

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

LEANDRO MOTA SANTOS

**Avaliação de Elementos Terras Raras em
Ecossistema Aquático da Represa de
Guarapiranga, São Paulo**

Versão Corrigida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

23/02/2021

LEANDRO MOTA SANTOS

**Avaliação de Elementos Terras Raras em
Ecossistema Aquático da Represa de
Guarapiranga, São Paulo**

*Tese apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Doutor em
Ciências (Química)*

Orientador: Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira

São Paulo

2021

*À minha mãe e esposa, por estarem
sempre ao meu lado, dividindo
alegrias e fardos da vida.*

Dedico

AGRADECIMENTOS

Agradeço, de maneira carinhosa, a todas as pessoas que fizeram e fazem parte da minha vida, por compartilhar momentos que direta ou indiretamente, me ajudaram alcançar e concluir este trabalho.

Ao Professor Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira, pela oportunidade concedida, confiança, ensinamentos, atenção, ajuda e paciência. Sou profundamente grato.

À Professora Dra. Cassiana Seimi Nomura, pelos conhecimentos compartilhados, boa convivência e pronta ajuda quando necessário.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo pela oportunidade, infraestrutura e docentes que contribuíram para realização desse trabalho.

Em especial à minha mãe, Maria Donizete, por sempre estar ao meu lado e por ser meu alicerce. Pela educação, cumplicidade e amor.

À minha família, meu pai Cícero, meu irmão Renato e minha esposa Juliane, por todos os momentos alegres e amorosos.

Aos Professores Cláudio Bica e Patrícia di Vitta, por terem compartilhado seus conhecimentos e por suas palavras de incentivo, fundamentais para que eu alcançasse esse objetivo.

A todos os amigos do Grupo de Análise e Pesquisa em Espectrometria (GAPE) e do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em especial aos amigos Alexandrina, Daniel e Érico, que sempre me ajudaram e apoiaram ao longo desse percurso na pós graduação.

Ao CNPq pela bolsa concedida, a CAPES e a FAPESP pelo apoio financeiro.

Obrigado!

*"...Se a educação sozinha,
não transformar a sociedade,
sem ela tampouco a
sociedade muda."*

Paulo Freire

RESUMO

Santos, L. M. **Avaliação de Elementos Terras Raras em Ecossistema aquático da Represa de Guarapiranga, São Paulo**. 2021. 146p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências (Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O aumento na demanda mundial por elementos terras raras (ETR) tem estimulado investigações para avaliar eventuais impactos ambientais. Neste trabalho, amostras de *Eichhornia crassipes*, *Salvinia herzogii* (macrófitas), águas e sedimento da Represa de Guarapiranga, um importante sistema de abastecimento da cidade de São Paulo, coletadas na região de Embu-Guaçu e Parelheiros, foram analisadas por ICP-MS para a determinação de ETR. Um procedimento de digestão em sistema aberto, usando mistura $H_2SO_4 + H_2O_2$ mostrou ser eficiente para a dissolução completa e extração quantitativa de ETR presentes nas amostras de macrófitas (raízes e folhas), sedimento e água. O perfil de distribuição dos ETR determinados foi normalizado aplicando PAAS (*Post Archean Australian Shale*), mostrando enriquecimento dos elementos leves (2,9 e 1,9) nas amostras de raízes de *E. crassipes* (aguapé) dos pontos de Embu-Guaçu e Parelheiros, respectivamente. Esses resultados sugerem que os ETR leves estão ligados as partículas suspensas naquele sistema aquático, sendo então absorvidos preferencialmente pelas raízes nessa forma. O perfil de distribuição para as amostras de águas sugere enriquecimento de HREE (0,43 e 0,45), além de acentuada anomalia para Gd (32,1 e 38,2) para as amostras de Embu-Guaçu e Parelheiros, respectivamente. O perfil de distribuição normalizado para sedimento de ambos os pontos de amostragem foi similar, mostrando enriquecimento para ETR leves e médios. A razão Ce/Ce* próximo a 1 sugere que os sedimentos de ambos os pontos são terrígenos e argilas vermelhas (ricas em oxi-hidróxido de Fe). Também se investigou como algumas espécies iônicas encontradas comumente em corpos d'água agem como extratores, agentes precipitantes/complexantes e seus papéis no mecanismo de troca iônica envolvendo ETR. Esses estudos mostraram que F^- , Cl^- , e ácido fúlvico podem potencializar a extração de ETR de sedimentos, enquanto entre as espécies catiônicas investigadas, apenas Al^{3+} mostrou capacidade de remover ETR leves do sedimento, provavelmente por meio de troca iônica. Os estudos de complexação/precipitação dos ETR por espécies aniônicas mostraram que $F^- > PO_4^{3-} > \text{ácido fúlvico} \approx SO_4^{2-}$ na remoção dos ETR da coluna d'água para o sedimento. Diferentes materiais (DEHPA e AG 50W-X8) foram utilizados para preparar colunas visando a separação de isótopos de Gd e posterior determinação por MC-ICP-MS. Os métodos usando colunas foram estudados em batelada e em fluxo, usando diferentes concentração de HCl e HIBA para promover a dessorção seletiva do Gd. A melhor condição para a separação dos isótopos de Gd foi conseguida com a combinação de coluna de AG 50W-X8 com a coluna DEHPA. O método de separação otimizado permitiu recuperação analítica (>95%) para 3 dos 5 isótopos de Gd (Gd^{155} , Gd^{157} e Gd^{160}). As recuperações para os isótopos Gd^{156} e Gd^{158} ficaram em torno de 66,1% e 94,6%, respectivamente.

Palavras-chave: Elementos terras raras, Represa de Guarapiranga, *E. crassipes*, *S. herzogii*, água, sedimento, normalização PAAS, ICP-MS, separação isotópica de Gd

ABSTRACT

Santos, L. M. **Evaluation of rare earth elements in aquatic ecosystem of the Guarapiranga Dam, São Paulo.** 2021. 146p. Thesis (Ph.D.) - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The increase in global demand for rare earth elements (REE) has stimulated research to assess possible environmental impacts. In this work, samples of *Eichhornia crassipes* (water hyacinth), *Salvinia herzogii* (macrophytes) water, and sediment from an important water supply dam of São Paulo, at two different sampling points Embu-Guaçu and Parelheiros, were analyzed by inductively coupled mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of REEs. A digestion procedure based on open vessel and using a mixture of $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ was successfully applied to quantitatively dissolution and extraction of REEs from macrophytes (roots and leaves), water and sediment samples. The distribution profile of REE using Post Archean Australian Shale (PAAS) shale-normalized pattern has shown LREE enrichment (2.9 and 1.9) for *E. crassipes* roots and water from Embu-Guaçu and Parelheiros, respectively. These results suggest that LREE are bound to the suspended particles in that aquatic system and are preferably absorbed by the roots in this form. The distribution profile for the water samples suggests HREE enrichment (0.43 and 0.45), in addition to a marked anomaly for Gd (32.1 and 38.2) for the samples from Embu-Guaçu and Parelheiros, respectively. The normalized distribution profile for sediment of both sampling points was similar, showing enrichment for light and medium ETR. The normalized distribution profile for sediment of both sampling points was similar, showing enrichment for light and medium REE. The Ce/Ce* ratio close to 1 suggests that the sediments of both points are earthy and red clays (rich in Fe oxyhydroxide). It was also investigated how some ionic species commonly found in water bodies act as extractors, precipitating/complexing agents and their roles in the mechanism of ion exchange involving REE. These studies showed that F^- , Cl^- , and fulvic acid can potentiate extraction of REE from sediment, while among the cationic species investigated, only Al^{3+} showed the ability to remove LREE from the sediment, probably by ion exchange. Studies of complexation and precipitation of REE by anionic species showed that $\text{F}^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{fulvic acid} \approx \text{SO}_4^{2-}$ in the removal of REEs from the water column to the sediment. Different materials (DEHPA and AG 50W-X8) were used to prepare columns for separation of Gd isotopes and subsequent determination by MC-ICP-MS. The methods using columns were studied in batch and flow, using different concentration of HCl and HIBA to promote selective desorption of Gd. The best condition for the separation of Gd isotopes was achieved with the combination of AG 50W-X8 column with the DEHPA column. The optimized separation method allowed analytical recovery (>95%) for 3 of the 5 isotopes of Gd (Gd^{155} , Gd^{157} and Gd^{160}). Recoveries for isotopes Gd^{156} and Gd^{158} were around 66.1% and 94.6%, respectively.

