadas três amostras de sedimento da região do Estuário do Rio de La Plata (Aldebaran – Uruguai) denominadas com o prefixo AE; e três amostras de sedimento do Estuário do Rio Paraíba do Sul, denominadas com o prefixo RPS. Essas amostras foram consideradas *End Members* da área de estudo. A Tabela 4 apresenta as coordenadas de coleta.

**Tabela 4** – Coordenadas dos pontos de coleta das amostras *End Members*. O prefixo AE indica amostras coletadas no estuário do Rio de La Plata e o prefixo RPS indica amostras coletadas no Estuário do Rio Paraíba do Sul

Estação	Latitude	Longitude
AE1	36°12,012'S	54°47,988'W
AE8	37°00,042'S	53°59,976'W
AE15	36°48,000'S	53°24,000'W
RPS4	21° 36,007'S	41°03,106'W
RPS8	21°31,826'S	40°57,909'W
RPS12	21°37,081'S	41°00,830'W

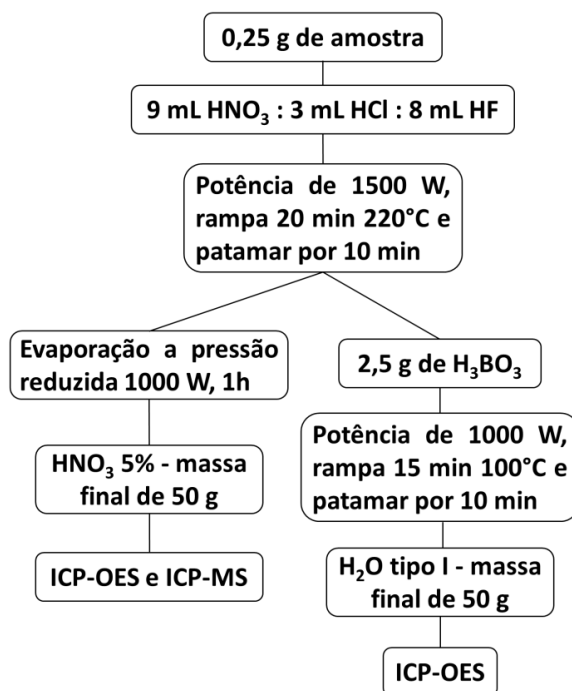
Fonte: Autor.

## 5.2 Desenvolvimento de métodos de digestão

Foram testados quatro métodos de digestão, resumidamente apresentados nas Figuras 14 a 16. Os ácidos foram empregados na forma concentrada (P.A.): HCl 37 %, HNO<sub>3</sub> 65 %, HF 48 % e HClO<sub>4</sub> 70-72 %. Após a digestão por micro-ondas, foram derivados dois métodos de eliminação de HF. Um deles foi a evaporação assistida por micro-ondas à pressão reduzida. O outro foi a complexação do HF pela adição de ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>). O segundo método seria capaz de ressolubilizar os fluretos de ETRs a partir da formação de BF<sub>3</sub>. Contudo, devido ao alto teor de HF, a quantidade de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> adicionada necessária para garantir a complexação fez com que houvesse supressão de sinal por ICP-OES. Por este motivo, este método foi abortado, adotando-se somente a evaporação.

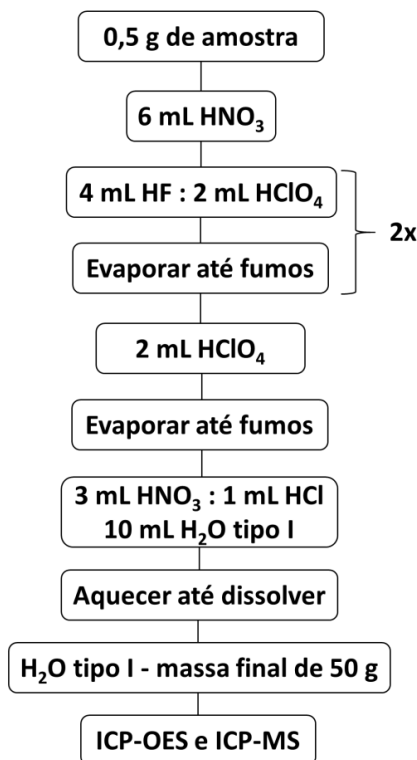
A fusão alcalina é geralmente realizada em cadinhos de platina. Porém após os testes iniciais verificou-se que o uso de cadinhos de grafite foi mais adequado, pois as pastinhas (ou “bolo”) do fundido desprenderam-se do cadinho sem a necessidade de adição de desmoldante, o que contribui para um *background* mais baixo no ICP-OES.

**Figura 14** - Metodologias de análise por micro-ondas: eliminação de HF por evaporação à pressão reduzida assistida por micro-ondas e complexação com  $H_3BO_3$ . Ácidos concentrados (P.A.)



Fonte: Autor.

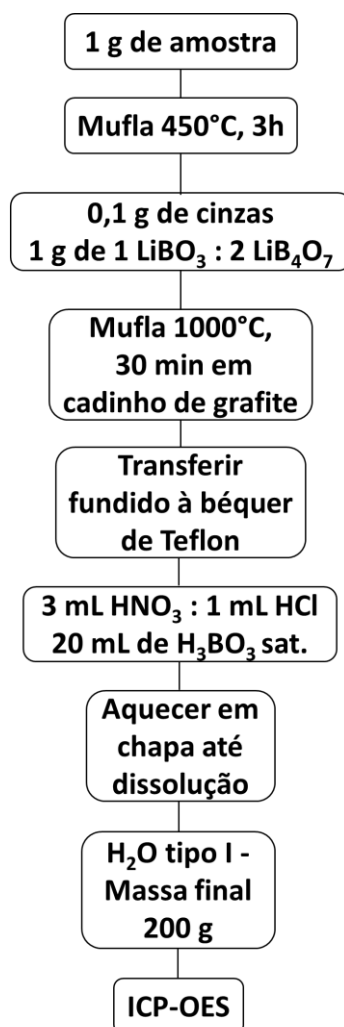
**Figura 15** – Metodologia empregada para digestão em chapa de aquecimento com  $HClO_4$ . Ácidos concentrados (P.A.)



Fonte: Autor.



**Figura 16** – Metodologia empregada para Fusão alcalina



Fonte: Autor.

### 5.3 Desenvolvimento de métodos para análise de ETRs por ICP-OES e ICP-MS

Foram empregados cinco materiais de referência durante o desenvolvimento das metodologias de análise: 1) BCR 667: Sedimento estuarino; 2) SRM NIST 2702: Sedimento marinho; 3) MESS-4: Sedimento marinho; 4) JLk-1: Sedimento de córrego; 5) JLk-2: Sedimento de lago. Somente BCR 667 apresentou valores certificados, isto é, acompanhados de incerteza, para toda a série dos ETRs.

O método da fusão alcalina foi testado somente por ICP-OES devido ao alto teor de sólidos dissolvidos e risco de contaminação persistente de boro no ICP-MS. As configurações de ICP-OES radial e axial foram avaliadas. Os parâmetros encontram-se nas Tabelas 5, 6 e 7.

Os elementos maiores (Ca, Ti, Al, Fe, K e Mg) e menores (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, P, Pb, Sc, V e Zn) também foram analisados por ICP-OES na configuração axial para estudos complementares. Os comprimentos de onda ( $\lambda$ ) utilizados encontram-se na Tabela 8. Os  $\lambda$ s para os ETRs serão apresentados como resultados da validação.

**Tabela 5** – Parâmetros instrumentais empregados no ICP-MS Agilent 7500ce

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição</b>
Potência	1500 W
RF <i>matching</i>	1,8 V
Profundidade amostra	6 mm
Gás do plasma	0,8 mL.min <sup>-1</sup>
Gás auxiliar	0,2 mL.min <sup>-1</sup>
Bomba peristáltica	0,1 rpm
Temperatura da câmara	10 °C
Lente de extração 1	0 V
Lente de extração 2	-145 V a -140 V
Lente Omega Bias Ce	- 18 V
Lente Omega-Ce	- 2 V a 2 V
Entrada da célula	- 30 V
Saída da célula	- 45 V a - 40 V
Foco do quadrupolo	1 V a 5 V / -15 V modo colisão
Bias do quadrupolo	-1 V a 3 V / -16 V modo colisão
Gás da cela de colisão	He, 4 mL.min <sup>-1</sup>

Fonte: Autor.

**Tabela 6** - Parâmetros instrumentais empregados no ICP-OES axial Varian 710-ES

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição</b>
Potência	1100 W
Fluxo de gás do plasma	15 L.min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás auxiliar	1,5 L.min <sup>-1</sup>
Nebulizador	OneNeb
Câmara de nebulização	Concêntrica
Pressão do Nebulizador	200 kPa
Tempo de leitura da replicata	15 s
Replicatas	3
Rotação da bomba	15 rpm
Tempo de estabilização	15 s
Tempo de amostragem (amostrador automático)	30 s
Limpeza HNO <sub>3</sub> 5 %	30 s

Fonte: Autor.

**Tabela 7** - Parâmetros instrumentais empregados no ICP-OES radial Varian MPX

<b>Parâmetro</b>	<b>Condição</b>
Potência	1100 W
Fluxo de gás do plasma	15 L.min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás auxiliar	1,5 L.min <sup>-1</sup>
Nebulizador	V-groove
Câmara de nebulização	Sturman-Masters
Fluxo do Nebulizador	0,6 L.min <sup>-1</sup>
Altura de observação	8
Tempo de leitura da replicata	20 s
Replicatas	3
Rotação da bomba	15 rpm
Limpeza HNO <sub>3</sub> 5 %	60 s

Fonte: Autor.

**Tabela 8** - Comprimentos de onda utilizados para a análise dos elementos maiores e menores por ICP-OES

<b>Elemento</b>	<b><math>\lambda</math> / nm</b>
Al	396,152
As	493,408
Ba	214,439
Ca	396,847
Cd	230,786
Co	267,716
Cr	327,395
Cu	257,61
Fe	238,204
K	766,491
Mg	279,553
Mn	231,604
Ni	177,434
P	220,353
Pb	335,372
Sc	189,925
Ti	334,941
V	292,401
Zn	213,857

Fonte: Autor.

#### **5.4. Validação das metodologias de caracterização de ETRs**

Para a validação das metodologias foram estudadas as Figuras de Mérito para os métodos de caracterização de ETRs: Sensibilidade, Linearidade, Seletividade, Precisão e Exatidão.

##### **5.4.1 Sensibilidade**

A sensibilidade de um método é o parâmetro que indica se o método é capaz de identificar e quantificar o mensurando, isto é, a propriedade ou analito que está sob

determinação. Quantitativamente, este parâmetro é indicado pelos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) do método.

O LD do método é definido como a concentração mínima em que o analito pode ser identificado com um nível de confiança especificado.

A abordagem utilizada para a estimativa deste parâmetro foi a chamada  $3\sigma$ . Para isso, foram realizadas 10 medidas do branco analítico para cada método. O branco analítico é uma solução que contém todos os reagentes usados para análise, porém sem o analito. Este branco foi submetido a todas as etapas a que a amostra precisar ser submetida para sua análise.

O LD estimado pelo método  $3\sigma$  é definido como três vezes o desvio padrão ( $s$ ) obtido para as medidas do branco analítico (ELLISON, 2009).

Assumindo-se que os resultados das medidas do branco analítico possuem uma distribuição normal em torno de sua média ( $x_{\text{branco}}$ ) e que um nível de confiança de 95 % é aceitável, podemos obter um intervalo de confiança para a concentração. Consultando a tabela  $t$  de Student, para vários graus de liberdade, temos que  $t = 1,65$  no nível de significância estabelecido. Como o limite de detecção é o valor de concentração mínima para que seja detectado, podemos defini-lo como o intervalo de confiança superior (4):

$$LD = x_{\text{branco}} + (1 \times s \times 1,65) + (1 \times s \times 1,65) = x_{\text{branco}} + 3,3 s \quad (4)$$

Como a amostra é submetida a diluição, o limite foi multiplicado pelo fator de diluição empregado, de acordo com o método de digestão.

O limite de quantificação (LQ) é definido como a concentração mínima na qual o analito pode ser quantificado com um nível de confiança especificado. Usualmente, considera-se aceitável um LQ de 10 vezes o desvio padrão obtido para o branco analítico. Trata-se de uma convenção, que não possui embasamento estatístico.

#### **5.4.2 Linearidade**

A linearidade de um método é o parâmetro que indica o intervalo no qual a resposta analítica é linearmente proporcional à concentração do analito, podendo ser obtida uma curva de calibração para o método. Este parâmetro indica a faixa de concentrações na qual o método é aplicável (DANZER, 2007).

O ajuste da curva de calibração foi obtido pelo método dos mínimos quadrados. Um dos parâmetros utilizados para verificar a linearidade do método é o coeficiente de correlação ( $r$ ), que indica a covariância do sinal analítico (ordenada) e relação à concentração (abscissa). Quanto mais próximo de 1, menor será o erro do ajuste. No entanto, apenas este parâmetro não é suficiente para garantir a aderência do ajuste linear à curva de calibração analítica. O estudo dos resíduos permite detectar desvios de linearidade, que estão relacionados a possíveis interferências no método de análise. Os resíduos da regressão devem estar homogeneamente dispersos em torno da abscissa (homocedasticidade) e a soma dos resíduos próxima à zero.

#### **5.4.3 Seletividade**

A seletividade é a figura de método que indica se o método é seletivo a um determinado analito. Idealmente a resposta analítica deve ser proporcional somente à presença do analito de interesse, isto é, deve ser livre de interferências de outros componentes da amostra. No caso do ICP-MS, a possível presença de interferências isobáricas (ver Tabela 1) afeta a seletividade do método, por esse motivo, foi necessário o emprego de cela de colisão (He) para os seguintes elementos: Ce, Gd, Tb, Dy e Ho.

A seleção dos isótopos para a análise por ICP-MS e dos comprimentos de onda para a análise por ICP-OES foi realizada com base nos resultados do estudo de precisão e exatidão.

#### **5.4.4 Estudo de Precisão e Exatidão**

De acordo com a ISO 5725-1 (1994), a exatidão é definida como o grau de concordância entre o resultado de um teste e um valor de referência. Assim, quanto mais próximo o valor medido estiver em relação a um valor de referência, mais exato é o método.

A precisão é um parâmetro que indica a concordância entre os resultados de um teste. Desta forma, não está relacionado o valor verdadeiro, isto é, um método que apresenta alta concordância entre seus resultados independentes apresenta boa

precisão, contudo isto não significa que necessariamente os valores estão exatos. Além disso, a precisão de um método depende das condições em que foi obtida.

A precisão pode ser estimada em condições de repetibilidade. Isto significa que resultados independentes são obtidos por meio do mesmo método, em um único laboratório, pelo mesmo analista, empregando-se o mesmo equipamento e num curto período. A repetibilidade fornece valores mais baixos que a reprodutibilidade, que é obtida quando o mesmo método é aplicado em diferentes laboratórios, analistas e equipamentos.

A ISO *Guide* 33 (2015) apresenta critérios para o uso de materiais de referência na avaliação de precisão e exatidão. Para a correta avaliação, deve ser realizado o maior esforço possível para obter um material de referência certificado (MRC) com características de matriz semelhantes à amostra, e que possua valores certificados para as propriedades de interesse. A partir de pelo menos seis medidas independentes do MRC, empregando-se o método em desenvolvimento, é possível uma avaliação estatística adequada.

A avaliação de precisão é realizada por meio de um teste *Qui*-quadrado, onde  $s_w$  é o desvio padrão intralaboratorial obtido em condições de repetibilidade e  $\sigma_{wo}$  o desvio padrão intralaboratorial requerido, estabelecido pelo método.

$$\chi^2 = \left( \frac{s_w}{\sigma_{wo}} \right)^2 \quad (5)$$

O valor  $\chi^2$  é comparado com o valor de  $\chi^2_{tabela}$  obtido pela distribuição *Qui*-quadrado, com nível de significância de 95 % para N-1 graus de liberdade, dividido pelos graus de liberdade.

$$\chi^2_{tabela} = \frac{\chi^2_{N-1;0,95}}{N-1} \quad (6)$$

Os critérios de precisão, conforme sugeridos pela ISO *Guide* 33 (2015) são:

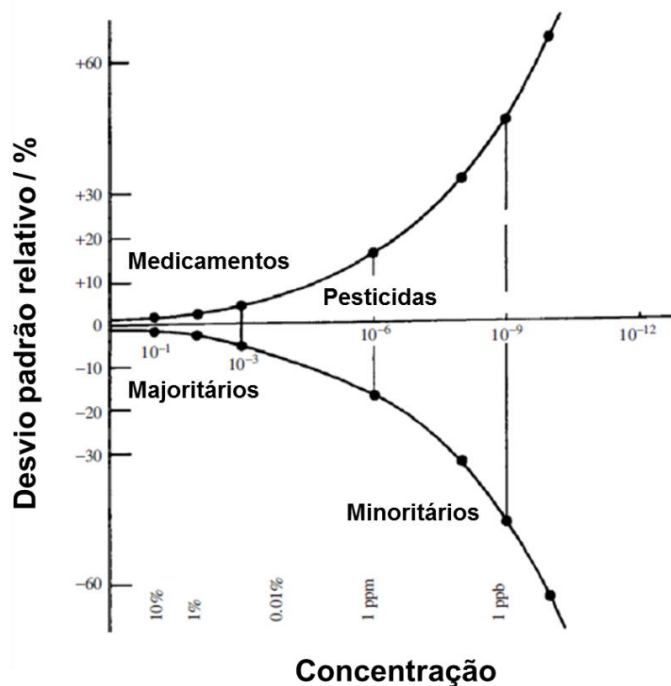
$\chi^2 \leq \chi^2_{tabela}$  : Não há evidências de que o método não é tão preciso quanto o requerido.

$\chi^2 > \chi^2_{tabela}$  : Há evidências que o método não é tão preciso quanto o requerido.

O estabelecimento do valor requerido para  $\sigma_{wo}$  é de responsabilidade do especialista. Em geral, os métodos normalizados apresentam os valores de desvio padrão em condições de repetibilidade obtidos por meio de consenso interlaboratorial.

Quando estes valores não são conhecidos, uma alternativa é utilizar uma função característica. A partir de seus estudos Horwitz (1982) conseguiu demonstrar uma relação entre o desvio padrão de reprodutibilidade e a concentração do analito (c) adimensional, conhecida graficamente como a “trombeta de Horwitz” (Figura 17). Posteriormente, a partir de dados de programas interlaboratoriais foram definidas outras funções características de acordo com a faixa de concentrações (THOMPSON, 2012).

**Figura 17.** "Trombeta de Horwitz": o gráfico indica que o desvio padrão de reprodutibilidade aumenta quanto menor a concentração do analito



Fonte: Adaptado de Prichard e Barwick, 2007

$$s_R = \begin{cases} 0,22c, & \text{se } c < 1,2 \cdot 10^{-7} \\ 0,02c^{0,8495}, & \text{se } 1,2 \cdot 10^{-7} \leq c \leq 0,138 \\ 0,01c^{0,5}, & \text{se } c > 0,138 \end{cases} \quad (7)$$



Como a função característica provê o desvio padrão de reprodutibilidade  $s_R$  é necessário atribuir uma relação entre  $s_{wo}$  e  $s_R$ .

A avaliação de exatidão segundo a *Guide 33* é realizada considerando-se a comparação da média obtida experimentalmente  $\bar{x}$  com o valor certificado  $m$ . A diferença entre estes valores deve ser menor ou igual à incerteza da diferença [ $U(d)$ ]. Por sua vez, a incerteza da diferença é composta pela incerteza de medição ( $U_{\text{medição}}$ ) e incerteza do MRC empregado ( $U_{\text{MRC}}$ ).

$$d = \bar{x} - m \quad (8)$$

$$|d| \leq U(|d|) \quad (9)$$

$$U(|d|) = \sqrt{U_{\text{medição}}^2 + U_{\text{MRC}}^2} \quad (10)$$

Não foi realizado um estudo mais detalhado para estudar a robustez do método quanto aos parâmetros e condições de medição. A robustez pode ser definida como a capacidade de fornecer resultados com precisão e exatidão aceitáveis ainda que ocorram variações analíticas durante a medição. Um estudo de robustez adequado depende da correta identificação das variáveis que podem afetar o resultado. Exemplos de variáveis passíveis ao estudo de robustez: alterações ambientais como variação de temperatura, umidade relativa e pressão atmosférica; mudanças de analistas ou equipamentos e variações no tempo de preparo de amostras. Quanto à matriz da amostra, foram empregados MRCs de diferentes origens, contribuindo assim para aumentar a robustez do método na matriz sedimento.

## 5.5 Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos no difratômetro do tipo Bragg-Brentano, da marca Bruker modelo D8 *Advance* do Instituto de Geociências da USP. Os parâmetros experimentais foram: 40 kV, 40  $\mu$ A, varredura de 2 até 65 ( $2\Theta$ ), passo de 0,5 e 1 s por passo.

As amostras foram preparadas a partir de uma suspensão em água deionizada. A eliminação da halita (NaCl) foi realizada por sucessivas trocas de água após a decantação. Para concentração da fase argila, alíquotas da suspensão obtidas após 10 min de agitação foram suportadas sob uma lâmina de vidro. A secagem foi realizada a temperatura ambiente.

Após a aquisição dos difratogramas as lâminas de vidro foram submetidas à saturação com etilenoglicol por 12 h para confirmar a presença de esmectita.

As concentrações relativas de Caulinita, Clorita, Ilita e Esmectita foram estimadas de acordo com o método proposto por Heath e Pias (1979), denominado método Biscaye corrigido. Este método fornece uma estimativa da concentração relativa dos quatro argilominerais considerando que a soma das concentrações é 100 %, assim permite inferir somente a proporção relativa entre eles e não a concentração real na amostra.

Foram calculadas as seguintes áreas dos picos dos difratogramas para as amostras tal qual: 1)  $d = 10 \text{ \AA}$  – Ilita (001); 2)  $d = 7 \text{ \AA}$  – Caulinita (001) + Clorita (002); 3)  $d = 3,58 \text{ \AA}$  – Caulinita (002); 4)  $d = 3,54 \text{ \AA}$  – Clorita (004). Para as amostras glicoladas foi calculada a área do pico em  $d = 17 \text{ \AA}$  – Esmectita (001).

Para estimar a área relativa à Caulinita [001] e à Clorita [002] em  $d=7 \text{ \AA}$ , foi considerada a proporção entre as áreas verificadas em  $d = 3,58 \text{ \AA}$  e  $d = 3,54 \text{ \AA}$ . As Equações 11 a 14 apresentam as estimativas para cada argilomineral, onde I = Ilita, S = Esmectita, K = Caulinita e C = Clorita.

$$\% I = \frac{4 \times (\text{Ilita [001]}) \times 100}{\text{Esmectita [001]} + 4 \times (\text{Ilita [001]}) + 2 \times (\text{Caulinita [001]}) + 2 \times (\text{Clorita [002]})} \quad (11)$$

$$\% E = \frac{(\text{Esmectita [001]}) \times 100}{\text{Esmectita [001]} + 4 \times (\text{Ilita [001]}) + 2 \times (\text{Caulinita [001]}) + 2 \times (\text{Clorita [002]})} \quad (12)$$

$$\% K = \frac{2 \times (\text{Caulinita [001]}) \times 100}{\text{Esmectita [001]} + 4 \times (\text{Ilita [001]}) + 2 \times (\text{Caulinita [001]}) + 2 \times (\text{Clorita [002]})} \quad (13)$$

$$\% C = \frac{2 \times (\text{Clorita [002]}) \times 100}{\text{Esmectita [001]} + 4 \times (\text{Ilita [001]}) + 2 \times (\text{Caulinita [001]}) + 2 \times (\text{Clorita [002]})} \quad (14)$$

Este método não provê as concentrações de minerais não argilosos, tais como feldspatos, hematita e quartzo. Por outro lado, a simplificação do modelo matemático, permite que ele seja facilmente empregado, sem a necessidade de um *software* licenciado para o refinamento Rietveld, por exemplo.

## **5.6 Termogravimetria**

As curvas TG/DTG foram obtidas na termobalança modelo TGA-51 (Shimadzu) do Instituto de Química da USP, sob atmosfera dinâmica de ar ( $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), empregando-se cadinho de Pt, razão de aquecimento de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  até  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  e massa de amostra ( $30,0 \pm 0,5$ ) mg.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Validação da metodologia de análise

Os métodos de preparo de amostras: dissolução assistida por micro-ondas, digestão em chapa de aquecimento com  $\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$  e fusão alcalina foram aplicados. Para a fusão alcalina somente a análise por ICP-OES foi testada, com isso, devido à baixa concentração desses elementos, somente Y, Ce, La e Nd puderam ser analisados.

Para o ICP-OES na configuração radial, a câmara de nebulização ciclônica, que é mais sensível, chegou a ser testada. Como este sistema suporta menor teor de sólidos totais dissolvidos, a amostra precisou ser mais diluída. Se por um lado houve um ganho de sinal, por outro houve perda devido à diluição, somado ao *background* que foi maior nesta configuração. Nd não pode ser analisado devido a maior contribuição de interferências. Por este motivo, a câmara de nebulização do tipo Sturman-Masters foi mantida.

#### 6.1.1 Sensibilidade

As Tabelas 9 e 10 apresentam os limites de quantificação (LQ's) estimados para a detecção por ICP-OES e ICP-MS, respectivamente. Os comprimentos de onda foram selecionados experimentalmente de acordo com a relação sinal/ruído. Os limites de quantificação foram estimados de acordo com o método de digestão, portanto os resultados foram multiplicados pela diluição do método, para retratar a menor concentração na amostra possível para quantificação.

**Tabela 9** – Limites de quantificação obtidos por ICP-OES após fusão alcalina

Elemento	Comprimento de onda / nm	LQ axial/ mg.kg <sup>-1</sup>	LQ radial/ mg.kg <sup>-1</sup>
Ce	418,659	42	9,3
Dy	353,171	6,3	1,7
Er	326,487	20	4,2
Eu	412,972	0,2	0,7
Gd	336,224	8	17
Ho	341,644	4,2	3,4
La	408,671	8,3	1,1
Lu	291,108	0,5	3,9
Nd	406,108	2,3	7,6
Pr	417,939	1,1	15
Sm	359,259	6,1	3,6
Tb	367,636	8,5	5,7
Tm	346,220	4,0	3,8
Y	371,079	1,3	0,6
Yb	328,937	0,1	0,6

Fonte: Autor.

A configuração axial para ICP-OES foi menos sensível que a radial para os elementos Ce, Dy, Er, Ho, Sm, Tb e Y. Isto se deve a um maior *background* para esses elementos nesta configuração. Os comprimentos de onda selecionados foram iguais para as duas configurações. As principais interferências verificadas para os elementos do grupo terras raras ocorrem dentro do grupo, isto é, as emissões dos elementos terras raras ocorrem em linhas muito próximas entre si.

Além disso, o método da fusão alcalina empregou uma diluição de aproximadamente 1000 vezes, o que contribuiu para uma sensibilidade insuficiente para análise por ICP-OES em sedimentos para a maioria dos elementos da série.

Somente ICP-MS é sensível o suficiente para a análise de todo o grupo das terras raras. Os limites para a digestão em micro-ondas são próximos aos da dissolução em chapa de aquecimento com uso de HClO<sub>4</sub>.

**Tabela 10** – Limites de quantificação obtidos por ICP-MS após digestão em micro-ondas e dissolução em chapa de aquecimento com uso de HClO<sub>4</sub>

Elemento	Massa / u.m.a.	Modo	LQ Micro-ondas/ mg.kg <sup>-1</sup>	LQ HClO <sub>4</sub> / mg.kg <sup>-1</sup>
Ce	140	C	0,04	0,04
Dy	161	C	0,016	0,011
Er	166	P	0,011	0,006
Eu	151	P	0,005	0,005
Gd	157	C	0,016	0,020
Ho	165	C	0,005	0,001
La	139	P	0,20	0,24
Lu	175	P	0,05	0,05
Nd	146	P	0,014	0,024
Pr	141	P	0,003	0,005
Sm	147	P	0,013	0,009
Tb	159	C	0,006	0,003
Th	232	P	0,026	0,006
Tm	169	P	0,024	0,001
U	238	P	0,010	0,008
Y	89	P	0,20	0,20
Yb	172	P	0,013	0,008

C = Cella de colisão; P = Padrão

Fonte: Autor.

### 6.1.2 Linearidade

A Tabela 11 apresenta os parâmetros da regressão para ICP-MS, técnica a qual foi selecionada para análise das amostras e avaliação da precisão e exatidão. As equações explicam mais de 99,99 % do comportamento observado e a soma dos resíduos é virtualmente nula.

**Tabela 11** - Parâmetros da regressão da curva analítica para a determinação por ICP-MS

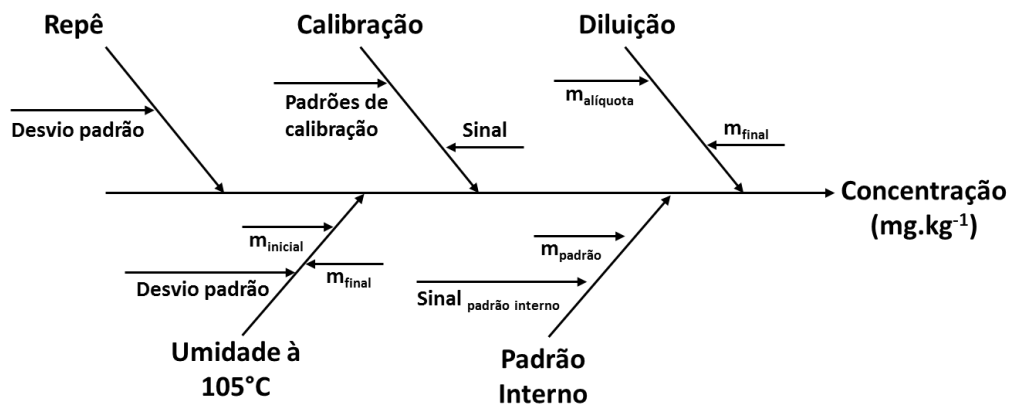
Elemento	Faixa de Concentração / $\mu\text{g.kg}^{-1}$	R	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> ajustado	Soma dos Resíduos
Ce	0,1 - 40	0,999948	0,999897	0,999891	$1.10^{-14}$
Dy	0,1 - 40	0,999986	0,999972	0,999971	$-7.10^{-15}$
Er	0,1 - 40	0,999985	0,999970	0,999968	$-2.10^{-14}$
Eu	0,1 - 40	0,999965	0,999930	0,999926	$2.10^{-14}$
Gd	0,1 - 40	0,999936	0,999871	0,999864	$-2.10^{-15}$
Ho	0,1 - 40	0,999982	0,999964	0,999963	$-4.10^{-14}$
La	0,1 - 40	0,999956	0,999911	0,999906	$-1.10^{-14}$
Lu	0,1 - 40	0,999983	0,999966	0,999964	$-3.10^{-14}$
Nd	0,1 - 40	0,999988	0,999975	0,999974	$-2.10^{-14}$
Pr	0,1 - 40	0,999956	0,999911	0,999906	$2.10^{-14}$
Sm	0,1 - 40	0,999970	0,999939	0,999936	$-4.10^{-15}$
Tb	0,1 - 40	0,999989	0,999979	0,999977	$2.10^{-14}$
Th	0,1 - 40	0,999917	0,999834	0,999826	0
Tm	0,1 - 40	0,999982	0,999964	0,999962	$-5.10^{-14}$
U	0,1 - 40	0,999901	0,999801	0,999791	$-6.10^{-15}$
Y	0,1 - 40	0,999911	0,999822	0,999812	$1.10^{-14}$
Yb	0,1 - 40	0,999976	0,999952	0,999949	$-1.10^{-14}$

Fonte: Autor.

### 6.1.3 Avaliação de incertezas

A avaliação de incertezas foi realizada a partir do modelo ilustrado pela Figura 18.

**Figura 18** - Diagrama de causa e efeito para a estimativa da incerteza da concentração dos ETRs



Fonte: Autor.

Na Equação 15 é descrito o modelo matemático para o mensurando na detecção por ICP-OES. O modelo para estimativa da incerteza combinada é indicado pelas Equações 16 e 17, sendo  $s$  o desvio padrão e a incerteza associada à curva de calibração ( $u_{curva}$ ). A incerteza associada às massas (máximo = 0,0003 g) foi considerada desprezível. A estimativa da incerteza expandida ( $U$ ) foi apresentada na Equação 18, sendo  $k$  aproximadamente 2 para o nível de confiança de 95 %.

$$C (mg.kg^{-1}) = \frac{m_{final}}{m_{amostra}} \cdot c_{lida} (mg.kg^{-1}) \cdot \frac{100}{(100-Umidade)} \quad (15)$$

$$u_c (mg.kg^{-1}) = \sqrt{\left(\frac{\partial c_{lida}}{\partial C}\right)^2 \cdot (u_{curva})^2 + \left(\frac{\partial m_{final}}{\partial C}\right)^2 \cdot (u_{m_{final}})^2 + \left(\frac{\partial m_{amostra}}{\partial C}\right)^2 \cdot (u_{m_{amostra}})^2 + \left(\frac{\partial Umidade}{\partial C}\right)^2 \cdot (u_{Umidade})^2 + s^2} \quad (16)$$

$$u_c (mg.kg^{-1}) = \sqrt{\left(\frac{m_{final}}{m_{amostra}} \cdot \frac{100}{(100-Umidade)}\right)^2 \cdot (u_{curva})^2 + \left(\frac{m_{final}}{m_{amostra}} \cdot c_{lida} (mg.kg^{-1}) \cdot \frac{100}{(100-Umidade)^2}\right)^2 \cdot (u_{Umidade})^2 + s^2} \quad (17)$$

$$U (mg.kg^{-1}) = k \cdot u_c \quad (18)$$



Na detecção por ICP-MS, há mais uma diluição gravimétrica, cuja contribuição para a incerteza final também foi desconsiderada. Na Equação 19 é apresentado o modelo para o mensurando, sendo que a concentração lida refere-se ao sinal da amostra dividido pelo sinal do padrão interno. A solução de padrão interno contém In, Re e Rh na concentração 50  $\mu\text{g.kg}^{-1}$ . A incerteza combinada foi estimada de acordo com a Equação 20.

$$C (\text{mg.kg}^{-1}) = \frac{m_{final1}}{m_{amostra}} \cdot \frac{m_{final2}}{m_{aliquota}} \cdot \frac{c_{lida} (\mu\text{g.kg}^{-1})}{10} \cdot \frac{1}{(100-Umidade)} \quad (19)$$

$$u_c (\text{mg.kg}^{-1}) = \sqrt{\left( \frac{m_{final1}}{m_{amostra}} \cdot \frac{m_{final2}}{m_{aliquota}} \cdot \frac{1}{10} \cdot \frac{1}{(100-Umidade)} \right)^2 \cdot (u_{curva})^2 + \left( \frac{m_{final1}}{m_{amostra}} \cdot \frac{m_{final2}}{m_{aliquota}} \cdot \frac{c_{lida} (\text{mg.kg}^{-1})}{10} \cdot \frac{1}{(100-Umidade)^2} \right)^2 \cdot (u_{Umidade})^2 + s^2} \quad (20)$$

Na Tabela 12 encontram-se os resultados obtidos por ICP-MS para o MRC BCR 667 e suas respectivas incertezas, considerando os dois métodos de dissolução empregados. Foi possível verificar uma recuperação mais alta para a digestão por micro-ondas. No entanto, como será apresentado a seguir, isto foi válido somente para este material de referência, em que a digestão por micro-ondas foi total.

**Tabela 12** - Resultados obtidos para o MRC BCR 667 por ICP-MS, empregando-se a digestão em micro-ondas e a dissolução em chapa de aquecimento com HClO<sub>4</sub>

Elemento	Digestão em Micro-ondas		Dissolução com HClO <sub>4</sub>		BCR 667
	Resultado / mg.kg <sup>-1</sup>	Recuperação / %	Resultado / mg.kg <sup>-1</sup>	Recuperação / %	Certificado / mg.kg <sup>-1</sup>
Ce	56,1 ± 2,3	99	52,2 ± 1,9	92	56,7 ± 2,5
Dy	4,0 ± 0,2	100	3,6 ± 0,4	90	4,0 ± 0,1
Er	2,22 ± 0,16	94	1,90 ± 0,16	81	2,35 ± 0,15
Eu	1,05 ± 0,24	104	1,01 ± 0,24	104	1,01 ± 0,05
Gd	4,8 ± 0,4	109	4,8 ± 0,4	109	4,4 ± 0,1
Ho	0,74 ± 0,17	94	0,65 ± 0,17	81	0,80 ± 0,06
La	28,3 ± 1,1	102	26,2 ± 0,12	94	27,8 ± 1,0
Lu	0,30 ± 0,16	92	0,24 ± 0,17	74	0,325 ± 0,020
Nd	25,3 ± 1,0	101	24,0 ± 0,8	96	25,0 ± 1,4
Pr	6,5 ± 0,4	107	6,1 ± 0,3	100	6,1 ± 0,5
Sm	5,0 ± 0,3	106	4,8 ± 0,3	102	4,7 ± 0,2
Tb	0,72 ± 0,13	106	0,65 ± 0,13	96	0,68 ± 0,02
Th	9,8 ± 0,5	98	9,0 ± 0,6	90	10,0 ± 0,5
Tm	0,31 ± 0,17	95	0,26 ± 0,18	80	0,326 ± 0,025
U	2,24 ± 0,40	99	1,88 ± 0,39	83	2,26 ± 0,15
Y	21,1 ± 0,6	–	18,0 ± 0,6	–	16,7-25,3
Yb	2,03 ± 0,20	92	1,66 ± 0,20	75	2,20 ± 0,09

Fonte: Autor.

#### 6.1.4 Precisão e Exatidão

As Tabelas 13 e 14 apresentam os parâmetros de validação para a análise por ICP-MS por digestão em micro-ondas e dissolução em chapa com HClO<sub>4</sub>, respectivamente.

**Tabela 13** - Parâmetros de validação obtidos por ICP-MS após digestão ácida por micro-ondas

Elemento	Média / mg.kg <sup>-1</sup>	s <sub>w</sub> / mg.kg <sup>-1</sup>	σ <sub>wo</sub> / mg.kg <sup>-1</sup>	Graus de liberdade (n-1)	χ <sub>crítico</sub>	χ <sub>calculado</sub>	U <sub>medição</sub> / mg.kg <sup>-1</sup>	d  / mg.kg <sup>-1</sup>	U( d ) / mg.kg <sup>-1</sup>
Ce	56,1	1,1	3,3	6	2,10	0,12	1,15	0,58	3,33
Dy	4,03	0,07	0,35	6	2,10	0,06	0,1	0,023	0,24
Er	2,22	0,03	0,22	6	2,10	0,02	0,08	0,13	0,22
Eu	1,02	0,02	0,11	6	2,10	0,02	0,12	0,05	0,24
Gd	4,8	0,20	0,38	6	2,10	0,28	0,2	0,38	0,41
Ho	0,74	0,02	0,09	6	2,10	0,03	0,09	0,06	0,19
La	28,3	0,5	1,8	6	2,10	0,09	0,55	0,49	1,45
Lu	0,298	0,005	0,04	6	2,10	0,02	0,08	0,03	0,16
Nd	25,3	0,5	1,65	6	2,10	0,09	0,5	0,3	1,7
Pr	6,5	0,12	0,50	6	2,10	0,05	0,2	0,37	0,63
Sm	5,03	0,11	0,4	6	2,10	0,08	0,15	0,37	0,35
Tb	0,72	0,01	0,08	6	2,10	0,03	0,07	0,03	0,14
Th	9,75	0,27	0,75	6	2,10	0,13	0,25	0,25	0,69
Tm	0,310	0,003	0,04	6	2,10	0,01	0,09	0,02	0,20
U	2,24	0,06	0,21	6	2,10	0,07	0,25	0,02	0,42
Yb	2,03	0,04	0,21	6	2,10	0,04	0,10	0,17	0,21

Fonte: Autor.

**Tabela 14** - Parâmetros de validação obtidos por ICP-MS após dissolução ácida em chapa de aquecimento com HClO<sub>4</sub>

Elemento	Média / mg.kg <sup>-1</sup>	s <sub>w</sub> / mg.kg <sup>-1</sup>	σ <sub>wo</sub> / mg.kg <sup>-1</sup>	Graus de liberdade (n-1)	χ <sub>crítico</sub>	χ <sub>calculado</sub>	U <sub>medição</sub> / mg.kg <sup>-1</sup>	d  / mg.kg <sup>-1</sup>	U( d ) / mg.kg <sup>-1</sup>
Ce	52,2	0,9	3,3	5	2,21	0,08	0,95	4,5	3,1
Dy	3,60	0,05	0,35	5	2,21	0,02	0,2	0,408	0,415
Er	1,90	0,04	0,22	5	2,21	0,03	0,16	0,45	0,35
Eu	1,01	0,03	0,11	5	2,21	0,05	0,12	0,01	0,24
Gd	4,81	0,07	0,38	5	2,21	0,03	0,20	0,401	0,409
Ho	0,65	0,01	0,09	5	2,21	0,01	0,17	0,15	0,34
La	26,2	0,7	1,8	5	2,21	0,15	0,6	1,63	1,53
Lu	0,239	0,003	0,04	5	2,21	0,005	0,08	0,09	0,16
Nd	24,0	0,4	1,65	5	2,21	0,06	0,4	1,0	1,6
Pr	6,1	0,1	0,5	5	2,21	0,06	0,15	0,02	0,57
Sm	4,84	0,08	0,4	5	2,21	0,04	0,15	0,18	0,35
Tb	0,65	0,01	0,08	5	2,21	0,02	0,07	0,03	0,14
Th	9,0	0,15	0,76	5	2,21	0,04	0,3	1,0	0,75
Tm	0,26	0,01	0,04	5	2,21	0,04	0,09	0,06	0,18
U	1,88	0,02	0,21	5	2,21	0,01	0,2	0,38	0,42
Yb	1,66	0,02	0,21	5	2,21	0,01	0,1	0,54	0,21

Fonte: Autor.