Keywords: Rare earth elements, Guarapiranga dam, *E. crassipes*, *S. herzogii*, water, sediment, PAAS shale-normalization, ICP-MS, Gd isotope separation

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA: Conselho Nacional do Meio Ambiente

DEHPA: ácido di-2-etilhexil fosfórico

DFTN: Defeitos de Fechamento de Tubo Neural

E_H: Potencial redox

EPA: United States Environmental Protection Agency (Agência Americana de Proteção Ambiental)

ETR: Elementos Terras Raras

He: Helium Mode

HEHe: High Helium Mode

HIBA: 2-ácido hidroxisobutírico

HREE: Heavy Rare Earth Element (elementos terras raras pesados)

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado)

ICP-OES: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado)

INAA: Instrumental Neutron Activation Analysis (análise por ativação neutrônica)

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)

Ln: Lantanídeos

LOD: Limite de Detecção

LOQ: Limite de Quantificação

LREE: Light Rare Earth Element (elementos terras raras leves)

MC-ICP-MS: Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry
(Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado com Multicoletor)

MRC: Material de Referência Certificado

MREE: Middle Rare Earth Element (elementos terras raras médios)

NIST: National Institute of Standards and Technology

NRC: National Research Council Canada

OD: Oxigênio dissolvido

PAAS: Post-Archean Australian Shale (Pelitos Australianos do pós-Arqueano)

pH: Potencial hidrogeniônico

PI: Padrão Interno

REE: Rare Earth Element

SABESP: Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Locais de amostragem. P1 refere-se ao ponto de Embu-Guaçu e P2 refere-se ao ponto de Parelheiros.....	51
Figura 2 – Esquema do sistema on-line acoplado ao ICP-MS, utilizando a resina DEHPA como fase estacionária e HCl (de 0,025 mol L ⁻¹ a 6,0 mol L ⁻¹) como fase móvel para a separação de isótopos de Eu-Gd.....	60
Figura 3 – Esquema do sistema de separação, utilizando duas colunas (DEHPA e AG 50W-X8) e HCl como fase móvel para a separação de isótopos de Eu-Gd	62
Figura 4 – Concentrações de ETR em diferentes espécies de macrófitas coletadas em três diferentes pontos da Represa de Guarapiranga.....	73
Figura 5 – Gráficos de distribuição de ETR (concentração mensurada em função do número atômico) para as amostras de <i>E. crassipes</i> (raízes), água e sedimento sem a normalização evidenciando o perfil “zig-zag”	83
Figura 6 – Perfil de distribuição normalizado segundo (PAAS) para amostras de <i>E. crassipes</i> (raízes), sedimento, água coletadas no ponto de Embu-Guaçu	84
Figura 7 – Perfil de distribuição normalizado segundo (PAAS) para amostras de <i>E. crassipes</i> (raízes), sedimento, água coletadas no ponto de Embu-Guaçu e Parelheiros.	95
Figura 8 – Valores de concentração referentes aos ETR leves (La – Nd), médios (Sm – Ho) e pesados (Er – Lu) precipitados após 24h de contato com soluções (10 mL) contendo espécies iônicas (50 mg L ⁻¹ de SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , CO ₃ ²⁻ , F ⁻ e ácido fúlvico) em pH ~ 7. O valor de concentração refere-se a quantidade de ETR removida da solução sobrenadante	103

Figura 9 – Sinais de intensidade obtidos para cada fração no procedimento de separação dos ETR (10 ng mL ⁻¹) na coluna empacotada com a resina DEHPA e empregando HCl como eluente	111
Figura 10 – Sinais de intensidade obtidos para o método otimizado para cada fração no procedimento de separação dos ETR (10 ng mL ⁻¹) na coluna empacotada com a resina DEHPA e empregando HCl como eluente, após mudanças de parâmetros.	113
Figura 11 – Sinais de intensidade dos isótopos de Gd e Eu obtidos para o método otimizado para cada fração no procedimento de separação dos ETR (10 ng mL ⁻¹) na coluna empacotada com a resina DEHPA e empregando HCl como eluente, após mudanças de parâmetros	114
Figura 12 – Perfil de eluição dos ETR + Na, Mg e Ca para a coluna empacotada com a resina DEHPA com eluição realizada com HNO ₃ (0,050M, 0,75M e 6,0M), HCl (6,0M) e H ₂ O deionizada. Sistema acoplado ao ICP-MS e monitoramento da intensidade de sinal on-line	116
Figura 13 – Perfil de eluição dos ETR + Na, Mg e Ca para a coluna empacotada com a resina AG50W-X8 com eluição realizada com HIBA. Sistema acoplado ao ICP-MS e monitoramento da intensidade de sinal on-line.....	119
Figura 14 – Ordem de separação dos ETR para as colunas investigadas (DEHPA e AG 50W-X8). a) LREE são separados primeiro ao empregar a coluna de DEHPA; b) HREE são separados primeiro ao empregar a coluna de AG50W-X8.....	120
Figura 15 – Perfil da concentração dos ETR (1,0 µg) + Na e C em cada fração dos métodos combinados (métodos AG50W-X8 e DEHPA).....	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições operacionais do ICP-MS.....	46
Tabela 2 – Condições operacionais do MC ICP-MS	46
Tabela 3 – Programa de aquecimento para digestão por micro-ondas.....	54
Tabela 4 – Possíveis interferências poliatômicas entre elementos terras raras em análises por ICP-MS.....	65
Tabela 5 – Valores de recuperação (n = 3) para elementos terras raras em MRC - NIST 1515 – Apple Leaves para os modos do sistema de reação <i>no gas</i> , <i>He</i> e <i>HEHe</i>	66
Tabela 6 – Concentrações dos ETR (La, Ce, Nd, Sm e Gd) determinados nas macrófitas após digestão pelo procedimento proposto com H ₂ SO ₄ e método <i>EPA 3052</i>	68
Tabela 7 – Concentrações dos ETR (La, Ce, Nd e Sm) determinados no material de referência certificado (SRM2702 - <i>Inorganic in marine sediment</i>), após digestão pelo procedimento proposto com H ₂ SO ₄	70
Tabela 8 – Determinações de concentrações dos ETR para avaliar a precisão e exatidão do método de pré-concentração e digestão para amostras de águas do ponto de amostragem de Embu-Guaçu aplicando adição e recuperação	71
Tabela 9 – Valores de concentração determinados para amostras de diferentes macrófitas em três pontos de amostragem distintos.....	74
Tabela 10 – Concentrações média de ETR determinadas em amostras de <i>Eichhornia crassipes</i> (raízes e folhas) coletadas no ponto de Embu-Guaçu no período de estiagem	78
Tabela 11 – Parâmetros físico-químicos (pH, temperatura, oxigênio dissolvido e condutividade elétrica) para amostra de água coletada no ponto de Embu-Guaçu.	79

Tabela 12 – Concentrações média de ETR determinadas em amostras de água coletadas no ponto de Embu-Guaçu no período de estiagem	80
Tabela 13 – Concentrações média de ETR determinadas em amostras de sedimento coletadas no ponto de Embu-Guaçu no período de estiagem	81
Tabela 14 – Concentrações média (mg kg ⁻¹) de ETR determinadas em amostras de <i>Eichhornia crassipes</i> e <i>Salvinia herzogii</i> (raízes e folhas) coletadas nos pontos (Embu-Guaçu e Parelheiros) no período de estiagem. (n = 3)	88
Tabela 15 – Parâmetros físico-químicos (pH, temperatura e oxigênio dissolvido) para amostra de água coletada no ponto de Embu-Guaçu e Parelheiros.	89
Tabela 16 – Valores de concentrações (em µg L ⁻¹) determinadas em amostras de águas coletadas no ponto do Embu-Guaçu e Parelheiros.	91
Tabela 17 – Valores de concentrações (em mg kg ⁻¹) determinadas em amostras de sedimento coletadas no ponto do Embu-Guaçu e Parelheiros.	93
Tabela 18 – Valores de razões obtidos a partir das normalizações estimadas para os ETR nas amostras trabalhadas.	96
Tabela 19 – Valores de concentração dos ETR após estudo de extração empregando diferentes espécies aniônicas.	100
Tabela 20 – Valores de concentração, em µg L ⁻¹ , dos ETR após estudo de troca iônica empregando diferentes espécies catiônicas.	105
Tabela 21 – Valores médios de recuperação (n = 2) para os isótopos de Gd com e sem a aplicação da reciclagem da fração 3 (AG50W-X8).	123
Tabela 22 – Valores de delta (δ ‰) calculados a partir a determinação das razões isotópicas por MC ICP-MS das soluções de ETR após aplicação dos métodos de separação investigados para a separação dos isótopos de Eu-Gd	124

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Relevância econômica dos elementos terras raras	20
1.2. Mineralogia dos elementos terras raras	22
1.3. Distribuição dos elementos terras raras	25
1.4. Impactos das atividades ligadas aos elementos terras raras.....	28
1.5. Perspectivas com relação a reciclagem dos elementos terras raras	30
1.6. Exposições aos elementos terras raras e implicações ao ambiente.....	33
1.7. Monitoramento dos elementos terras raras no Brasil.....	38
2. OBJETIVO	44
2.1. Objetivos específicos.	44
3. EXPERIMENTAL	45
3.1. Equipamentos e acessórios	45
3.2. Reagentes e soluções	48
3.3. Procedimentos	49
3.3.1. Amostragem e pré-tratamento de amostras de macrófitas, água e sedimentos.	49
3.3.2. Procedimento de digestão para as macrófitas, sedimento e águas.....	52
3.3.2.1. Macrófitas.....	52
3.3.2.2. Sedimentos	55
3.3.2.3. Água.....	55
3.3.3. Avaliação da mobilidade dos elementos terras raras contido no sedimento	56

3.3.4. Estudo de separação de Gd utilizando coluna preenchida com DEHPA	57
3.3.4.1. Empregando método proposto na literatura.	57
3.3.4.2. Otimização do método para a separação de Gd	58
3.3.4.3. Sistema <i>on-line</i> com coluna acoplada ao ICP-MS.....	59
3.3.5. Estudo de separação de Gd utilizando coluna preenchida com resina catiônica AG 50W-X8.....	60
3.3.6. Combinando os métodos de DEHPA e AG 50W-X8 para a separação dos isótopos de Gd	61
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
4.1. Otimização instrumental e proposta de método de digestão em sistema aberto	64
4.2. Métodos de digestão em sistema aberto.....	67
4.2.1. Desempenho a digestão em sistema aberto para as amostras de macrófitas.	67
4.2.2. Desempenho da digestão em sistema aberto para amostras de sedimento	69
4.2.3. Desempenho do método para determinação de ETR nas amostras de águas	70
4.3. Investigando as concentrações de elementos terras raras em amostras de macrófitas.....	72
4.4. Determinação de ETR em macrófita, águas e sedimento do ponto de amostragem de Embu-Guaçu	77
4.4.1. Concentração dos ETR no aguapé.....	77
4.4.2. Concentração dos ETR na água	79

4.4.3. Concentração dos ETR no sedimento	81
4.4.4. Perfil de distribuição dos ETR nas amostras de Embu-Guaçu aplicando normalização (PAAS)	82
4.5. Determinação de ETR em macrófitas (<i>E.crassipes</i> e <i>S. herzogii</i>), águas e sedimento dos ponto de amostragem de Embu-Guaçu e Parelheiros.....	86
4.5.1. Concentração de ETR em macrófitas	87
4.5.2. Concentração dos ETR em águas.	89
4.5.3. Concentração dos ETR no sedimento	92
4.5.4. Perfil de distribuição ETR em raízes, águas e sedimentos dos pontos de Embu-Guaçu e Parelheiros aplicando normalização (PAAS).....	94
4.6. Mobilização dos ETR na interface sedimento-água	98
4.6.1. Extrações dos ETR usando espécies aniônicas.	99
4.6.2. Remoção dos ETR da coluna d'água para o sedimento.....	101
4.6.3. Avaliação de processos de troca iônica na interface água-sedimento	104
4.7. Avaliação de método para separação isotópica de Gd.....	107
4.7.1. Separação de Gd utilizando coluna preenchida com DEHPA.....	109
4.7.2. Separação de Gd utilizando coluna com resina catiônica AG 50W-X8.....	117
4.7.3. Combinando os métodos de DEHPA e AG 50W-X8 para a separação dos isótopos de Gd	119
5. CONCLUSÕES.....	126
6. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO.	130

1. INTRODUÇÃO

Impactos ambientais devidos as expansões urbana, industrial e populacional, que afetam negativamente a qualidade do ar, água e solo são uma preocupação global e constantemente discutidas em agendas sobre desenvolvimento sustentável (NCUBE et al., 2018; SPANO et al. 2020). Atividades antrópicas como mineração, agricultura, rejeitos industriais e mesmo a produção de rejeitos domésticos tem contribuído para a elevação dos níveis de contaminantes em todo mundo (FU et al., 2016; LI et al., 2016; LU e TIAN, 2017; FIOROTO et al., 2018). Entre esses contaminantes estão os metais e metaloides, quais podem causar sérios danos para o ambiente e conseqüentemente, para os seres vivos de modo geral (GONG et al., 2018).

É bem conhecido que arsênio, cádmio, cromo, chumbo e mercúrio estão no topo da lista dos elementos tóxicos e por essa razão, vários estudos têm sido conduzidos e publicados sobre eles (FU et al., 2016). No entanto, devido ao rápido crescimento e expansão tecnológica e os hábitos das sociedades modernas, outros elementos, como os elementos terras raras (ETR), tem merecido nossa atenção (BALARAM et al., 2019).

Os elementos terras raras (ETR) são, segundo a IUPAC, os elementos da série dos lantanídeos (Ln) da tabela periódica, com número atômico entre 57 e 71, começando com o lantânio (La) até o lutécio (Lu). Os ETR também incluem os elementos escândio (Sc) e ítrio (Y), devido ao comportamento e características físico-químicas semelhantes aos lantanídeos (ZAWISKA et al., 2011). Dentre os ETR, apenas o promécio (Pm) não forma isótopos estáveis. A estrutura eletrônica desses elementos fornece algumas explicações para

tamanho similaridade entre eles. Os elementos lantanídeos apresentam um core de xenônio, e a distribuição eletrônica geral é $[\text{Xe}] 4f^n 5d^{0-1} 6s^2$. O elemento lantânio ($Z = 57$) apresenta 1 elétron no orbital 5d e nenhum elétron no orbital 4f. Os demais elementos da série, não apresentam elétrons no orbital 5d (com exceção do ${}_{64}\text{Gd}$ e ${}_{71}\text{Lu}$ que apresentam 1 elétron no orbital 5d) e o número de elétrons no orbital 4f ($n = 1 - 14$) aumenta quase sequencialmente conforme aumenta o número atômico dos elementos: ${}_{58}\text{Ce} = 4f^2$, ${}_{59}\text{Pr} = 4f^3$. e ${}_{71}\text{Lu} = 4f^{14}$. Uma importante característica dos elementos lantanídeos é a ocorrência da “contração lantanídica”, uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear imperfeitamente blindada pelos elétrons 4f (MARTINS E ISOLANI, 2005). Apesar do aumento do número de elétrons, a variação no tamanho do raio iônico não tão grande, como é comum para os elementos que não pertencem ao grupo dos terra raras. Os ETR apresentam raios iônicos de tamanhos próximos e, portanto, são trocáveis nas estruturas minerais e difíceis de separar uns dos outros em processos mineralógicos (GANGULI E COOK, 2018).