Para os dois métodos de preparo de amostra obteve-se  $\chi_{\text{calculado}} \leq \chi_{\text{crítico}}$  em todos os casos, indicando precisão adequada. Na digestão por micro-ondas somente para Sm foi verificada leve tendência, que deve estar associada a incorreções na estimativa de incerteza. Já para dissolução em chapa de aquecimento, pequenas tendências negativas foram verificadas para Ce, Er, La, Th e Yb.

Y não foi testado por ser elemento informativo no MRC.

#### **6.1.5 Robustez quanto à matriz da amostra**

As Tabelas 15 e 16 apresentam os resultados obtidos para os MRC's NIST 2702 e MESS-4. Os resultados obtidos para os MR's JLk-1 e JSd-2 estão na Tabela 17. Para estes materiais, em que, após a digestão por micro-ondas verificou-se resíduo insolúvel, baixas recuperações foram verificadas por meio deste método de preparo da amostra. Portanto, apesar do emprego do forno micro-ondas ser desejável pela maior segurança e rapidez que o trabalho com  $\text{HClO}_4$ , dependendo da composição do sedimento, nem sempre é a melhor alternativa. Este caso ilustra bem a importância de estudar a robustez do método, pois se considerássemos somente o MRC BCR 667 para a validação poderíamos eleger equivocadamente um único método de preparo de amostras. Como o ponto de ebulição do  $\text{HClO}_4$  é de 204 °C, o emprego deste ácido permite manter a amostra em temperaturas mais elevadas e por mais tempo que nos programas de aquecimento por micro-ondas convencionais, garantindo assim a extração dos ETRs.

**Tabela 15** - Resultados obtidos para o MRC NIST 2702 por ICP-MS

Elemento	Digestão em micro-ondas		Dissolução com HClO <sub>4</sub>		NIST 2702
	Resultado / mg.kg <sup>-1</sup>	Recuperação / %	Resultado / mg.kg <sup>-1</sup>	Recuperação / %	Certificado / mg.kg <sup>-1</sup>
La	7	10	76,5 ± 0,4	104	73,5 ± 4,2
Ce	8	6	130 ± 2	106	123,4 ± 5,8
Nd	8	-	67 ± 2	-	(56)
Sm	2	-	12,3 ± 0,2	-	(10,8)
Th	3	15	21,0 ± 0,4	102	20,51 ± 0,96
U	6	-	9,2 ± 0,4	-	(10,4)

(Valor informativo) Incerteza > 100 %

Fonte: Autor.

**Tabela 16** - Resultados obtidos para o MRC MESS-4 por ICP-MS

Elemento	MESS-4		
	Micro-ondas / mg.kg <sup>-1</sup>	HClO <sub>4</sub> / mg.kg <sup>-1</sup>	Certificado / mg.kg <sup>-1</sup>
Ce	37	70	(72)
Eu	1,1	1,4	(1,3)
La	22	36	(35)
Lu	0,33	0,31	(0,11)
Nd	21	32	(42)
Sm	4,4	6,0	(5,5)
Th	8	11	(12)
U	3,1 ± 0,3	3,3 ± 0,3	3,4 ± 0,4
Yb	2,2	2,1	(2)

(Valor informativo) Incerteza > 100 %

Fonte: Autor.

**Tabela 17 - Resultados obtidos para os MR's JLk-1 e JSd-2 por ICP-MS**

Elemento	JLk-1			JSd-2		
	Micro-ondas / mg.kg <sup>-1</sup>	HClO <sub>4</sub> / mg.kg <sup>-1</sup>	Certif. / mg.kg <sup>-1</sup>	Micro-ondas / mg.kg <sup>-1</sup>	HClO <sub>4</sub> / mg.kg <sup>-1</sup>	Certif. / mg.kg <sup>-1</sup>
Ce	48	93	87,9	18,9	22,1	23,4
Dy	3	7,10	6,57	3,0	3,0	2,86
Er	1,6	3,9	3,59	1,8	1,7	1,48
Eu	0,7	1,43	1,27	1,03	1,05	0,81
La	19	43	40,6	8,8	10,9	11,3
Lu	0,2	0,51	0,571	0,24	0,19	0,252
Nd	17	40	35,7	11,1	12,7	13,2
Pr	4	10,1	8,53	2,5	2,9	2,4
Sm	3	8,5	7,87	2,7	3,0	2,68
Tb	0,5	1,19	1,23	0,47	0,48	0,44
Th	7	20,2	19,5	1,9	2,4	2,33
U	2,6	3,9	3,88	1,01	0,90	1,1
Y	15	36	40	16,3	15,3	17,4
Yb	1,6	3,6	3,99	1,7	1,4	1,67

Incerteza > 100 %

Fonte: Autor.

A presença de minerais insolúveis mesmo após a digestão com micro-ondas é difícil de prever e, por isso, só pode ser verificada na prática. Na Tabela 18 estão listados os resultados obtidos por fusão alcalina no ICP-OES radial. Estes resultados evidenciam que a fusão alcalina é uma alternativa viável para a análise deste grupo. Como desvantagens, temos uma sensibilidade pobre por ICP-OES e uma dificuldade técnica no ICP-MS, que se refere à introdução de altas concentrações de B com risco de efeito memória.

**Tabela 18** - Resultados obtidos por ICP-OES empregando-se a fusão alcalina

Material	Elemento	Concentração / mg.kg <sup>-1</sup>			
		Y	Ce	La	Nd
BCR 667	Resultado	23,0 ± 0,3	53 ± 8	27,7 ± 0,5	25 ± 3
	Valor Certificado	(16,7-25,3)	56,7 ± 2,5	27,8 ± 1,0	25 ± 1
MESS-4	Resultado	23,1 ± 0,3	73,7 ± 0,9	37 ± 2	31 ± 4
	Valor Certificado	(20)	(72)	(35)	(42)
NIST 2702	Resultado	42,5 ± 0,5	138 ± 24	76 ± 27	61 ± 4
	Valor Certificado	-	123 ± 6	73,5 ± 4,2	(56)
JLk-1	Resultado	45 ± 7	93 ± 3	44 ± 11	36 ± 6
	Valor Certificado	(40)	(87,9)	(40,6)	(35,7)
JSd-2	Resultado	17 ± 1	25 ± 5	12 ± 4	11 ± 2
	Valor Certificado	(17,4)	(23,4)	(11,3)	(13,2)

(Valor informativo)

Fonte: Autor.

### 6.1.6 Considerações finais sobre a validação da metodologia de análise

Com relação ao método de preparo de amostras, foi possível verificar que, nos casos em que não ocorreu dissolução total pela digestão assistida por micro-ondas, foi necessário o uso de HClO<sub>4</sub> para completa lixiviação dos ETRs associados à fração insolúvel. O método da fusão alcalina também se mostrou eficiente na dissolução desses elementos, tendo como desvantagem a possibilidade de contaminação permanente por B no ICP-MS.

Quanto ao método de detecção, o ICP-MS foi capaz de quantificar toda a série de elementos em estudo. As interferências isobáricas puderam ser superadas pelo uso da tecnologia de cela de colisão, além de um ajuste das voltagens das lentes iônicas durante a otimização instrumental (*Tune*). A partir do ICP-OES foi possível



determinar somente Y, Ce, La e Nd, pois a técnica não apresentou sensibilidade suficiente para quantificar os demais elementos da série dos lantanídeos.

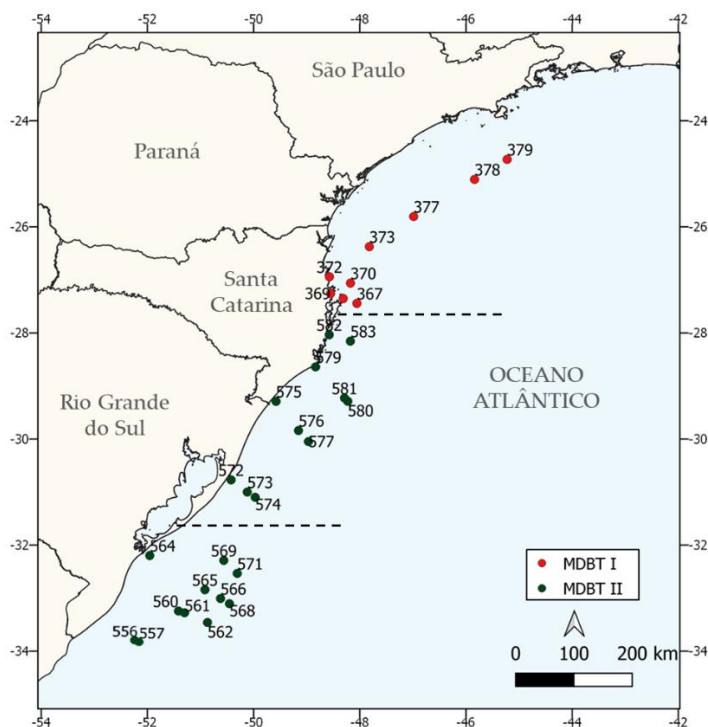
Desta forma a metodologia adotada para a determinação dos ETRs nos sedimentos dos *mudbelts* do Sul e Sudeste do Brasil foi: 1) Dissolução das amostras por digestão assistida por micro-ondas com HNO<sub>3</sub> + HCl + HF como primeira opção; 2) Nos casos em que há resíduo insolúvel após a digestão por micro-ondas, realiza-se a digestão em chapa com HNO<sub>3</sub> + HF + HClO<sub>4</sub>; 3) Análise por ICP-MS.

Uma sugestão para trabalhos futuros seria a utilização de sistemas de decomposição com câmara de reação única assistidos por micro-ondas. Nestes sistemas recentemente desenvolvidos, a amostra e as soluções ácidas são inseridas em uma câmara que é pressurizada com um gás inerte, como o N<sub>2</sub>. Como a câmara recebe uma contrapressão do gás inerte é possível realizar programas de aquecimento que chegam à 300 °C, com pressões elevadas (acima de 100 bar) sem que haja risco de explosão (MORAES et al., 2019). Desta forma, seria possível substituir o uso do HClO<sub>4</sub>, devido aos riscos durante a manipulação deste reagente.

## **6.2 Caracterização de ETRs nos sedimentos da região dos *mudbelts***

Para a apresentação dos resultados, as amostras de sedimento superficial MDBT II foram subdivididas de acordo com a localização geográfica em 556 a 571 e 572 a 583, conforme indicado na Figura 19. As concentrações de ETRs obtidas estão nas Tabelas 19 a 21. Foram apresentados também as concentrações de Th e U (série dos actíneos) para comparação qualitativa, pois esses dois elementos químicos não foram utilizados para os cálculos de *proxy*  $\sum\text{ETRLs}/\sum\text{ETRPs}$  que serão apresentados a seguir.

**Figura 19 - Subdivisão das amostras para apresentação dos resultados**



Fonte: Autor.

A normalização dos resultados foi realizada pelas concentrações da UCC (*Upper Continental Crust*) e do condrito de Leedley, listadas na Tabela 22. A normalização pela UCC foi a que apresentou melhor resolução, conforme ilustrado pelas Figuras 20 e 21, para as amostras de sedimento superficial MDBT I. Por esse motivo, esta normalização foi eleita para a representação gráfica dos demais resultados.

**Tabela 19 – Concentração de ETRs para as amostras de sedimento superficial MDBT I**

Elemento / Testemunho	Concentração / mg.kg <sup>-1</sup>								
	367	368	369	370	372	373	377	378	379
Y	18,4 ± 1,2	16,8 ± 0,5	21,8 ± 0,8	19,3 ± 0,8	15,8 ± 2,5	17,6 ± 0,07	19,3 ± 0,1	19,5 ± 0,3	8,2 ± 1,5
La	25,4 ± 3,1	23,0 ± 1,5	24,9 ± 0,7	28,5 ± 1,4	33,4 ± 8,0	26,5 ± 1,8	28,6 ± 0,9	30,0 ± 0,7	15,1 ± 2,9
Ce	54,4 ± 5,9	49,9 ± 0,9	52,0 ± 1,6	60,1 ± 1,5	49,9 ± 5,5	56,5 ± 2,3	61,7 ± 1,0	65,7 ± 0,5	33,6 ± 6,6
Pr	6,6 ± 0,3	5,8 ± 0,2	6,2 ± 0,2	7,0 ± 0,2	7,3 ± 1,6	6,5 ± 0,4	7,1 ± 0,2	7,4 ± 0,2	3,7 ± 0,7
Nd	25,4 ± 2,4	23,1 ± 0,8	24,0 ± 0,3	28,0 ± 0,1	26,9 ± 5,5	25,6 ± 1,5	28,0 ± 0,5	29,1 ± 0,5	14,6 ± 2,8
Sm	5,2 ± 0,4	4,62 ± 0,15	4,80 ± 0,11	5,52 ± 0,12	4,87 ± 0,92	5,03 ± 0,30	5,66 ± 0,46	5,72 ± 0,16	2,58 ± 0,43
Eu	1,15 ± 0,09	1,04 ± 0,03	1,05 ± 0,04	1,20 ± 0,02	0,99 ± 0,20	1,10 ± 0,06	1,18 ± 0,01	1,23 ± 0,02	0,56 ± 0,11
Gd	5,11 ± 0,45	4,66 ± 0,14	4,88 ± 0,02	5,46 ± 0,16	3,79 ± 0,62	4,99 ± 0,13	5,43 ± 0,07	5,65 ± 0,26	2,48 ± 0,45
Tb	0,70 ± 0,04	0,63 ± 0,01	0,71 ± 0,01	0,74 ± 0,02	0,49 ± 0,07	0,67 ± 0,02	0,73 ± 0,01	0,75 ± 0,01	0,32 ± 0,05
Dy	3,95 ± 0,17	3,63 ± 0,09	4,15 ± 0,11	4,13 ± 0,04	2,91 ± 0,25	3,78 ± 0,15	4,13 ± 0,02	4,20 ± 0,17	1,74 ± 0,31
Ho	0,73 ± 0,05	0,67 ± 0,01	0,80 ± 0,01	0,76 ± 0,02	0,52 ± 0,05	0,69 ± 0,02	0,75 ± 0,02	0,76 ± 0,01	0,31 ± 0,06
Er	2,11 ± 0,12	1,95 ± 0,10	2,78 ± 0,04	2,23 ± 0,06	1,84 ± 0,24	1,97 ± 0,07	2,15 ± 0,06	2,19 ± 0,06	0,86 ± 0,16
Tm	0,29 ± 0,02	0,27 ± 0,02	0,36 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0,25 ± 0,03	0,27 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,29 ± 0,01	0,11 ± 0,02
Yb	1,96 ± 0,08	1,82 ± 0,05	2,55 ± 0,07	2,06 ± 0,03	1,82 ± 0,22	1,85 ± 0,04	1,99 ± 0,06	2,03 ± 0,02	0,77 ± 0,15
Lu	0,31 ± 0,01	0,30 ± 0,02	0,41 ± 0,01	0,33 ± 0,01	0,29 ± 0,03	0,29 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,14 ± 0,02
Th	9,30 ± 0,96	8,45 ± 0,46	9,49 ± 0,77	10,3 ± 1,0	10,8 ± 2,6	9,71 ± 1,3	10,8 ± 0,7	11,6 ± 0,9	4,56 ± 0,67
U	2,25 ± 0,20	2,21 ± 0,20	3,97 ± 0,33	2,36 ± 0,02	3,91 ± 0,40	2,24 ± 0,03	2,44 ± 0,18	2,70 ± 0,13	1,51 ± 0,07

Fonte: Autor.

**Tabela 20 - Concentração de ETRs para as amostras de sedimento superficial MDBT II - 556 a 571**

Elemento / Testemunho	Concentração / mg.kg <sup>-1</sup>										
	556	557	560	561	562	564	565	566	568	569	571
Y	19,0 ± 0,5	13,6 ± 0,7	14,7 ± 0,5	17,8 ± 0,5	8,7 ± 0,7	22 ± 1	19 ± 2	8,1 ± 0,6	15,6 ± 0,5	21 ± 1	20 ± 1
La	26 ± 1	17 ± 2	14 ± 2	20,1 ± 0,7	16,6 ± 0,8	31,0 ± 0,2	24 ± 2	10,3 ± 0,5	20,0 ± 0,3	30 ± 1	26 ± 2
Ce	57 ± 10	35 ± 3	29 ± 4	41,9 ± 0,7	42 ± 2	61 ± 2	51 ± 5	22 ± 1	42 ± 2	62 ± 2	55 ± 6
Pr	6,5 ± 0,2	4,2 ± 0,3	3,7 ± 0,3	5,0 ± 0,2	4,3 ± 0,1	7,6 ± 0,1	6,1 ± 0,5	2,6 ± 0,1	5,0 ± 0,1	7,3 ± 0,2	6,5 ± 0,5
Nd	25,3 ± 0,3	17 ± 1	15 ± 1	20,1 ± 0,7	16,9 ± 0,4	29,2 ± 0,6	24 ± 2	10,0 ± 0,5	19,1 ± 0,1	28 ± 1	25 ± 2
Sm	5,1 ± 0,2	3,3 ± 0,2	3,2 ± 0,2	4,1 ± 0,1	3,4 ± 0,1	5,9 ± 0,1	4,8 ± 0,4	2,0 ± 0,1	3,9 ± 0,1	5,7 ± 0,2	5,1 ± 0,5
Eu	1,17 ± 0,02	0,84 ± 0,05	0,91 ± 0,03	1,10 ± 0,03	0,79 ± 0,01	1,26 ± 0,03	1,16 ± 0,09	0,50 ± 0,03	0,96 ± 0,03	1,29 ± 0,04	1,18 ± 0,09
Gd	5,3 ± 0,7	3,5 ± 0,3	3,3 ± 0,2	4,2 ± 0,1	3,4 ± 0,1	5,9 ± 0,4	4,9 ± 0,4	2,0 ± 0,1	3,8 ± 0,3	5,4 ± 0,4	4,9 ± 0,4
Tb	1,0 ± 0,4	0,7 ± 0,3	0,7 ± 0,3	0,8 ± 0,3	0,6 ± 0,3	1,1 ± 0,3	0,9 ± 0,3	0,5 ± 0,3	0,8 ± 0,3	1,0 ± 0,3	0,9 ± 0,2
Dy	4,1 ± 0,4	2,8 ± 0,1	2,9 ± 0,1	3,5 ± 0,1	2,3 ± 0,2	4,6 ± 0,2	3,9 ± 0,3	1,6 ± 0,1	3,1 ± 0,1	4,3 ± 0,2	3,9 ± 0,3
Ho	0,9 ± 0,4	0,7 ± 0,3	0,7 ± 0,3	0,8 ± 0,3	0,6 ± 0,3	1,0 ± 0,3	0,9 ± 0,3	0,5 ± 0,3	0,7 ± 0,3	0,9 ± 0,3	0,9 ± 0,3
Er	2,1 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,60 ± 0,04	1,92 ± 0,03	1,09 ± 0,09	2,4 ± 0,1	2,1 ± 0,2	0,86 ± 0,06	1,7 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,1 ± 0,2
Tm	0,32 ± 0,07	0,24 ± 0,06	0,25 ± 0,05	0,29 ± 0,05	0,17 ± 0,05	0,36 ± 0,06	0,32 ± 0,05	0,15 ± 0,05	0,26 ± 0,05	0,34 ± 0,06	0,32 ± 0,04
Yb	2,0 ± 0,1	1,5 ± 0,1	1,55 ± 0,05	1,79 ± 0,03	1,0 ± 0,1	2,2 ± 0,1	1,9 ± 0,2	0,85 ± 0,06	1,61 ± 0,05	2,1 ± 0,1	2,0 ± 0,2
Lu	0,32 ± 0,07	0,24 ± 0,06	0,26 ± 0,05	0,29 ± 0,05	0,15 ± 0,05	0,35 ± 0,06	0,31 ± 0,05	0,14 ± 0,05	0,26 ± 0,05	0,33 ± 0,05	0,31 ± 0,05
Th	8,9 ± 0,7	5,4 ± 0,3	4,6 ± 0,3	6,4 ± 0,2	5,9 ± 0,5	10,1 ± 0,6	8 ± 1	2,9 ± 0,3	6,5 ± 0,5	10,0 ± 0,6	9 ± 1
U	1,9 ± 0,2	1,5 ± 0,2	1,52 ± 0,08	1,75 ± 0,09	1,94 ± 0,09	1,9 ± 0,1	2,0 ± 0,3	0,84 ± 0,08	1,6 ± 0,2	2,5 ± 0,2	2,8 ± 0,4

Fonte: Autor.

**Tabela 21** - Concentração de ETRs para as amostras de sedimento superficial MDBT II - 572 a 583

Elemento / Testemunho	Concentração / mg.kg <sup>-1</sup>										
	572	573	574	575	576	577	579	580	581	582	583
Y	13 ± 1	16,9 ± 0,6	16,5 ± 0,5	3,3 ± 0,1	21,7 ± 0,8	19 ± 1	8,4 ± 0,5	17 ± 2	16,5 ± 0,3	4,2 ± 0,2	13,7 ± 0,7
La	13 ± 1	23 ± 1	21,8 ± 0,7	4,5 ± 0,2	32,3 ± 0,4	30 ± 2	12,8 ± 0,3	21 ± 1	18,2 ± 0,5	5,5 ± 0,2	18,0 ± 0,6
Ce	26 ± 2	46 ± 1	43,2 ± 0,9	8,9 ± 0,3	68 ± 5	59 ± 4	25,2 ± 0,9	43 ± 3	35,2 ± 0,7	12,4 ± 0,2	37 ± 2
Pr	3,3 ± 0,3	5,8 ± 0,2	5,4 ± 0,1	1,15 ± 0,04	8,0 ± 0,1	7,2 ± 0,5	3,2 ± 0,1	5,8 ± 0,4	4,9 ± 0,1	1,36 ± 0,01	4,5 ± 0,2
Nd	13 ± 1	22,2 ± 0,7	21,1 ± 0,3	4,6 ± 0,2	31 ± 1	28 ± 2	12,3 ± 0,5	24 ± 2	20,6 ± 0,6	5,3 ± 0,1	17,6 ± 0,7
Sm	2,7 ± 0,2	4,5 ± 0,1	4,2 ± 0,1	0,87 ± 0,05	6,2 ± 0,1	5,5 ± 0,3	2,4 ± 0,1	4,5 ± 0,3	3,9 ± 0,1	1,0 ± 0,1	3,5 ± 0,1
Eu	0,79 ± 0,06	1,05 ± 0,03	1,03 ± 0,01	0,23 ± 0,01	1,35 ± 0,03	1,21 ± 0,09	0,55 ± 0,04	0,99 ± 0,07	0,86 ± 0,01	0,27 ± 0,03	0,85 ± 0,03
Gd	2,8 ± 0,3	4,5 ± 0,2	4,3 ± 0,1	0,83 ± 0,03	6,2 ± 0,2	5,4 ± 0,3	2,4 ± 0,1	4,6 ± 0,4	4,0 ± 0,1	1,17 ± 0,03	3,6 ± 0,1
Tb	0,7 ± 0,3	1,04 ± 0,02	1,00 ± 0,02	0,57 ± 0,01	1,23 ± 0,02	1,2 ± 0,1	0,77 ± 0,02	1,03 ± 0,04	0,97 ± 0,03	0,61 ± 0,01	0,92 ± 0,02
Dy	2,4 ± 0,2	3,5 ± 0,1	3,3 ± 0,1	0,61 ± 0,04	4,7 ± 0,1	4,0 ± 0,1	1,8 ± 0,1	3,4 ± 0,3	3,1 ± 0,1	0,93 ± 0,04	2,9 ± 0,2
Ho	0,8 ± 0,3	1,1 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,6 ± 0,1	1,2 ± 0,1	1,2 ± 0,1	0,8 ± 0,1	1,0 ± 0,1	1,0 ± 0,1	0,6 ± 0,1	0,9 ± 0,1
Er	1,4 ± 0,1	1,8 ± 0,1	1,8 ± 0,1	0,34 ± 0,01	2,3 ± 0,1	2,1 ± 0,1	0,92 ± 0,04	1,7 ± 0,1	1,55 ± 0,03	0,46 ± 0,02	1,48 ± 0,06
Tm	0,23 ± 0,05	0,28 ± 0,05	0,27 ± 0,05	0,07 ± 0,05	0,35 ± 0,05	0,33 ± 0,08	0,15 ± 0,06	0,24 ± 0,05	0,23 ± 0,05	0,09 ± 0,07	0,24 ± 0,06
Yb	1,5 ± 0,1	1,72 ± 0,05	1,68 ± 0,06	0,31 ± 0,03	2,2 ± 0,1	1,93 ± 0,04	0,87 ± 0,03	1,3 ± 0,1	1,26 ± 0,06	0,45 ± 0,06	1,41 ± 0,01
Lu	0,25 ± 0,05	0,27 ± 0,05	0,27 ± 0,05	0,06 ± 0,05	0,34 ± 0,05	0,30 ± 0,06	0,14 ± 0,06	0,20 ± 0,06	0,20 ± 0,05	0,09 ± 0,07	0,23 ± 0,06
Th	3,4 ± 0,5	7,7 ± 0,7	7,2 ± 0,6	0,74 ± 0,07	11 ± 1	10,1 ± 0,8	4,0 ± 0,2	5,5 ± 0,6	3,9 ± 0,5	2,3 ± 0,4	6,0 ± 0,5
U	1,4 ± 0,2	1,7 ± 0,2	1,7 ± 0,2	0,27 ± 0,03	2,8 ± 0,3	2,1 ± 0,2	1,03 ± 0,08	1,7 ± 0,2	1,1 ± 0,1	0,7 ± 0,1	1,5 ± 0,1

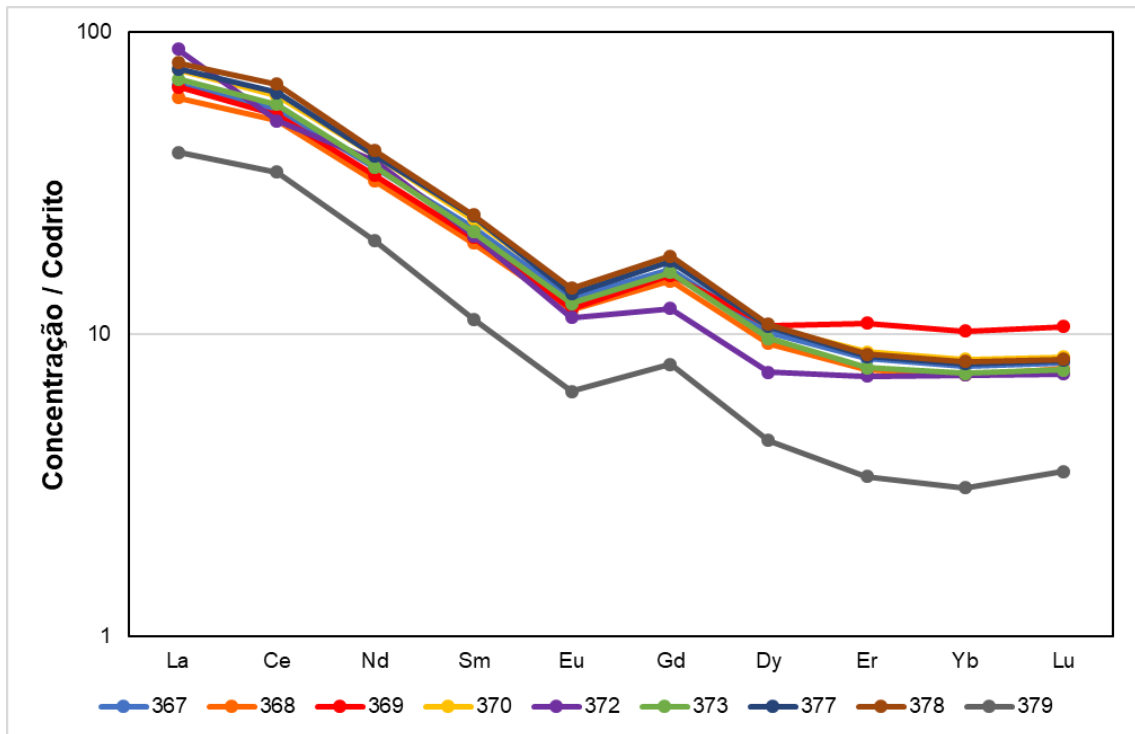
Fonte: Autor.

**Tabela 22** - Concentração da crosta superior (UCC)<sup>1</sup> e concentração do condrito de Leedley<sup>2</sup>

<b>Elemento</b>	<b>UCC / mg.kg<sup>-1</sup></b>	<b>Condrito / mg.kg<sup>-1</sup></b>
Y	22	-
La	30	0,378
Ce	64	0,976
Pr	7,1	-
Nd	26	0,716
Sm	4,5	0,23
Eu	0,88	0,0866
Gd	3,8	0,311
Tb	0,64	-
Dy	3,5	0,39
Ho	0,80	-
Er	2,3	0,255
Tm	0,33	-
Yb	2,2	0,249
Lu	0,32	0,0387
Th	10,7	-
U	2,8	-

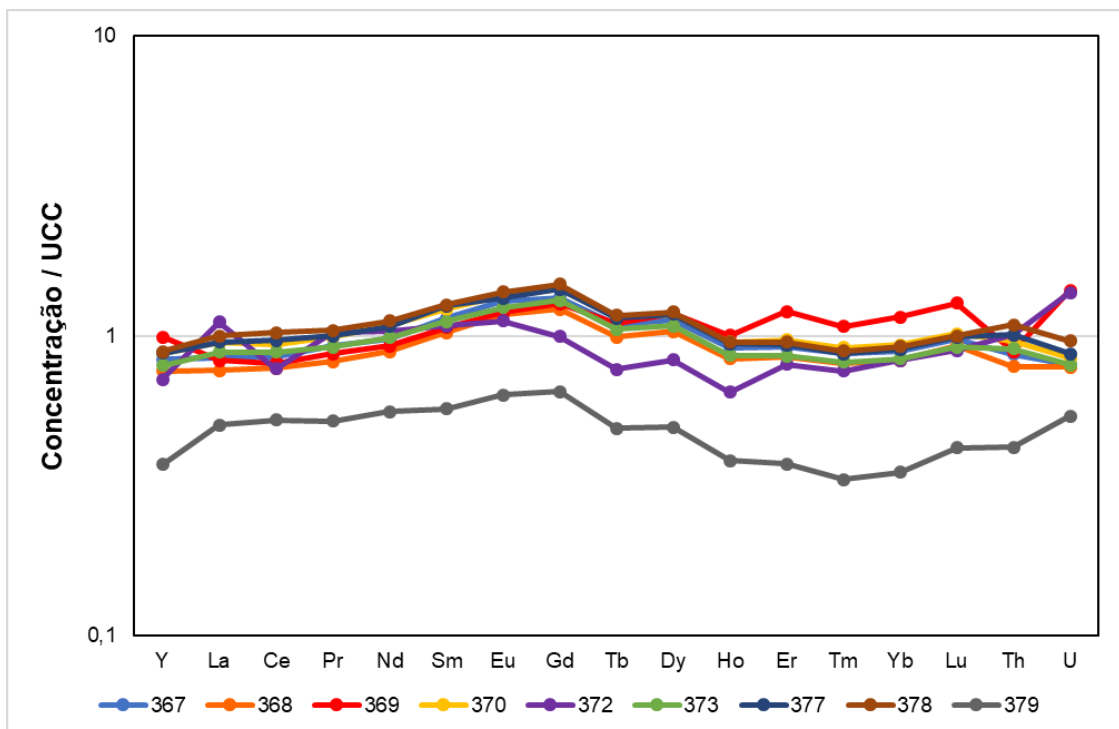
Fonte: 1. Taylor e McLennan (1995); 2. Masuda et al. (1973).

**Figura 20** - Concentração dos ETRs nas amostras de sedimento superficial MDBT I normalizadas pelo condrito de Leedley



Fonte: Autor.

**Figura 21** - Concentração dos ETRs nas amostras de sedimento superficial MDBT I normalizadas pela UCC



Fonte: Autor.

Para as amostras MDBT I foi verificada uma distribuição homogênea da concentração de ETRs com diferentes perfis para as amostras 369, 372 e 379. Nota-se para o testemunho 369 um enriquecimento na fração de ETRs pesados, enquanto que para o testemunho 372 um enriquecimento na fração leve e uma anomalia para o Ce. Pela descrição do testemunho 379 (BÍCEGO, 2017), há presença de maior quantidade de areia e cascalho. Sendo assim, a concentração de terras raras, que são associadas à fração lamosa, é mais baixa neste testemunho.

Como os testemunhos 369 e 372 foram coletados mais próximos ao continente e em menor profundidade, verifica-se maior influência da drenagem local. Quanto mais perto da fonte, maior a contribuição da fração leve sobre a somatória desses elementos. Um enriquecimento em ETRs pode estar associado a maior concentração de  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  na água, pois tendem a complexar mais facilmente esta fração, levando à uma segregação.

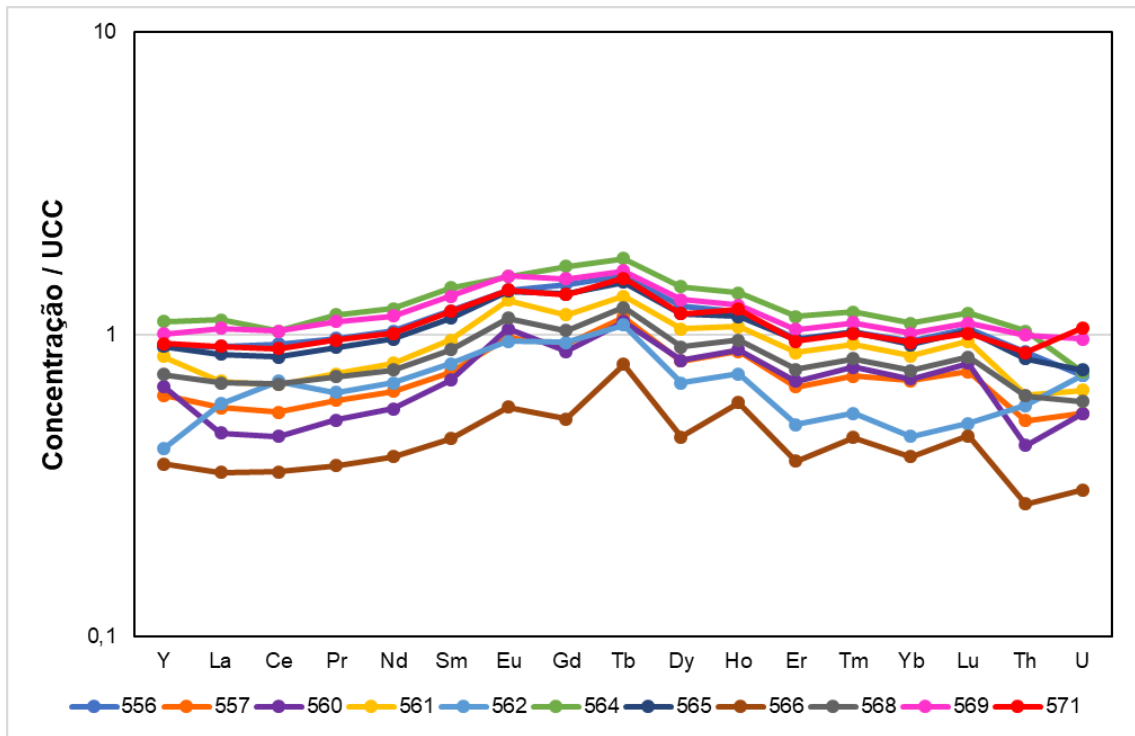
Mahiques et al. (2020) estudaram a composição elementar dos testemunhos MDBT I por FRX e também realizaram as medidas de distribuição do tamanho de grãos. Para o testemunho 379 os autores concluíram que a influência da Corrente do Brasil na região deste testemunho contribuiu para uma baixa deposição de sedimentos lamosos. Explicando assim as baixas concentrações de ETRs nesta amostra, comparada às demais.

Para os testemunhos 369 e 372, a partir de resultados de isótopos de Nd, Mahiques et al. (2020) também puderam notar influência local. No caso do testemunho 369 em especial, foi possível verificar enriquecimento na concentração de Zr. O mineral zircônio está associado ao enriquecimento dos ETRs na fração pesada, o que foi observado para esta amostra nas Figuras 20 e 21.

As concentrações das amostras MDBT II normalizadas pela UCC foram apresentadas nas Figuras 22 a 24. Para as amostras 572 a 583, os resultados foram representados duas vezes na escala logarítmica 0,1 a 10 (comparação com os demais grupos) e na escala 0,01 a 10 (representação da amostra 575).

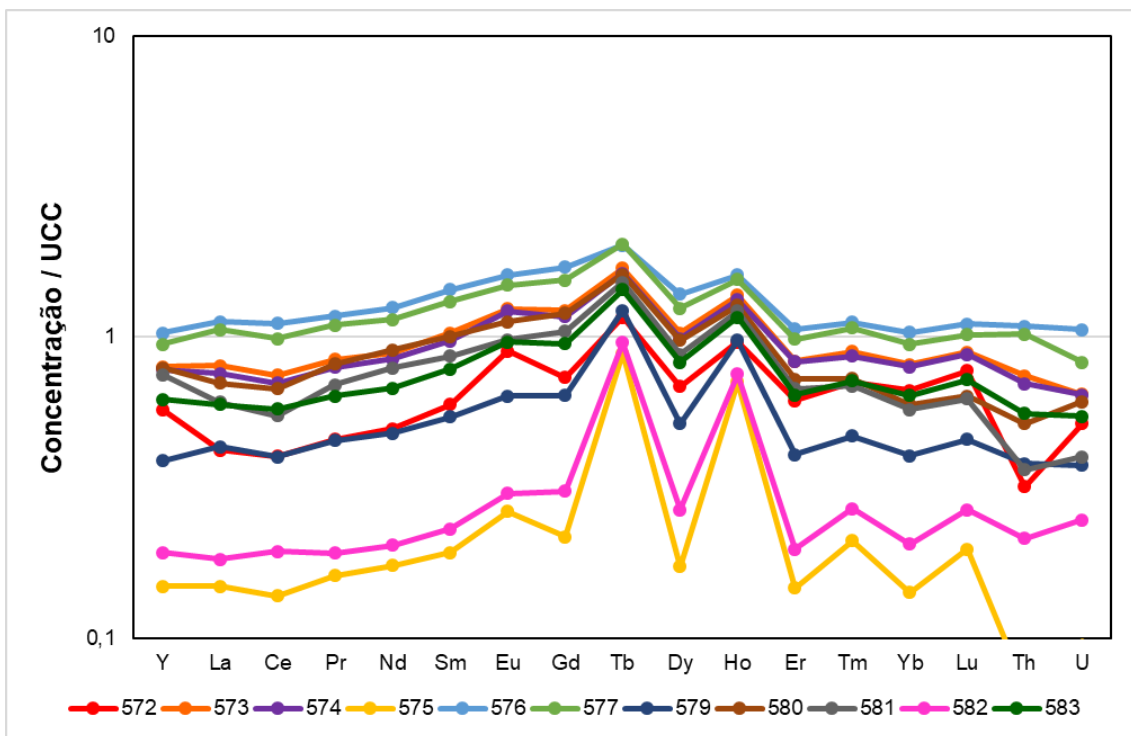


**Figura 22** - Concentração dos ETRs nas amostras de sedimento superficial MDBT II – 556 a 571 normalizadas pela UCC



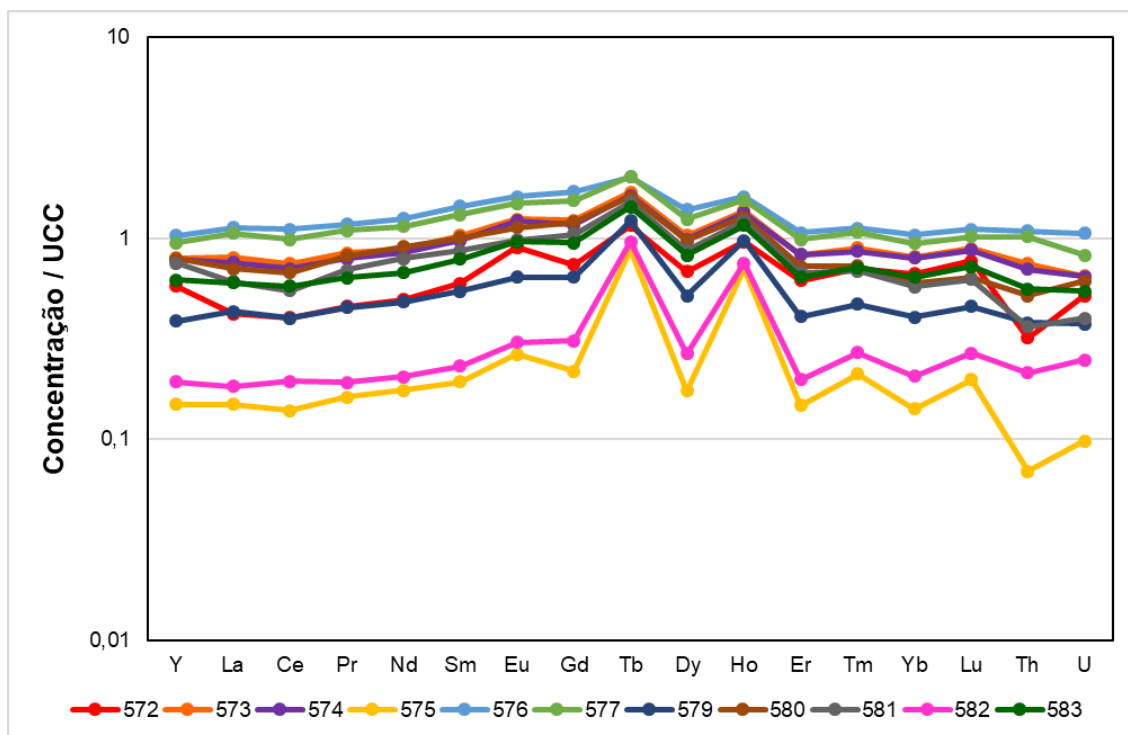
Fonte: Autor.