Os ETR são frequentemente divididos em elementos terras raras leves (LREE, do inglês *light rare earth elements*), compreendendo a sequência dos elementos entre La e Gd e elementos terras raras pesados (HREE, *heavy rare earth elements*) compreendendo os elementos entre Tb e Lu, sendo que essa divisão se baseia nos elétrons emparelhados e desemparelhados no orbital 4f (MEHMOOD, 2018). Ainda, podemos encontrar na literatura alguns autores que utilizam a classificação dos elementos terras raras médios (MREE, *middle rare earth elements*), sendo que essa classificação não é bem definida. Em grande

parte dos trabalhos, os MREE são entendidos como sendo os elementos entre Sm e Ho.

A expressão “*terras raras*” é imprópria para designar estes elementos, que receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos em forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras (MARTINS E ISOLANI, 2005). O termo “*terras*” deve-se ao fato de que, ao longo dos séculos XVIII e XIX, tais elementos foram isolados, a partir de seus minerais, na forma de óxidos, já que a palavra “*terra*” era, à época, uma designação geral para óxidos metálicos (assim como em “*terras alcalinas*” ou “*metais alcalino-terrosos*”). Já o termo “*raras*” decorre do fato de que tais elementos foram inicialmente encontrados apenas em alguns minerais de regiões próximas a Ytterby, na Suécia, sendo que sua separação era consideravelmente complexa. Assim, a expressão “*terras raras*” emite uma ideia errônea acerca desse grupo, já que designa elementos de natureza metálica (e não propriamente seus óxidos ou *terras*), cuja abundância na crosta terrestre é, ao contrário do que se pode pensar, consideravelmente alta (SOUSA FILHO E SERRA, 2014). Por exemplo, os elementos túlio ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$) e lutécio ($0,8 \text{ mg kg}^{-1}$) que são as terras raras menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata ($0,07 \text{ mg kg}^{-1}$) e o bismuto ($0,008 \text{ mg kg}^{-1}$).

Dos estados de oxidação, o trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de terras raras, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. Nos compostos com esses íons trivalentes os orbitais 4f estão localizados na parte interna do átomo e são totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, têm extensão radial limitada e não participam das ligações, ocorrendo somente um envolvimento muito pequeno com os orbitais

dos ligantes. O estado de oxidação (+2), embora notado para todos os elementos nos haletos binários, é pouco comum em solução e em complexos, devido à fácil oxidação para o estado de oxidação (+3). O único lantanídeo no estado de oxidação (+4) que é relativamente estável em solução aquosa é o íon Ce^{4+} , podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante. Os lantanídeos caracterizam-se pelo estado de oxidação (+3), por esse motivo seus complexos apresentam alto caráter iônico (MARTINS E ISOLANI, 2005).

1.1. Relevância econômica dos elementos terras raras

Os ETR são amplamente usados em indústrias modernas como componentes essenciais de dispositivos eletrônicos, painéis de exibição de tela plana, automóveis, catalisadores para refinamento de petróleo, ímãs permanentes e lâmpadas fluorescentes (BINNEMAN et al., 2013; RIBA et al., 2016; BALARAM et al., 2019). Devido as suas propriedades fotoluminescentes e magnéticas, compostos trivalentes de ETR têm sido extensivamente empregados em processos sol-gel, vidros, diodos emissores de luz (*LED's*), nanopartículas, cristais, filmes finos e estruturas metalorgânicas (BINNEMAN et al., 2009). Alguns dos ETR são elementos-chaves em tecnologias ambientalmente amigáveis, como veículos elétricos híbridos (Riba et al., 2009) e turbinas eólicas (LACAL-ARANTEGUI et al., 2015). Podemos observar o reflexo disso na taxa de crescimento anual de 13,7% esperada pelo mercado global de metais terras raras para o período de 2017 a 2021. O mercado global de metais terras raras é, no entanto, modesto, com 9 bilhões de dólares

americanos (USD) e um consumo anual aproximado de 150 mil toneladas de óxidos de terras raras no mundo todo (GANGULI E COOK, 2018). Apesar da pequena contribuição econômica direta, a razão pela qual os ETR são importantes é por causa de seus papéis críticos em bens avaliados em 7\$ trilhões (USD), em uma economia global avaliada em 75\$ trilhões (USD) (KENNEDY, 2016). Nos próximos anos, a previsão é que a produção de veículos elétricos híbridos e veículos totalmente elétricos mude as demandas de matéria-prima consumida pelas indústrias automotivas, levando a um grande consumo de ETR. Em 2016 se produziu 2,3 milhões de unidades desses veículos, espera-se que para 2026 esse número seja de 10,1 milhões anuais (GOODENOUGH et al., 2018). Os veículos elétricos levam em sua produção Neodímio (Nd), que na forma NdFeB é empregado como ímã permanente (GOODENOUGH et al., 2018).

Apesar de apresentarem propriedades físico-químicas similares, cada ETR possui características únicas para aplicações específicas e geralmente não podem ser substituídos uns pelos outros (GOLEV et al., 2014), com isso, a demanda não é igual para todos os ETR. Por exemplo, espera-se que a demanda por Nd e Dy cresça de 700 e 2500%, respectivamente, entre os anos 2012 a 2027 (GANGULI E COOK, 2018).

Atualmente, há cerca de 120 milhões de toneladas de reservas de ETR no mundo todo (GAMBOGI E CORDIER, 2016). A abundância total de ETR na crosta terrestre é estimada em $9,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Com respeito a mineração, a China é o grande produtor de ETR com uma taxa de produção de cerca de 105 mil de toneladas (83% do que é produzido no mundo), Austrália é o segundo país em produção com uma taxa de 11%. Outros país incluem a Rússia, Brasil e Índia

(OMODARA et al., 2019). Por conta desse domínio chinês tanto na produção, como no consumo de ETR, em 2011, cerca de 70% de ETR pelos chineses foi utilizado internamente na China (GANGULI E COOK, 2018). Esses metais tem sido classificados como críticos, e essa “criticidade” se baseia na importância em aplicações específicas, tornando aqueles que possuem alta demanda suscetíveis a futura escassez, considerando que eles têm baixa taxa de reciclagem. O risco quanto aos seus fornecimentos pode ser causado por disponibilidade geográfica, fatores políticos e evolução tecnológica (GOLEV et al., 2014; GUNN, 2014). Com relação a monopolização de fornecimento, entre 2010 e 2012 o governo chinês colocou restrições nas quotas de exportação de seus ETR e produtos semiprocessados baseados em ETR. Nesse período, as restrições reduziram as quotas de exportações em aproximadamente 60% comparado a anos anteriores, criando assim um vão entre a demanda e a oferta de ETR, elevando os preços desses metais (HAQUE et al., 2014). Óxidos de Nd, como exemplo, tiveram um aumento substancial de 10 US\$/kg em 2001 para aproximadamente 239 US\$/kg em 2011. Outros preços que tiveram aumento incluem os óxidos de Eu, Dy e Tb, atingindo valorização de 300 a 500% de dentro desse período (HAQUE et al., 2014).

1.2. Mineralogia dos elementos terras raras

São conhecidos mais de 300 minerais que contenham lantanídeos e Y em sua estrutura cristalina e fórmula química. Como é de se esperar baseado em suas abundâncias, a maioria esmagadora dos minerais (cerca de 96%) levam em suas composições La, Ce ou Nd. Apesar de abundantes na crosta terrestre,

os ETR são raramente encontrados em concentrações suficientes para que sua mineração seja explorada (LONG et al., 2012).

Os minerais mais comuns, ambos em termos de número de espécies e número de ocorrência natural, são silicatos (aproximadamente 43% de todos os minerais de ETR), seguido de carbonatos (23%), óxidos (14%) e fosfatos e demais tipos (14%) (CHAKHMOURADIAN E WALL, 2011). Pelas classes de minerais, os ETR leves são enriquecidos em carbonatos e fosfatos, enquanto que os ETR pesados são encontrados em óxidos. Silicatos podem apresentar variações em suas composições, sendo que ambos ETR leves e ETR pesados são encontrados, sem preferência, em minerais desse tipo (KANAZAWA E KAMITANI, 2006). Assim, os minerais são geralmente dominados pelos ETR leves ou pesados, apesar de que ETR leves são mais concentrados na crosta terrestre do que os pesados (BATTSENGEL et al., 2018). Os minerais, mais importantes comercialmente, que levam em sua composição os ETR leves são bastnasita, monazita, alanita, loparita, ancilita, lantanita, chevinita, cerita, britólito, floucerita e cerianita. Minerais que contém predominantemente ETR pesados são gadolinita, xenotima, euxenita, fergusonita e samarskita. No entanto, as minas operantes no mundo extraem principalmente bastnasita $((\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)\text{F})$, monazita e $((\text{Ce},\text{La})\text{PO}_4)$ e xenotima (YPO_4) , por apresentarem maior teor de ETR e, portanto, terem maior valor econômico (HAQUE et al., 2014).

Um importante mineral hospedeiro para ETR em rochas ígneas e metamórficas é a apatita $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{A}_2; (\text{A} = \text{F}, \text{OH}, \text{Cl}))$. Apatita é a principal fonte de fertilizantes fosfatados e na produção de ácido fosfórico. A concentração de ETR nesse tipo de mineral pode variar de traços até 10% de óxidos de ETR

(BATTSENGEL et al., 2018). Isso se deve ao tamanho de raio iônico similar entre Ca^{2+} (1.12 Å) e dos ETR, variando no intervalo de 0,97 Å (Lu^{3+}) e 1,18 Å (La^{3+}). Outras espécies que também apresentam raio iônico comparados aos ETR são Na^+ (1,16 Å), Th^{4+} (1,06 Å) e U^{4+} (1,00 Å). A substituição entre esses íons e os ETR em sítios da estrutura dos minerais é bastante comum (KANAZAWA E KAMITANI, 2006). Algumas dessas substituições podem ser observadas em óxidos como titanita, niobita e tantalita, onde $\text{Ca}^{2+} + (\text{Nb}, \text{Ta})^{5+} \leftrightarrow \text{ETR}^{3+} + \text{Ti}^{4+}$. Essa troca é frequentemente balanceada por outra substituição $\text{O}^{2-} \leftrightarrow (\text{OH}, \text{F})^-$. A substituição $2 \text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{ETR}^{3+} + \text{Na}^+$ é presente na perovskita. Na apatita, a substituição acompanha Th^{4+} e a equação que descreve o processo é $\text{Ca}^{2+} + \text{Th}^{4+} \leftrightarrow 2 \text{ETR}^{3+}$ (KANAZAWA E KAMITANI, 2006). Vale ressaltar que os ETR são frequentemente encontrados em minerais associados a urânio (U)/tório (Th), isso devido ao tamanho próximo de seus raios iônicos. Isso faz com que o processamento de minérios de ETR seja trabalhoso, já que U e Th são radioativos (LONG et al., 2012; HAQUE et al., 2014). O processo de decaimento de Th envolve a emissão de partículas alfa. Partículas alfa não viajam longas distâncias, mas, podem causar mais danos celulares, principalmente quando inalado (ALI, 2014). Podemos ainda levar em conta que a extração e processamento de minérios de ETR precisam de alta energia (e alto custo) devido às fortes ligações químicas de suas estruturas (KANAZAWA E KAMITANI, 2006).

1.3. Distribuição dos elementos terras raras

A distribuição de ETR no planeta segue a regra de Oddo-Harkins, onde elementos com números atômicos pares são mais abundantes na crosta terrestre do que aqueles adjacentes de números ímpares (NIKANOROV, 2016), e um padrão de "zig-zag" pode ser obtido ao construir um gráfico do número atômico em função de sua abundância relativa. Para análise comparativa, as concentrações medidas de ETR são normalizadas para algum valor de referência, então o padrão de "zig-zag" é ajustado. O padrão ajustado é útil para identificar os efeitos do fracionamento e a presença de anomalias desses elementos nas diferentes amostras de interesse. Para amostras de água, o Post-Archean Australian Shale (PAAS) (MCLENNAN, 1989) é frequentemente utilizado para fins de normalização (DE CAMPOS e ENZWEILLER, 2016).

As águas superficiais são vias importantes no transporte e distribuição de ETR entre os diferentes compartimentos ambientais. Exceto para as águas ácidas, a maioria das águas de lagos e rios exibe baixos níveis de ETR na faixa de ng L^{-1} , ocasionalmente $\mu\text{g L}^{-1}$ (MIGASZWESKI E GALUSKA, 2015). Além da contribuição antropogênica, a principal fonte de ETR em águas naturais é o intemperismo de rochas. Assim, em sistemas com baixas relações água / rocha, como solos e águas subterrâneas, a extensão da interação água-rocha tem um impacto profundo na geoquímica dos ETR tanto na solução quanto na fase sólida (WELCH et al., 2009). Algumas condições ambientais (pH, salinidade, espécies complexantes, oxigênio dissolvido, processo de adsorção, precipitação e troca iônica) podem influenciar a concentração e distribuição de ETR na água

superficial (FERNANDEZ-CALIANI et al., 2009; WELCH et al., 2009; AMORIM et al., 2019).

A compreensão da especiação, destino e transporte de ETR é importante em relação a questões ambientais e de saúde (por exemplo, poluição da água e destruição de terras agrícolas) (LIU et al., 2017). A literatura sobre os efeitos adversos do ETR ainda é escassa, mas as informações disponíveis sobre as exposições humanas ao ETR apontam para uma série de efeitos adversos, incluindo bioacumulação, doenças respiratórias e apenas resultados patológicos parcialmente conhecidos. (PAGANO et al., 2019). Portanto, estudos de monitoramento de ETR, especialmente abordando ecossistemas aquáticos, são extremamente importantes para elucidar o papel de ETR como poluente.

Em um estudo de referência por Johannesson, et al. (1996), águas subterrâneas de duas regiões dos Estados Unidos, centro-sul de Nevada e Deserto de Mojave, no leste da Califórnia, foram avaliadas quanto às concentrações de ETR. Em um total de 18 locais de amostragem, eles descobriram que a concentração de Ce (mais abundante entre todos os ETR) variava de $0,7 \text{ ng kg}^{-1}$ a $776,1 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, com um valor médio de concentração de $53 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$. Para o ETR menos abundante, a concentração de Lu variou de $17,5 \text{ pg kg}^{-1}$ a $4,0 \text{ ng kg}^{-1}$, com um valor médio de concentração de $0,5 \text{ ng kg}^{-1}$. Além disso, um estudo de especiação lançou luz sobre o papel e a importância dos agentes complexantes inorgânicos. Eles descobriram que em pH próximo ao neutro ($7 < \text{pH} < 9$) complexos ETR-carbonato são a forma dominante de ETR dissolvido em águas subterrâneas, seguidos pelos complexos de metal livre, sulfeto ou hidroxila, fluoreto e depois fosfato. Além disso, o complexo carbonato (ETRCO_3^+) tem mais afinidade para os ETR leves, enquanto bicarbonato (ETR

[CO₃]²⁻) domina a complexação dos ETR pesados. Esta é uma informação importante, pois essa tendência pode induzir fracionamento de ETR em um sistema aquático específico. Os complexos de carbonato também são a forma predominante de complexos ETR em água do mar (SHOLKOVITZ, 1995).

Tang e Johannesson (2003) estudaram a influência da matéria orgânica sobre a complexação de ETR em águas naturais. A investigação foi realizada aplicando um Modelo “*Humic Ion-Binding VI*”. Eles concluíram que a matéria orgânica (substâncias húmicas e fúlvicas) formam complexos com os ETR e sua extensão depende do pH, força iônica, cátions competitivos e concentração de matéria orgânica dissolvida. O aumento da força iônica pode impactar nas interações matéria orgânica-ETR, bem como a concentração de cátions competitivos (por exemplo, Fe³⁺ e Al³⁺), levando a uma baixa quantidade de ETR ligado à matéria orgânica dissolvida. Além disso, em águas alcalinas os complexos de carbonato (ETRCO₃⁺ e ETR[CO₃]²⁻) competem com substâncias orgânicas para ETR dissolvido, enquanto que para águas ácidas, os complexos de sulfato (ETRSO₄⁺) e ETR³⁺ livre dominam. Para águas de pH neutro, ETR será ligado à matéria orgânica predominantemente. Mesmo para baixas concentrações de matéria orgânica dissolvida, nem o carbonato nem o sulfato competem efetivamente nesta condição de pH. Em outra investigação de Johannesson et al. (2004), amostras de águas ricas em orgânicos (águas ácidas), na região pantanosa de Great Dismal Swamp, nos EUA, foram coletadas para análise de especiação de ETR e espécies complexantes. Um enriquecimento ETR médios foi encontrado em relação aos leves e pesados, sugerindo que em tais condições fracionamentos podem ser esperados.