**Figura 23** - Concentração dos ETRs nas amostras de sedimento superficial MDBT II – 572 a 583 normalizadas pela UCC (escala logarítmica 0,1 a 10)



Fonte: Autor.

**Figura 24** - Concentração dos ETRs nas amostras de sedimento superficial MDBT II – 572 a 583 normalizadas pela UCC (escala logarítmica 0,01 a 10)



Fonte: Autor.

De forma geral, as amostras MDBT II apresentaram perfis de concentrações menos homogêneos, isto é, mais dispersos, comparados às amostras MDBT I. As amostras 562, 566, 572, 575, 579 e 582 apresentaram menor teor ETRs que as demais, o que indica um menor teor de lama.

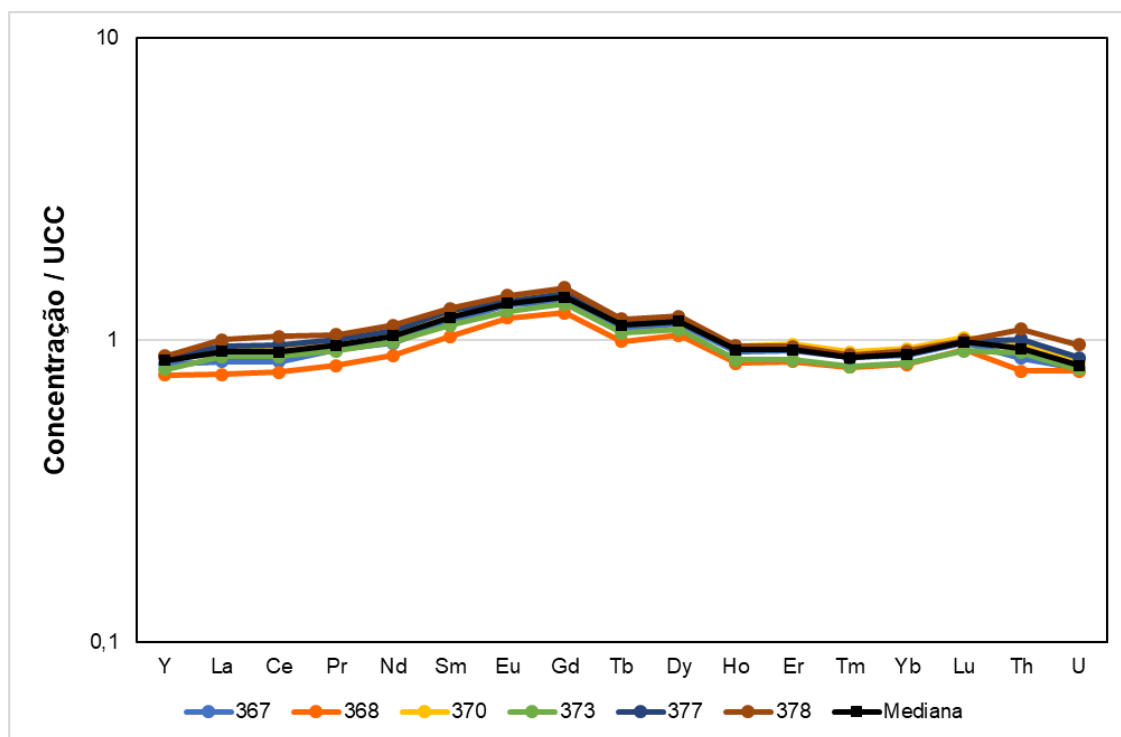
A amostra 562 apresentou leve anomalia positiva para o Ce. Esta amostra encontrava-se localizada no limite entre a Plataforma Continental e o Talude, coletada a uma profundidade de 142 m.

A amostra 572, coletada na costa do Rio Grande do Sul, próximo a Lagoa dos Patos foi possível verificar uma leve anomalia positiva para Eu, o que sugere contribuição de rochas ígneas. Além disso, há uma depleção para o Th indicando possível origem em basaltos toelíticos. Costa et al. (2021) estudaram as concentrações de ETRs na região da Lagoa dos Patos e identificaram uma contribuição antropogênica na concentração destes elementos, causada pela atividade de indústrias de fertilizantes na região. Não foi possível realizar uma comparação direta dos resultados porque a digestão parcial das amostras foi

aplicada. Um efeito semelhante foi observado por Oliveira et al. (2007) no estuário de Santos (23°S).

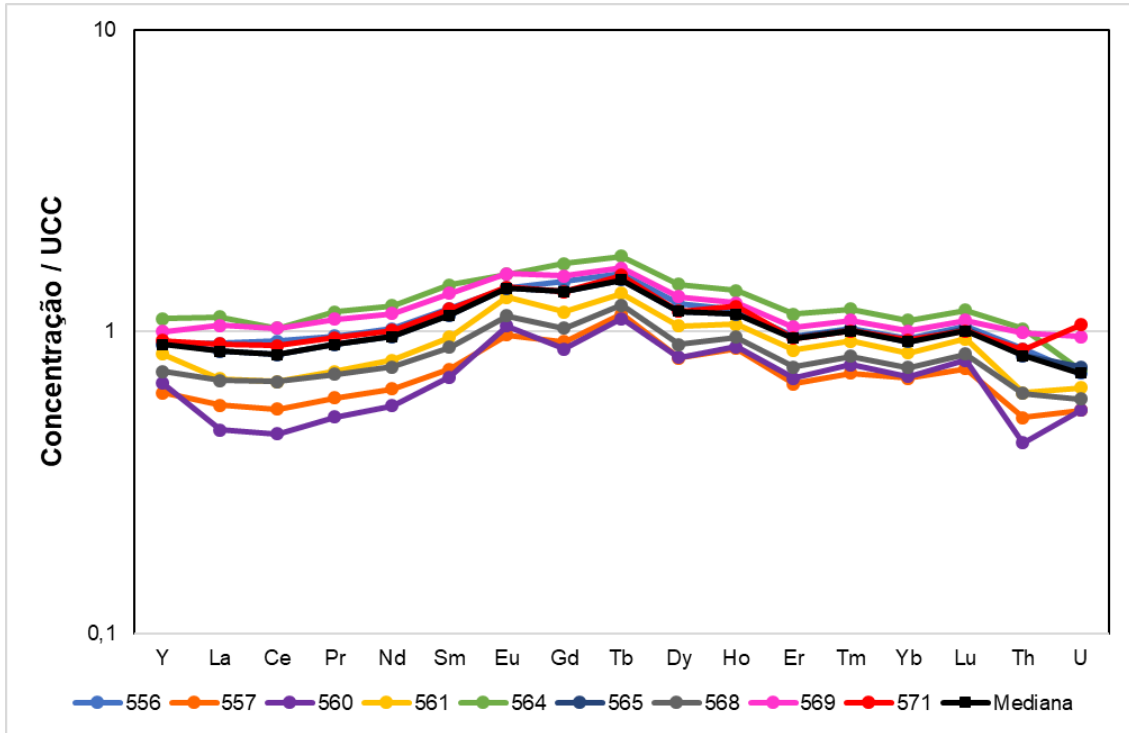
Foram obtidos os perfis médios das concentrações de ETRs normalizadas, excluindo-se àquelas amostras com concentração muito baixa ou perfil díspar, conforme ilustrado nas Figuras 25 a 27. Na Figura 28 os perfis das concentrações médias foram sobrepostos, permitindo verificar que para as amostras MDBT II são verificados picos ascendentes de concentrações para Tb e Ho, enquanto para as amostras MDBT I esses elementos aparecem como picos descendentes. Esta é a principal diferença de assinatura geoquímica para os dois grupos de amostras.

**Figura 25** - Concentração dos ETRs nas amostras de sedimento superficial MDBT I normalizadas pela UCC, excluindo-se as amostras 369, 372 e 379.



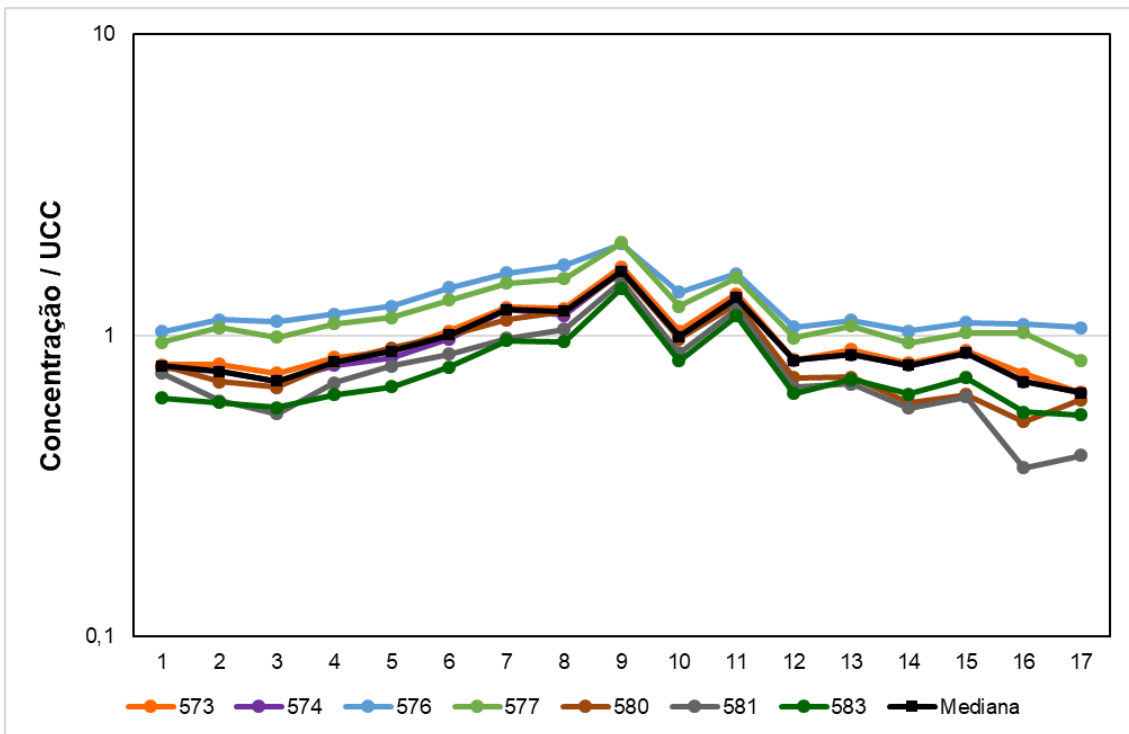
Fonte: Autor.

**Figura 26-** Concentração dos ETRs nas amostras de sedimento superficial MDBT II – 556 a 571 normalizadas pela UCC, excluindo-se as amostras 562 e 566.



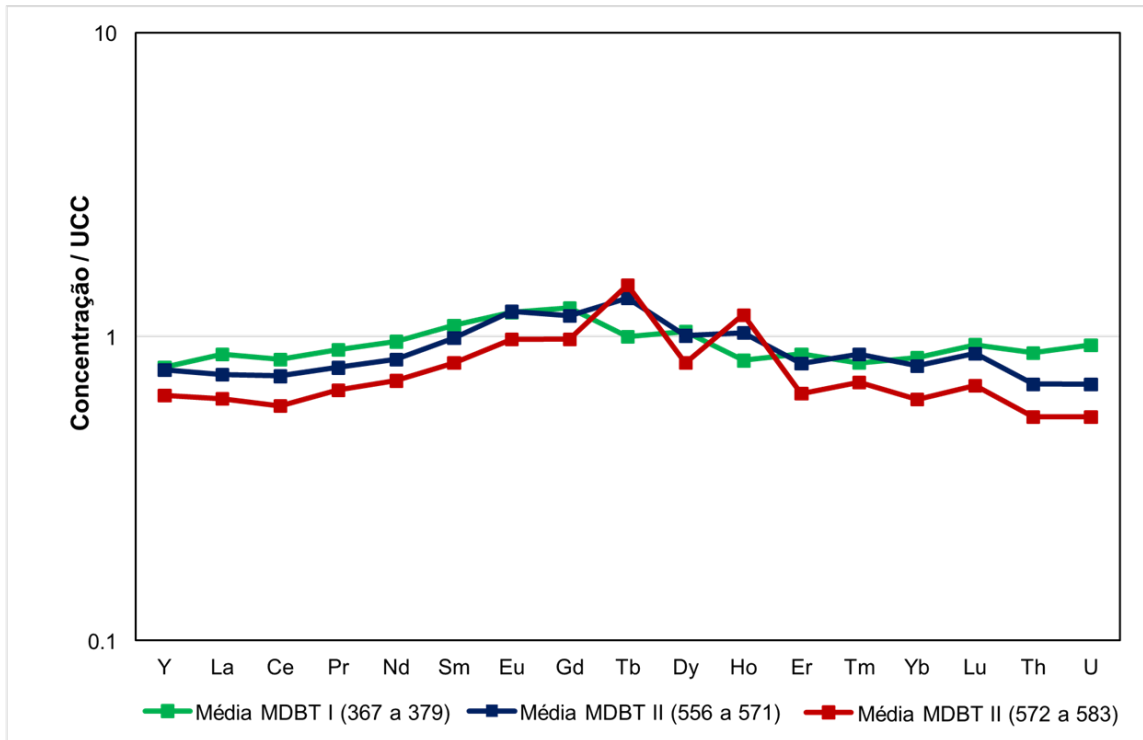
Fonte: Autor.

**Figura 27 -** Concentração dos ETRs nas amostras de sedimento superficial MDBT II – 573 a 583 normalizadas pela UCC, excluindo-se as amostras 572, 575, 579 e 582



Fonte: Autor.

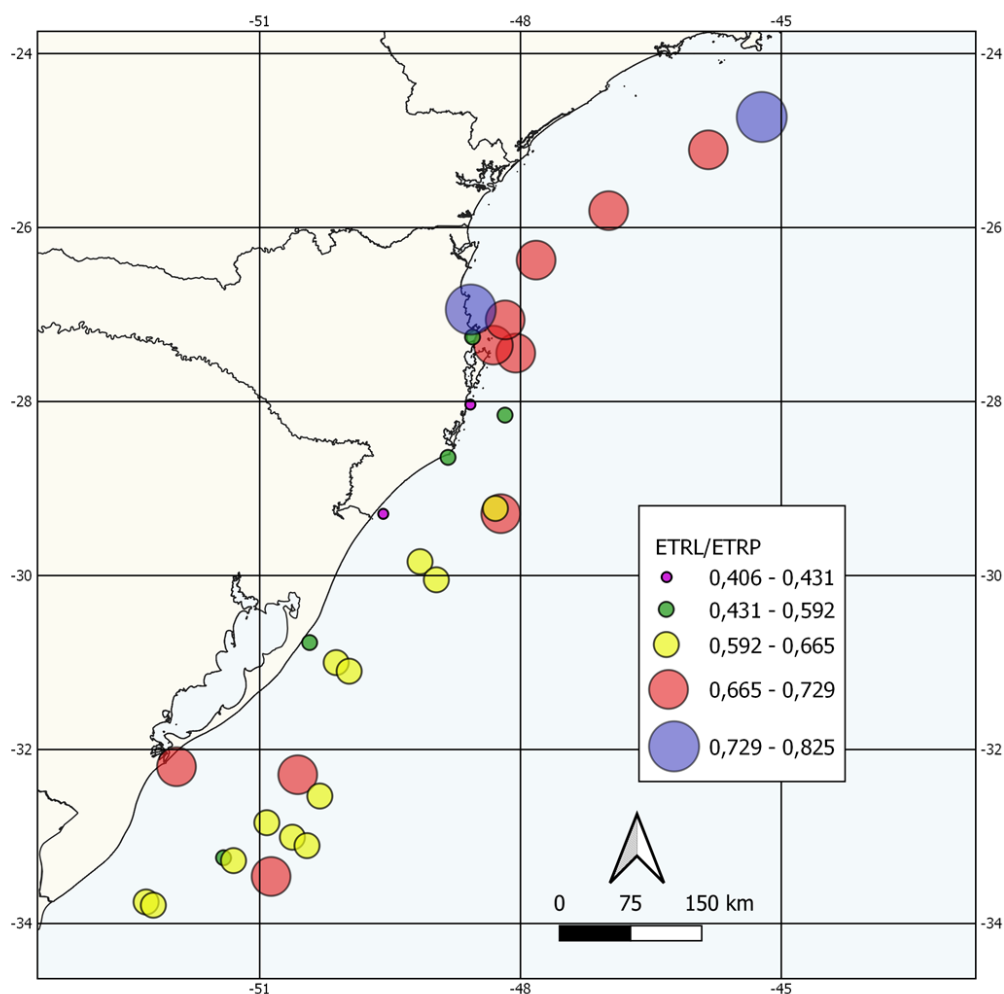
**Figura 28** - Médias dos perfis de concentração de ETRs normalizada pela UCC



Fonte: Autor.

O *proxy* somatória dos elementos terras raras leves normalizados pela UCC sobre somatória dos elementos terras raras pesadas normalizados pela UCC ( $\sum ETRL_{UCC} / \sum ETRP_{UCC}$ ) foi calculado para verificar o fracionamento entre as duas frações na região de estudo. A Figura 29 apresenta os resultados na forma de símbolos pontuais proporcionais no mapa.

**Figura 29** - Mapa da área de estudo com os resultados do *proxy*  $\sum ETRL_{UCC}/\sum ETRP_{UCC}$ . O tamanho dos círculos é proporcional ao valor do *proxy*.



Fonte: Autor.

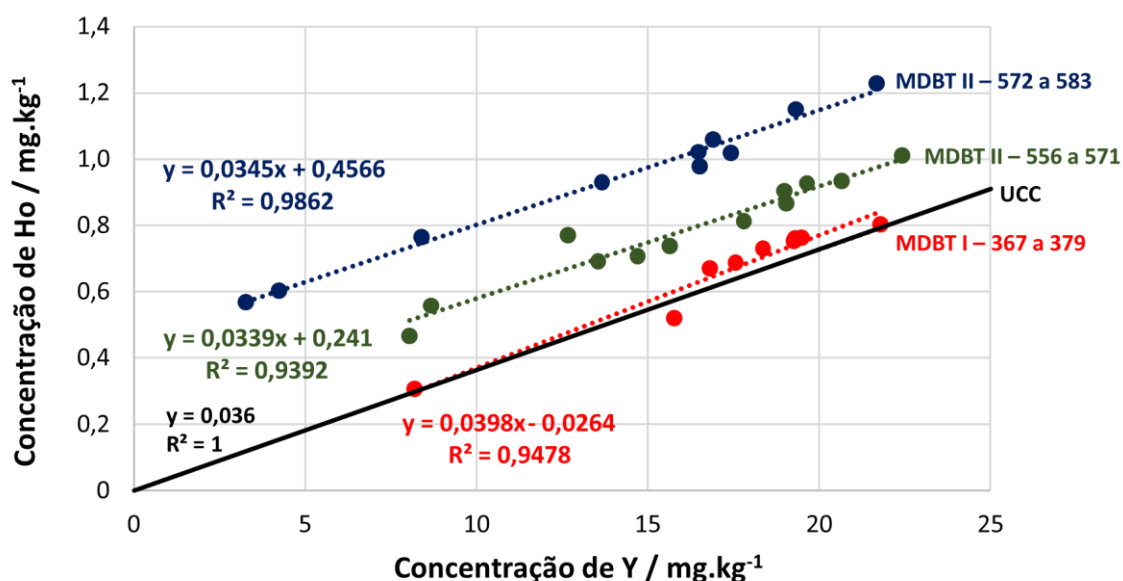
É possível verificar que de forma geral as amostras MDBT I apresentam valores de  $\sum ETRL_{UCC}/\sum ETRP_{UCC}$  mais elevados que as amostras MDBT II. Nas amostras mais próximas ao continente o fracionamento é menor o que pode ser atribuído à influência local.

O teste de Mann-Whitney foi empregado para verificar a hipótese nula de que não há a diferença significativa para os valores  $\sum ETRL_{UCC}/\sum ETRP_{UCC}$  entre os grupos MDBT I e MDBT II. O valor obtido para a estatística foi Z igual a 3,373 e p valor de  $7,4 \cdot 10^{-4}$ . Como  $p < 0,05$ , a hipótese nula foi rejeitada, isto é, existe diferença significativa, para um nível de confiança de 95 %, entre os valores de  $\sum ETRL_{UCC}/\sum ETRP_{UCC}$  para MDBT I versus MDBT II. A escolha do método não-paramétrico foi realizada porque

para o grupo MDBT II a distribuição dos dados não foi normal de acordo com o teste de Shapiro-Wilk.

Avaliando-se os elementos químicos individualmente, para identificar quais deles eram os responsáveis pelo fracionamento, foi possível verificar claramente um fracionamento entre Y e Ho quando comparada à UCC, conforme apresentado na Figura 30.

**Figura 30** – Regressões lineares indicando o fracionamento entre Ho e Y para as amostras MDBT



Fonte: Autor.

Enquanto as amostras MDBT I apresentam fracionamento Ho/Y muito próximo a UCC (intercepto próximo a zero), nas amostras MDBT II, especialmente no grupo 573 a 583, o intercepto da equação do ajuste linear é mais elevado (0,46). Nozaki et. al (1997) descreveram este fracionamento no ambiente marinho e classificaram como de origem autigênica. Devido aos raios iônicos semelhantes para estes dois elementos, na condição de maior salinidade, o Ho substitui o Y no processo de precipitação.

Piola e Romero (2004), a partir de imagens de satélite, verificaram que a Pluma do Rio de La Plata pode atingir 27°S, aproximadamente 1000 km ao Nordeste do Estuário do Rio de La Plata. Porém, durante o verão a Pluma fica confinada no Sul até 32°S. Essas diferenças sazonais estão relacionadas à ação dos ventos. Justamente até 32°S temos os pontos de coleta das MDBT II 556 a 571 e entre aproximadamente 28°S e 30°S foram coletadas as amostras MDBT II 572 a 583,

explicando assim a quebra no comportamento em relação ao fracionamento Ho/Y para este grupo de amostras.

Mahiques et al. (2008), por meio do fracionamento isotópico de Nd e Pb, concluíram que até a latitude de 27°S, a descarga de sedimentos da bacia do Rio de La Plata está relacionada com a formação de depósitos de lama. Este resultado já era esperado, tendo em vista que o principal aporte de sedimentos ocorre pelo Estuário do Rio de La Plata, uma vez que nenhum outro aporte fluvial é tão relevante quanto este na região. Embora os isótopos de Nd tenham apresentado uma assinatura homogênea ao longo da área de estudo, as assinaturas de isótopos de Pb de amostras localizadas mais ao norte de 28°S foram mais radiogênicas. A partir deste ponto, não foi possível distinguir com precisão a origem sedimentar, sendo a Província Magmática do Paraná uma provável fonte contribuinte.

Lourenço et al. (2017) analisaram o conteúdo de material orgânico em sedimentos costeiros entre 23°S e 28°S. Próximo ao Cabo Frio, foi possível atribuir o material orgânico terrígeno ao aporte de sedimentos do Rio Paraíba do Sul. Além disso, Mantovanelli et al. (2018), com base nos fracionamentos dos isótopos Nd e Sm de um testemunho coletado na plataforma continental a 22°94'S e 41°98'W, próximo a região de Cabo Frio, concluíram que há influência no aporte sedimentar do Rio Paraíba do Sul.

Os resultados obtidos no presente trabalho para os ETRs estão de acordo com esses estudos. Para as amostras 367 a 379 (MDBT I), as evidências apontam para a contribuição local na formação dos sedimentos porque o fracionamento Ho/Y é aproximadamente o mesmo que o do UCC. Desta forma, o Rio Paraíba do Sul é uma possível fonte.

### **6.3 Caracterização de ETRs nos *End Members***

A Tabela 23 apresenta os resultados das concentrações de ETRs nas amostras *End Members* coletadas no Estuário do Rio de La Plata em Aldebaran – Uruguai (designação AE) e no Rio Paraíba do Sul (designação RPS).



**Tabela 23** - Concentração de ETRs em amostras coletadas no Rio Paraíba do Sul (RPS) e no Estuário do Rio de La Plata (AE)

Elemento	Concentração / mg.kg <sup>-1</sup>					
	RPS4	RPS8	RPS12	AE1	AE8	AE15
Y	6,8 ± 0,6	8,1 ± 1,3	11,3 ± 0,3	13,2 ± 7,0	22,4 ± 1,1	22,1 ± 0,8
La	18,5 ± 1,0	20,1 ± 2,8	23,1 ± 1,2	12,0 ± 7,8	23,1 ± 1,3	25,3 ± 3,1
Ce	31,9 ± 3,4	34,3 ± 0,4	36,1 ± 2,4	30,1 ± 17,5	48,6 ± 2,4	59,0 ± 1,7
Pr	4,2 ± 0,1	4,7 ± 0,6	5,5 ± 0,2	3,3 ± 1,9	5,9 ± 0,3	7,1 ± 1,7
Nd	14,8 ± 0,5	16,6 ± 2,2	20,5 ± 1,0	13,3 ± 7,6	23,8 ± 1,2	25,1 ± 2,2
Sm	2,6 ± 0,1	3,0 ± 0,3	3,8 ± 0,1	3,0 ± 1,8	5,0 ± 0,2	5,3 ± 0,3
Eu	0,64 ± 0,03	0,63 ± 0,09	0,94 ± 0,02	0,73 ± 0,41	1,29 ± 0,03	1,27 ± 0,13
Gd	2,5 ± 0,1	2,9 ± 0,4	3,6 ± 0,1	3,0 ± 1,6	5,1 ± 0,2	5,5 ± 0,3
Tb	0,41 ± 0,02	0,39 ± 0,01	0,68 ± 0,02	0,59 ± 0,33	1,04 ± 0,04	1,10 ± 0,07
Dy	1,65 ± 0,04	1,46 ± 0,01	3,07 ± 0,17	2,9 ± 1,6	5,04 ± 0,19	5,23 ± 0,25
Ho	0,25 ± 0,01	0,22 ± 0,01	0,48 ± 0,01	0,53 ± 0,28	0,87 ± 0,03	0,87 ± 0,03
Er	0,81 ± 0,09	0,83 ± 0,14	1,33 ± 0,01	1,52 ± 0,81	2,40 ± 0,12	2,44 ± 0,04
Tm	0,11 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,18 ± 0,01	0,22 ± 0,11	0,34 ± 0,02	0,34 ± 0,01
Yb	0,77 ± 0,11	0,81 ± 0,10	1,22 ± 0,01	1,54 ± 0,78	2,25 ± 0,19	2,32 ± 0,05
Lu	0,11 ± 0,02	0,11 ± 0,02	0,17 ± 0,01	0,23 ± 0,12	0,33 ± 0,02	0,33 ± 0,01
Th	6,6 ± 0,1	8,6 ± 0,6	9,0 ± 0,3	5,1 ± 2,9	7,7 ± 0,3	9,1 ± 0,2
U	3,0 ± 0,1	5,3 ± 0,5	2,8 ± 0,1	2,0 ± 0,9	2,1 ± 0,01	2,3 ± 0,1

Fonte: Autor.

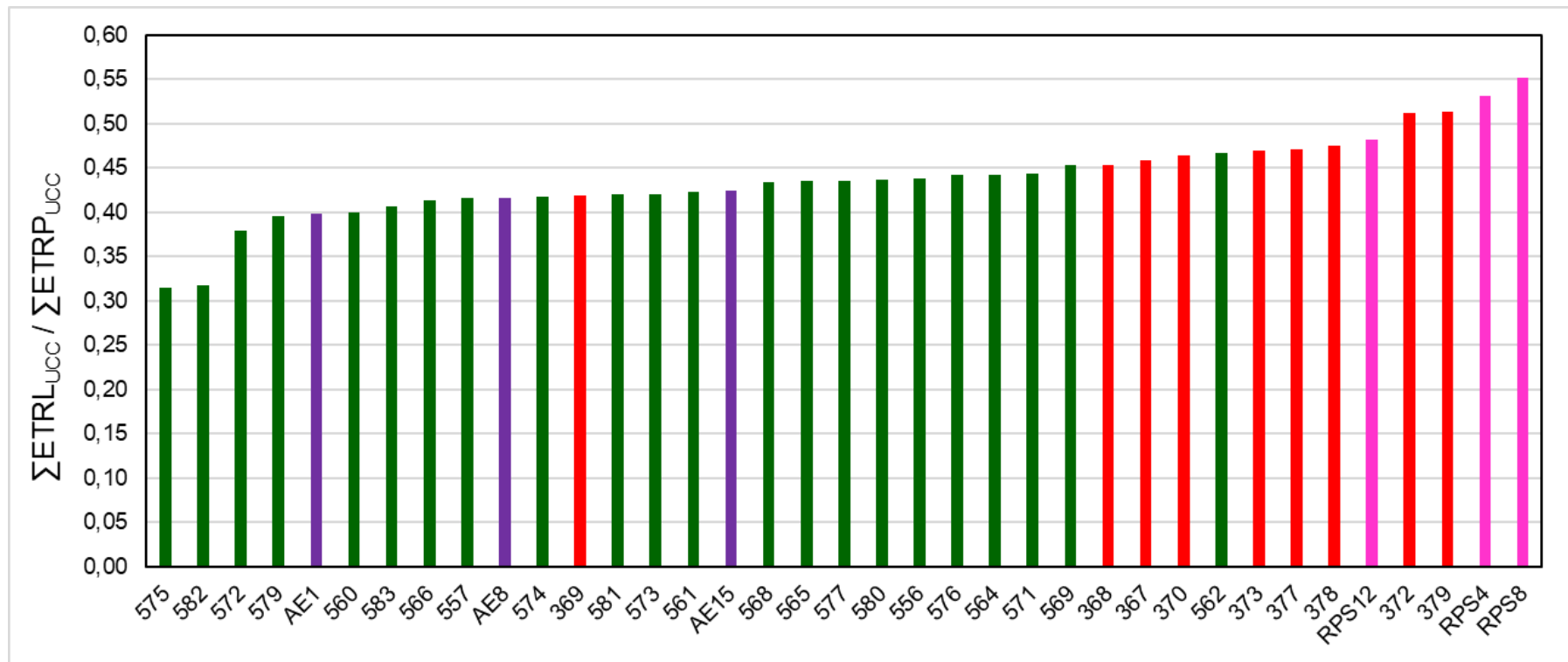
Para a amostra AE1 foi observada maior variabilidade entre as réplicas, devido a heterogeneidade de amostra, que dentre as amostras AE, foi a que continha visualmente maior concentração de carapaças de organismos.

A Figura 31 apresenta o gráfico de barras para os valores do  $\text{proxy } \frac{\sum \text{ETRL}_{\text{UCC}}}{\sum \text{ETRP}_{\text{UCC}}}$  para as amostras MDBT I, MDBT II- 556 a 571, MDBT II- 572 a 583 e *End Members*. Os dados foram dispostos em ordem crescente dos valores de  $\frac{\sum \text{ETRL}_{\text{UCC}}}{\sum \text{ETRP}_{\text{UCC}}}$  para auxiliar a visualização.

Na Figura 32, são apresentados os valores médios de  $\frac{\sum \text{ETRL}_{\text{UCC}}}{\sum \text{ETRP}_{\text{UCC}}}$  calculados: 1) 0,399 para MDBT II – 572 a 583; 2) 0,413 para o Estuário do Rio de La Plata; 3) 0,433 para MDBT II – 556 a 571; 4) 0,470 para MDBT I; 5) 0,522 para Estuário do Rio Paraíba do Sul.

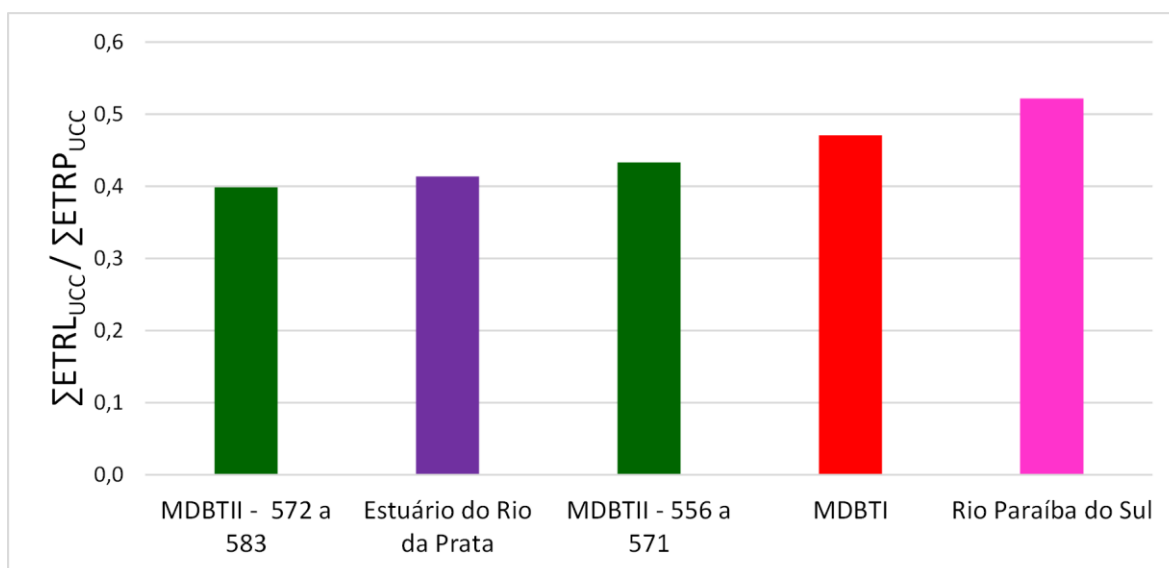
As amostras do Estuário do Rio Paraíba do Sul e MDBT I apresentam maiores valores de  $\sum\text{ETRL}_{\text{UCC}}/\sum\text{ETRP}_{\text{UCC}}$  do que as amostras MDBT II e Estuário do Rio de La Plata. Os resultados obtidos para o *proxy*  $\sum\text{ETRL}_{\text{UCC}}/\sum\text{ETRP}_{\text{UCC}}$  corroboram os resultados do fracionamento Ho/Y, pois também indicam a possível contribuição do Rio Paraíba do Sul na proveniência dos sedimentos MDBT I.

**Figura 31** – Valores de  $\sum ETRL_{UCC} / \sum ETRP_{UCC}$  para as amostras MDBT e *End Members* (RPS- Rio Paraíba do Sul e AE – Estuário do Rio de La Plata)



Fonte: Autor.

**Figura 32** - Valores de  $\Sigma ETRL_{UCC}/\Sigma ETRP_{UCC}$  médios obtidos para as amostras MDBT, Rio Paraíba do Sul (RPS) e Estuário do Rio de La Plata (AE)



Fonte: Autor.

A Figura 33 apresenta o gráfico de dispersão dos resultados de  $\Sigma ETRLs_{UCC}$  vs.  $\Sigma ETRPs_{UCC}$  para o presente trabalho e para outros trabalhos disponíveis na literatura, com amostras continentais. A concentração total de ETRs pode variar de acordo com a distribuição granulométrica das amostras.

Depetris et al. (2003) estudaram amostras dos Rios Paraná e Uruguai. As amostras denominadas PAR-7 e PAR-8 foram coletadas na Bacia do Rio Paraná, na cidade de Paraná localizada na província de Entre Ríos na Argentina. As amostras PAR 6-1 e PAR 7-1, também foram coletadas na mesma Bacia, porém na cidade de Rosário, província de Santa Fé na Argentina. Já as amostras URU-6 e URU-7 foram coletadas na Bacia do Rio Uruguai, na cidade de Gualeguaychú, também na província de Entre Ríos na Argentina. Os resultados das amostras continentais são ligeiramente superiores, comparados aos resultados das amostras do presente trabalho, o que já era esperado considerando o enriquecimento de ETRPs em sedimentos marinhos, conforme descrito por Sholkovitz et al. (1994).

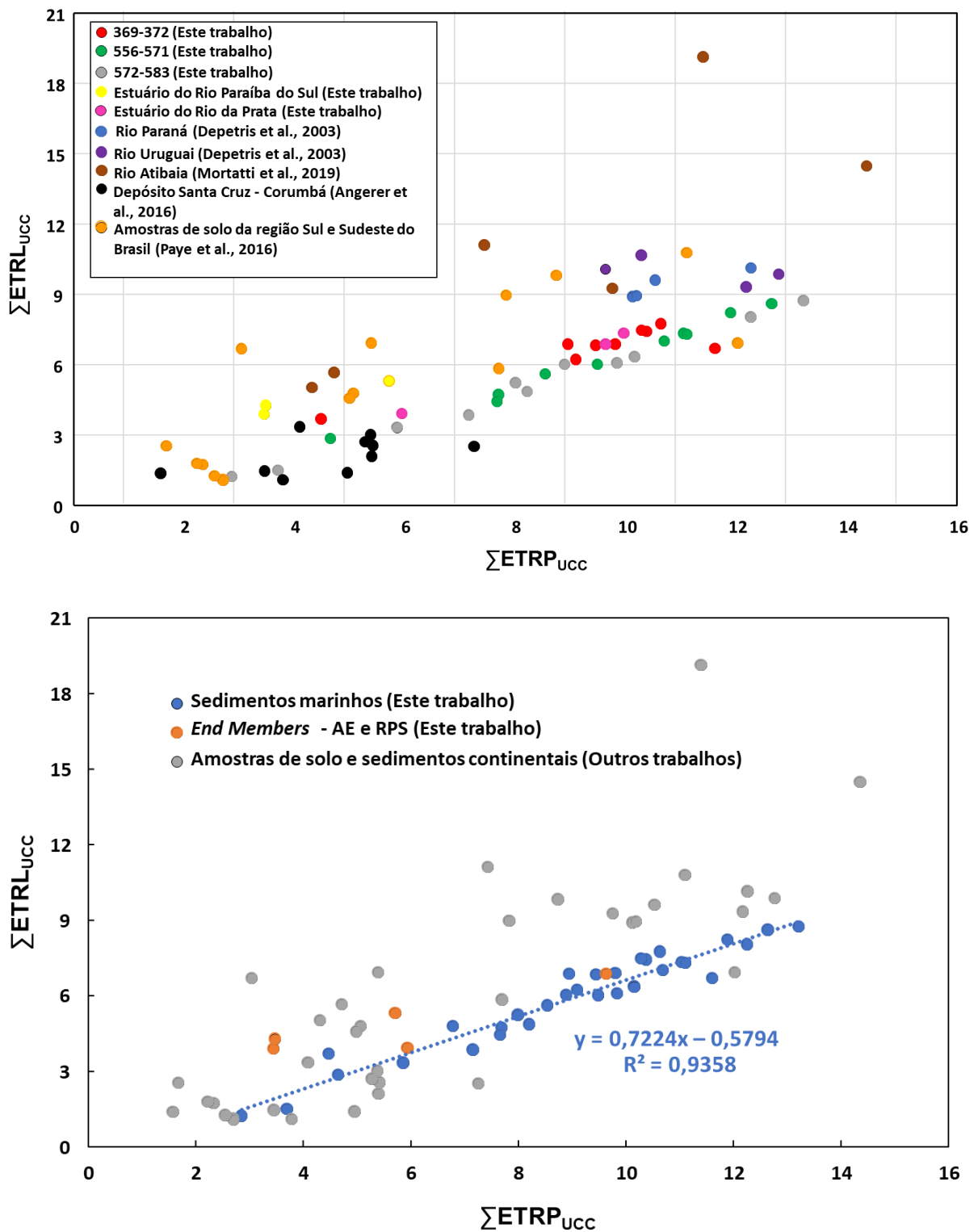
Mortatti et al. (2019) estudaram a distribuição de ETRs para os Rios Atibaia e Jaguari que são sub-bacias do Rio Paraíba do Sul. Os dados das amostras do Complexo Piracaia e da região de Bragança Paulista, ambos coletados na sub-bacia do Rio Atibaia, foram apresentados na Figura 33. Os ETRLs são os mais altos para

este conjunto de dados, corroborando os resultados obtidos para o Rio Paraíba do Sul. Campos e Enzweiler (2015) constataram enriquecimento antropogênico de Gd no Rio Atibaia causado por agentes de contraste em ressonância magnética que são excretados na urina e não são afetados pelo tratamento de esgoto.

Angerer et al. (2016) apresentaram dados do depósito Santa Cruz em Corumbá localizado na Bacia do Rio Paraguai. O conteúdo total de ETRs foi menor em relação às outras amostras, mas a relação  $\sum ETRL_{UCC}/\sum ETRP_{UCC}$  foi próxima à das amostras MDBT. Apesar de o Rio Paraguai contribuir menos para as descargas do Rio de La Plata, quando comparado ao Rio Paraná, é possível verificar semelhança entre os resultados obtidos por Angerer et al. (2016) e o presente trabalho.

Paye et al. (2016) analisaram centenas de amostras de solo no território brasileiro a fim de estabelecer valores basais de ETRs e verificar a contribuição antropogênica causada principalmente pelo uso de fertilizantes contendo fósforo. Dados de amostras coletadas nas regiões Sul e Sudeste do Brasil foram selecionados para a Figura 32. Apesar de apresentarem menor enriquecimento na fração pesada, uma vez que são amostras de solo, o perfil também é semelhante às amostras analisadas neste trabalho.

**Figura 33** – Gráfico de dispersão dos resultados de  $\Sigma\text{ETRL}_{\text{UCC}}$  vs.  $\Sigma\text{ETRP}_{\text{UCC}}$  para o presente trabalho e para outros trabalhos disponíveis na literatura



Fonte: Autor, Depetris et al. (2003), Mortatti et al. (2019), Angerer et al. (2016) e Paye et al. (2016).