Em águas superficiais, os ETR ocorrem predominantemente associados à carga suspensa, e apenas uma quantidade muito pequena está na fração dissolvida. Esta carga suspensa compreende uma mistura complexa de argila e outras partículas minerais, SiO₂ amorfo, fosfatos, oxi-hidróxidos de Fe-Mn e muitos tipos diferentes de material orgânico (DE CAMPOS E ENZWEILLER, 2016). De modo geral, LREE tem maior afinidade por essas partículas minerais devido a razão carga / raio, que diminui ao longo da série dos lantanídeos (MUNEMOTO et al., 2015; MERSCHEL et al., 2017), enquanto os HREE são mais facilmente complexados por ligantes dissolvidos (OSBORNE et al., 2014; DENG et al., 2017). O aumento do pH leva a uma maior sorção pelos oxi-hidróxidos de Fe (VERPLANCK, et al. 2004). Abaixo de pH 5, os ETR se encontram preferencialmente na forma livre, mesmo quando oxi-hidróxidos de Fe estão presentes. Além disso, entre pH 5,1 e 6,6, os ETR são parcialmente removidos da solução pela associação com as partículas suspensas de oxi-hidróxidos de Fe e ocorre o fracionamento ao longo da série desses elementos (VERPLANCK, et al. 2004).

1.4. Impactos das atividades ligadas aos elementos terras raras

Como já discutido, o aumento em aplicações dos ETR em produtos comerciais levou a um aumento na demanda por esses elementos em estado puro e conseqüentemente, aumento na mineração. Atividades de mineração tem contribuído para o aumento da mobilidade dos ETR para diferentes regiões do planeta, o que pode influenciar a presença de ETR no ambiente nas próximas décadas (ATIBU et al., 2018). Do ponto de vista ambiental isso significa: i) os

ETR são extraídos de onde estão localizados (minas), ii) são então empregados em diferentes tecnologias, sendo assim distribuídos por diferentes regiões do planeta e iii) os ETR são reconcentrados quando descartados ao final da vida útil dos produtos devido à baixa eficiência dos processos de reciclagem. Por essa razão, esses elementos vem sendo classificados como poluentes emergentes por várias organizações internacionais (HENRIQUEZ-HERNANDEZ et al, 2017).

Além dessa mobilidade, atividades de mineração vem acompanhadas de sérios problemas sociais e ambientais, como mineração ilegal e danos ambientais (MEHMOOD, 2018). A mineração e processamento de minérios de ETR geram uma grande quantidade de rejeitos que representam um grande risco ambiental. Como já mencionado, minérios de ETR podem conter elementos radioativos U e Th, esse último contido em monazita na faixa de 4% - 10% (ThO_2), traços de metais (Al, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) ou F (presente na bastnasita), que apresentam as maiores ameaças ambientais e a saúde humana. Além disso, minérios de ETR com matrizes de carbonato podem elevar o pH de águas e solo, e inversamente, minerais de sulfato geralmente produzem ácido sulfúrico, acidificando o meio ambiente ao qual eles estão inseridos (MIGASZEWSKI E GALUSZKA, 2015).

Apesar de ser o grande produtor de ETR no mundo, não é fácil obter dados confiáveis da China com relação a sua produção e quantidade de reserva. Portanto, não é claro se os dados fornecidos pela China incluem os ETR obtidos ilegalmente. O mercado ilegal é substancial na China (cerca de 60% dos óxidos de ETR pesados produzidos na China são por vias ilegais). A produção ilegal de ETR é uma ameaça tanto para o meio ambiente e as comunidades que vivem nas áreas que ocorrem a mineração ilegal, causando declínio acentuado dos

recursos disponíveis devido à grande produção de ETR e também, impactando os preços de ETR no mercado formal (GANGULI E COOK, 2018). Como traz Ali et al. 2014 em seu artigo, entrevistas com residentes locais e fazendeiros da cidade de Baotou (China) revelaram que os estilo de vida dos residentes mudou de forma irreparável com o aumento da escala de atividades de mineração na região. É amplamente reconhecido que atividades de mineração alteram as condições ambientais originais e produzem problemas ambientais, incluindo destruição ecológica, poluição ambiental, erosão do solo e desastres geológicos (LIANG et al., 2014). Na vila de Xinguang Sancun, fazendeiros tiveram que abandonar suas terras e outros tiveram que parar o cultivo de diversos produtos agrícolas devido aos impactos no ambiente. A população nessas regiões diminuiu consideravelmente à medida que a intensidade das atividades de mineração aumentou (ALI et al., 2014).

1.5. Perspectivas com relação a reciclagem dos elementos terras raras

As atividades de mineração deixam para trás consequências negativas para o ambiente, causados principalmente por ácidos, amônia e metais e, portanto, alternativas devem ser pensadas para evitar a exploração de novas reservas de ETR (LIU et al., 2019). Otimização dos processos de mineração, extração e separação, assim como a reciclagem dos ETR será essencial para a redução dos impactos ambientais e consumo energético relativos à produção desses metais. (ZAIMES et al., 2015).

A reciclagem, como parte do sistema econômico dos ETR, merece grande atenção, sendo um dos caminhos mais úteis para assegurar o reaproveitamento

dos ETR e garantir independência de fornecimentos para futuras aplicações. (ALI et al., 2014; LIU et al., 2019). Com isso, podemos listar uma série de vantagens como, menor impacto ambiental, menores preços das *commodities*, menor dependência das exportações chinesas e os materiais obtidos são livres de contaminantes radioativos. No entanto, diferentemente de outros metais, a reciclagem industrial dos ETR está num processo de evolução, sendo que várias atividades ainda se encontram em estágio de desenvolvimento (MEHMOOD, 2018). Muita pesquisa e desenvolvimento tem sido feito, mas ainda pouquíssimo tem sido alcançado além de testes em escala laboratorial (TSAMIS E COYNE, 2015).

Um fato que atrapalha maiores investimentos na reciclagem de ETR é a baixa concentração desses metais na maioria dos produtos que os levam em sua composição. O conteúdo de ETR na maioria das aplicações é menor do que 5 g kg⁻¹ (0,5%). Em LEDs, a concentração chega a ser menor do que 0,5 g kg⁻¹ (0,05%). A única exceção são ímãs permanentes (NdFeB), que apresentam um conteúdo de 30% em ETR (GUEROULT et al., 2018).

A pequena quantidade de ETR utilizada na maioria dos produtos contendo esses elementos, combinada a grande dificuldade de coletar, extrair e recuperar a partir dos produtos, faz com que a reciclagem não seja uma tarefa fácil ou mesmo, economicamente viável (JOWITT et al., 2018). Devido aos baixos preços e as limitações termodinâmicas, as taxas de reciclagem de materiais contendo ETR são menores do que 1%, apesar das vantagens listadas acima (UEBERSCHAAR et al., 2015). Os produtos contendo ETR reciclados tipicamente são ímãs permanentes, baterias, catalisadores e lâmpadas. As melhores oportunidades disponíveis para recuperar ETR estão em rejeitos de

pós-produção e rejeitos de pós-consumo. Esse último é mais complexo e demanda mais tratamentos físicos e químicos, e também requer maior energia (MEHMOOD, 2018).