## 6.4 Mineralogia

Os difratogramas de raios X obtidos para as amostras estão apresentados no Apêndice. Nas amostras 377, 378 e 379 foi verificada calcita, com maior intensidade para esta última. Nas amostras MDTB II verifica-se presença de calcita e aragonita em baixas intensidades.

Comparando-se os difratogramas obtidos antes e após o tratamento com etilenoglicol verifica-se que o pico em  $d = 14 \text{ \AA}$  é deslocado para  $18 \text{ \AA}$  na amostra glicolada, confirmando a presença de esmectita. O pico em  $d = 10 \text{ \AA}$  verificado nos difratogramas antes e após o tratamento com etilenoglicol é devido a presença de illita (micas hidratadas). O pico em  $d = 7 \text{ \AA}$  pode ser relativo à presença tanto de clorita como de caulinita.

Além do pico em  $d = 7 \text{ \AA}$  no plano basal (002) a clorita apresenta um pico em  $d = 14 \text{ \AA}$  no plano (001). Este pico permanece após o tratamento com etilenoglicol. No entanto, após este tratamento, o pico em  $d = 14 \text{ \AA}$  na amostra sem tratamento é completamente deslocado a  $18 \text{ \AA}$  para a maioria das amostras com exceção àquelas que apresentam clorita em sua composição. Nestes casos, verifica-se um pico de pequena intensidade em  $14 \text{ \AA}$ .

A Tabela 24 apresenta os resultados obtidos para a concentração relativa dos argilominerais. Para algumas amostras MDTB II, foi observada baixa cristalinidade e por esse motivo não foi possível realizar as estimativas de concentração. Nas Figuras 34 a 37 são representados os Box-Plot para os resultados de cada argilomineral considerando a subdivisão MDTB I, MDTB II – 556 a 571 e MDTB II – 573 a 583.

**Tabela 24** - Concentrações relativas de caulinita, clorita, esmectita e illita obtidas para as amostras MDBT. Os resultados foram obtidos apenas para as amostras que apresentaram cristalinidade

Amostra	Concentração relativa / %			
	Caulinita	Clorita	Esmectita	Illita
367	18,4	N.D.	39,4	42,2
368	13,6	N.D.	55,4	31,0
369	28,7	N.D.	28,3	43,0
370	19,0	N.D.	39,7	41,3
372	44,8	N.D.	0,20	55,0
373	18,8	N.D.	41,6	39,6
377	23,4	N.D.	34,6	42,1
378	22,6	N.D.	36,2	41,2
379	12,6	5,9	47,9	33,6
556	13,4	7,7	23,4	55,4
561	7,2	19,0	19,5	54,3
562	6,0	7,5	28,6	57,9
564	7,7	16,4	21,5	54,4
565	10,7	9,4	24,1	55,7
569	10,1	3,4	28,5	58,1
571	6,4	13,2	13,1	67,3
574	10,3	8,3	22,5	58,9
576	12,9	11,5	12,7	62,9
577	12,2	7,5	26,3	54,0
579	2,6	5,0	25,4	66,9

Fonte: Autor.

N.D. = Não detectado

As seguintes ordens de concentração foram observadas:

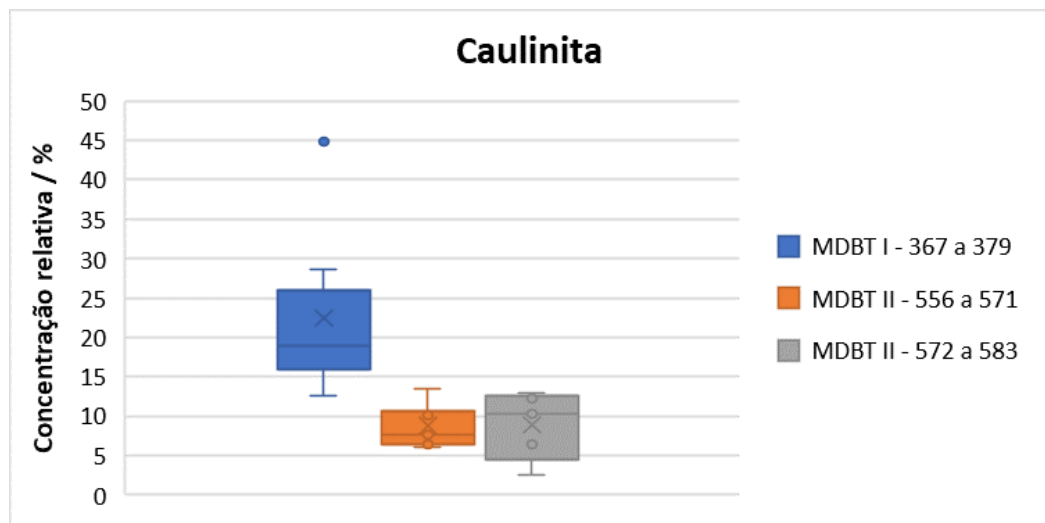
- Caulinita: MDBT I > MDBT II – 556 a 571 e MDTB II – 572 a 583;
- Clorita: MDBT II – 556 a 571 > MDBT II – 572 a 583 > MDBT I;
- Illita: MDBT II – 572 a 583 > MDBT II – 556 a 571 > MDBT I;
- Esmectita: MDBT I > MDBT II – 572 a 583 > MDBT II – 556 a 571.



Para as amostras MDBT I, de forma geral, verificou-se predominância de ilita e de esmectita. Somente foi verificado clorita na amostra 379. Na amostra 372, que foi coletada mais próximo à Costa, predomina a caulinita.

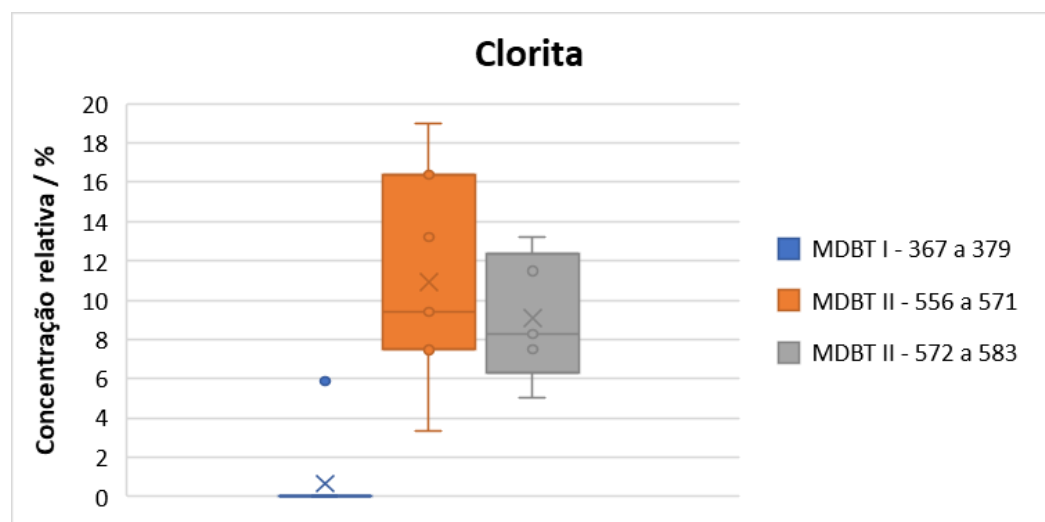
Nas amostras MDBT II a concentração de ilita é sempre maior que a de Esmectita. A clorita foi detectada em teores comparáveis a caulinita.

**Figura 34** - Gráficos Box-Plot da concentração relativa de Caulinita nas amostras MDBT



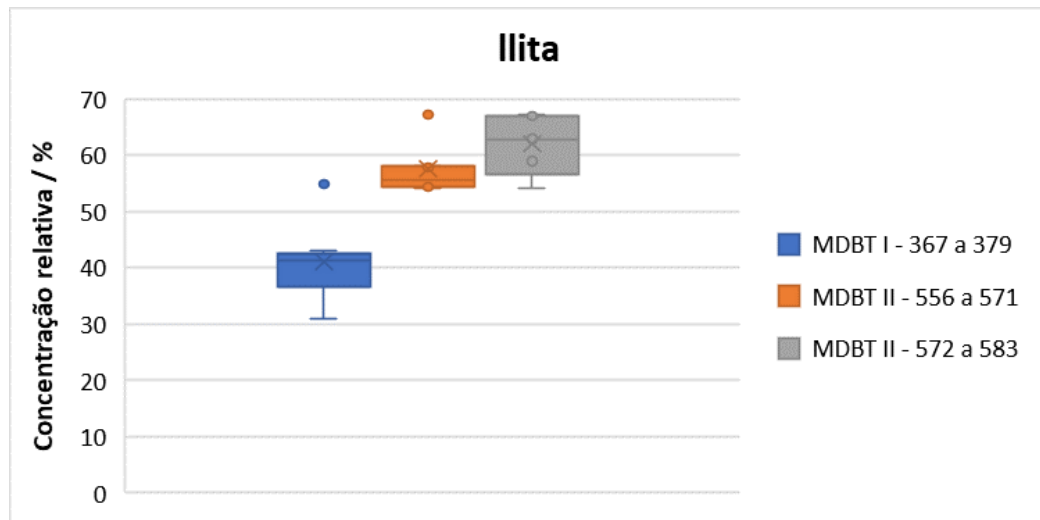
Fonte: Autor.

**Figura 35** – Gráficos Box-Plot da concentração relativa de Clorita nas amostras MDBT



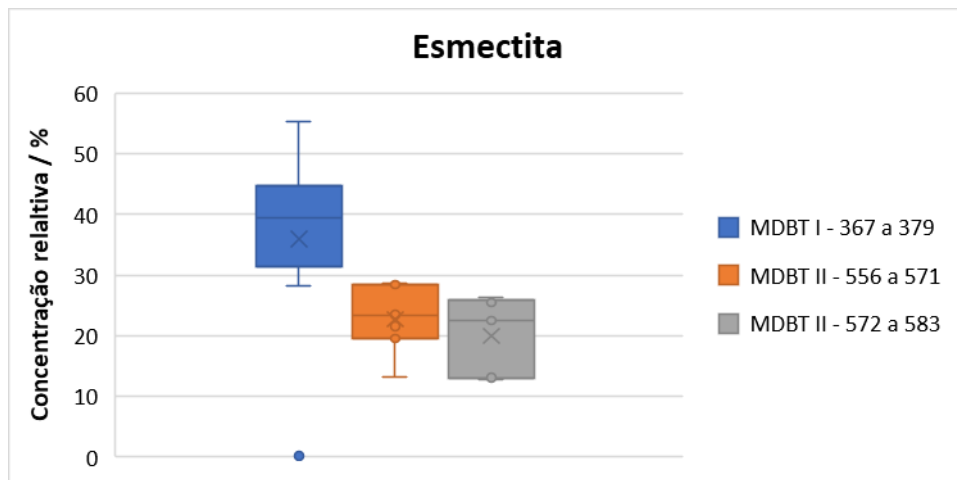
Fonte: Autor.

**Figura 36** - Gráficos Box-Plot da concentração relativa de Ilita nas amostras MDBT



Fonte: Autor.

**Figura 37**- Gráficos Box-Plot da concentração relativa de Esmectita nas amostras MDBT



Fonte: Autor.

De acordo com Depetris et al. (2003), nos sedimentos finos da Bacia do Rio Paraná a ilita predomina, seguida pela esmectita, caulinita e clorita (ilita > esmectita > caulinita > clorita). No Rio Bermejo, considerado um dos principais contribuintes para a descarga de sedimentos no Rio de La Plata, a distribuição seria ilita >> esmectita > clorita > caulinita.

Nagai et. al (2014) utilizaram as relações Caulinita/Ilita e Esmectita/Caulinita para estudar a margem continental superior do Sudeste da América do Sul, entre as latitudes 23°S e 38°S. A relação Caulinita/Ilita foi utilizada para representar diferentes

fontes de argilominerais da Plataforma continental brasileira, em que a Ilita seria oriunda da área continental Sul do Brasil, formada pela degradação de minerais primários da Bacia Hidrográfica do Sudeste Brasileiro, drenados principalmente pela Bacia do Rio de La Plata, e a caulinita do Norte e Nordeste brasileiro, com origem em rochas metamórficas, transportada pela Corrente do Brasil. A relação Esmeclita/Caulinita, seria inversamente proporcional, pois a esmeclita seria oriunda da Província Magmática do Paraná e das rochas-fonte dos sedimentos oriundos da Bacia do Rio de La Plata, enquanto a caulinita, conforme anteriormente considerado, teria origem do Norte e Nordeste transportada pela Corrente do Brasil.

Esses pressupostos foram realizados com base nos estudos anteriores realizados na região, destacando-se o estudo realizado por Campos et.al (2008). Neste trabalho, restrito na região mais ao Sul de latitudes entre 28°S e 38°S, os autores puderam verificar que a concentração de ilita é mais alta na região entre 31°S e 33°S. Como as amostras apresentaram alto grau de cristalinidade para ilita, os autores concluíram que a origem deste mineral é continental, uma vez que, no oceano, a ilita tende a ser fracamente cristalizada devido a restrições de temperatura. As amostras MDTB II, sobretudo as 573 a 583, coletadas em latitudes próximas, ainda que mais a oeste, também apresentaram concentrações mais elevadas de ilita, comparada as demais amostras MDBT I.

Em relação à esmeclita, Campos et. al (2008) verificaram alta variação espacial com tendência a concentrações mais elevadas na região costeira, diminuindo em direção ao Oceano. Considerando o mapa geológico da região, os autores inferiram que a esmeclita foi transportada em direção a Plataforma Continental pela Pluma do Rio de La Plata, porque este argilomineral foi formado por alteração de rochas vulcânicas, degradadas no continente. As concentrações de esmeclita aumentaram em direção ao Norte, com exceção à região próxima à Lagoa dos Patos, onde houve maior aporte de ilita. Como os autores estudaram também a concentração das fases minerais não argilosas (quartzo, feldspato, calcita e hematita), foi possível concluir que, embora a Frente Subtropical Costeira seja efetiva no bloqueio do transporte de sedimentos para a fração não argilosa, os argilominerais de menor granulometria, podem ser transportados em direção ao Norte.

Campos et al. (2008) detectaram a presença de clorita em apenas duas amostras e em concentrações mais baixas que as verificadas nas amostras MDBT II, isto é,

menores que 4 %. Segundos os autores, estudos anteriores apontam que a presença desse mineral é mais comum no oceano profundo e tem origem em sedimentos provenientes da Antártica transportados por correntes profundas.

As Figuras 38 e 39 apresentam os gráficos com símbolos pontuais proporcionais à relação Caulinita/Iilita e Esmectita/Caulinita, respectivamente. Foi possível verificar que a relação Caulinita/Iilita é notavelmente mais elevada para as amostras MDBT I, em concordância ao trabalho de Nagai et. al (2014).

Kim (2021) obteve a mesma resposta utilizando a relação Al/K obtida por ICP-OES após a digestão parcial da amostra pelo método de extração o SW 846 US EPA 3050B (USEPA, 1996). Tal estudo não seria possível a partir das amostras preparadas para a análise de ETRs porque o método de dissolução foi total, com emprego de HF. Isto resulta na dissolução dos feldspatos, que também contém Al e K, o que alteraria a resposta do *proxy*. Devido ao alto teor de Al em caulinitas e o alto teor de K em ilitas o valor de  $\ln(\text{Al/K})$  é uma medida indireta da razão caulinita/ilita.

A razão esmectita/caulinita é de forma geral maior para os MDBT II, mas a resposta dessa razão é menos diferenciada que a razão caulinita/ilita. Isto ocorre, devido à influência do aporte local de sedimentos. No caso dos testemunhos 368 e 579 a descarga do Rio Itajaí pode estar relacionada à maior concentração de esmectita. Assim como verificado no trabalho de Campos et. al (2008), na Lagoa dos Patos, que está mais próxima ao testemunho 564, há um aporte de esmectita.

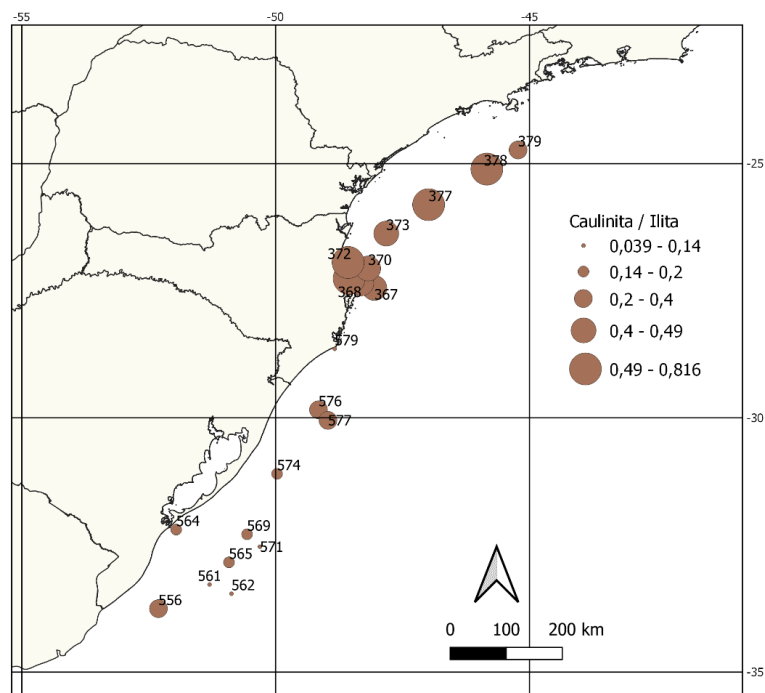
Para o testemunho 379 também temos uma concentração mais elevada de esmectita. Mahiques et al. (2020) também estudaram algumas razões mineralógicas nos sedimentos MDBT I. Para o testemunho 379, verificaram valores mais elevados de areia e atribuíram à influência do meandramento ciclônico da Corrente do Brasil na composição dos sedimentos deste testemunho. Esta conclusão foi reforçada por valores mais baixos de Fe/Ca e Ti/Ca, indicando a presença de sedimentos carbonáticos. A hipótese dos autores pôde ser confirmada pelo presente trabalho a partir dos difratogramas de raios-X, que apresentaram picos mais intensos de calcita para esta amostra (Figura 53).

Como a distribuição dos dados não foi normal de acordo com o teste de Shapiro-Wilk, o teste não paramétrico de Mann-Whitney foi empregado para verificar a hipótese nula de que não há a diferença significativa para os valores Caulinita/Iilita entre os grupos MDBT I e MDBT II. O valor obtido para a estatística foi Z igual a 3,7227

e p valor de  $2,0 \cdot 10^{-4}$ . Como  $p < 0,05$ , a hipótese nula foi rejeitada, isto é, existe diferença significativa, para um nível de confiança de 95 %, entre os valores de Caulinita/Iilita para MDBT I versus MDBT II.

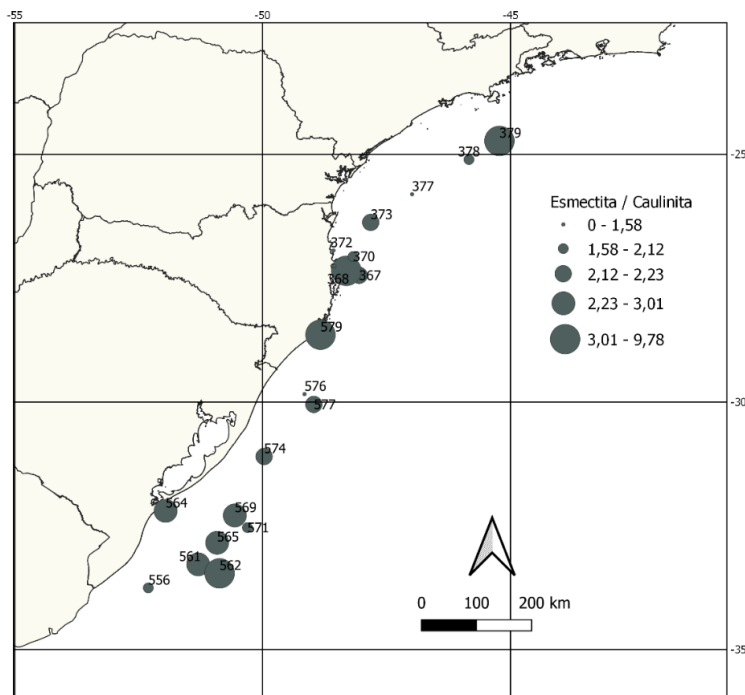
Os resultados da mineralogia corroboram a influência local sobre os depocentros da região dos MDBT I e da Bacia do Rio de La Plata sobre a região MDBT II.

**Figura 38** – Mapa da área de estudo com símbolos pontuais proporcionais à razão caulinita/iilita



Fonte: Autor.

**Figura 39** - Mapa da área de estudo com símbolos pontuais proporcionais à razão esmectita/caulinita



Fonte: Autor.

## 6.5 Termogravimetria

Complementando os resultados do estudo mineralógico e, buscando alternativas para realizá-lo por meio de outras técnicas, foram obtidas as curvas termogravimétricas para as amostras MDBT. A Tabela 25 apresenta os resultados obtidos por termogravimetria, foram verificados quatro eventos de decomposição térmica. A primeira perda de massa ocorrida até 110 °C é atribuída à água superficial ou água de umidade. Como este teor pode variar com as condições ambientais em laboratório, os valores tabelados foram corrigidos pelo resultado da primeira perda de massa.

Os eventos de decomposição térmica que ocorrem na faixa de 110 °C a 400 °C podem ser atribuídos à degradação da matéria orgânica e à perda de água intersticial.

Na faixa de temperatura entre 400 °C a 650 °C ocorrem desidroxilação dos silicatos que compõem a fração argila. A caulinita sofre esse processo entre 450 °C a 600 °C. Para a esmectita, a desidroxilação pode ocorrer de 400 °C a 700 °C, mas na presença de ferro, ocorre geralmente entre 500 °C a 550 °C. Para as micas (ilita) os

grupos hidroxilas são eliminados entre 530 °C e 550 °C. Para as cloritas esse evento ocorre entre 500 °C a 600 °C (SANTOS, 1975).

As perdas de massas subsequentes referem-se à eliminação de CO<sub>2</sub> proveniente principalmente da calcita (650 °C a 900 °C) e aragonita (900 °C a 1100 °C).

**Tabela 25** – Perdas de massa, em porcentagem, obtidas por termogravimetria para as amostras MDBT

Amostra	Perda de massa / %			
	110 °C a 400 °C	400 °C a 650 °C	650 °C a 900 °C	900 °C a 1100 °C
367	3,46	5,81	2,94	0,18
368	2,75	5,06	2,08	0,23
369	1,53	4,86	1,12	0,26
370	3,55	6,09	2,88	0,17
372	4,18	7,53	0,92	0,43
373	3,69	5,98	3,86	0,83
377	4,20	7,03	4,16	0,59
378	3,77	8,03	2,82	0,32
379	1,70	5,32	10,43	1,00
556	2,99	5,30	2,40	0,21
557	1,65	2,94	1,12	0,12
560	0,86	1,68	0,65	0,03
561	2,53	3,90	1,90	0,10
562	3,92	6,18	3,86	0,41
564	5,43	7,79	4,29	0,30
565	3,74	5,49	3,12	0,19
566	0,97	1,96	0,87	0,08
568	2,13	4,64	2,02	0,28
569	3,23	6,17	2,06	0,13
571	2,76	6,15	2,11	0,17
573	2,64	4,83	2,35	0,08
574	2,47	5,23	2,26	0,27
576	3,18	7,05	1,82	0,16
577	4,09	7,05	3,80	0,18
579	1,09	2,25	0,50	0,01
572	0,37	0,50	0,26	N.D.
575	0,20	0,40	0,98	N.D.
580	1,72	4,89	24,23	N.D.
581	1,49	3,37	25,66	N.D.
582	0,62	1,70	1,48	N.D.
583	1,85	3,40	1,67	N.D.

Fonte: Autor.

### 6.5.1 Correlação entre a termogravimetria e a concentração de elementos maiores e menores

A Tabela 26 apresenta os resultados obtidos por ICP-OES para os elementos maiores. Na Tabela 27 encontram-se os resultados obtidos para os elementos menores.

**Tabela 26** - Concentrações de elementos maiores, em porcentagem, obtidas por ICP-OES para as amostras de sedimento MDBT

Amostra	Concentração / %					
	Ca	Ti	Al	Fe	K	Mg
367	1,46	0,41	6,45	3,14	1,47	1,20
368	1,36	0,43	5,82	2,82	1,30	1,05
369	2,71	0,56	5,92	2,50	1,43	0,79
370	1,39	0,41	6,48	3,16	1,41	1,25
372	0,52	0,47	7,80	3,86	1,35	0,95
373	2,07	0,39	5,99	2,90	1,33	1,26
377	2,33	0,42	6,84	3,38	1,46	1,44
378	2,99	0,46	7,48	3,66	1,61	1,41
379	11,29	0,20	3,06	1,40	0,70	1,27
556	1,26	0,43	6,93	3,46	1,59	1,17
557	1,05	0,40	4,85	2,27	1,09	1,25
560	1,84	0,42	5,61	2,04	1,20	1,15
561	2,49	0,39	6,86	2,70	1,43	1,00
562	2,70	0,40	7,35	3,23	1,54	1,63
564	0,75	0,39	6,77	3,46	1,26	1,33
565	1,81	0,42	6,93	3,21	1,53	1,28
566	1,38	0,30	2,33	1,07	0,43	0,68
568	2,87	0,46	4,97	2,53	1,15	1,14
569	1,97	0,45	7,52	3,60	1,73	1,31
571	3,06	0,43	6,92	3,24	1,62	1,19
572	0,73	0,80	2,86	1,26	0,71	0,44
573	1,64	0,38	6,07	2,82	1,39	1,05
574	3,02	0,40	6,06	2,72	1,40	0,99
575	0,87	0,04	0,69	0,10	0,15	0,14
576	1,39	0,48	8,17	4,07	1,81	1,42
577	2,16	0,43	7,24	3,53	1,56	1,38
579	0,52	0,18	2,73	1,30	0,61	0,77
580	20,06	0,15	2,17	2,42	0,41	1,27
581	20,56	0,11	1,26	1,86	0,25	0,96
582	1,70	0,07	1,71	0,55	0,68	0,40
583	1,50	0,33	4,70	2,09	1,15	1,27

Fonte: Autor



**Tabela 27 - Concentrações de elementos menores, em mg/kg, obtidas por ICP-OES para as amostras de sedimento MDBT**

Amostra	Concentração / mg.kg-1												
	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	P	Pb	Sc	V	Zn
367	7,97	211,9	0,97	11,47	52,54	17,73	870,6	22,50	679,2	14,60	10,72	85,71	76,33
368	10,37	223,0	0,84	11,35	46,68	15,03	592,5	20,41	693,0	16,14	9,83	78,75	71,38
369	9,89	283,5	0,69	9,83	45,00	12,35	415,2	16,83	670,4	17,07	8,52	71,02	63,06
370	8,88	191,9	0,91	12,64	52,03	17,44	915,1	24,25	871,1	17,36	10,43	89,34	84,56
372	20,40	205,3	1,06	12,72	60,56	24,81	358,2	25,64	1179,4	23,56	10,54	109,41	106,02
373	7,60	191,7	0,79	11,47	48,19	15,44	1059,4	23,07	801,0	15,24	10,12	80,76	76,24
377	7,84	168,7	0,97	12,89	55,87	18,03	1266,4	29,14	931,9	17,75	10,05	93,78	88,75
378	6,86	202,5	1,07	13,19	59,39	18,10	500,2	31,91	1045,0	18,27	12,97	99,58	95,70
379	5,39	113,2	0,52	5,08	26,53	5,83	192,3	13,32	641,1	9,26	2,80	38,44	34,90
556	8,58	224,4	0,88	12,35	53,69	25,07	551,5	25,37	1096,2	16,16	12,46	99,11	87,22
557	7,46	222,3	0,74	9,23	41,63	14,85	544,4	16,69	766,5	12,88	8,03	68,97	53,23
560	7,15	280,8	0,76	9,28	36,72	10,46	367,8	13,83	863,6	14,51	7,15	65,37	46,72
561	9,83	269,0	0,80	10,19	42,20	14,30	370,3	18,64	1121,7	15,32	9,78	76,84	65,29
562	7,47	189,8	1,10	12,84	54,54	19,52	787,7	30,67	1159,7	18,19	9,89	91,33	86,56
564	11,44	152,8	0,90	12,57	50,00	25,06	790,8	24,93	1173,2	19,20	12,76	97,75	89,37
565	8,18	202,1	1,04	12,44	51,61	19,24	782,5	25,22	1157,8	16,91	9,92	90,16	80,74
566	5,29	124,8	0,91	6,67	34,21	6,44	254,0	11,13	412,6	11,22	3,98	35,96	28,94
568	6,42	207,1	0,93	10,02	47,40	15,13	501,0	19,51	909,6	13,54	8,51	73,94	64,30
569	6,39	224,2	0,88	12,68	55,96	20,61	279,1	27,72	1114,7	17,55	13,27	99,78	94,82
571	6,84	219,2	1,02	12,31	51,87	19,15	327,1	27,33	1033,9	15,26	11,54	89,72	84,73
572	5,35	223,7	0,87	7,52	39,62	20,06	371,2	7,64	352,2	12,59	4,11	56,48	27,26
573	5,35	237,3	0,57	9,07	38,91	15,55	462,1	17,36	588,5	10,96	10,05	73,80	59,52
574	4,80	253,6	0,52	8,77	38,46	14,49	353,3	16,83	639,5	10,95	9,70	72,20	56,95
575	N.D.	104,1	0,36	2,68	27,66	1,07	158,7	2,97	75,2	4,92	0,53	6,95	5,46
576	7,82	223,6	0,75	12,71	57,24	24,13	304,9	26,96	841,6	16,43	15,23	108,04	92,86
577	5,82	200,7	0,75	11,77	50,67	20,53	653,7	25,86	858,7	13,71	12,35	93,54	82,19
579	N.D.	135,7	0,34	4,85	18,97	7,41	239,4	8,44	351,1	7,44	4,80	37,73	33,30
580	24,06	41,1	0,51	6,11	34,94	7,29	503,4	17,27	1307,4	8,40	0,97	53,01	39,09
581	38,01	25,3	0,38	5,35	24,66	3,59	616,9	13,74	1220,2	6,75	0,31	48,07	25,21
582	3,54	151,5	0,46	3,57	9,21	3,25	315,9	5,21	239,6	8,81	2,09	16,88	15,54
583	4,46	220,5	0,54	7,90	34,13	11,89	461,3	14,18	653,7	11,45	7,62	58,78	48,80

Fonte: Autor.

Os dados de perda de massa e de concentração de elementos maiores e menores foram padronizados em Z para construir a matriz de correlação apresentada graficamente na Figura 40 (*software Past® versão 3.21*). A diagonal principal não foi representada e todas as correlações não significativas, isto é,  $p > 0,05$ , não foram representadas. Quanto maior o tamanho da elipse maior o coeficiente de correlação. Elipses azuis indicam correlação positiva e elipses vermelhas correlações negativas.

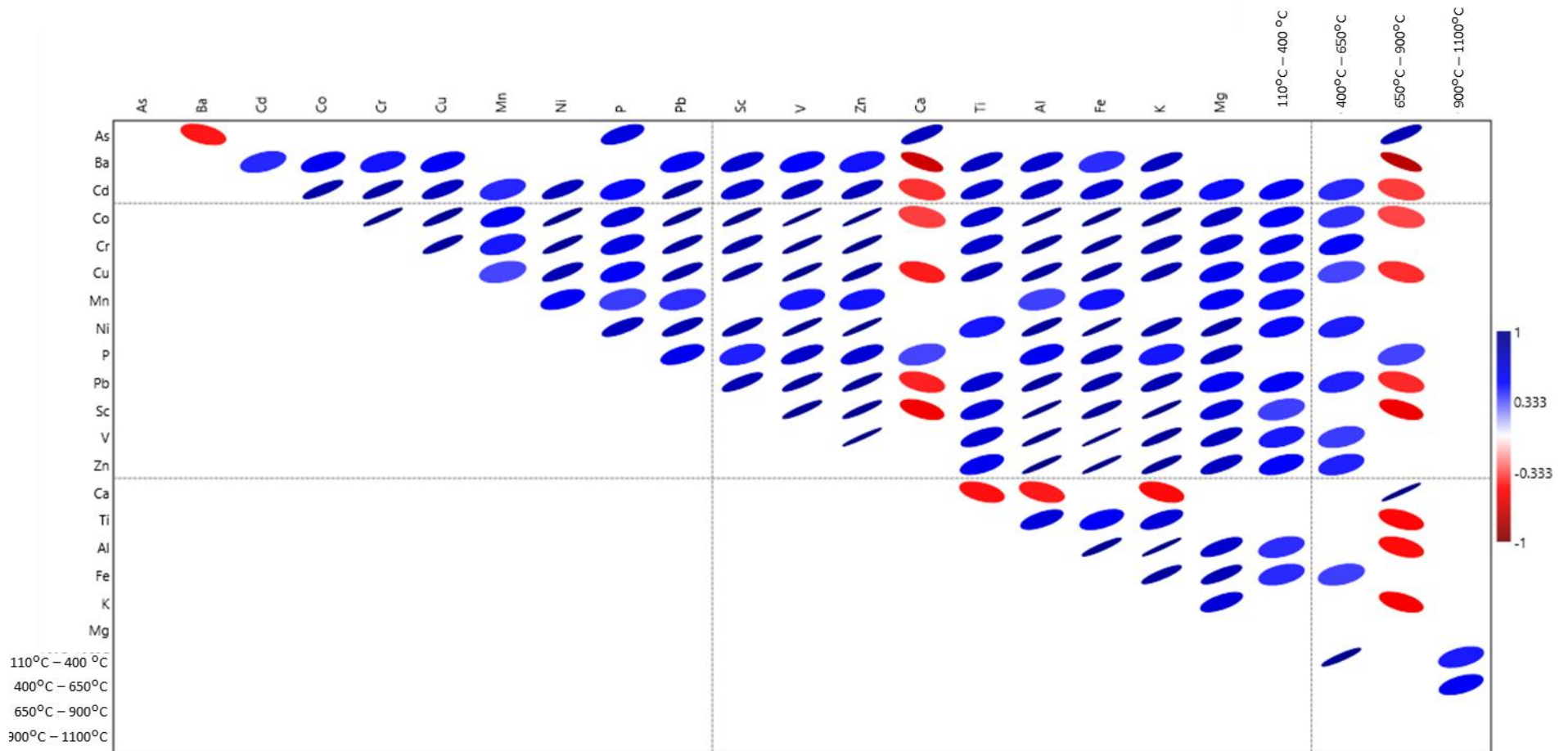
Foram verificadas correlações positivas fortes entre os elementos menores e entre os elementos maiores de origem terrígena: Ti, Al, Fe, K e Mg.

Em relação ao Ca foram observadas correlações negativas, sendo mais forte a correlação negativa com o Ba. Somente As apresentou correlação positiva forte com Ca. As também apresentou correlação positiva com P e negativa com Ba. P apresenta correlação positiva fraca com Ca. Ca é um elemento cuja origem pode ser biogênica, isto é, originado a partir da acumulação de carapaças e partes duras de alguns organismos marinhos. Os resultados indicam que As e P apresentam origem predominantemente biogênica, enquanto os demais elementos apresentam origem predominantemente terrígena.

P também pode ser um componente de partes duras de organismos marinhos, e assim como As é um nutriente. Ba pode tanto substituir Ca na formação de carbonatos de origem biogênica, como pode ser originado de aluminossilicatos (correlação forte com Al, K e Ti).

Em relação as perdas de massa obtidas por termogravimetria, observa-se correlações positivas fracas entre os elementos de origem terrígena e as duas primeiras perdas de massa de 110 °C a 400 °C e 400 °C a 650 °C. Já para a perda de massa observada entre 650 °C a 900 °C a correlação é negativa com os elementos de origem terrígena e positiva com Ca e As. Isto ocorre porque é nesta faixa de temperatura em que acontece a decomposição térmica dos carbonatos. Nas duas etapas anteriores ocorrem a degradação de matéria orgânica e a desidroxilação das argilas, em que estão predominantemente ligados os elementos de origem terrígena.

**Figura 40** – Matriz de correlação entre os elementos maiores e menores e as perdas de massa verificadas por termogravimetria. A diagonal principal não foi representada e todas as correlações não significativas ( $p > 0,05$ ). Quanto maior o tamanho da elipse maior o coeficiente de correlação. Elipses azuis indicam correlação positiva e elipses vermelhas correlações negativas.



Fonte: Autor.

### 7.5.2 Correlação entre a termogravimetria e atributos geoquímicos – granulometria, carbono orgânico total (COT) e CaCO<sub>3</sub>

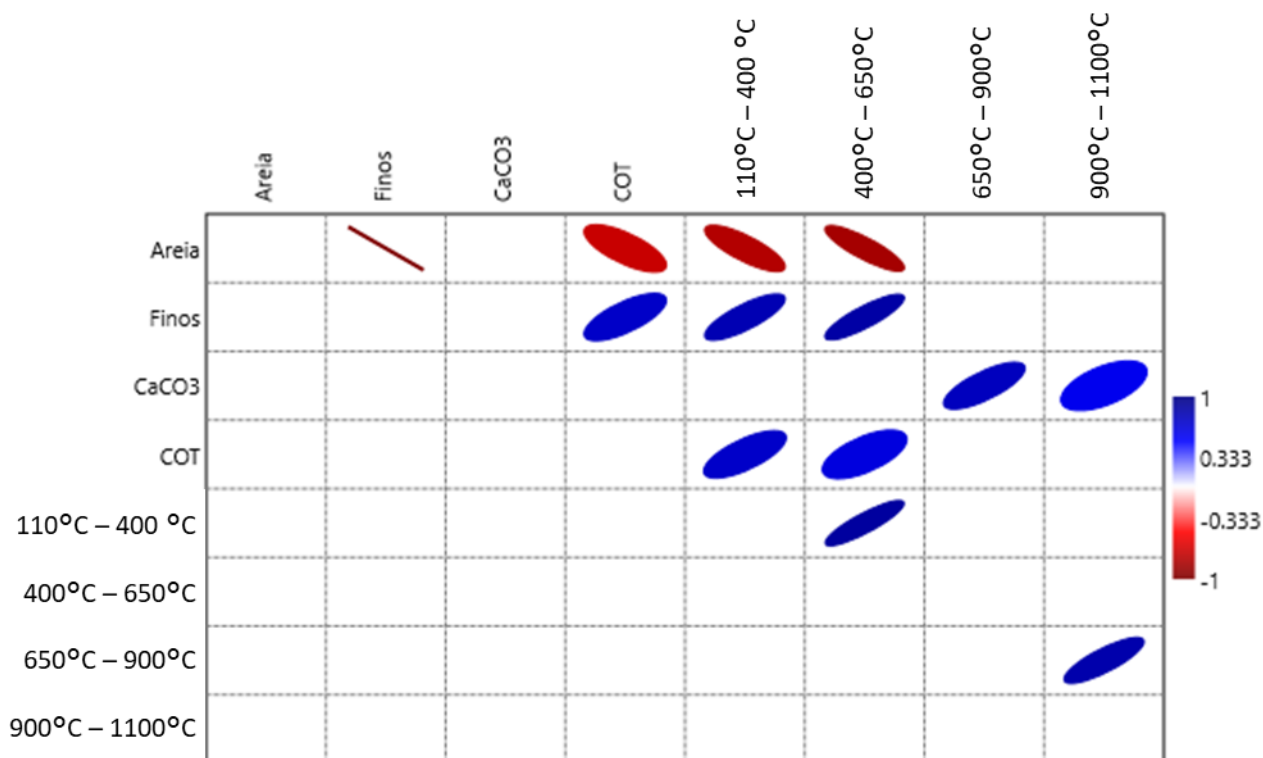
A partir dos dados de granulometria, COT e CaCO<sub>3</sub> obtidos por Kim (2021) e apresentados na Tabela 28 foi obtida a matriz de correlação graficamente representada na Figura 41. Os dados foram padronizados em Z e matriz foi obtida no software Past® versão 3.22. A diagonal principal não foi representada e somente as correlações significativas foram representadas. O tamanho da elipse é proporcional ao coeficiente de correlação. Elipses azuis indicam correlação positiva e elipses vermelhas correlações negativas.

**Tabela 28 – Atributos geoquímicos para as amostras MDBT**

<b>Amostra</b>	<b>Areia / %</b>	<b>Finos (Argila + Silte) / %</b>	<b>CaCO<sub>3</sub> / %</b>	<b>COT / %</b>
367	14,1	85,9	7,68	1,09
368	29,1	70,9	23,0	0,32
369	15,7	84,3	11,6	0,49
370	15,4	84,6	5,42	0,71
373	N.D.	N.D.	7,32	0,46
377	10,2	89,8	9,55	1,04
378	5,4	94,6	11,5	1,40
379	N.D.	N.D.	51,4	0,23
556	4,9	95,1	4,49	1,63
557	38,1	61,9	8,09	0,92
560	66,9	33,1	6,85	0,38
561	30,8	69,2	11,6	0,83
562	6,4	93,6	22,7	1,37
564	2,2	97,8	3,83	1,82
565	5,1	94,9	9,09	1,36
566	77,2	22,8	N.D.	N.D.
568	51,7	48,3	12,5	0,59
573	0,80	99,2	12,0	0,69
576	0,61	99,4	15,2	1,49
577	0,80	99,2	21,3	2,33
580	27,8	72,2	25,4	N.D.
581	70,3	29,7	63,0	0,24
583	51,2	48,8	9,67	0,72

Fonte: Kim (2021).

**Figura 41** - Matriz de correlação entre os atributos geoquímicos e as perdas de massa verificadas por termogravimetria. A diagonal principal não foi representada e somente as correlações significativas foram representadas. O tamanho da elipse é proporcional ao coeficiente de correlação.