Assim, a reciclagem de ETR pode ser dividida em três tipos: 1) reciclagem direta dos resíduos de produção e sucatas; 2) reciclagem de rejeitos industriais sólidos e líquidos; e 3) coleta em locais de descarte de produtos no fim da vida útil (JOWITT et al., 2018). Com relação ao último, os rejeitos de equipamentos eletrônicos são, geralmente, exportados de países desenvolvidos para países em desenvolvimento, onde são reciclados. A manipulação e reciclagem desses produtos no fim da vida útil é considerada um risco tanto para o indivíduo que tenta recuperar esses metais, pois estão em contato direto com esses e tantos outros elementos potencialmente tóxicos, quanto para o meio ambiente. Muitas vezes os procedimentos de extração fazem uso de enormes quantidades de soluções ácidas e complexantes (GANGULI E COOK, 2018).

Hidrometalurgia e pirometalurgia são as técnicas mais empregadas na recuperação de ETR. Hidrometalurgia é tradicionalmente estabelecida e considerada como um método fácil de recuperação dos ETR onde, os materiais são embebidos em misturas ácidas, dissolvendo-se, e os ETR são precipitados na forma de fluoretos, oxalatos ou sulfatos. Já na pirometalurgia os materiais são fundidos a altas temperaturas, e os metais no estado líquido são então separados (JOWITT, et al., 2018; LIU, et al., 2019; OMODARA et al., 2019). Podemos citar outras técnicas interessantes para a recuperação de ETR como, a extração em fase gasosa, onde ETR são transformados espécies voláteis e a separação se dá pela diferença de volatilidade (JOWITT et al., 2018), a separação de ETR complexados com um novo composto orgânico (tris (2-tert-

butilhidroxilaminato) benzilamina) proposto por Fang et al. (2017) que baseia-se na diferença de solubilidade dos ETR, e a técnica de lixiviação por meio de microorganismos (biolixiviação), qual tem o apelo de ser ambientalmente amigável (OMODARA et al., 2019).

A reciclagem de ETR será mais efetiva em longo prazo devido ao tempo que é necessário para se estabelecer uma infraestrutura adequada para explorar a recuperação desses metais de forma interessante financeiramente, além de atender as regulamentações pertinentes à saúde humana e ambiental inerente a reciclagem de metais (ZAIMES et al., 2015).

1.6. Exposições aos elementos terras raras e implicações ao ambiente

A disponibilidade dos ETR advindas dos produtos que os levam em suas composições também vem promovendo um aumento na exposição humana e ambiental a esses elementos. (THOMAS et al., 2014; HENRIQUEZ-HERNANDEZ et al., 2017). As diferentes aplicações de ETR causam a liberação de uma grande quantidade desses metais na atmosfera, águas, solo e conseqüentemente, através da cadeia alimentar, ETR podem ser incorporados nos organismos vivos. Assim, aumenta-se a probabilidade de humanos estarem absorvendo ETR a partir de ambientes de trabalho, meio ambiente e alimentação, levando a uma progressiva acumulação desses metais no organismo. Os ETR podem estar sendo acumulados nas formas de íons solúveis ou insolúveis (hidróxidos, fosfatos e carbonatos) (WANG et al., 2017). Tal exposição traz questões sobre os efeitos dos ETR sobre a saúde humana e ambiental (PAGANO et al., 2015).

Em plantas, ETR podem competir com o cálcio em uma série de processos biológicos mediados por esse elemento, o que é contado como toxicidade. Devido as suas cargas trivalentes e, assim, alta densidade de carga, ETR deslocam os íons divalentes de cálcio, qual apresenta menor densidade de carga, em sítios Ca-ligante em moléculas biológicas (THOMAS et al., 2014). Modificações estruturais, por exemplo, nas paredes celulares, tilacóides, mitocôndria, membranas citoplasmáticas e cloroplastos, são esperadas quando ETR (principalmente La) competem pelos sítios de Ca em espécies de plantas (DE OLIVEIRA et al., 2015).

Estudos em animais ainda são restritos a alguns ETR, como o Ce, Eu e La, e os resultados mostram evidências de efeitos adversos, como inflamações, estresse oxidativo e danos aos tecidos (PAGANO et al., 2015; GWENZI et al., 2018). Cheng et al. (2011) avaliaram os níveis de linfócitos, índices hematológicos, parâmetros bioquímicos das funções hepáticas e alterações histopatológicas de camundongos que foram administrados por 30 dias com cloretos de La, Ce e Nd (doses de 2,0 mg kg⁻¹, 10,0 mg kg⁻¹ e 20,0 mg kg⁻¹). Os resultados para a maior concentração administrada mostraram que a exposição à forma iônica dos ETR (La³⁺, Ce³⁺ e Nd³⁺) levou a diminuição das contagens de linfócitos, plaquetas e leucócitos no sangue, foi registrada disfunção hepática, além de inibição significativa no crescimento dos camundongos. Os resultados revelaram que Ce³⁺ apresenta maior toxicidade frente a La³⁺ e Nd³⁺. Outro estudo conduzido por Zhang et al. (2014) investigou os efeitos da exposição a Sm³⁺ ao sistema reprodutor de camundongos. Os animais machos foram administrados oralmente com Sm(NO₃)₃ por 90 dias (concentrações no intervalo de 5 mg L⁻¹ a 2000 mg L⁻¹), sendo feita a avaliação de lesões decorrentes da ação do Sm³⁺.

Ao avaliar níveis de índices específicos, tais como hormônio sexual, taxa de apoptose, morfologia das células espermatogênicas, concluíram que a exposição a altas doses de Sm^{3+} são tóxicas para os camundongos. Neurotoxicidade de cloretos de Nd, Pr e Sc foi estudada por Xu et al. (2017) usando nematódeos, *Caenorhabditis elegans* (frequentemente utilizada como modelo em ensaios bio e ecotoxicológicos). Os nematódeos foram expostos a concentrações de Nd^{3+} , Pr^{3+} e Sc^{3+} (de 10 mg L⁻¹ a 200 mg L⁻¹) por 96h. As concentrações de exposição letais média foram 99, 157 e 106 mg L⁻¹, respectivamente. Para concentrações sub-letais (10 a 30 mg L⁻¹) os resultados observados foram a diminuição da capacidade motora, frequência de flexão do corpo e de bombeamento da faringe, perda de dendrito e soma de neurônios, e também, afetou a expressão de algumas proteínas.

Estudos epidemiológicos referentes aos efeitos da exposição a longo prazo a ETR, por humanos, ainda são escassos, existindo assim a necessidade de maior atenção para esse tema, visto a expansão esperada do uso desses elementos em produtos indispensáveis no dia-a-dia. Como relatados em trabalhos de revisões, como os de Rim (2013 e 2016) e Pagano, et al. (2015 e 2019), indivíduos apresentaram problemas no trato respiratório e bioacumulação de ETR por meio de exposição ocupacional. Além da exposição ocupacional, estudos com populações de diferentes regiões da China mostraram a correlação entre a bioacumulação de ETR e a distância com que essas populações estavam de regiões de mineração. Níveis altos de ETR foram encontrados em vegetais, solos, águas e materiais particulados presente no ar das regiões mais próximas, sugerindo que a bioacumulação ocorre tanto via dieta alimentar quanto por via respiratória. Ainda, existe a correlação entre o alto risco para hipertensão e os

níveis de ETR encontrados em amostras de cabelos de residentes das regiões de mineração.

Meryem et al. (2016) demonstraram que amostras de solos de Hezhang County, China (região com intensas atividades de mineração e fundição) apresentavam altas concentrações de ETR. Essas altas concentrações podiam ser correlacionadas com as altas concentrações de ETR encontradas em amostras de cabelos e urina de residentes da região. Um grupo de 53 mineradores expostos a ETR de forma ocupacional e 57 indivíduos “controle” fizeram parte de um estudo conduzido por Liu et al. (2020) a fim de investigar os efeitos da exposição a ETR no metabolismo dos ossos. Amostras de cabelo foram coletadas, assim como a densidade mineral óssea (DMO) desses dois grupos foram avaliadas. A concentração de ETR em amostras de cabelos dos mineradores era significativamente maior comparada as amostras do controle, enquanto que as concentrações de Ca e Fe e DMO no grupo exposto eram relativamente menores, sugerindo que os ETR competem por sítio ligantes com Ca e Fe, induzindo distúrbios do metabolismo ósseo e redução da DMO. Drago et al. (2018) investigaram a relação entre cigarros de tabaco com os níveis de metais e também ETR em ambientes domésticos. Coletaram dados por 48 horas de 41 residências de fumantes e 32 residências “controle” (havendo crianças com e sem sintomas de problemas respiratórios). Concluíram que as concentrações internas de La e Ce (ETR avaliados nesse estudo) foram maiores nas residências de fumantes. Os fatores de correlação ainda apontaram que, como esperado, nessas residências os sintomas de problemas respiratórios eram também maiores. Em um estudo conduzido por Wei et al. (2020), altos níveis de La em leite materno foram associados com o aumento do risco de fetos

desenvolverem defeitos de fechamento de tubo neural (DFTN), sendo esse risco ainda mais acentuado ao levar em consideração a atuação simultânea de outros ETR. Esse estudo, entre outros, faz o controle de caso na província de Shanxi, China, no qual monitora a população infantil e recém-nascida que apresentam condições de doenças congênitas.