Fonte: Autor.

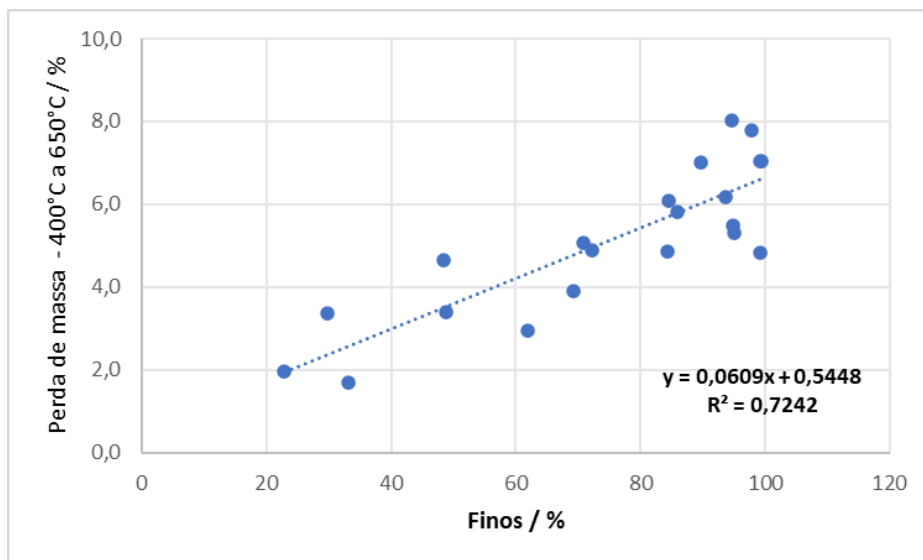
Foi possível verificar correlações positivas fortes e significativas para os teores de finos e as perdas de massa obtidas por TG entre 110 °C e 400 °C e entre 400 °C e 650 °C, reforçando a hipótese de que nessas duas etapas ocorrem a decomposição térmica de matéria orgânica e de argilas. Como os teores de finos são complementares ao teor de areia as correlações com esse parâmetro são negativas.

Para o COT a correlação é positiva com as duas primeiras etapas de perda de massa, principalmente para a que ocorre entre 110 °C e 400 °C, justamente a faixa em que o carbono orgânico é degradado.

Para  $\text{CaCO}_3$ , a correlação é forte e positiva para as duas últimas etapas de decomposição entre 650 °C e 900 °C e entre 900 °C e 1100 °C, em que ocorre a perda de  $\text{CO}_2$  devido a decomposição térmica da calcita e aragonita.

A Figura 42 apresenta o ajuste linear para a concentração de finos em relação a perda de massa entre 400 °C e 650 °C. Na Tabela 29 encontram-se os valores experimentais e os fornecidos pelo modelo da regressão linear.

**Figura 42** – Concentração de finos x perda de massa entre 400 °C e 650 °C



Fonte: Autor.

O erro para estimativa ultrapassa 30 %, em geral, para os casos em que o teor de finos é inferior a cerca de 70 %. Isto ocorre porque para este conjunto de dados existem menos observações com teor de finos abaixo deste limite, uma vez que 14 dos 21 dados disponíveis apresentaram teores de finos maior que 70 %.

Para um conjunto de dados maior e com teores de finos mais variados possivelmente seria possível obter uma estimativa mais precisa, que pode ser aplicada nos casos em que os testemunhos de sedimentos são estudados não só na camada superior, como neste trabalho, mas em toda a sua extensão.

Estes resultados indicam que a TG pode ser utilizada para obter de forma indireta estimativas para os atributos geoquímicos em amostras de sedimento marinho. Com um único ensaio, de baixo custo operacional e baixa complexidade, podem ser estimadas propriedades que são informações essenciais para o trabalho com esse tipo de amostra.

**Tabela 29** – Concentração de finos estimada pelo modelo de regressão linear obtido a partir das perdas de massa (este trabalho) e concentração de finos obtidas pelo ensaio de distribuição granulométrica (KIM, 2021)

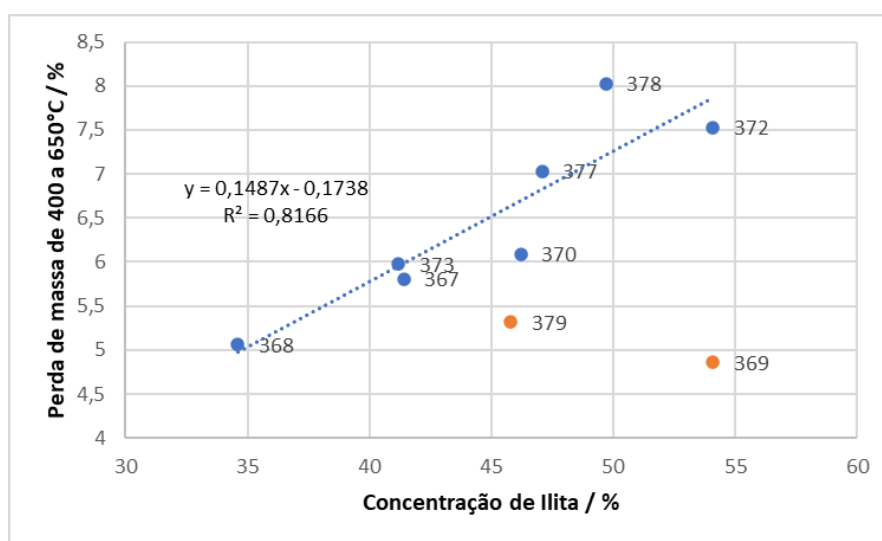
<b>Amostra</b>	<b>Conc. de Finos estimada pela regressão linear (perda de massa da curva TG) / %</b>	<b>Conc. de Finos obtida pelo ensaio de distribuição granulométrica / %</b>	<b>Erro / %</b>
367	86,4	85,9	0,6
368	74,2	70,9	4,6
369	70,8	84,3	16,0
370	91,0	84,6	7,6
373	89,3	N.D.	-
377	106,4	89,8	18,6
378	122,9	94,6	29,9
379	78,4	N.D.	-
556	78,0	95,1	18,0
557	39,3	61,9	36,4
560	18,7	33,1	43,7
561	55,0	69,2	20,4
562	92,5	93,6	1,1
564	119,0	97,8	21,7
565	81,1	94,9	14,6
566	23,2	22,8	1,5
568	67,3	48,3	39,3
573	70,4	99,2	29,1
576	106,8	99,4	7,4
577	106,8	99,2	7,6
580	71,3	72,2	1,2
581	46,4	29,7	56,4
583	46,9	48,8	3,8

Fonte: Autor e KIM (2021).

### 6.5.3 Correlação entre a termogravimetria e mineralogia

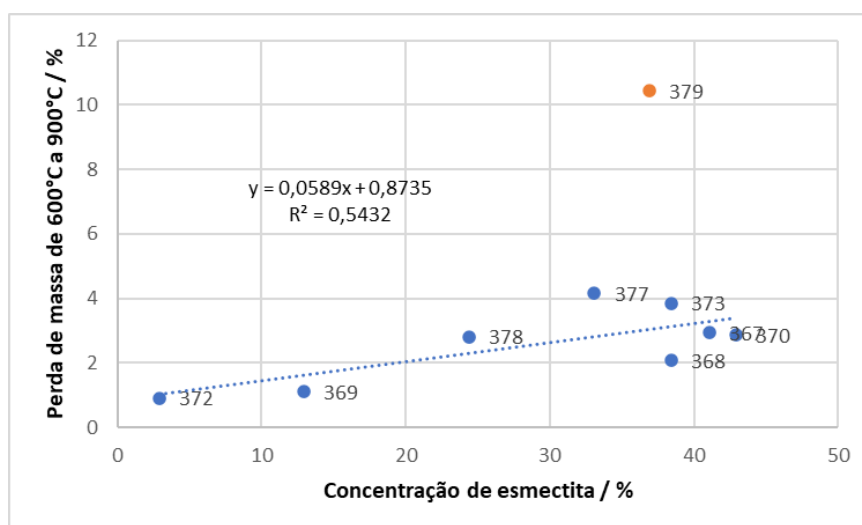
A partir dos resultados iniciais obtidos para as amostras MDBT I de TG e DRX foram obtidas as correlações lineares entre a concentração de illita e as perdas de massas observadas entre 400 °C e 650 °C; e a concentração de esmectita e as perdas de massas observadas entre 650 °C e 900 °C apresentadas nas Figuras 43 e 44, respectivamente.

**Figura 43** – Concentração de illita x perda de massa entre 400 °C e 650 °C



Fonte: Autor.

**Figura 44** - Concentração de esmectita x perda de massa entre 400 °C e 650 °C



Fonte: Autor.



Os testemunhos 369 e 379, devido às influências locais e composições distintas foram considerados *outliers*, conforme anteriormente discutido.

Os dados preliminares geraram a expectativa de obtenção um modelo de regressão, até mesmo utilizando a regressão multivariada para, a partir dos dados de análise térmica, inferir sobre a mineralogia dos sedimentos. Esta expectativa não foi confirmada empregando-se os resultados das amostras MDBT II. Uma das possíveis causas seria a presença de clorita para os sedimentos MDBT II, o que torna as etapas de decomposição térmica mais complexas, com mais reações ocorrendo concomitantemente. Segundo Santos (1975) a perda dos grupos hidroxila para a illita e a clorita ocorrem em temperaturas próximas em torno de 500 °C a 550 °C.

Apesar de não ter sido possível estabelecer um modelo para as frações mineralógicas a partir da TG, a técnica pode continuar sendo explorada para o estudo de sedimentos marinhos. A Análise Térmica Diferencial (DTA) é uma outra técnica que apresenta potencial para o estudo de sedimentos lamosos, pois a partir desta técnica é possível diferenciar etapas de degradação que são exotérmicas de etapas de desidratação, que são endotérmicas.

## 7 CONCLUSÃO

O método analítico desenvolvido para a determinação de ETRs em sedimentos foi validado com sucesso. Em relação ao método de preparo de amostras foi possível verificar que, ainda que a digestão assistida por micro-ondas possa apresentar melhor recuperação nos casos em que a dissolução da amostra é total, quando isto não ocorre é necessário o uso de ácido perclórico para garantir a lixiviação dos ETRs associados a aluminossilicatos insolúveis em ácido fluorídrico. O método da fusão alcalina também se mostrou eficiente na dissolução desses elementos, tendo como principal desvantagem a possibilidade de contaminação permanente por B no ICP-MS.

Quanto ao método de detecção, o ICP-MS foi capaz de quantificar toda a série de elementos em estudo. As interferências isobáricas puderam ser superadas pelo uso da tecnologia de cela de colisão. A partir do ICP-OES foi possível determinar somente Y, Ce, La e Nd, pois a técnica não apresentou sensibilidade suficiente para toda a série de ETRs.

A caracterização das amostras coletadas na região dos *mudbelts* do Sul e Sudeste do Brasil foi realizada empregando-se o método de análise por ICP-MS desenvolvido. Os resultados foram normalizados pela concentração UCC e a relação  $\sum ETR_{L_{UCC}}/\sum ETR_{P_{UCC}}$  permitiu uma diferenciação entre as amostras MDBT I (latitudes entre aproximadamente 24°S e 27°S) e as amostras MDBT II (latitudes entre 28°S e 33°S). Para as amostras MDTB I os valores da relação foram significativamente maiores que os valores das amostras MDBT II. Comparando-se os resultados obtidos para as amostras MDBT com amostras de sedimento do Estuário do Rio de La Plata e Rio Paraíba do Sul e foi possível verificar que os sedimentos MDBT I apresentam influência local em sua composição, sendo o Rio Paraíba do Sul uma possível fonte.

Foi observado um fracionamento entre os elementos Y e Ho, com três comportamentos distintos para os testemunhos subdivididos de acordo com as latitudes dos pontos de coleta: 1) MDBT I - 367 a 379 (aproximadamente 24°S a 27°S); 2) MDBT II – 556 a 571 (aproximadamente 31°S a 33°S); 3) MDBT II – 572 a 583 (aproximadamente 30°S a 28°S). O fracionamento entre Y e Ho é observado em condições de maior salinidade. Estudos anteriores já haviam indicado que durante o verão a pluma do Rio de La Plata é confinada até a latitude de aproximadamente 31°S e, durante o inverno, devido a ação dos ventos chega a atingir latitudes mais ao Norte,

até 28°S. Este fenômeno pôde ser observado por meio do fracionamento entre Ho e Y, pois a diferença no comportamento ocorre nas mesmas faixas de latitudes em que há a variação sazonal da extensão da Pluma do Rio de La Plata. Apesar de poucos trabalhos na literatura utilizarem a relação Y e Ho como indicador de proveniência, foi possível verificar que esta relação forneceu uma diferenciação clara para as amostras deste trabalho. Para as amostras MDBT I o comportamento é muito semelhante à UCC, indicando contribuição de aportes locais.

O estudo de mineralogia corroborou as conclusões do estudo realizado a partir das concentrações dos ETRs e de outros trabalhos recentemente publicados sobre a área de estudo. Na região das amostras MDBT II predomina a illita, indicando novamente a influência do Rio de La Plata na formação destes depósitos. Nestas amostras também é possível verificar clorita, com possível influência de correntes profundas, oriundas da Antártica. Para a região mais ao norte onde foram coletadas as amostras MDBT I predomina a esmectita, com maior concentração de caulinita, comparada à região ao Sul. Desta forma, nas latitudes de 24°S a 27°S mais uma vez podemos concluir que há influência de descargas locais.

A partir da termogravimetria, verificaram-se correlações entre as perdas de massa que ocorrem em eventos de degradação térmica das amostras de sedimento e a composição majoritária dos sedimentos, além de correlações com atributos geoquímicos das amostras. Apesar de não terem sido obtidas correlações fortes entre a termogravimetria e os dados de mineralogia para todo o grupo de amostras estudado neste trabalho, foi possível verificar o potencial das técnicas de análise térmica em obter dados de descrição básica dos sedimentos de forma muito simples, sem o envolvimento de várias instrumentações e com baixo consumo de reagentes e insumos. As potencialidades das técnicas de análise térmica na caracterização de sedimentos marinhos merecem ser aprofundadas em estudos futuros.

A principal contribuição deste estudo é a utilização de dados de concentração de ETRs, que são pouco explorados na região costeira do Brasil, para caracterizar a área de interesse. A influência do aporte de material transportado do Rio de La Plata sobre a formação dos *mudbelts* foi confirmada até a latitude de 28°S, com maior efeito até a latitude de 31°S, devido à variação sazonal do comportamento da Pluma do Rio de La Plata. Para a região entre 24°S e 27°S ocorre influência local pela ação da Corrente do Brasil, sendo o Rio Paraíba do Sul uma possível fonte.

O inventário de ETRs na região de estudo foi estabelecido, o que proporciona uma base sólida para futuros estudos nesta área. Apesar da escassa literatura disponível sobre ETRs na região costeira Sul e Sudeste do Brasil, foi possível comparar a relação entre  $\sum ETRL_{UCC}$  e  $\sum ETRP_{UCC}$  com dados da literatura de solos e sedimentos continentais e da análise de ETR em amostras dos rios considerados *End Members* das bacias hidrográficas da área de estudo. Desta forma, foi possível verificar o potencial de ETRs para estudos de proveniência.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 4698-92**: Standard Practice for Total Digestion of Sediment Samples for Chemical Analysis of Various Metals. West Conshohocken: ASTM International, 2013. 5 p.

ANGERER, Thomas; HAGEMANN, Steffen G.; WALDE, Detlef H.G.; HALVERSON, Galen P.; BOYCE, Adrian J. Multiple metal sources in the glaciomarine facies of the Neoproterozoic Jacadigo iron formation in the “Santa Cruz deposit”, Corumbá, Brazil. **Precambrian Research**, [S.L.], v. 275, p. 369-393, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.precamres.2016.01.002>.

ARDINI, Francisco; SOGGIA, Francesco; RUGI, Francesco; UDISTI, Roberto; GROTTI, Marco. Conversion of rare earth elements to molecular oxide ions in a dynamic reaction cell and consequences on their determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S.L.], v. 25, n. 10, p. 1588, 2010. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/b927108b>.

BÍCEGO, Márcia Caruso. **Cruzeiro Mudbelts – Junho de 2017**. São Paulo: Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, 2017. 15 p. Relatório Técnico.

BOLHAR, Robert; KAMBER, Balz S.; MOORBATH, Stephen; FEDO, Christopher M.; WHITEHOUSE, Martin J. Characterization of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. **Earth and Planetary Science Letters**, [S.L.], v. 222, n. 1, p. 43-60, 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2004.02.016>.

BLAKE, Johanna M.; PETERS, Stephen C.; JOHANNESSON, Karen H. Application of REE geochemical signatures for Mesozoic sediment provenance to the Gettysburg Basin, Pennsylvania. **Sedimentary Geology**, [S.L.], v. 349, p. 103-111, 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sedgeo.2016.12.009>.

BRASIL. Agência Nacional de Águas. **Região Hidrográfica Paraná**. Disponível em: <https://www.ana.gov.br/as-12-regioes-hidrograficas-brasileiras/parana>. Acesso em: 30 abr. 2020.

CAMPOS, Edmo J. D.; VELHOTE, Denise; SILVEIRA, Ilson C. A. da. Shelf break upwelling driven by Brazil Current Cyclonic Meanders. **Geophysical Research Letters**, [S.L.], v. 27, n. 6, p. 751-754, 2000. American Geophysical Union (AGU). <http://dx.doi.org/10.1029/1999gl010502>.

CAMPOS, Edmo J.D.; MULKHERJEE, Swapna; PIOLA, Alberto R.; CARVALHO, Flavio M.S. de. A note on a mineralogical analysis of the sediments associated with the Plata River and Patos Lagoon outflows. **Continental Shelf Research**, [S.L.], v. 28, n. 13, p. 1687-1691, 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2008.03.014>.

CAMPOS, Francisco Ferreira de; ENZWEILER, Jacinta. Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia River and Anhumas Creek, Southeast Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, [S.L.], v. 188, n. 5, p. 1-18, 2016. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-016-5282-7>.

COSTA, Antonio Celso Spínola; KRUG, Francisco José; OLIVEIRA, Elizabeth de; NÓBREGA, Joaquim Araújo; MATIAS, Telma Blanco. Decomposição e solubilização de sólidos inorgânicos. In: KRUG, Francisco José. **Métodos de preparo de amostras**. Piracicaba: Cena USP, 2010. Cap. 5. p. 141-183.

COSTA, Larissa; JOHANNESSON, Karen; MIRLEAN, Nicolai; QUINTANA, Guilherme. Rare earth element distributions in salt marsh sediment cores reveal evidence of environmental lability during bioturbation and diagenetic processes. **Chemical Geology**, [s.l.], v. 584, p. 120503, 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120503>.

CIRANO, Mauro; MATA, Mauricio M.; CAMPOS, Edmo J.D.; DEIRÓ, Núbia F.R. A circulação oceânica de larga-escala na região oeste do Atlântico Sul com base no modelo de circulação Global OCCAM. **Revista Brasileira de Geofísica**, [S.L.], v. 24, n. 2, p. 209-230, 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0102-261x2006000200005>.

CULLITY, Bernard Dennis; STOCK, Stuart R. **Elements of x-ray diffraction**. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice Hall, 2001. 664 p.

DANZER, Klaus. Calibration in analytical chemistry. In: DANZER, Klaus. **Analytical Chemistry: Theoretical and Metrological Fundamentals**. Berlim: Springer, 2007. Cap. 6. p. 123-176.

DEPETRIS, P. J.; GRIFFIN, J. J. Suspended load in the Rio de la Plata drainage basin. **Sedimentology**, [S.L.], v. 11, n. 1-2, p. 53-60, 1968. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1365-3091.1968.tb00840.x>.

DEPETRIS, Pedro J.; PROBST, Jean-Luc; PASQUINI, Andrea I.; GAIERO, Diego M. The geochemical characteristics of the Paraná River suspended sediment load: an initial assessment. **Hydrological Processes**, [S.L.], v. 17, n. 7, p. 1267-1277, 17 abr. 2003. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/hyp.1283>.

ELLISON, Stephen R.I.; BARWICK, Vicki J.; FARRANT, Trevor J. Duguid. **Practical statistics for the analytical scientist: A Bench Guide**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2009. 268 p.

GIOLITO, Ivo; IONASHIRO, Massao. Nomenclatura em análise térmica - Parte II. **Cerâmica**, São Paulo, v. 34, n. 225, p. 163-4, 1988.

HEATH, G. Ross; PISIAS, Nicklas G. A Method for the Quantitative Estimation of Clay Minerals in North Pacific Deep-Sea Sediments. **Clays and Clay Minerals**, [S.L.], v. 27, n. 3, p.175-184, 1979. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1346/ccmn.1979.0270302>.

HENDERSON, P. General chemical properties and abundances of the rare earth elements. In: HENDERSON, P. **Rare earth element geochemistry**. Amsterdam: Elsevier, 1984. Cap. 1. p. 1-29. (V.2).

HOLSER, William T. Evaluation of the application of rare-earth elements to paleoceanography. **Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology**, [S.L.], v. 132, n. 1-4, p.309-323,1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0031-0182\(97\)00069-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0031-0182(97)00069-2).

HORWITZ, William. Evaluation of Analytical Methods Used for Regulation of Foods and Drugs. **Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 54, n. 1, p.67-76, 1982. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ac00238a765>.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 5725-1:1994: Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results - Part 1: general principles and definitions**. 1 Ed. Genebra: Iso/Tc, 1994. 17 P.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO GUIDE 33:2015**: Reference materials - good practice in using reference materials. 3 ed. Genebra: ISO/REMCO, 2015. 31 p.

KIM, Bianca Sung Mi. **Mudbelts do Sul e Sudeste do Brasil: um arquivo geoquímico para investigação de impactos antropogênicos**. 2021. 158 f. Tese (Doutorado) - Programa de Oceanografia, Oceanografia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021. Disponível em: [https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21137/tde-20012022-175543/publico/Tese\\_Kim\\_Bianca\\_Corrigida.pdf](https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/21/21137/tde-20012022-175543/publico/Tese_Kim_Bianca_Corrigida.pdf). Acesso em: 31 jan. 2023.

KRAMER, K. J.M.; HAAN, E. de; KRAMER, G.N.; MUNTAU, H.; QUEVAUVILLER, P. **The certification of the contents (mass fractions) of Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Tm, Yb, Th and U in estuarine sediment**. Geel: European Commission, 2001. 50 p.

LINGE, Kathryn L.; JARVIS, Kym E. Quadrupole ICP-MS: introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities. **Geostandards and Geoanalytical Research**, [S.L.], v. 33, n. 4, p. 445-467, 2009. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-908x.2009.00039.x>.

LIU, Xiaodong; SUN, Liguang; LI, Dan; WANG, Yuhong. Rare earth elements in the ornithogenic sediments from the Maritime Antarctic: a potential new palaeoecology proxy. *Geochemical Journal*, [S.L.], v. 45, n. 1, p. 15-26, 2011. **Geochemical Society of Japan**. <http://dx.doi.org/10.2343/geochemj.1.0087>.

MAHIQUES, Michel Michaelovitch de; TASSINARI, Colombo Celso Gaeta; MARCOLINI, Susana; VIOLANTE, Roberto A.; FIGUEIRA, Rubens Cesar Lopes; SILVEIRA, Ilson Carlos Almeida da; BURONE, Leticia; SOUSA, Silvia Helena de Mello e. Nd and Pb isotope signatures on the Southeastern South American upper margin: implications for sediment transport and source rocks. **Marine Geology**, [S.L.], v. 250, n. 1-2, p. 51-63, 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.margeo.2007.11.007>.

MAHIQUES, Michel Michaelovitch de; WAINER, Ilana Klein Coaracy; BURONE, Leticia; NAGAI, Renata; SOUSA, Silvia Helena de Mello e; FIGUEIRA, Rubens Cesar Lopes; SILVEIRA, Ilson Carlos Almeida da; BÍCEGO, Márcia Caruso; ALVES, Daniel Pavani Vicente; HAMMER, Øyvind. A high-resolution Holocene record on the Southern Brazilian shelf: paleoenvironmental implications. **Quaternary International**, [S.L.], v. 206, n. 1-2, p. 52-61, 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.quaint.2008.09.010>.

MAHIQUES, Michel Michaelovitch de; SOUSA, Silvia Helena de Mello e; FURTADO, Valdenir Veronese; TESSLER, Moysés Gonzalez; TOLEDO, Felipe Antonio de Lima; BURONE, Leticia; FIGUEIRA, Rubens Cesar Lopes; KLEIN, Daniel Andreas; MARTINS, Cristina Celia; ALVES, Daniel Pavani Vicente. The Southern Brazilian shelf: general characteristics, quaternary evolution and sediment distribution. **Brazilian Journal of Oceanography**, [S.L.], v. 58, n. 2, p. 25-34, 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1679-87592010000600004>.

MAHIQUES, Michel Michaelovitch de; HANEBUTH, Till J. J.; MARTINS, César C.; MONTOYA-MONTES, Isabel; ALCÁNTARA-CARRIÓ, Javier; FIGUEIRA, Rubens C. L.; BÍCEGO, Marcia C.. Mud depocentres on the continental shelf: a neglected sink for anthropogenic contaminants from the coastal zone. **Environmental Earth Sciences**, [S.L.], v. 75, n. 1, p. 1-12, 2015. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-015-4782-z>.

MAHIQUES, Michel Michaelovitch de; FIGUEIRA, Rubens Cesar Lopes; SOUSA, Silvia Helena de Mello; SANTOS, Rosangela Felicio dos; FERREIRA, Paulo Alves de Lima; KIM, Bianca Sung Mi; GOYA, Samara Cazzoli y; MATOS, Maria Carolina Silva Nogueira de; BÍCEGO, Marcia Caruso. Sedimentation on the southern Brazilian shelf mud depocenters: insights on potential source areas. **Journal of South American Earth Sciences**, [S.L.], v. 100, p. 102577, 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2020.102577>.

MANTOVANELLI, Simone S.; TASSINARI, Colombo C. G.; MAHIQUES, Michel M. de; JOVANE, Luigi; BONGIOLO, Everton. Characterization of Nd Radiogenic Isotope Signatures in Sediments from the Southwestern Atlantic Margin. **Frontiers in Earth Science**, [S.L.], v. 6, p. 1-13, 2018. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/feart.2018.00074>.

MASUDA, A.; NAKAMURA, N.; TANAKA, T. Fine structures of mutually normalized rare-earth patterns of chondrites. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, [s.l.], v. 37, p. 239-248, 1973.

MATOS, Jivaldo do Rosário; MERCURI, Lucildes Pita; BARROS, Gabriel de Lima. Análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos. In: STORPIRTIS, Silvia. **Biofarmacotécnica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2009. p. 32-48.

MATSUURA, Yasunobu. Contribuição ao estudo da estrutura oceanográfica da região entre Cabo Frio (RJ) e Cabo de Santa Marta Grande (SC). **Ciência e Cultura**, São Paulo, v. 38, n. 8, p. 1439-1450, 1986.

MILLOT, Georges. The clay minerals. In: MILLOT, Georges. **Geology of Clays**. Londres: Chapman & Hall, 1970. Cap. 1. p. 1-23.

MORAES, Diogo Pompéu de; BIZZI, César Augusto; NÓBREGA, Joaquim Araújo; FLORES, Érico Marlon de Moraes; NOGUEIRA, Ana Rita de Araujo; BARIN, Juliano Smanioto; MESKO, Márcia Foster. Preparo de amostras assistido por radiação micro-ondas. In: KRUG, Francisco José; ROCHA, Fábio Rodrigo Piovezani. **Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar**. 2. ed. São Paulo: Editora da Sociedade Brasileira de Química, 2019. Cap. 11. p. 373-438.

MORTATTI, Bruno Cesar; MENDES, Luiza de Carvalho; ENZWEILER, Jacinta. Rare earth element distribution in main lithologies of the Atibaia and Jaguari rivers' subbasins (Southeast Brazil). **Journal of South American Earth Sciences**, [S.L.], v. 91, p. 239-252, 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jsames.2019.01.017>.

MUNKSGAARD, Niels Crosley; LIM, Kezia; PARRY, David Livingstone. Rare earth elements as provenance indicators in North Australian estuarine and coastal marine sediments. **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, [S.L.], v. 57, n. 3, p.399-409, 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0272-7714\(02\)00368-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0272-7714(02)00368-2).

NAGAI, R.H.; FERREIRA, P.A.L.; MULKHERJEE, S.; MARTINS, M.V.; FIGUEIRA, R.C.L.; SOUSA, S.H.M.; MAHIQUES, M.M.. Hydrodynamic controls on the distribution of surface sediments from the southeast South American continental shelf between 23°S and 38°S. **Continental Shelf Research**, [S.L.], v. 89, p. 51-60, out. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2013.09.016>.

NOGUEIRA, Ana Rita de Araújo. Decomposições assistidas por micro-ondas. In: KRUG, Francisco José. **Métodos de preparo de amostras**. Piracicaba: Cena USP, 2010. Cap. 8. p. 277-325.



OCH, Lawrence M. et al. Rare earth elements in the sediments of Lake Baikal. **Chemical Geology**, [S.L.], v. 376, p.61-75, 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.03.018>.

OLIVEIRA, Sonia Maria Barros de; SILVA, Paulo Sergio Cardoso da; MAZZILLI, Barbara Paci; FAVARO, Deborah Ines Teixeira; SAUEIA, Catia Heloisa. Rare earth elements as tracers of sediment contamination by phosphogypsum in the Santos estuary, southern Brazil. **Applied Geochemistry**, [S.L.], v. 22, n. 4, p. 837-850, 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.12.017>.

PAYE, Henrique de Sá; MELLO, Jaime W.V. de; MASCARENHAS, Gustavo Rocha Lima de Magalhães; GASPARNON, Massimo. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils. **Journal of Geochemical Exploration**, [S.L.], v. 161, p. 27-41, 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gexplo.2015.09.003>.

PINTO, Frederico Garcia; ESCALFONI JUNIOR, Rainério; SAINT'PIERRE, Tatiana Dillenburg. Sample Preparation for Determination of Rare Earth Elements in Geological Samples by ICP-MS: a critical review. **Analytical Letters**, [S.L.], v. 45, n. 12, p. 1537-1556, 2012. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00032719.2012.677778>.

PIOLA, Alberto R.; Campos, Edmo J.D.; MOLLER JR, Osmar O.; CHARO, Marcela; MARTINEZ, C. Subtropical Shelf Front of eastern South America. **Journal of Geophysical Research: Oceans**, [s.l.], v. 105, n. 3, p. 6565-6578, 2000. American Geophysical Union (AGU). <http://dx.doi.org/10.1029/1999jc000300>.

PIOLA, Alberto R.; ROMERO, Silvia I. Gayana. **Concepción**, v. 68, n. 2, supl. TIIProc, p. 482-486, 2004. <http://dx.doi.org/10.4067/S0717-65382004000300030>.

PIOLA, Alberto R. The influence of the Plata River discharge on the western South Atlantic shelf. **Geophysical Research Letters**, [S.L.], v. 32, n. 1, p. 1-4, 2005. American Geophysical Union (AGU). <http://dx.doi.org/10.1029/2004gl021638>.

POTTS, Philip J. **A Handbook of Silicate Rock Analysis**. Nova York: Springer, 1992. 622 p.

PRICHARD, Elizabeth; BARWICK, Victoria. Benchmarking your laboratory. In: PRICHARD, Elizabeth; BARWICK, Victoria. **Quality assurance in analytical chemistry**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007. Cap. 7. p. 179-200.

RITTER, John R. **Reconnaissance of Sediment Transport and Channel Morphology in the Lower Río Bermejo Basin, Argentina: With a Section on Reconnaissance of the Lower Río Pilcomayo Basin, Argentina and Paraguay**. Reston: U.S. Geological Survey, 1977.

RODRÍGUEZ-BARROSO, M.R.; SOLAR, M. Ramírez-Del; BLANCO, E.; QUIROGA, J.M.; GARCÍA-MORALES, J.L. Thermal Analysis in the Evaluation of Sediment Pollution. **Environmental Technology**, [S.L.], v. 27, n. 9, p. 1001-1009, 2006. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/09593332708618708>.

SANTOS, Pêrsio de Souza. Identificação de argilas: Difração de raios X. In: SANTOS, Pêrsio de Souza. **Tecnologia de Argilas: Vol.1. Fundamentos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1975. Cap. 12. p. 242-273.

SHOLKOVITZ, Edward R. Rare-earth elements in marine sediments and geochemical standards. **Chemical Geology**, [S.L.], v. 88, n. 3-4, p.333-347, 1990. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(90\)90097-q](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(90)90097-q).

SHOLKOVITZ, Edward R.; LANDING, William M.; LEWIS, Brent L. Ocean particle chemistry: The fractionation of rare earth elements between suspended particles and seawater. **Geochimica Et Cosmochimica Acta**, [S.L.], v. 58, n. 6, p.1567-1579, 1994. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90559-2](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(94)90559-2).

SILACHYOV, I. Yu. Combination of Instrumental Neutron Activation Analysis with X-Ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Rare-Earth Elements in Geological Samples. **Journal of Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 75, n. 7, p. 878-889, 2020. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s106193482007014x>.

SILVEIRA, Ilson Carlos Almeida da; SCHMIDT, André Campos Kersten; CAMPOS, Edmo José Dias; GODOI, Sueli Susana de; IKEDA, Yoshimine. A corrente do Brasil ao largo da costa leste brasileira. **Revista Brasileira de Oceanografia**, [S.L.], v. 48, n. 2, p. 171-183, 2000. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-77392000000200008>.

SIQUEIRA, Vinícius A.; PAIVA, Rodrigo C. D.; FLEISCHMANN, Ayan S.; FAN, Fernando M.; RUHOFF, Anderson L.; PONTES, Paulo R. M.; PARIS, Adrien; CALMANT, Stéphane; COLLISCHONN, Walter. Toward continental hydrologic–hydrodynamic modeling in South America. **Hydrology and Earth System Sciences**, [S.L.], v. 22, n. 9, p. 4815-4842, 2018. Copernicus GmbH. <http://dx.doi.org/10.5194/hess-22-4815-2018>.

SKOOG, Douglas; WEST, Donald; HOLLER, James; CROUCH, Stanley. Espectroscopia atômica. In: SKOOG, Douglas; WEST, Donald; HOLLER, James; CROUCH, Stanley. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Cengage Learning, 2008. Cap. 21. p. 798-829.

SMART, Lesley E.; MOORE, Elaine A. Solid state chemistry: An introduction. In: SMART, Lesley E.; MOORE, Elaine A. **Physical methods for characterizing solids**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. Cap. 2. p. 91-146.

TANAKA, Kazuya; AKAGAWA, Fuminori; YAMAMOTO, Koshi; TANI, Yukinori; KAWABE, Iwao; KAWAI, Takayoshi. Rare earth element geochemistry of Lake Baikal sediment: its implication for geochemical response to climate change during the last glacial/interglacial transition. **Quaternary Science Reviews**, [S.L.], v. 26, n. 9-10, p. 1362-1368, 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.quascirev.2007.02.004>.

TAYLOR, Stuart Ross; MCLENNAN, Scott M. The geochemical evolution of the continental crust. **Reviews of Geophysics**, [S.L.], v. 33, n. 2, p.241-265, 1995. American Geophysical Union (AGU). <http://dx.doi.org/10.1029/95rg00262>.

THOMAS, Robert. An Overview of ICP Mass Spectrometry. In: THOMAS, Robert. **PRACTICAL GUIDE TO ICP-MS: a tutorial for beginners**. 2. ed. Boca Raton: Crc Press, 2008. Cap. 1. p. 1-5.

THOMPSON, Michael. The Characteristic Function, a Method-Specific Alternative to the Horwitz Function. **Journal of AOAC International**, [S.L.], v. 95, n. 6, p.1803-1806, 2012. The Journal of AOAC International. <http://dx.doi.org/10.5740/jaoacint.12-042>.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **METHOD 3050B**: Acid digestion of sediments, sludges and soils. Washington D.C.: US EPA, 1996. 20 p. CD-ROM.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **METHOD 3052**: Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Washington D.C.: US EPA, 1996. 20 p. CD-ROM.

VITO, I de. Determination of trace rare earth elements by X-ray fluorescence spectrometry after preconcentration on a new chelating resin loaded with thorin. **Talanta**, [S.L.], v. 49, n. 4, p. 929-935, 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0039-9140\(99\)00089-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0039-9140(99)00089-2).

WENDLANDT, W.W.. The development of thermal analysis instrumentation 1955–1985. **Thermochemica Acta**, [s.l.], v. 100, n. 1, p.1-22, 1986. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(86\)87048-4](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(86)87048-4).

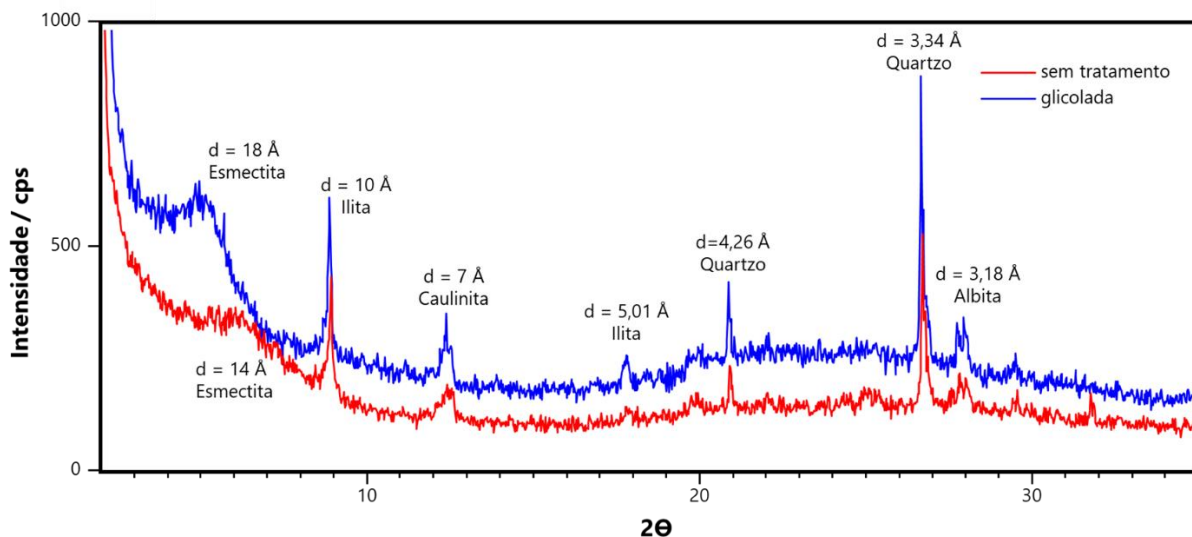
XU, Fangjian; LI, Anchun; LI, Tiegang; XU, Kehui; CHEN, Shiyue; QIU, Longwei; CAO, Yingchang. Rare earth element geochemistry in the inner shelf of the East China Sea and its implication to sediment provenances. **Journal of Rare Earths**, [S.L.], v. 29, n. 7, p. 702-709, 2011. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0721\(10\)60526-1](http://dx.doi.org/10.1016/s1002-0721(10)60526-1).

ZAWISZA, Beata; PYTLAKOWSKA, Katarzyna; FEIST, Barbara; POLOWNIAK, Marzena; KITA, Andrzej; SITKO, Rafal. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, [S.L.], v. 26, n. 12, p. 2373, 2011. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c1ja10140d>.

# APÊNDICE

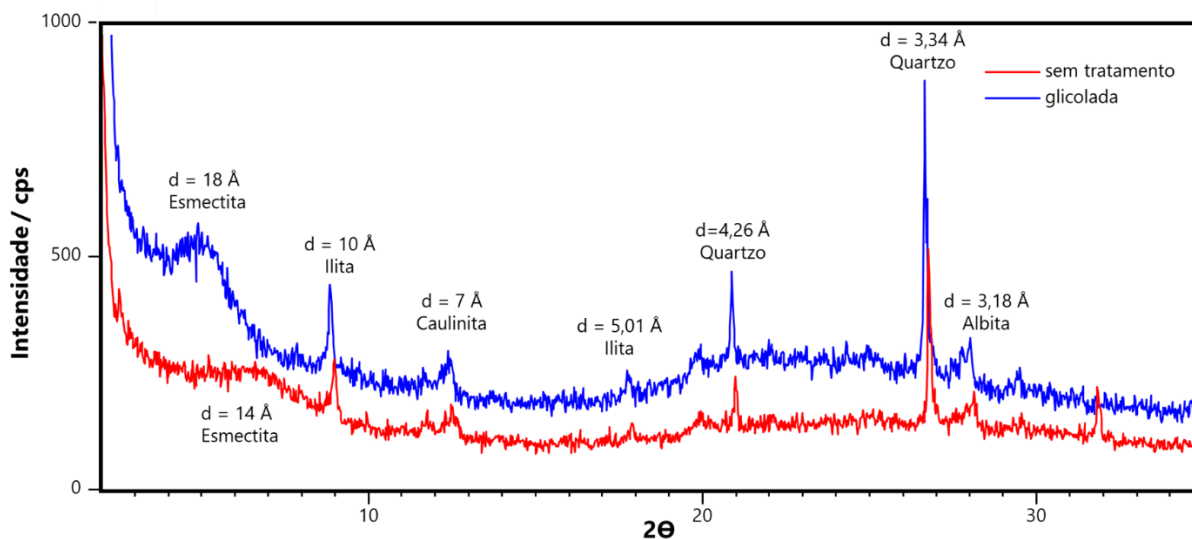
## I - Difratogramas de raios X

**Figura 45 - Difratogramas de raios X para amostra 367**



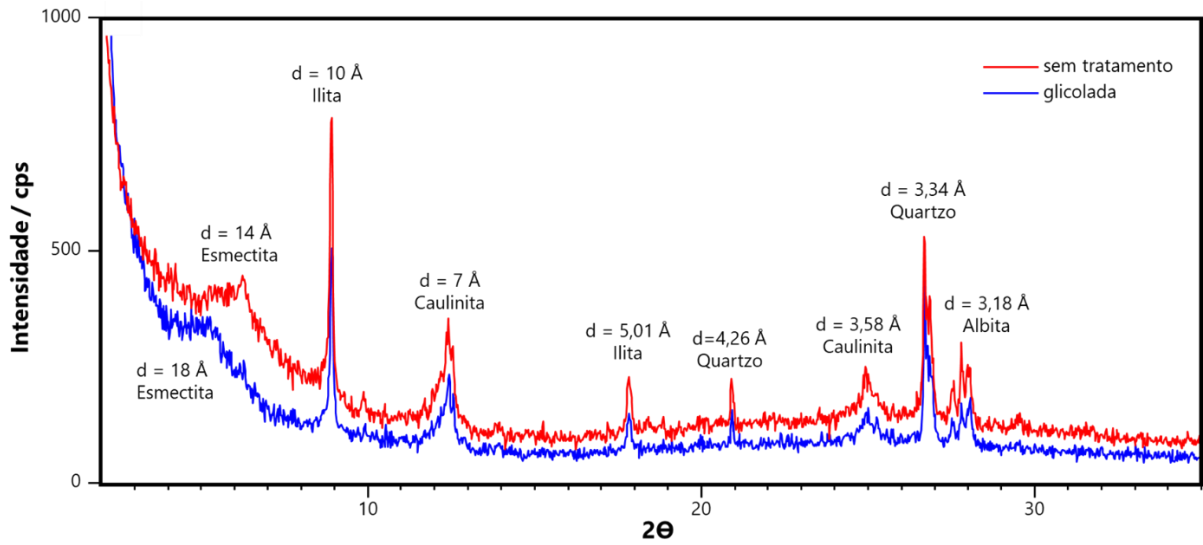
Fonte: Autor.

**Figura 46 - Difratogramas de raios X para amostra 368**



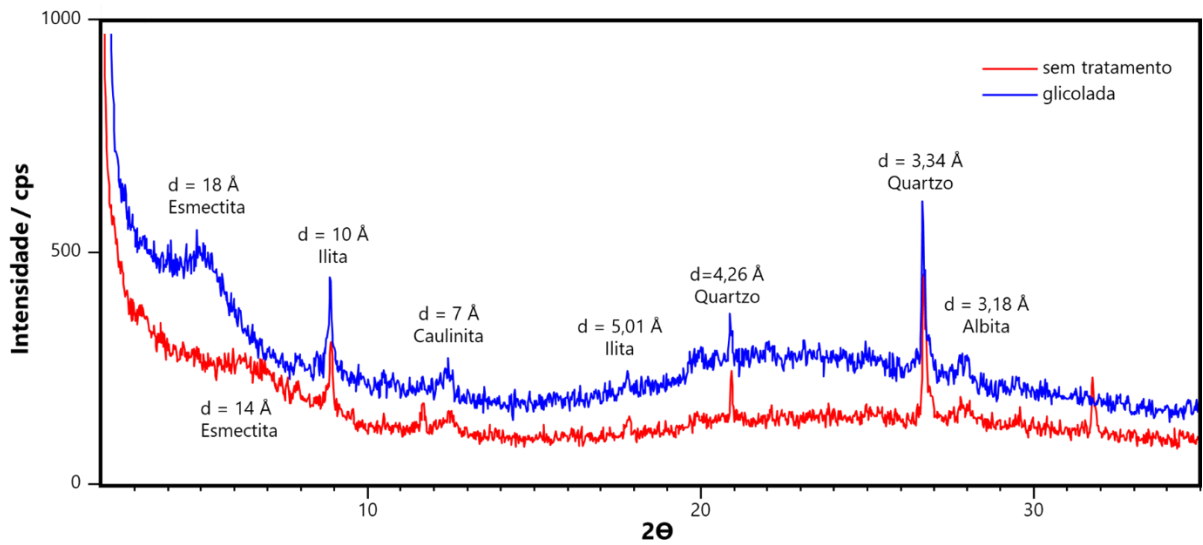
Fonte: Autor.

**Figura 47 - Difratoformas de raios X para amostra 369**



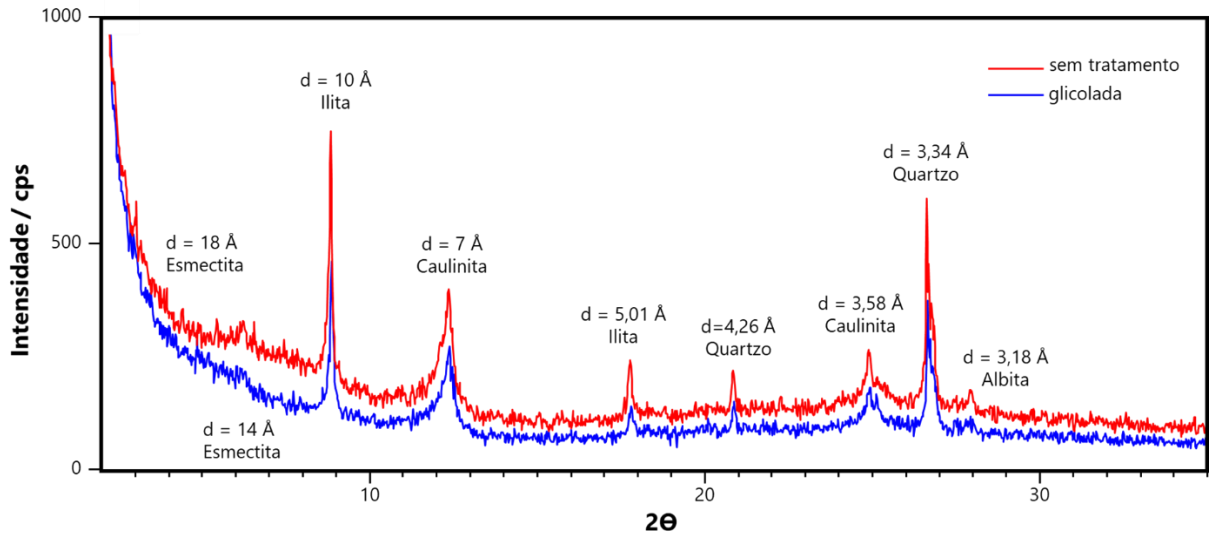
Fonte: Autor.

**Figura 48 - Difratoformas de raios X para amostra 370**



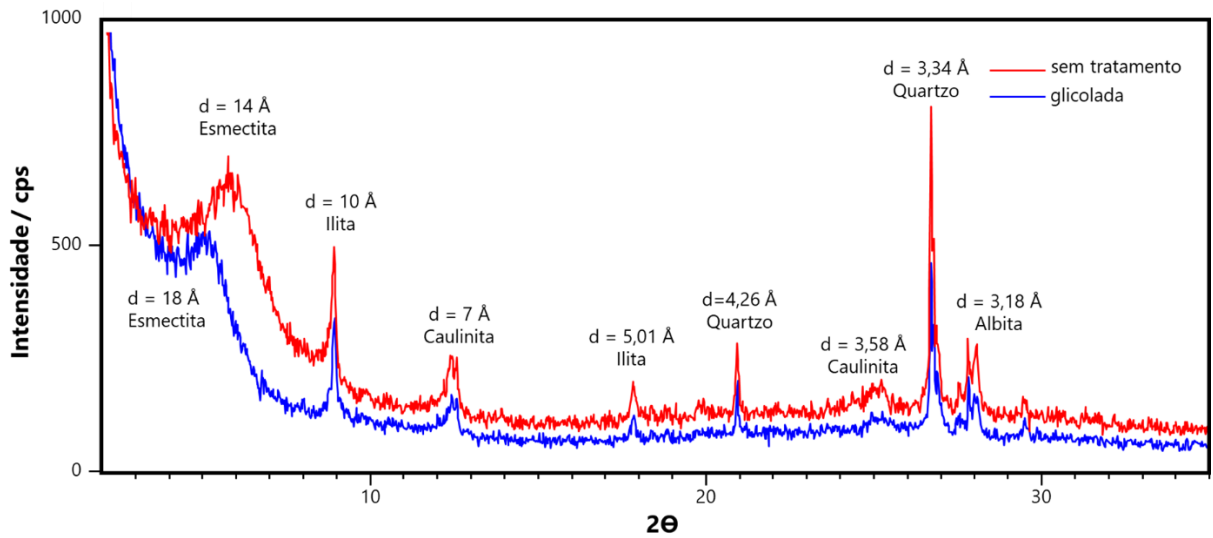
Fonte: Autor.

**Figura 49 - Difratomogramas de raios X para amostra 372**



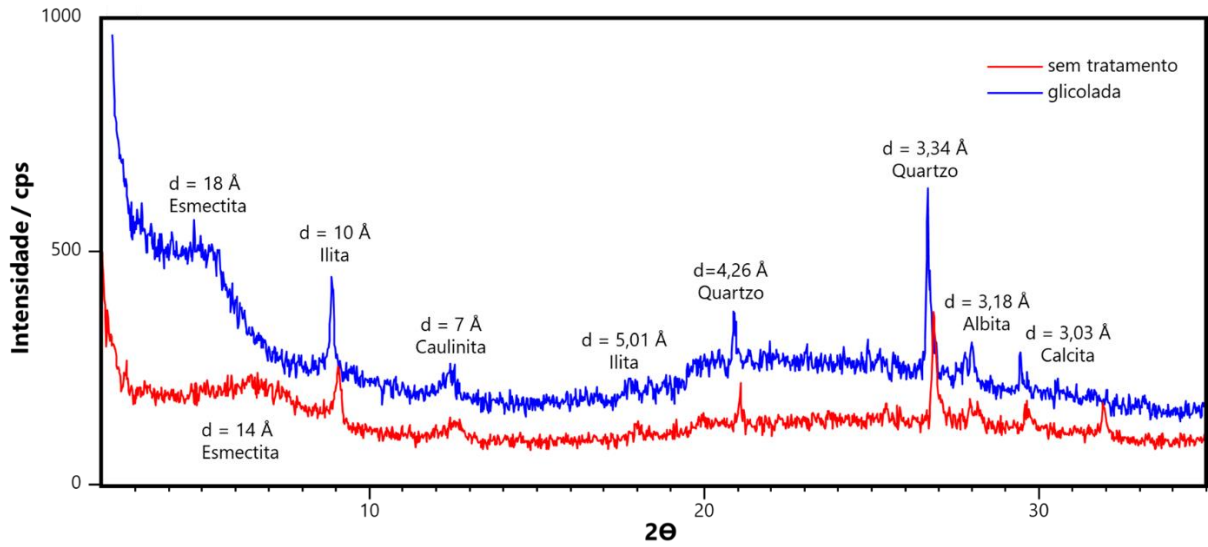
Fonte: Autor.

**Figura 50 - Difratomogramas de raios X para amostra 373**



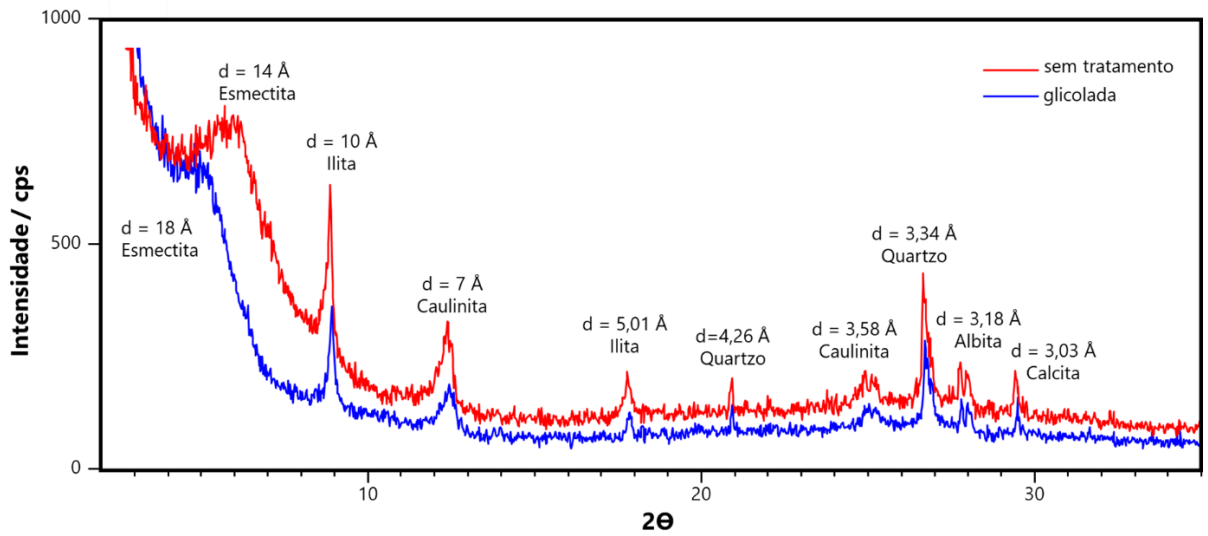
Fonte: Autor.

**Figura 51 - Difratomogramas de raios X para amostra 377**



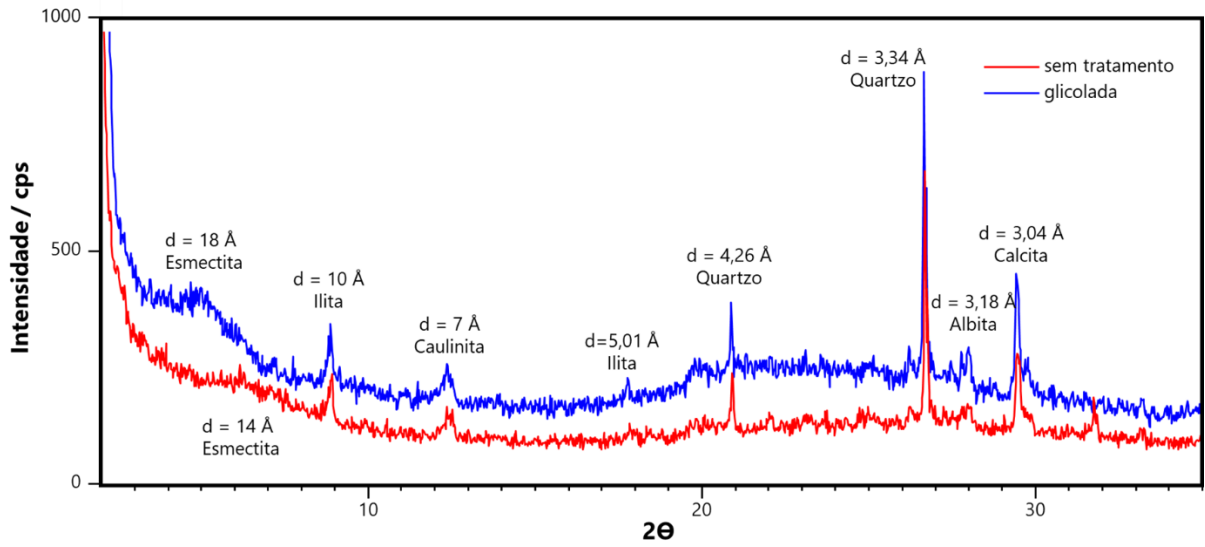
Fonte: Autor.

**Figura 52 - Difratomogramas de raios X para amostra 378**



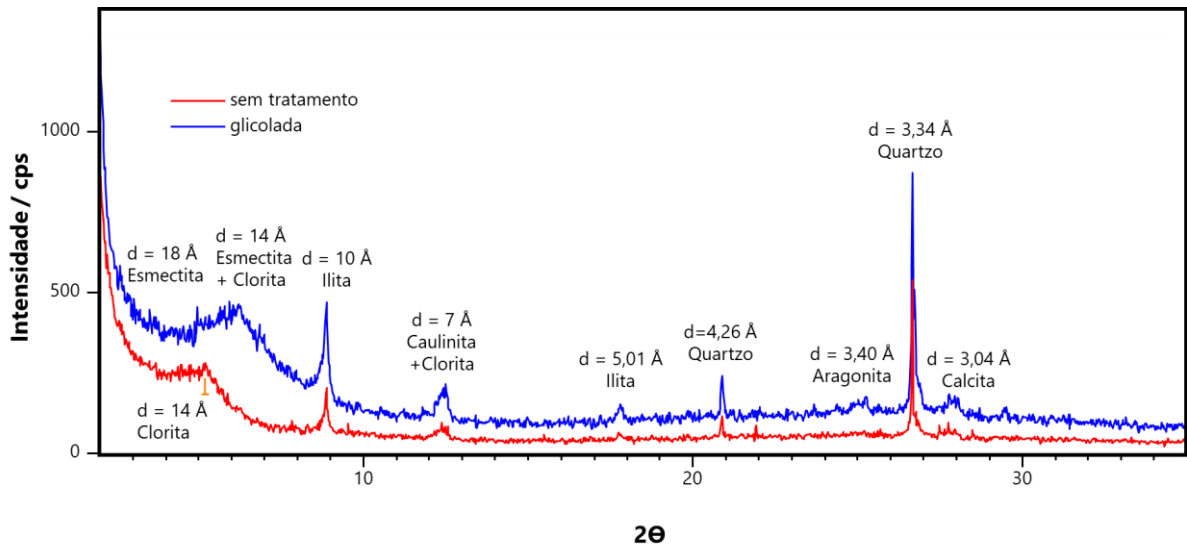
Fonte: Autor.

Figura 53 - Difratomogramas de raios X para amostra 379



Fonte: Autor.

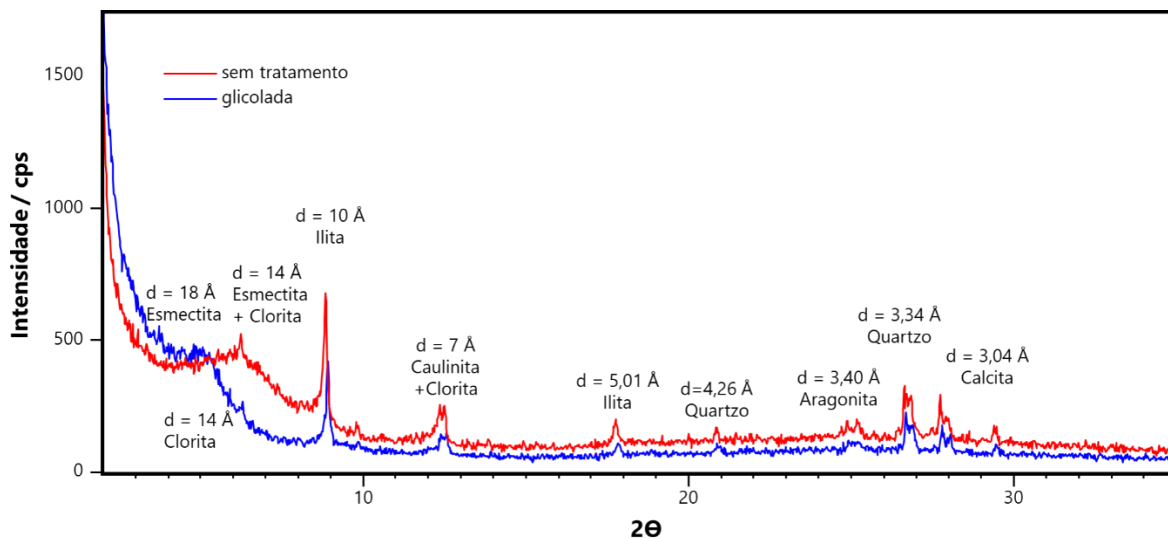
Figura 54 - Difratomogramas de raios X para amostra 556



Fonte: Autor.

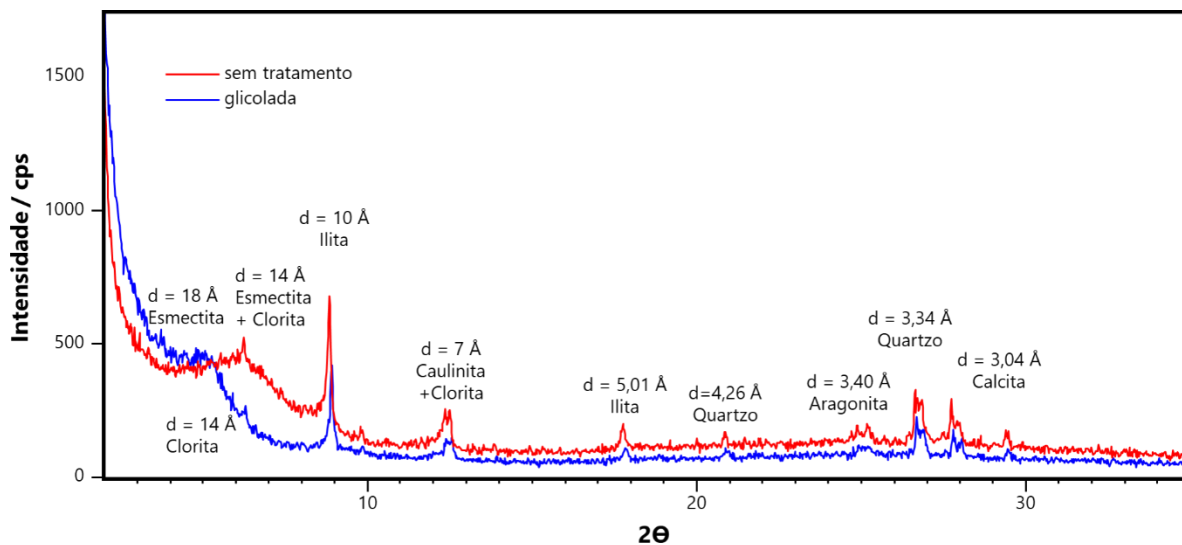


Figura 55 - Difratomogramas de raios X para amostra 561



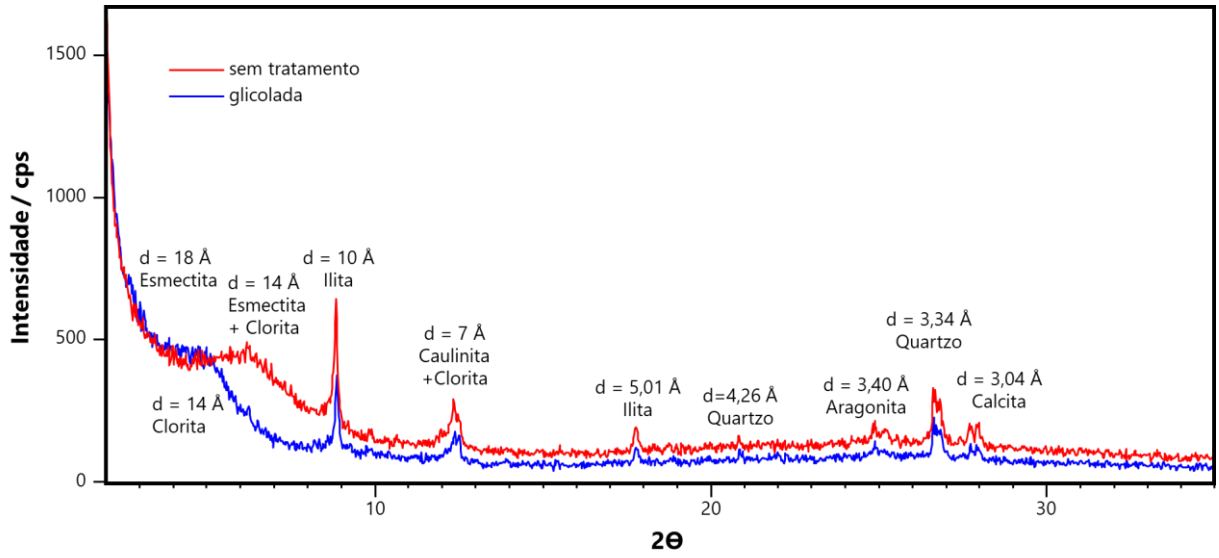
Fonte: Autor.

Figura 56 - Difratomogramas de raios X para amostra 562



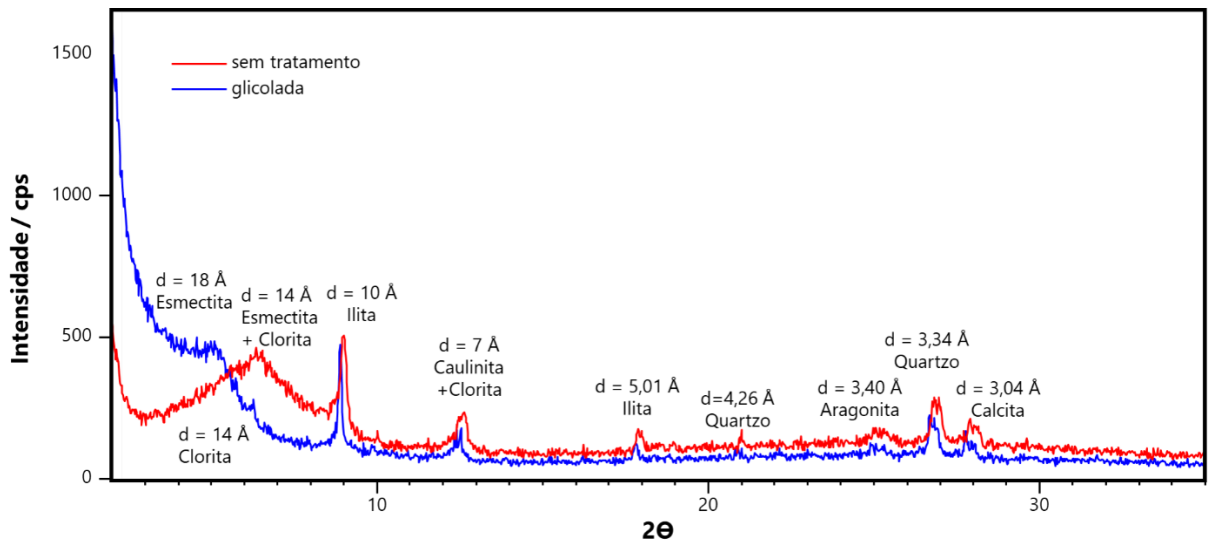
Fonte: Autor.

**Figura 57 - Difratomogramas de raios X para amostra 564**



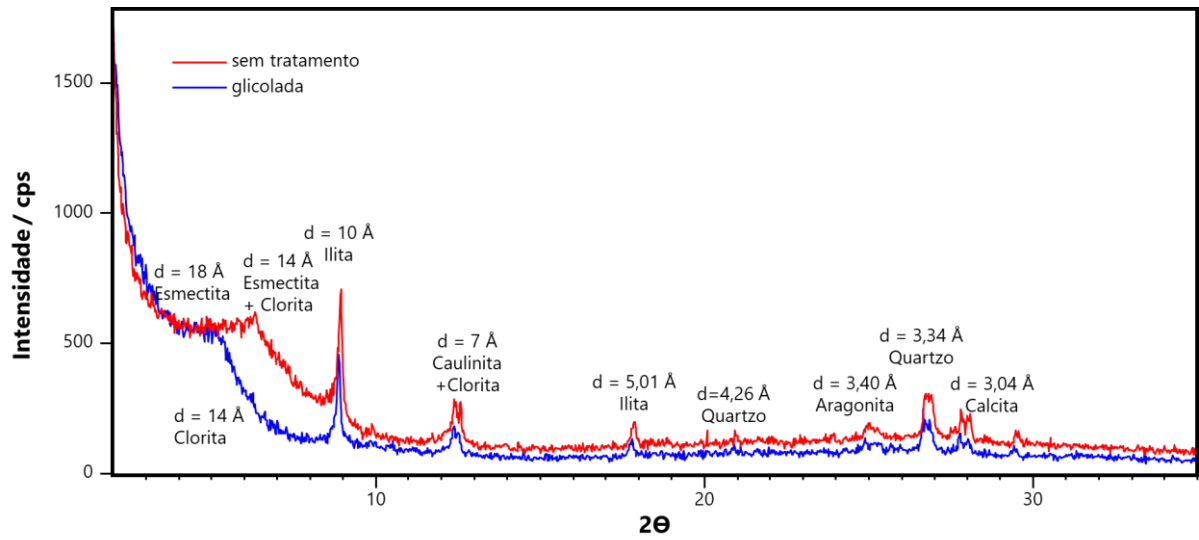
Fonte: Autor.

**Figura 58 - Difratomogramas de raios X para amostra 565**



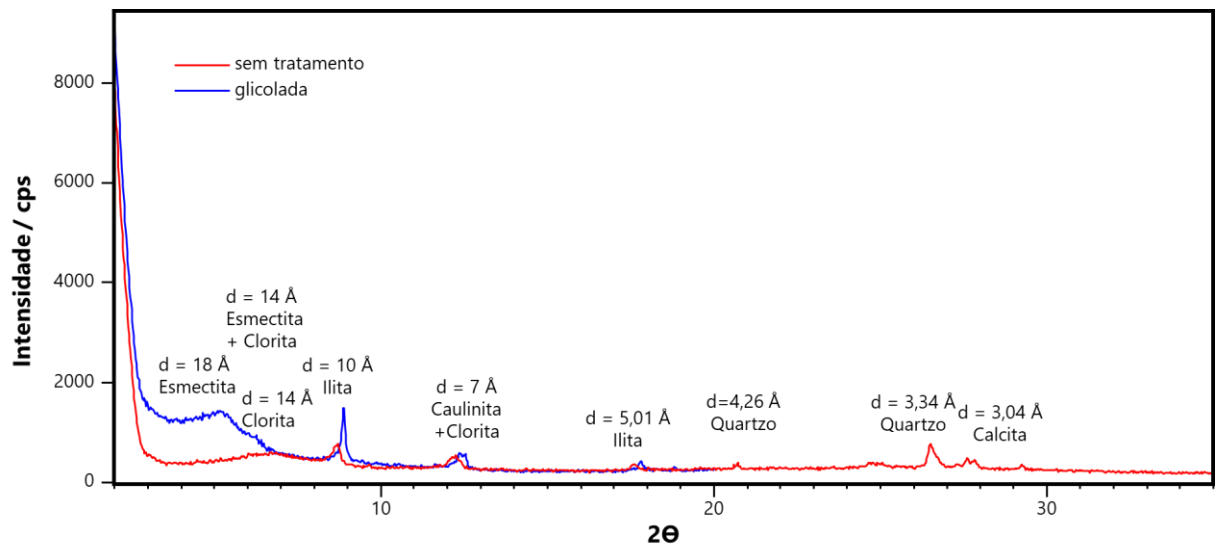
Fonte: Autor.

**Figura 59 - Difratomogramas de raios X para amostra 569**



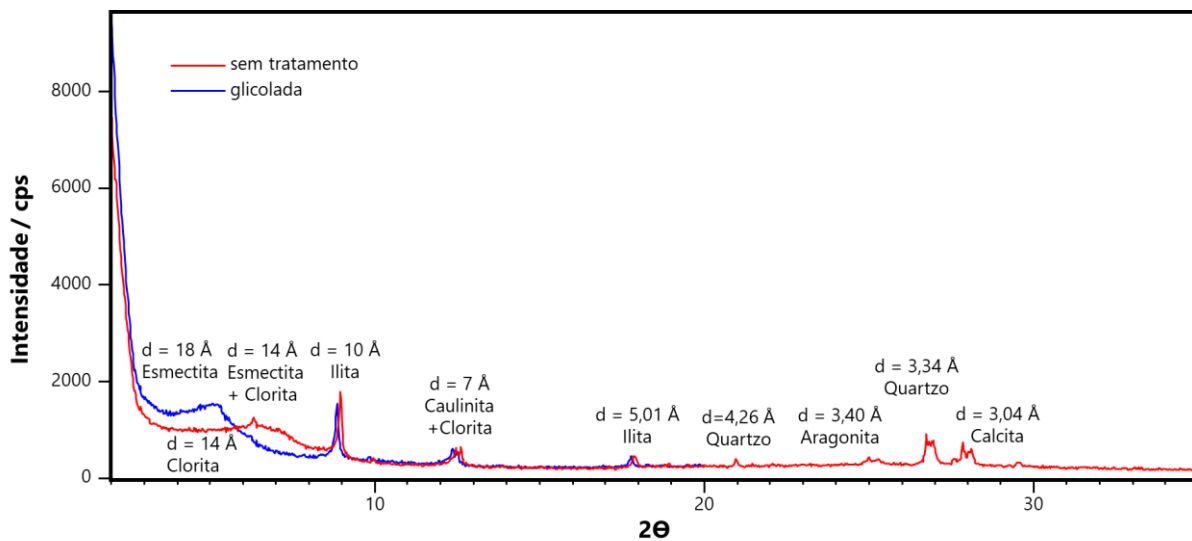
Fonte: Autor.

**Figura 60 - Difratomogramas de raios X para amostra 571**



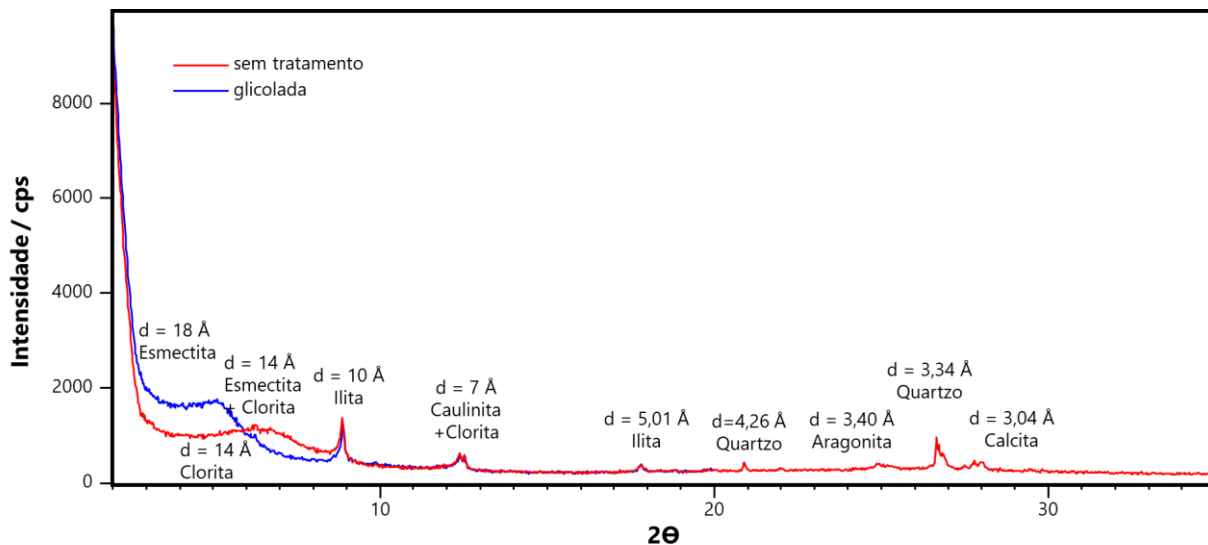
Fonte: Autor.

**Figura 61 - Difratomogramas de raios X para amostra 574**



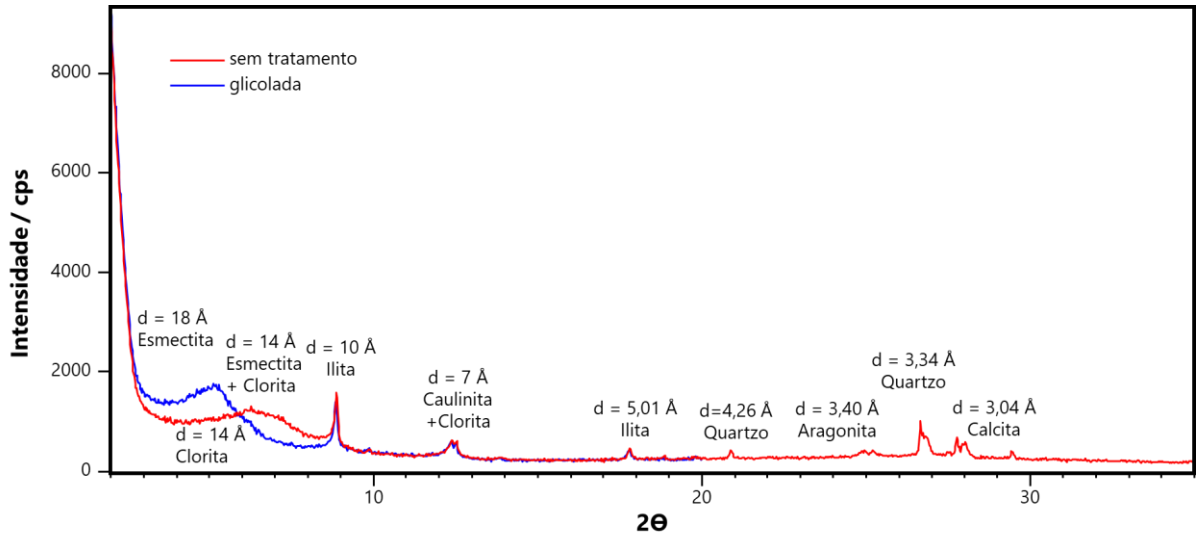
Fonte: Autor.

**Figura 62 - Difratomogramas de raios X para amostra 576**



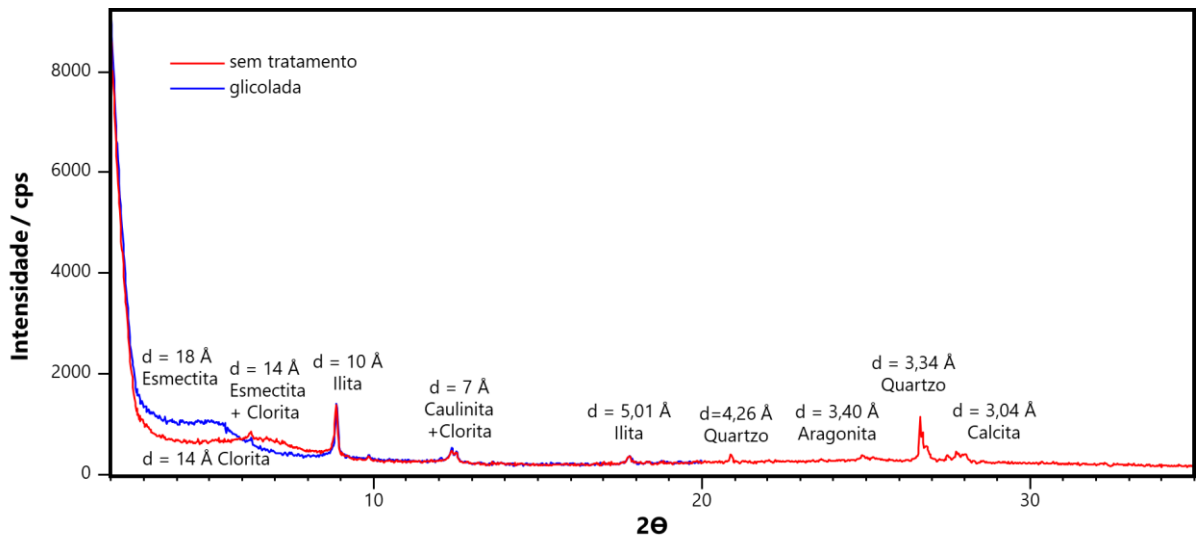
Fonte: Autor.

**Figura 63 - Difratomogramas de raios X para amostra 577**



Fonte: Autor.

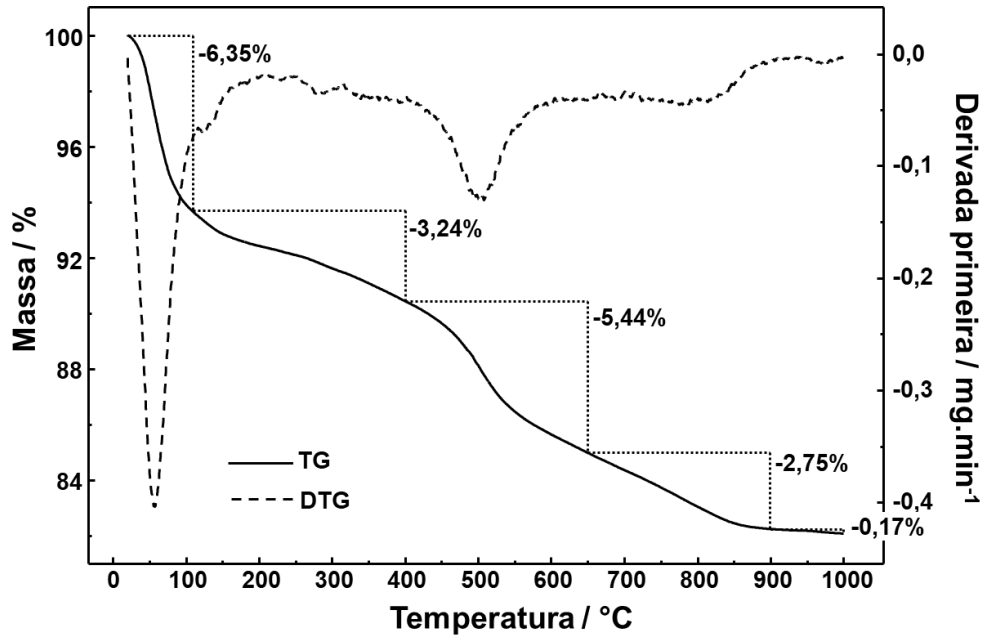
**Figura 64 - Difratomogramas de raios X para amostra 579**



Fonte: Autor.

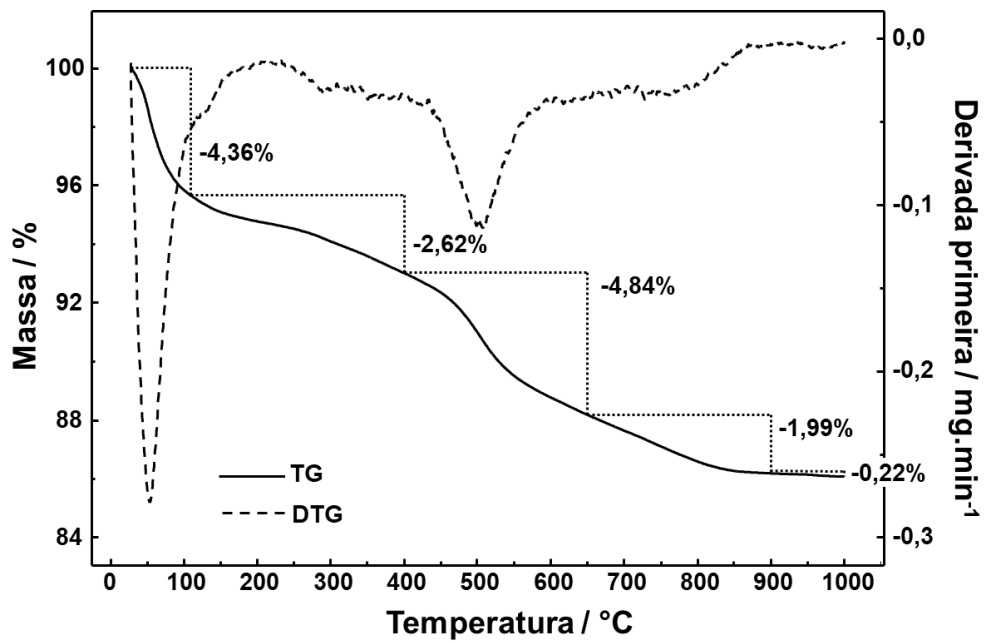
## II. Curvas TG/DTG

Figura 65 - Curvas TG/DTG para amostra 367



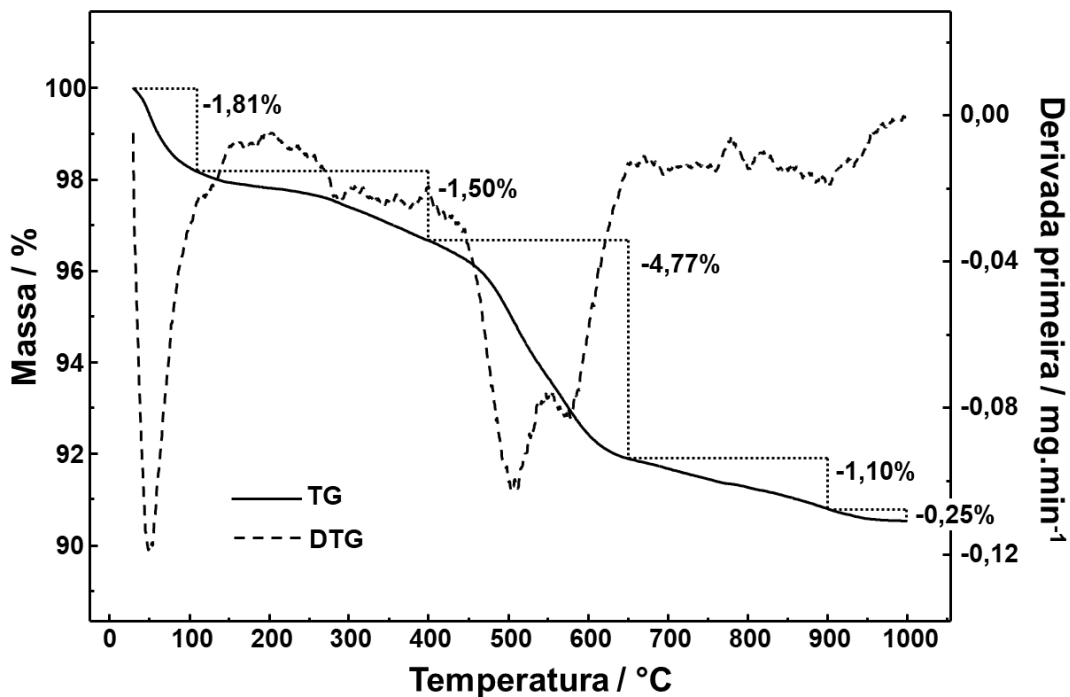
Fonte: Autor.

Figura 66 - Curvas TG/DTG para amostra 368



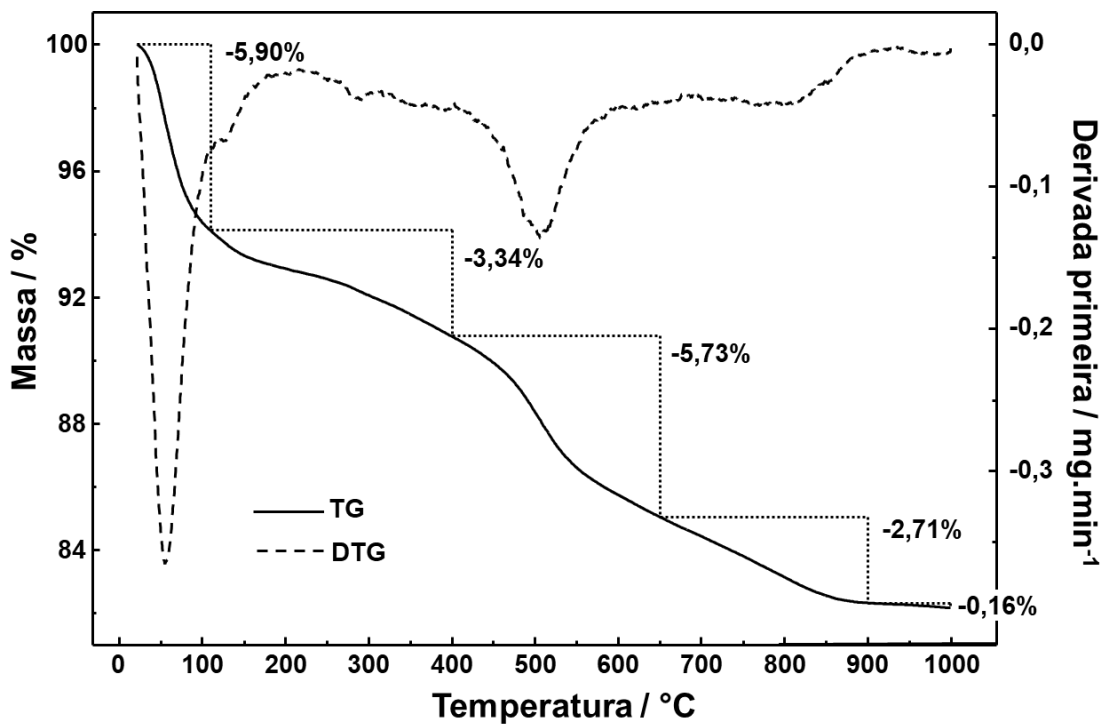
Fonte: Autor.

Figura 67 - Curvas TG/DTG para amostra 369



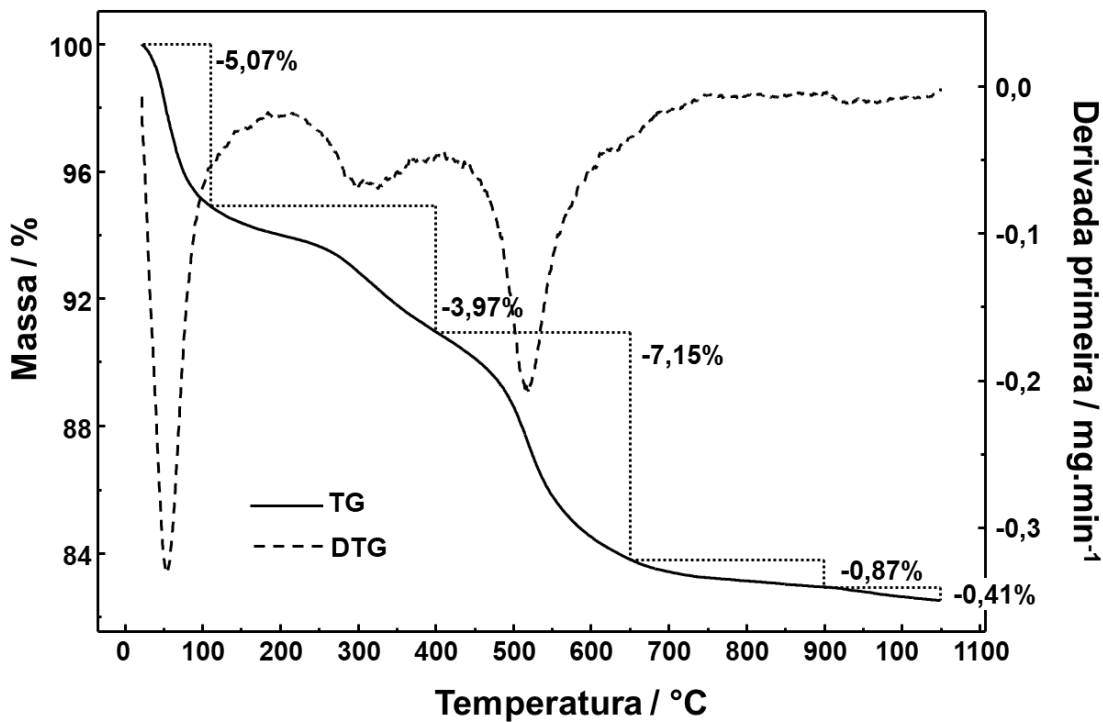
Fonte: Autor.

Figura 68 - Curvas TG/DTG para amostra 370



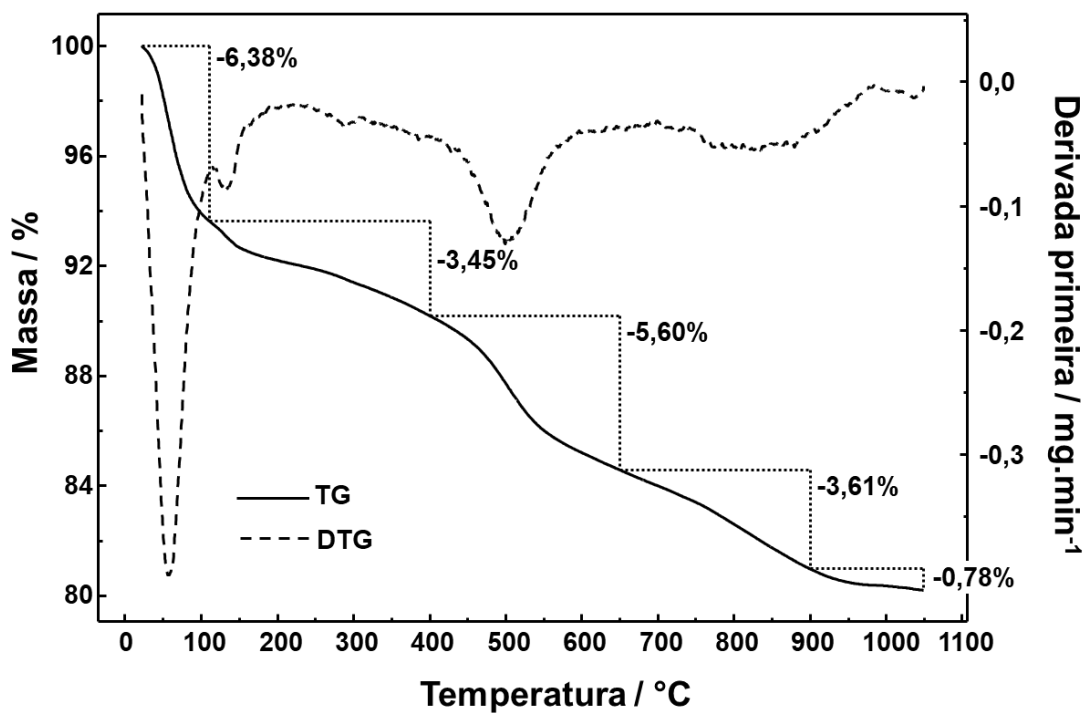
Fonte: Autor.

Figura 69 - Curvas TG/DTG para amostra 372



Fonte: Autor.

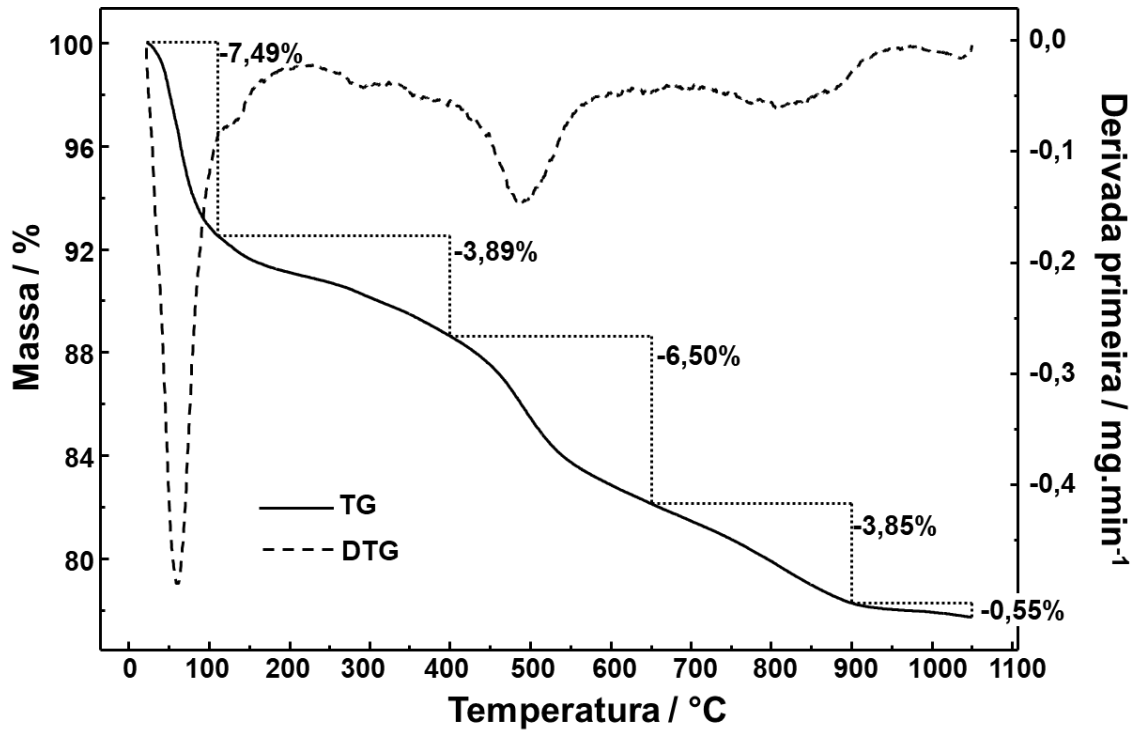
Figura 70 - Curvas TG/DTG para amostra 373



Fonte: Autor.

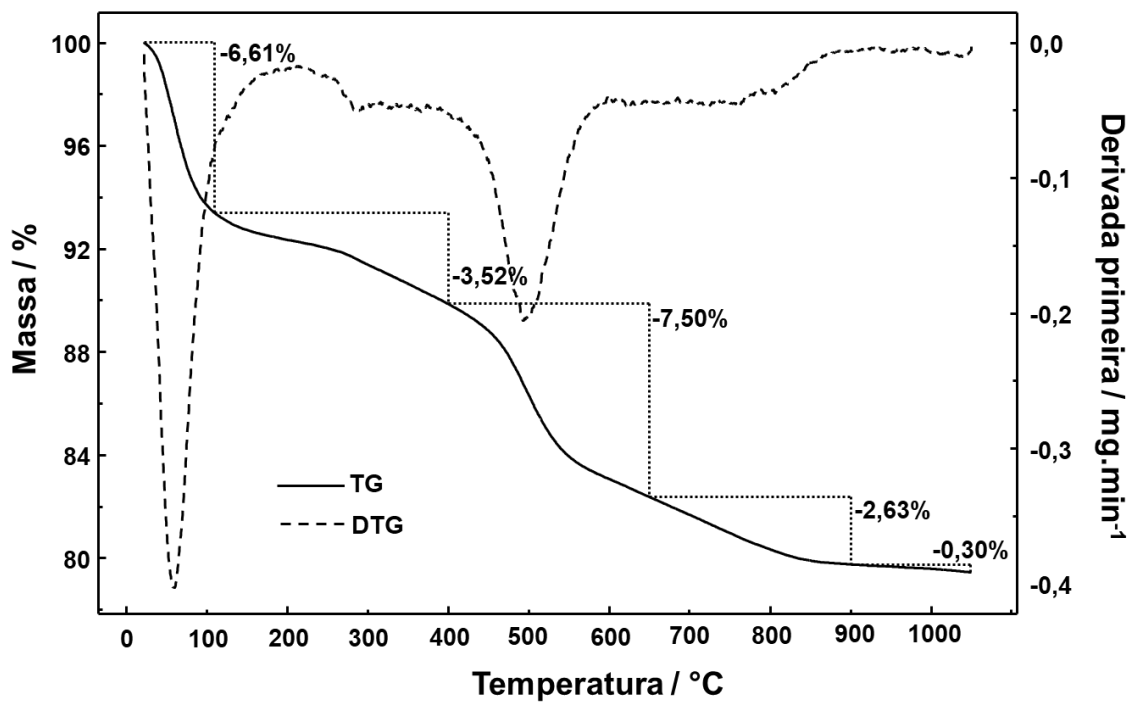


Figura 71 - Curvas TG/DTG para amostra 377



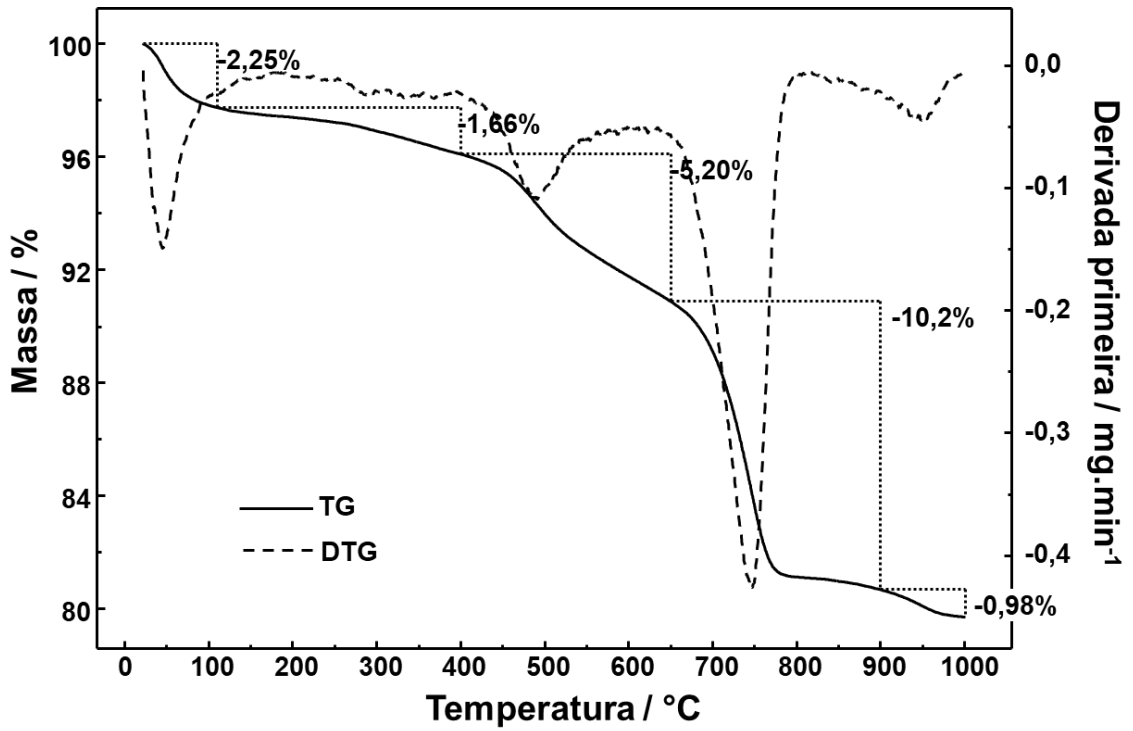
Fonte: Autor.

Figura 72 - Curvas TG/DTG para amostra 378



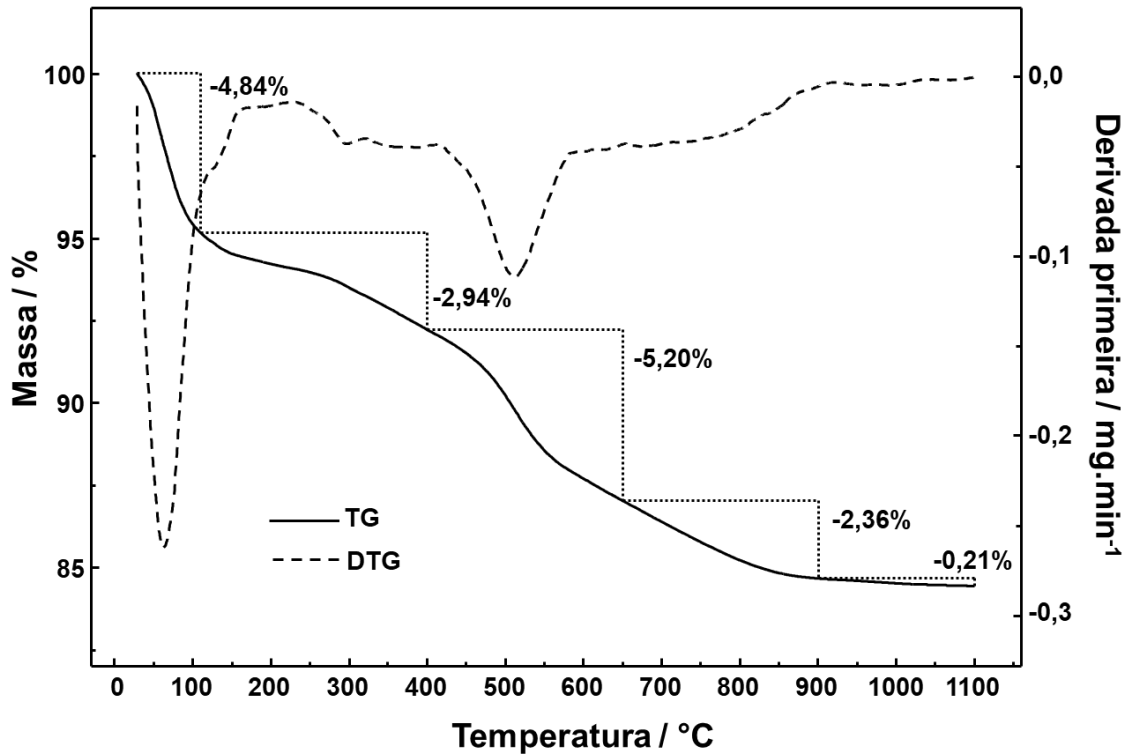
Fonte: Autor.

Figura 73 - Curvas TG/DTG para amostra 379



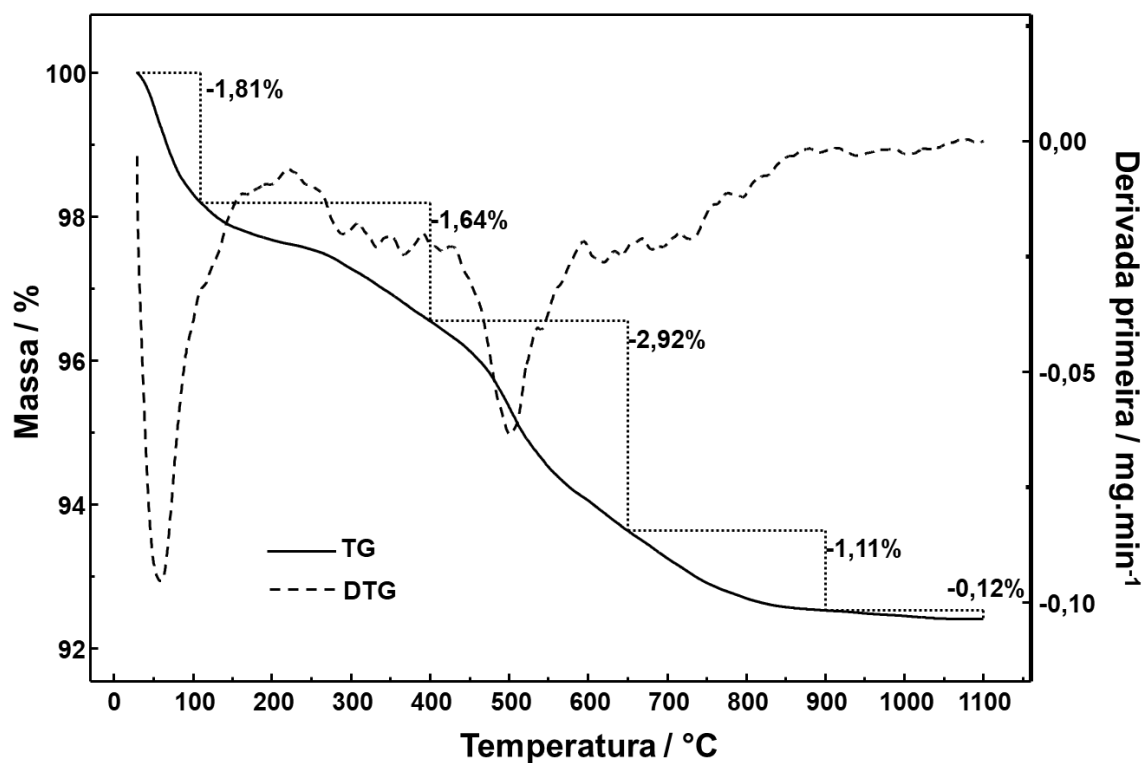
Fonte: Autor.

Figura 74 - Curvas TG/DTG para amostra 556



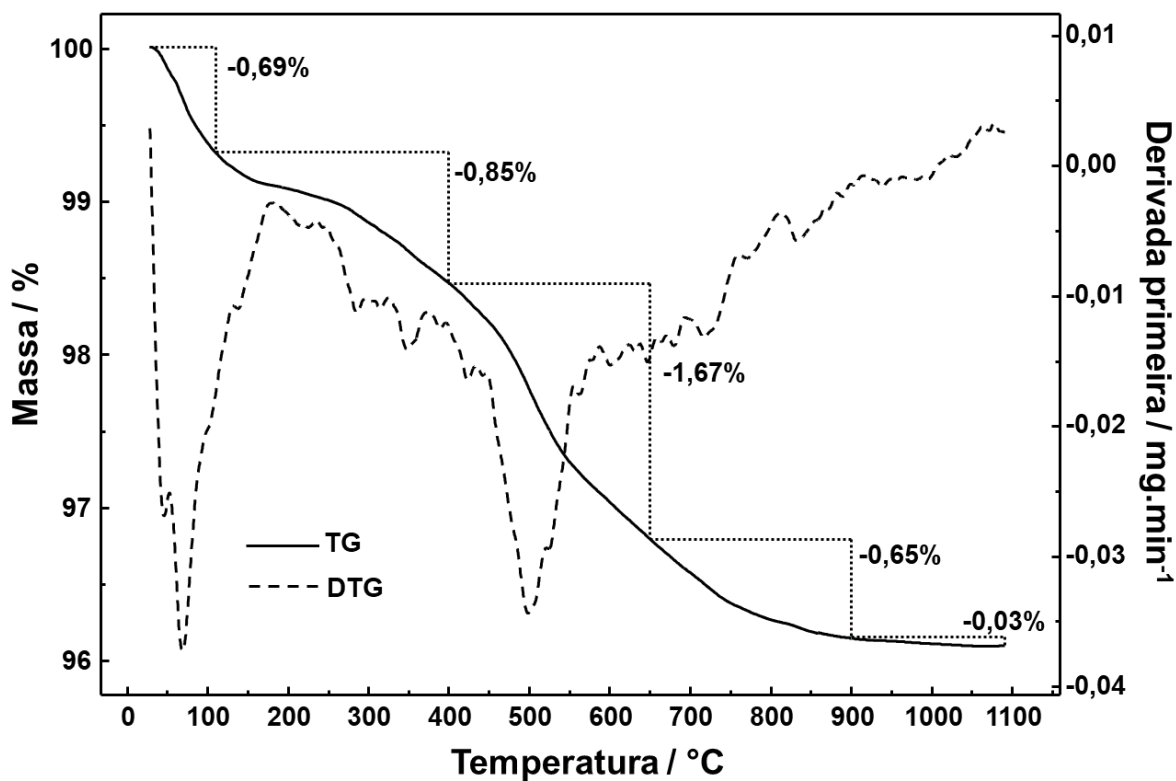
Fonte: Autor.

Figura 75 - Curvas TG/DTG para amostra 557



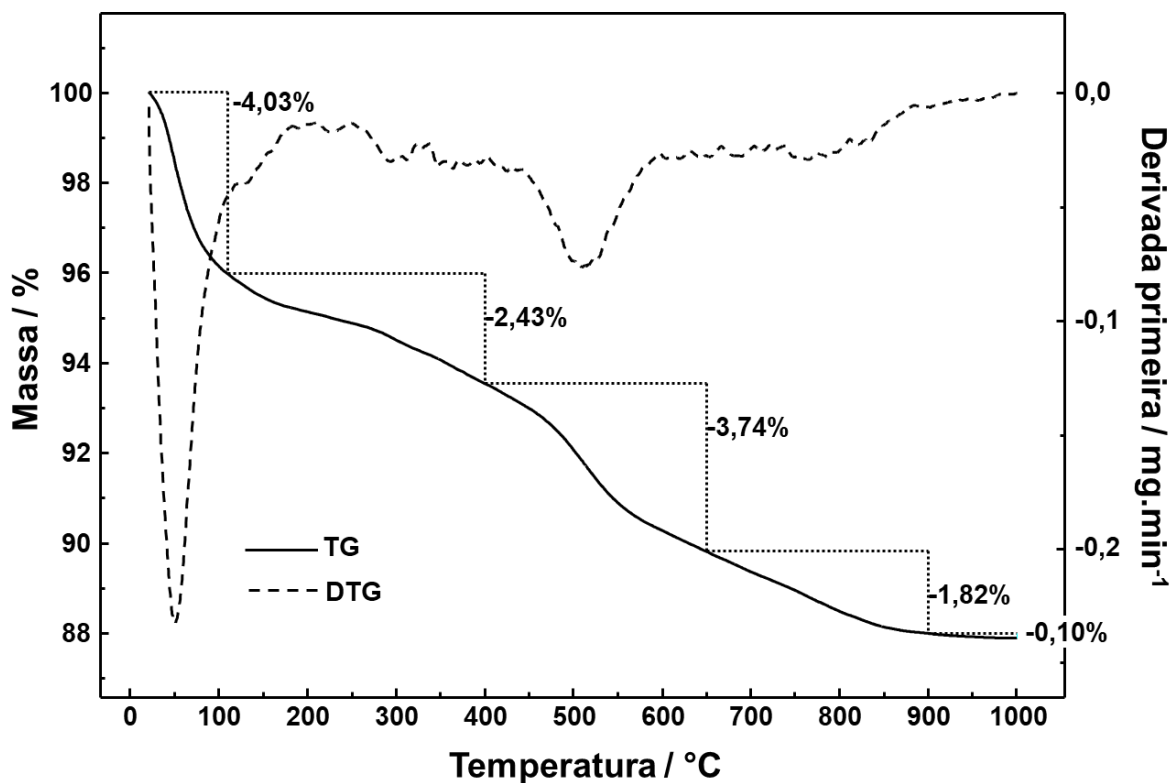
Fonte: Autor.

Figura 76 - Curvas TG/DTG para amostra 560



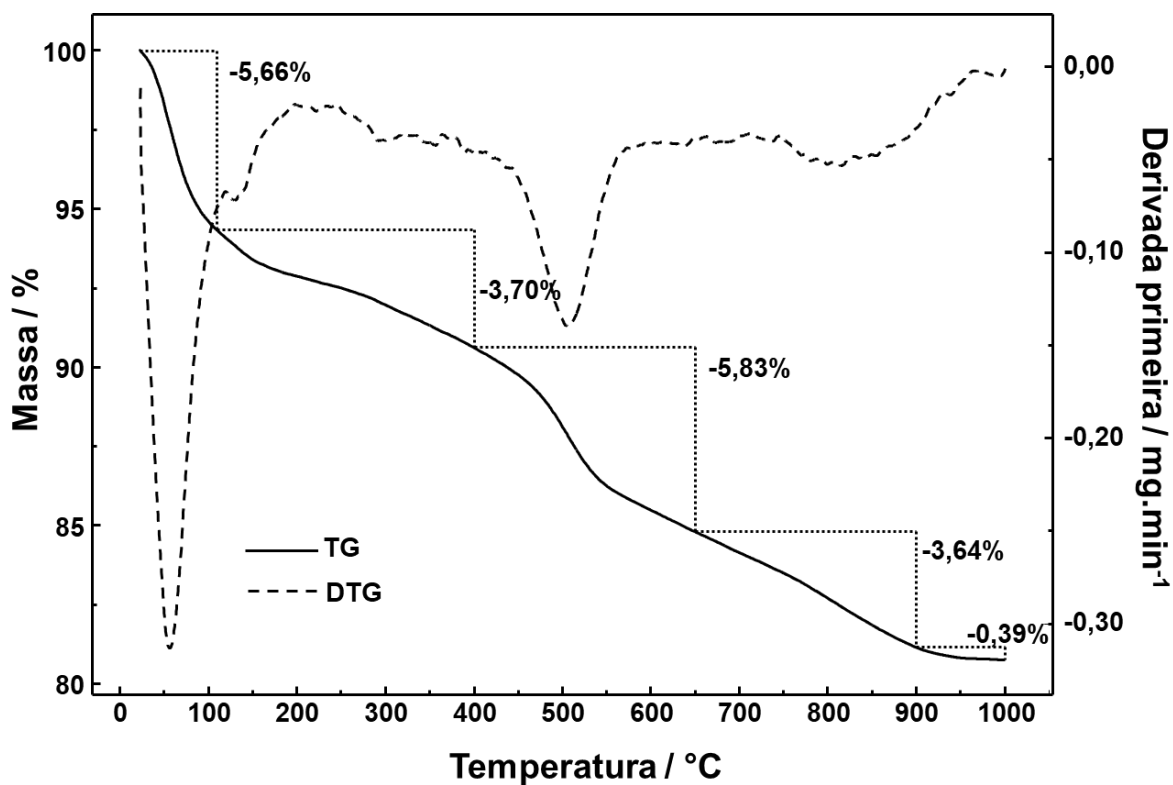
Fonte: Autor.

Figura 77 - Curvas TG/DTG para amostra 561



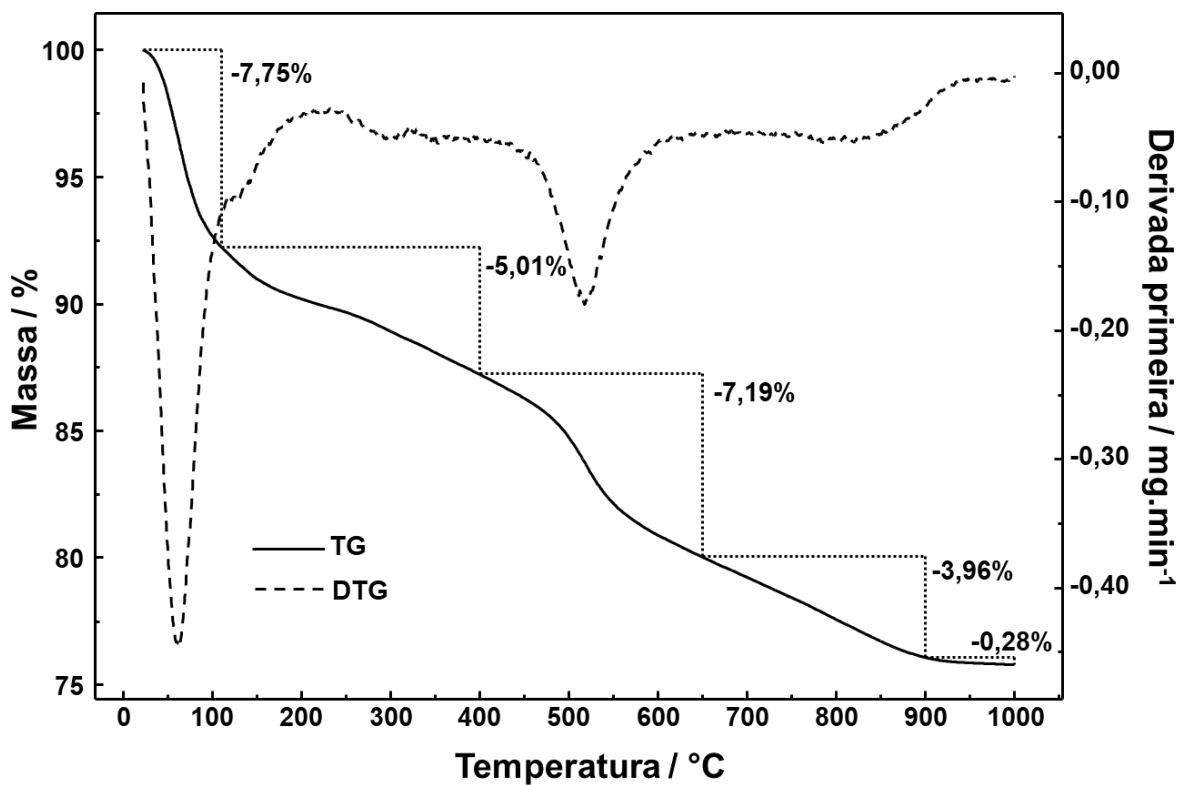
Fonte: Autor.

Figura 78 - Curvas TG/DTG para amostra 562



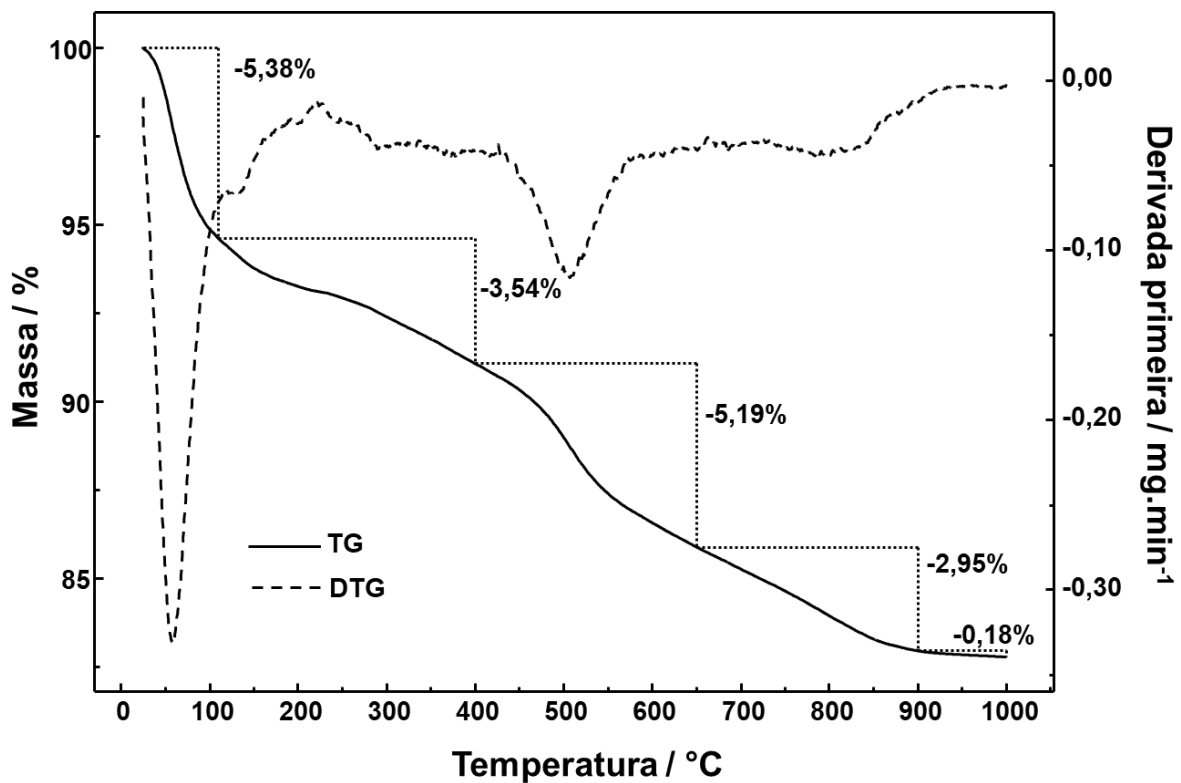
Fonte: Autor.

Figura 79 - Curvas TG/DTG para amostra 564



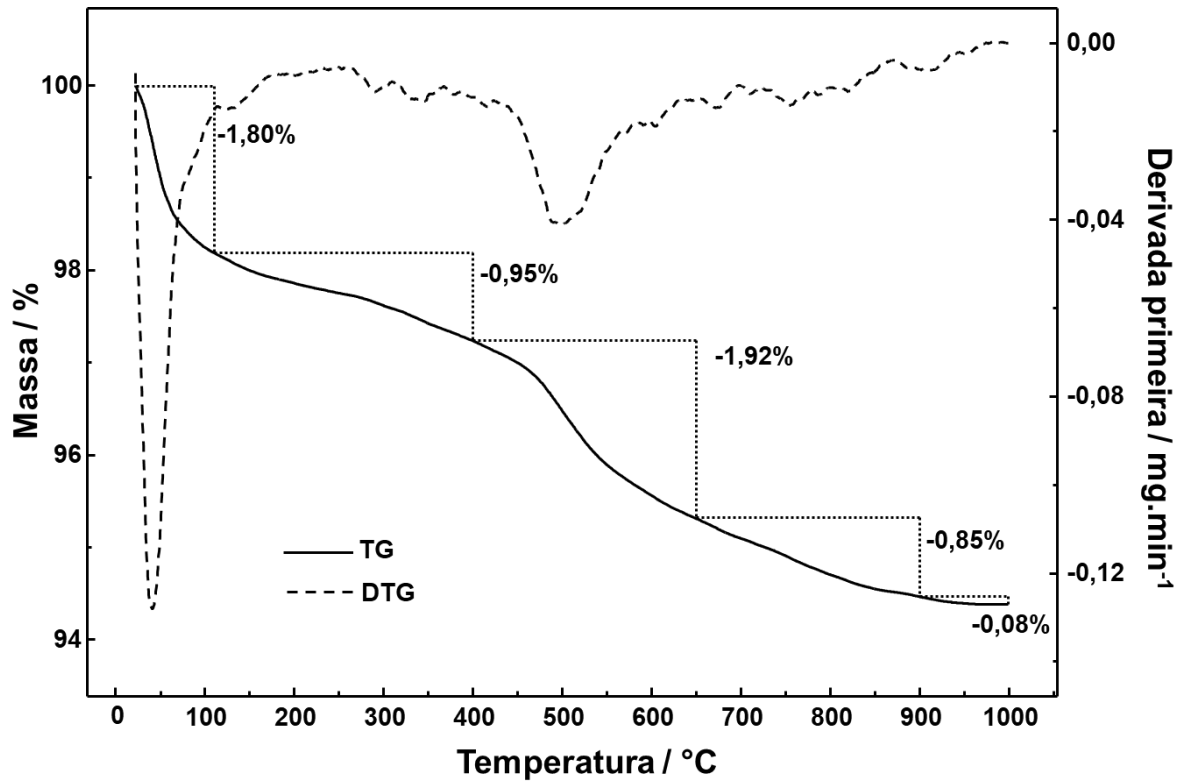
Fonte: Autor.

Figura 80 - Curvas TG/DTG para amostra 565



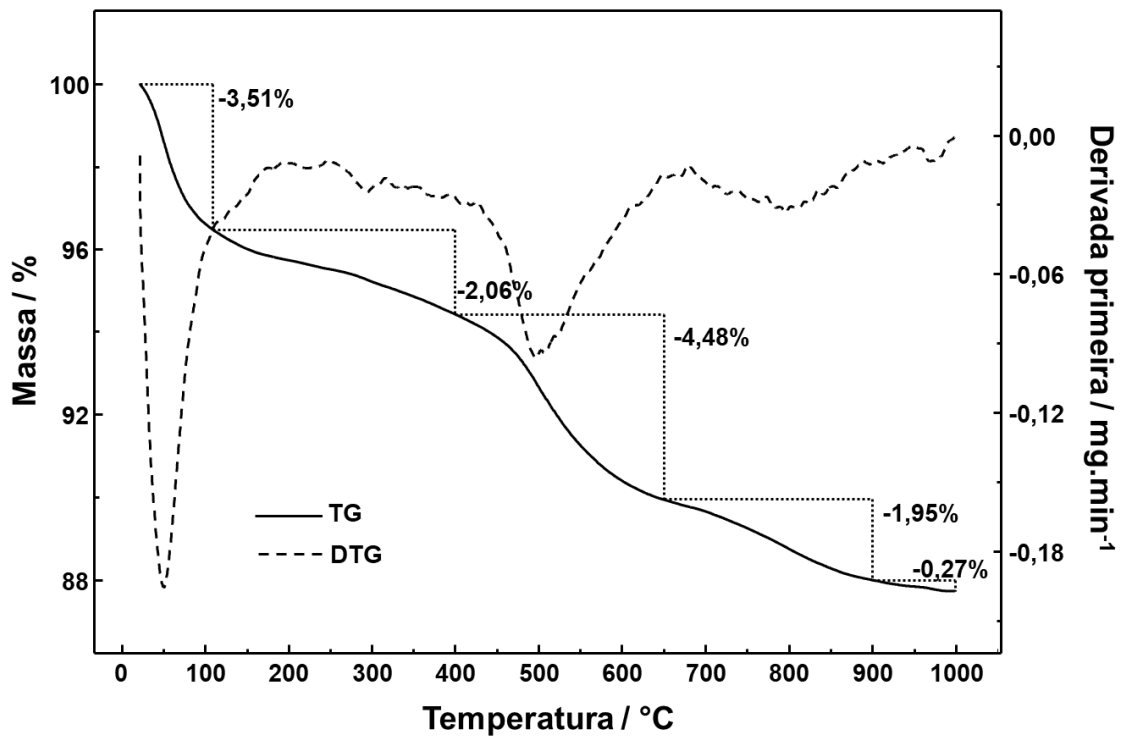
Fonte: Autor.

Figura 81 - Curvas TG/DTG para amostra 566



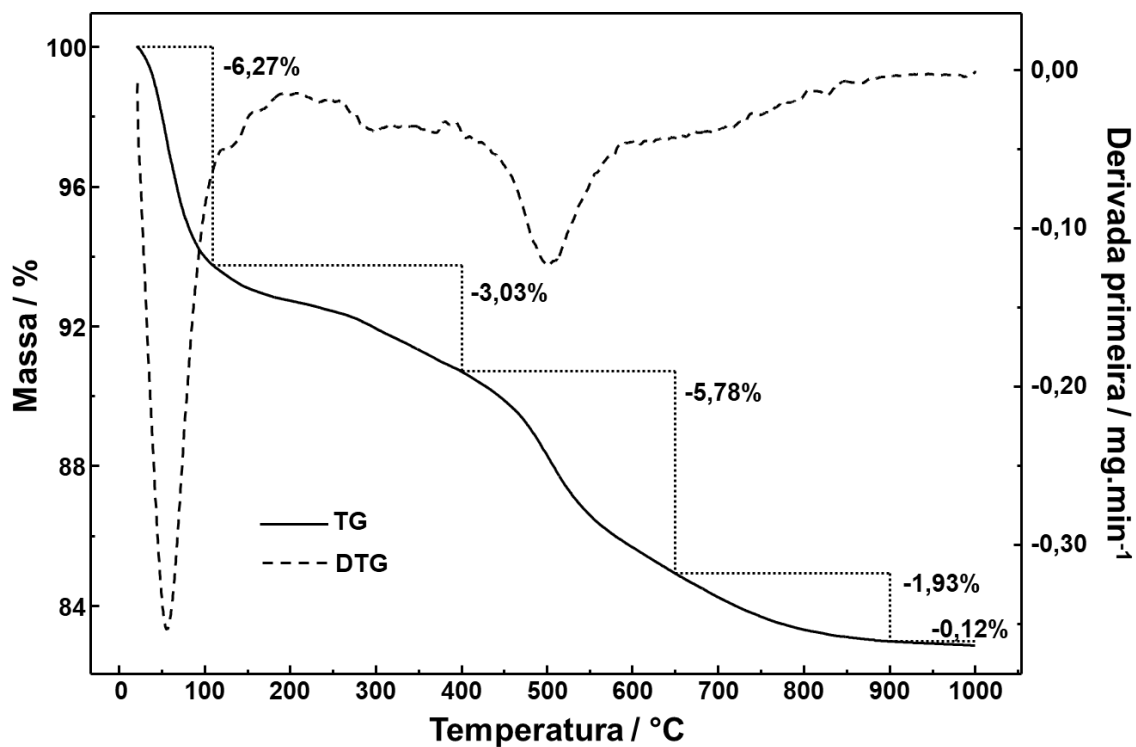
Fonte: Autor.

Figura 82 - Curvas TG/DTG para amostra 568



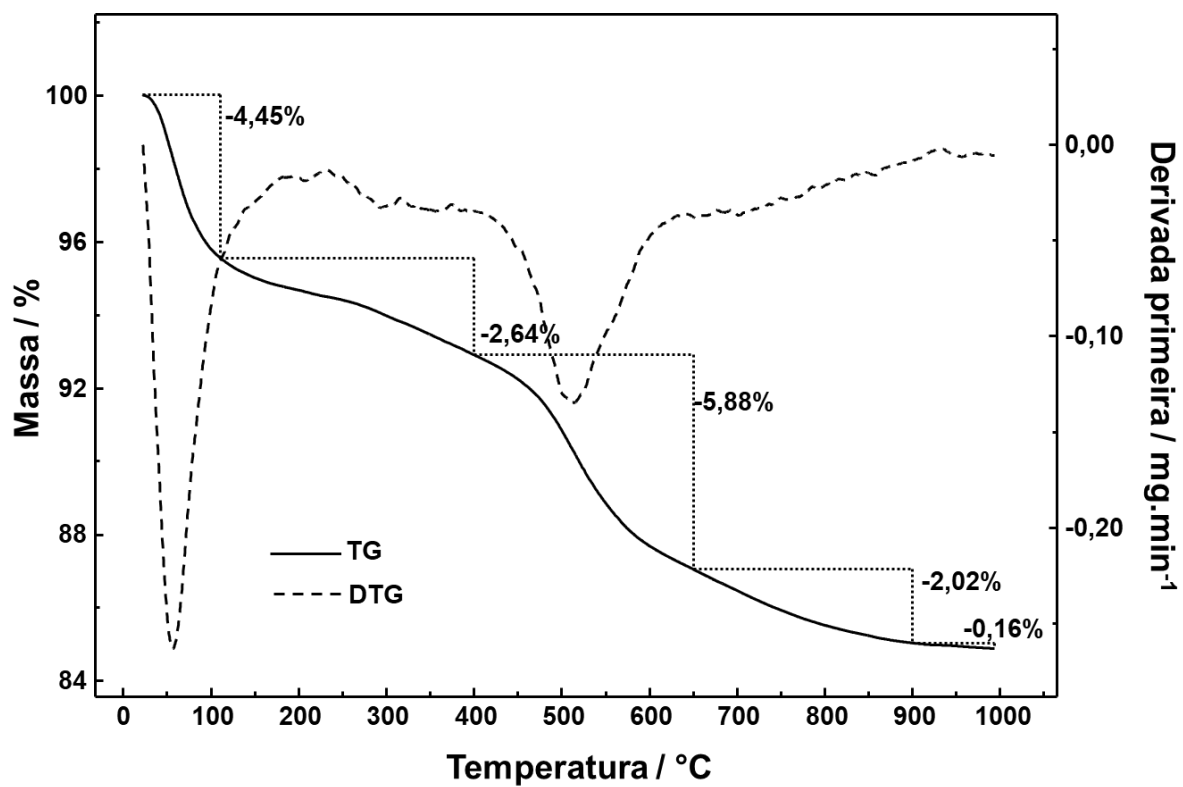
Fonte: Autor.

Figura 83 - Curvas TG/DTG para amostra 569



Fonte: Autor.

Figura 84 - Curvas TG/DTG para amostra 571



Fonte: Autor.

Figura 85 - Curvas TG/DTG para amostra 572

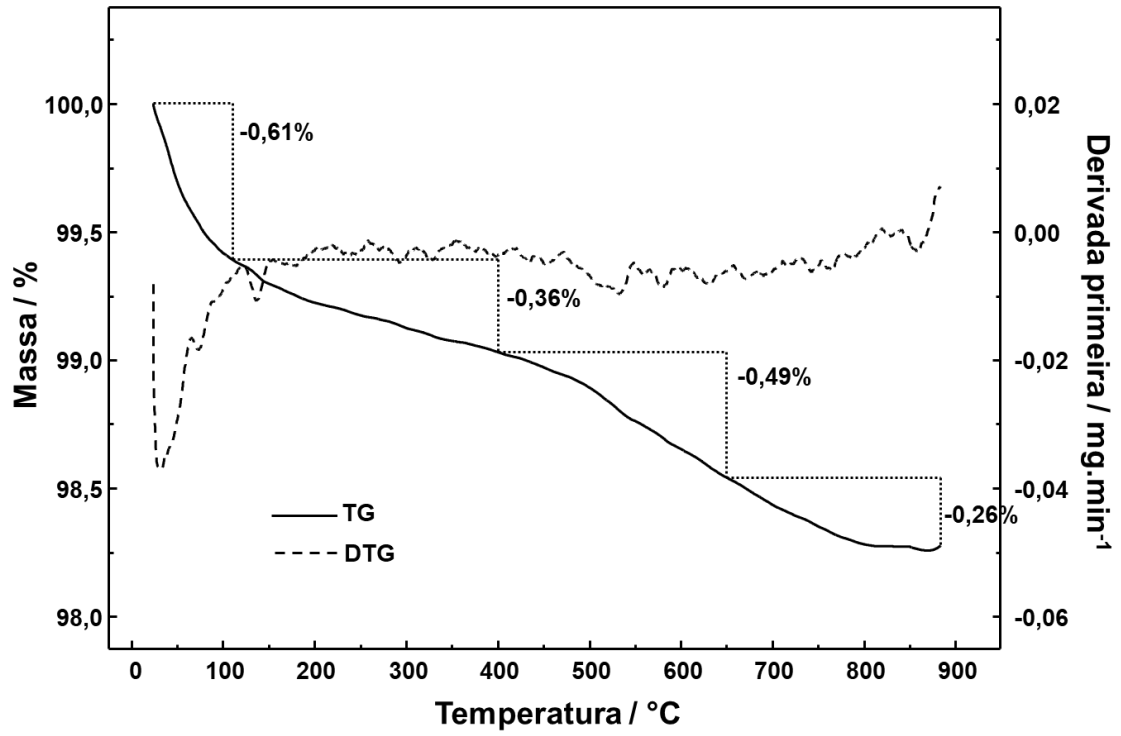
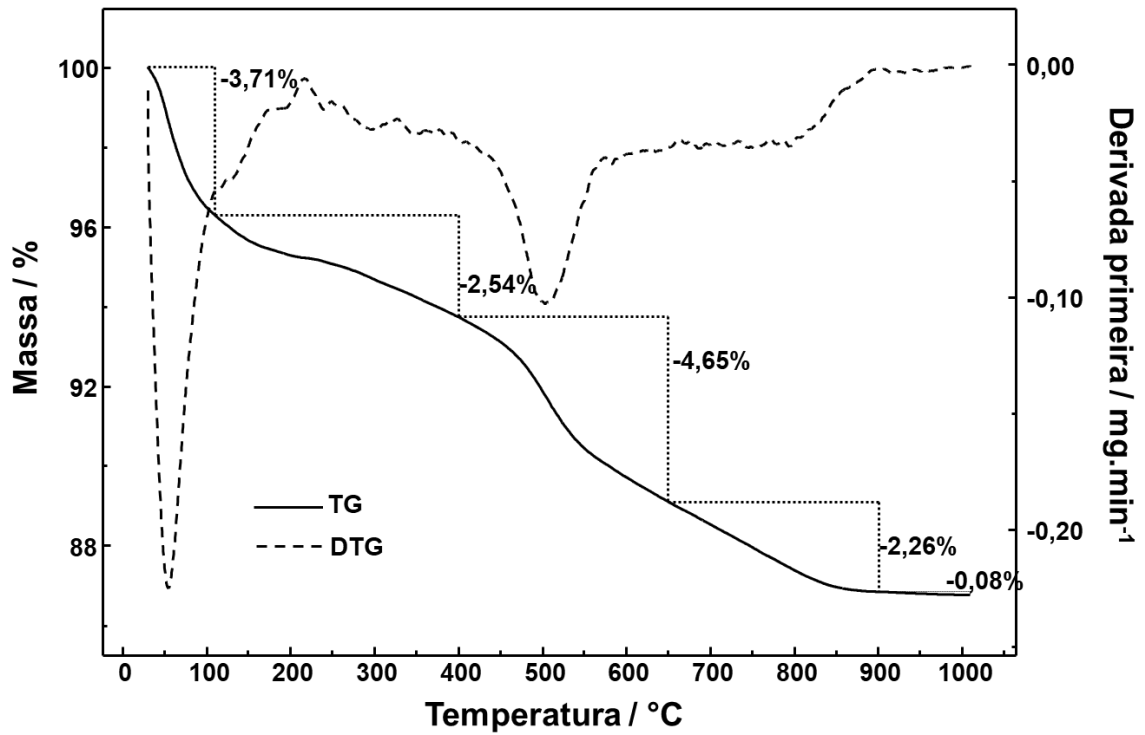


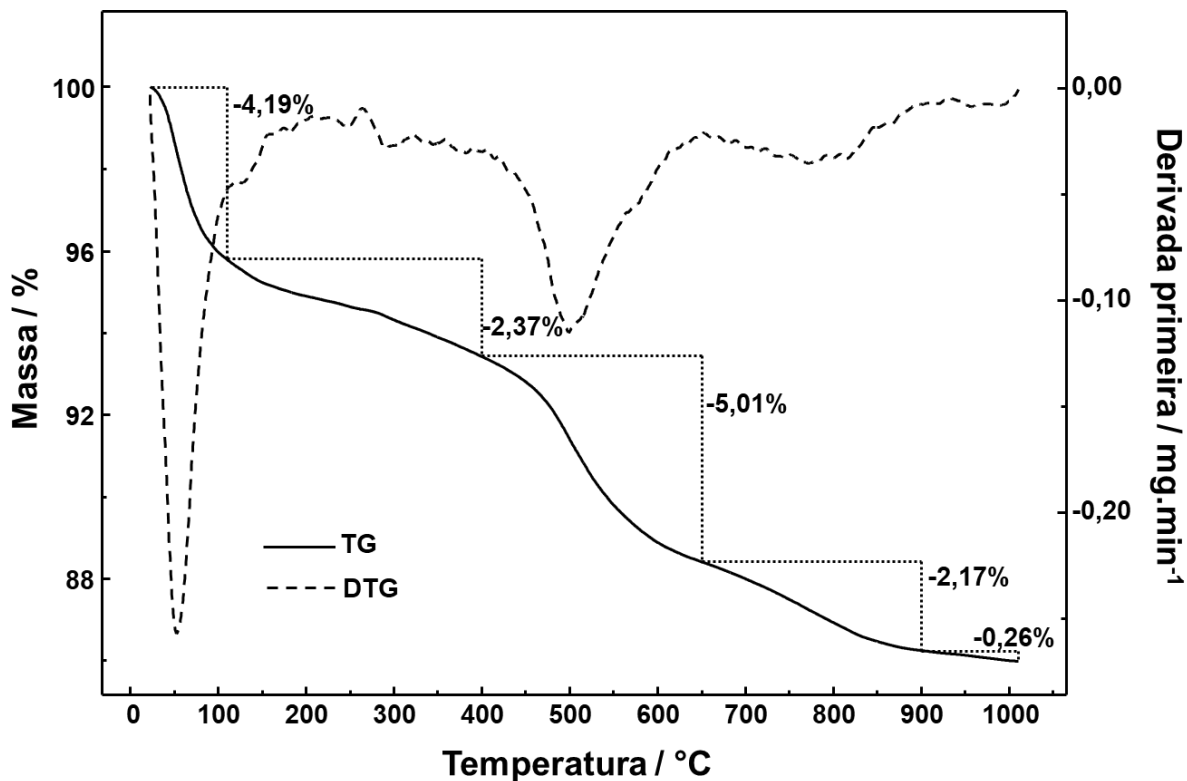
Figura 86 - Curvas TG/DTG para amostra 573



Fonte: Autor.



Figura 87 - Curvas TG/DTG para amostra 574



Fonte: Autor.

Figura 88. Curvas TG/DTG para amostra 575.

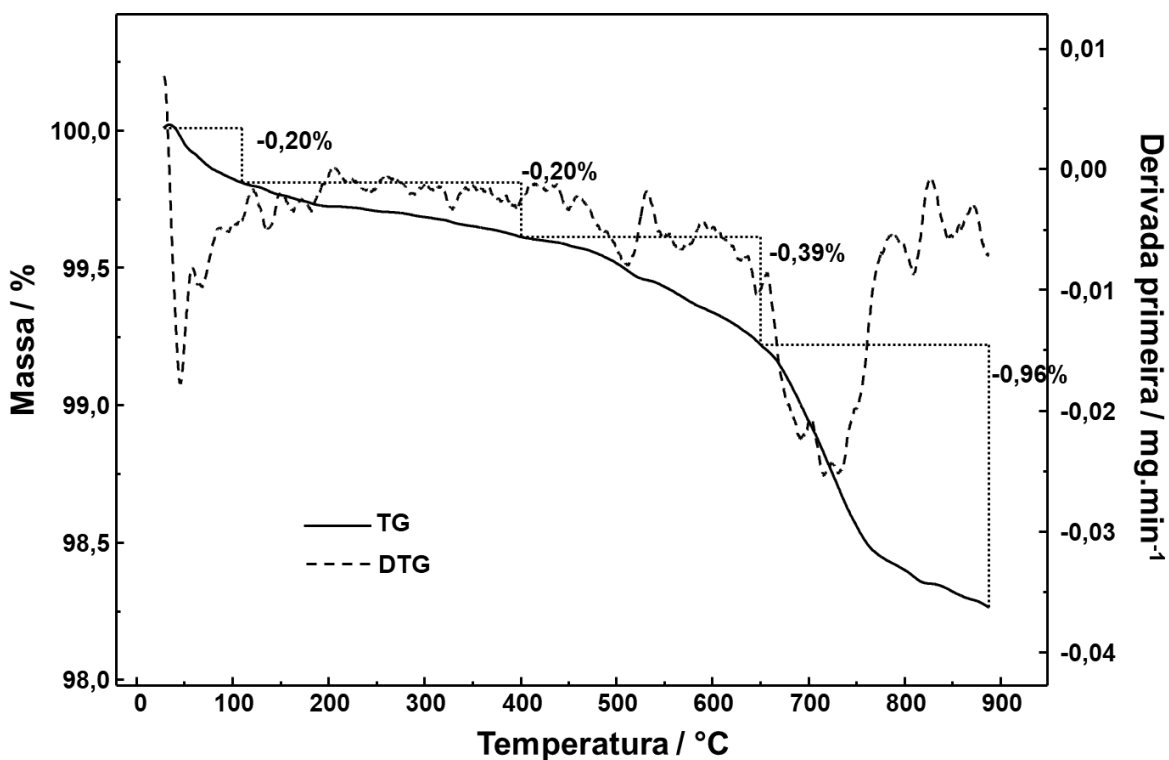
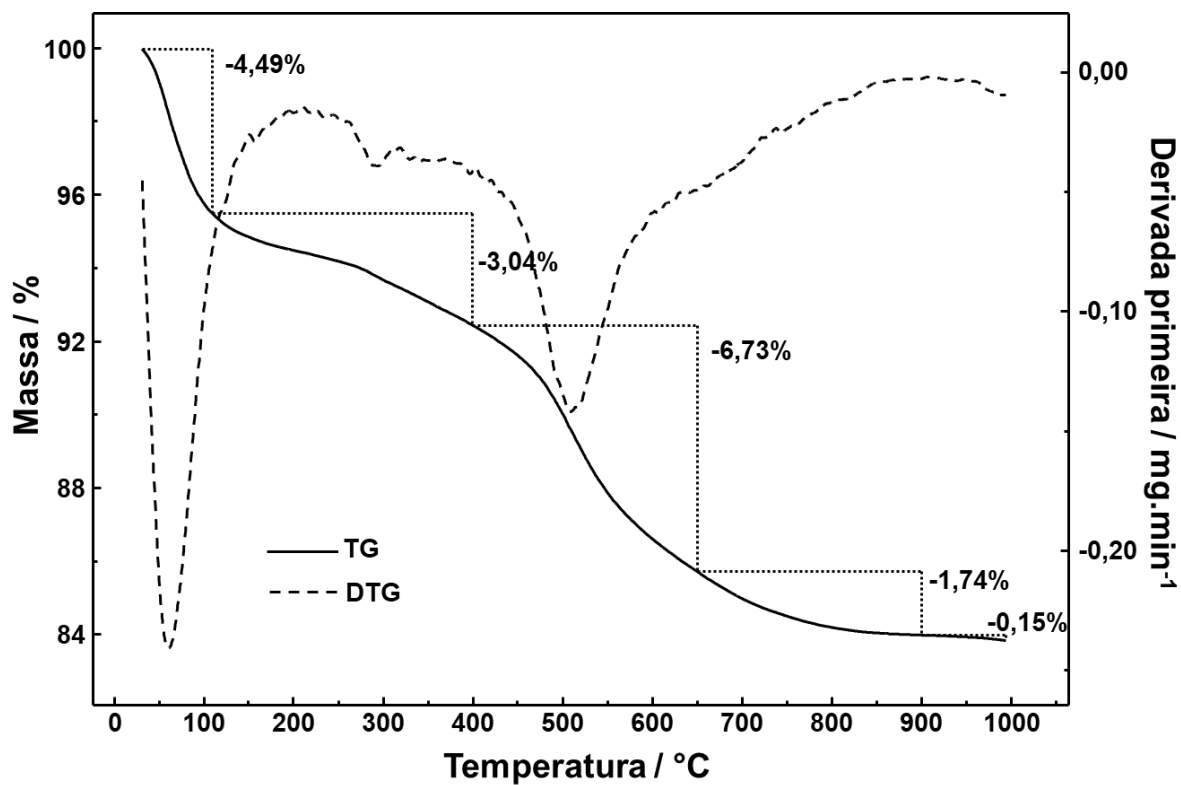
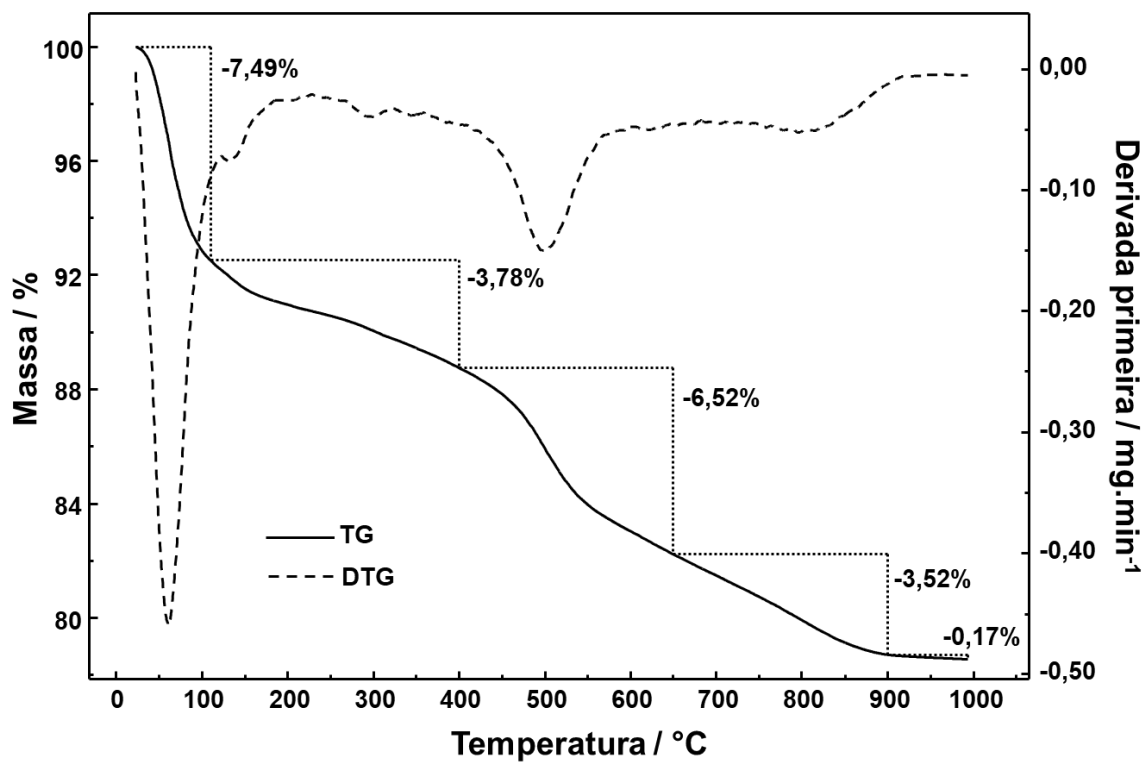


Figura 89 - Curvas TG/DTG para amostra 576



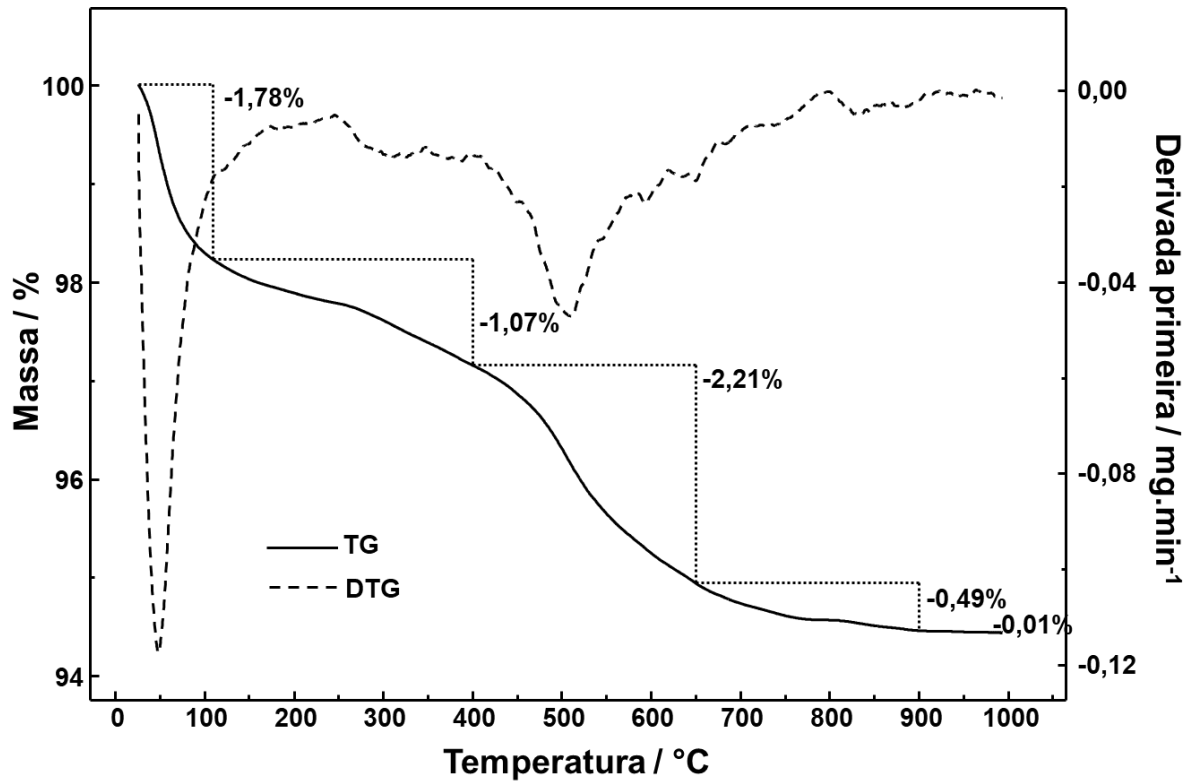
Fonte: Autor.

Figura 90 - Curvas TG/DTG para amostra 577



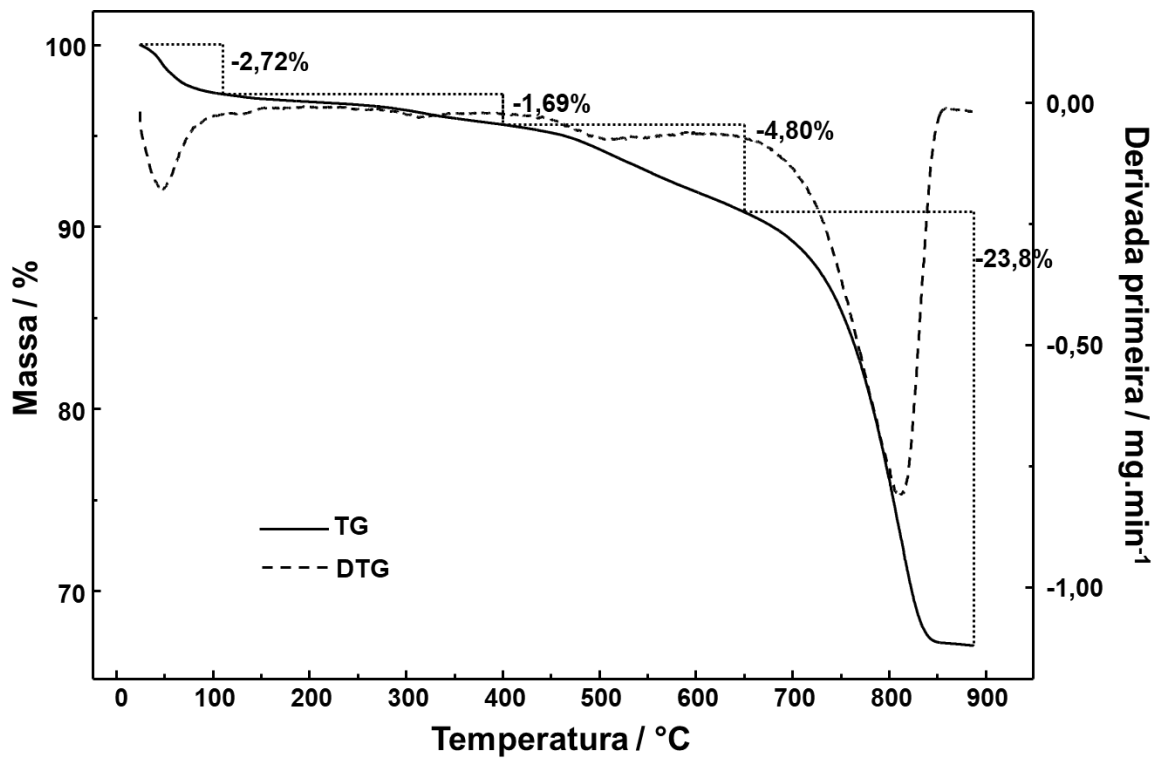
Fonte: Autor.

Figura 91 - Curvas TG/DTG para amostra 579



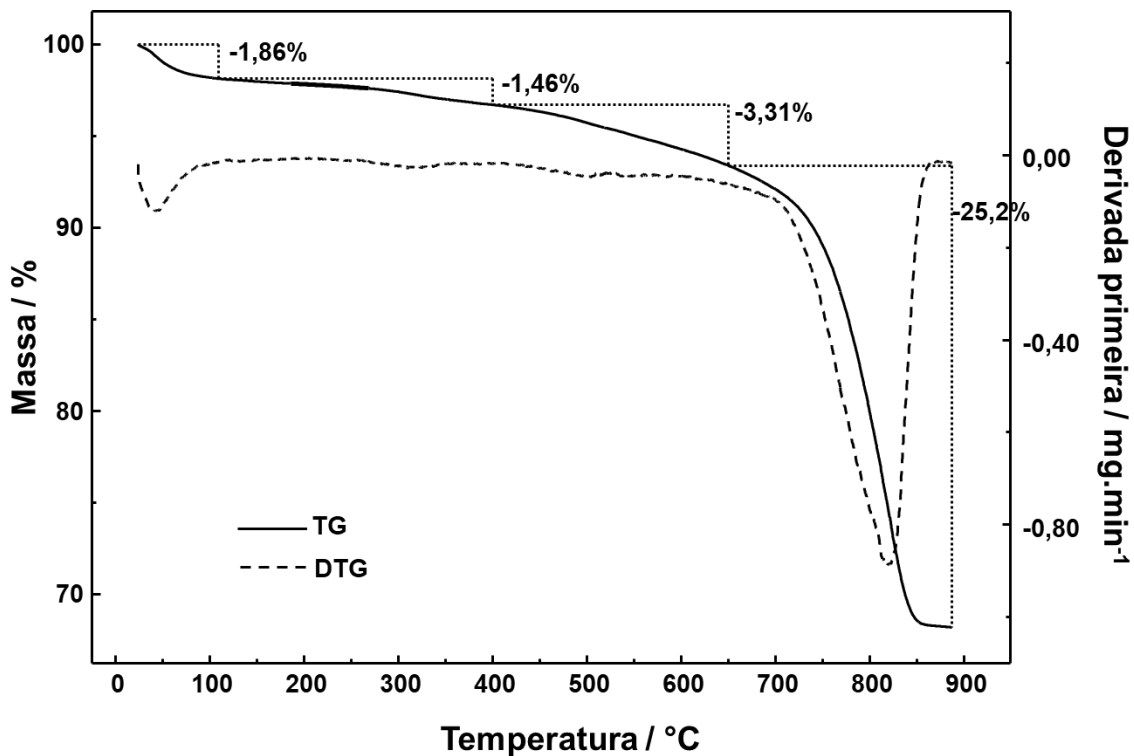
Fonte: Autor.

Figura 92 - Curvas TG/DTG para amostra 580



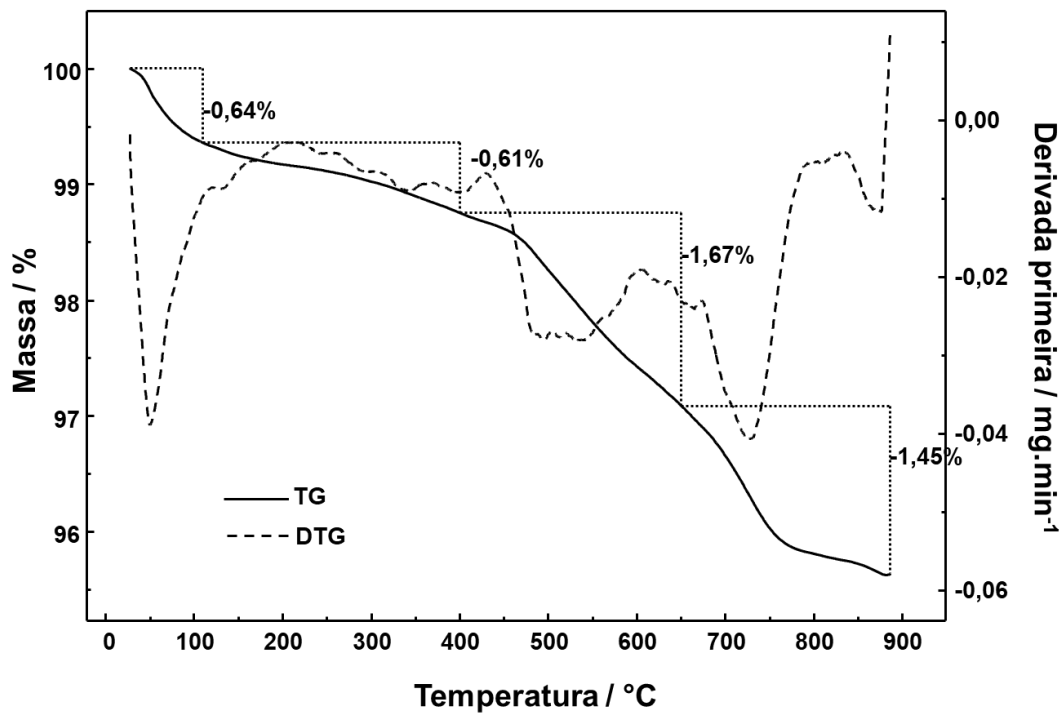
Fonte: Autor.

Figura 93 - Curvas TG/DTG para amostra 581



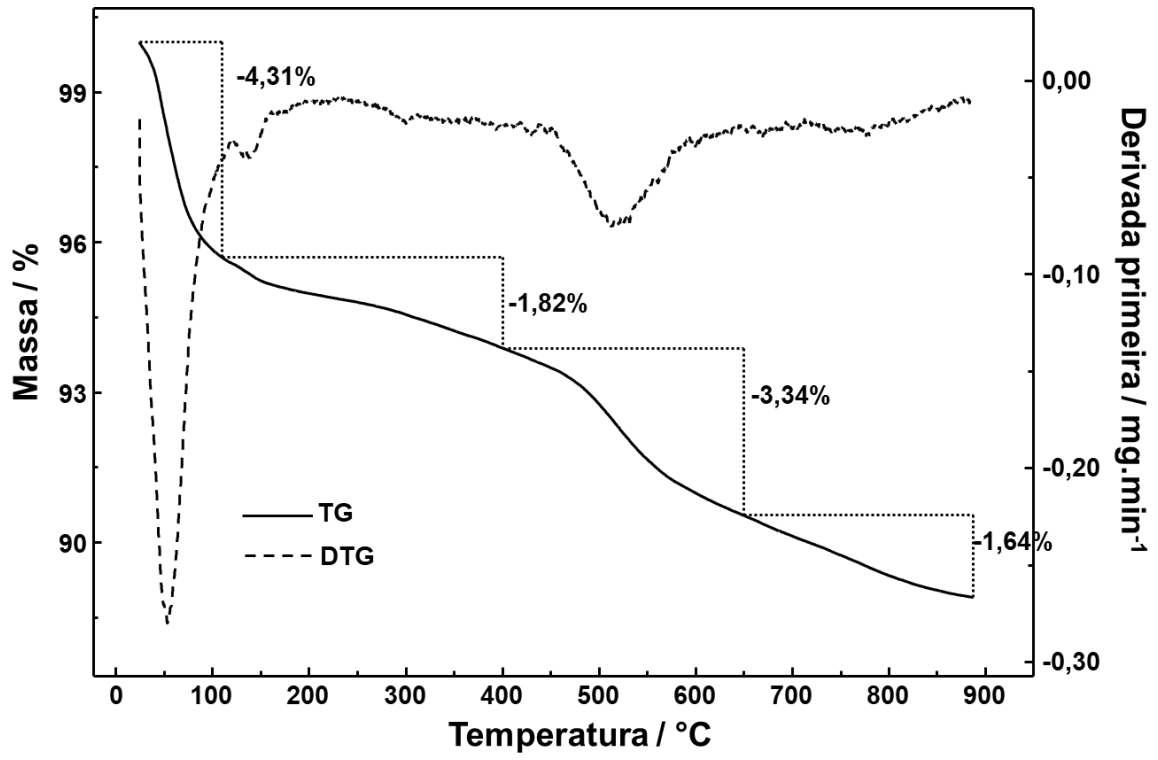
Fonte: Autor.

Figura 94 - Curvas TG/DTG para amostra 582



Fonte: Autor.

Figura 95- Curvas TG/DTG para amostra 582



Fonte: Autor.