No espectro oposto, há uma série de trabalhos mostrando aspectos positivos da aplicação de ETR na agricultura e pecuária. Tanto espécies inorgânicas quanto orgânicas de ETR vem sendo utilizadas, principalmente na China, como aditivos, sendo que as espécies orgânicas apresentam melhores resultados para essa finalidade (THACKER et al., 2013). Durante as últimas décadas, esses elementos foram introduzidos como aditivos alimentares devido à sua eficácia em melhorar o peso corporal, taxa de conversão alimentar e a produção de leite e ovos em uma variedade de animais de fazenda, incluindo gado, aves e suínos, além de ser uma alternativa à antibióticos (ABDELNOUR et al., 2019). Cai et al. (2017) investigaram os efeitos da aplicação de ETR (La e Ce) como aditivo no desempenho de crescimento, digestibilidade de nutriente, perfil sanguíneo e na flora microbiana fecal de porco. As concentrações de ETR investigadas foram 38, 75 e 113 mg kg⁻¹ preparadas num processo de fermentação por leveduras para obtenção de ETR na forma orgânica. Os resultados desse estudo mostraram que houve uma melhora nos parâmetros investigado devido a suplementação com ETR, sendo que o melhor desempenho foi obtido para a maior concentração de ETR. Esses resultados estão de acordo com o trabalho realizado por He et al. (2000), onde também foi observado que a administração de ETR como suplemento aumenta o ganho de peso e a ingestão e conversão dos alimentos.

A aplicação de ETR na agricultura como fertilizantes também vem sendo realizada há tempos, e alguns trabalhos resumem os benefícios obtidos por essa prática (PANG et al., 2002; HU et al. 2004; ZHANG et al. 2013; RAMOS et al. 2016; ADEEL et al. 2019). Dentre os benefícios observados estão maior eficiência do uso de água pelas plantas, aumento na produção de aminoácidos que atuam como antioxidante atenuando efeitos de estresse oxidativo, aumento na taxa de germinação de sementes e crescimento de raízes e biomassa, melhor fixação de nitrogênio, estabilização de membrana, entre outras (WANG et al., 2008). No entanto, esses ganhos são apenas observados para faixas de concentrações específicas, por exemplo, quando 10 a 25 mg L⁻¹ de Nd são aplicados, se observa a diminuição do crescimento de algodão e arroz (BASU et al., 2016). Outro estudo mostrou que diferentes espécies de plantas tem o crescimento de raízes de caules comprometidos quando Tb (23 a 819 mg kg⁻¹), Dy (1 a 78 mg kg⁻¹), Pr (10 a 592 mg kg⁻¹) e Sm (26 a 317 mg kg⁻¹) são adicionados ao cultivo hidropônico (CARPENTER et al., 2015).

O fato de ETR serem utilizados como fertilizantes na agricultura e pecuária acende um alerta para a necessidade de mais estudos epidemiológicos relacionados ao efeito bioacumulativo de ETR nos diferentes organismos, inclusive, em humanos.

1.7. Monitoramento dos elementos terras raras no Brasil

O monitoramento das concentrações de ETR em diferentes compartimentos (ar, solo, sedimentos, água e biota) podem ajudar a entender a dinâmica desses elementos no ecossistema, ajudar a responder se há e quão

severa são as intervenções atópicas e contribuir para levantar informações sobre a situação presente do sistema aquático. É importante destacar que ETR têm sido medidos em ambientes naturais para a identificação de fontes de contaminação no mundo todo (PIPER et al., 2013; MIGASZEWSKI E GALUSZKA, 2015; FRANKLIN et al., 2016; ATIBU et al., 2018; KUMAR et al., 2019; RZYMSKI et al. 2019) e investigar processos geoquímicos (BRAUM et al., 2018; ROMERO-FREIRE et al., 2019), e conseqüentemente, o monitoramento de seus níveis pode esclarecer os seus comportamentos nos diferentes sistemas naturais de interesse.

Alguns trabalhos realizados no Brasil tiveram essa finalidade e contribuem para entender o cenário dos ETR no país. Um estudo realizado por Colim et al. (2019) determinou, a partir de uma metodologia proposta, as concentrações de ETR em águas superficiais de uma área de mineração em Lavras do Sul, Rio Grande do Sul. De três amostras avaliadas, a somatória de ETR foi de 235,48 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo que a menor concentração foi medida para Lu (0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) e a maior para Ce (117,12 $\mu\text{g L}^{-1}$). Uma das amostras apresentou uma concentração bem menor de ETR, de 20,17 $\mu\text{g L}^{-1}$ (intervalo de 0,29 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Ho a 8,02 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Ce). A diferença observada é justificada pela composição do solo das regiões amostradas.

Valitutto, et al. (2007) fez um estudo em dois reservatórios na Barra do Piraí, Rio de Janeiro, que servem como fonte de abastecimento e geração de energia elétrica. Os reservatórios recebem água do Rio Paraíba do Sul, que é considerado moderadamente poluído. O grupo realizou amostragens de sedimento, águas e macrófitas (*S. auriculata*, *P. stratiotes*, *E. crassipes* e *E. azurea*) e determinaram a concentração de ETR, dentre outros metais. As

concentrações médias de ETR para as amostras de água, de três locais de amostragem diferentes, ficaram no intervalo de 0,007 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Ho) a 0,622 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Ce), com a somatória de ETR igual 1,37 $\mu\text{g L}^{-1}$. A fração de ETR associada a partículas suspensas ($> 0,45\mu\text{m}$) apresentam concentrações no intervalo de 0,356 mg kg^{-1} (Tm) a 95,8 mg kg^{-1} (Ce), com a somatória de ETR médio igual a 220,5 mg kg^{-1} . Para as amostras de macrófitas desses locais, as concentrações médias ficaram num intervalo de 0,013 mg kg^{-1} (Tm) a 59 mg kg^{-1} (Ce). Foi observado também a relação entre a concentração de ETR nas amostras de água (sem a fração contendo partículas suspensas) e as amostras de macrófitas. Notou-se que essas amostras apresentavam fracionamento dos ETR, sendo enriquecidas em leves (La, Ce, Pr, Nd), levando a entender que as plantas acumulam os ETR leves, pois sabe-se que em águas naturais com pH próximo ao neutro, os ETR leves estão fortemente associados a carbonatos e partículas suspensas de sílica e oxi-hidróxido de Fe-Mn, enquanto uma parte dos pesados se encontram livres (ETR^{3+}) (MORTATTI et al., 2019).

Da Silva, et al. (2018) investigaram as concentrações de ETR em sedimentos (depositados e suspensos) no Rio Ipojuca, Pernambuco. Para comparação, calcularam as concentrações de ETR em amostras de solo da região. As concentrações médias calculadas para o solo variaram no intervalo de 0,02 mg kg^{-1} (Tm) a 59,39 mg kg^{-1} (Ce), com somatórios LREE, MREE, e HREE iguais a 127,15 mg kg^{-1} , 5,77 mg kg^{-1} e 132,92 mg kg^{-1} , respectivamente. Para os sedimentos, observaram fracionamento, com enriquecimento de ETR leves. A hipótese para esses resultados é a alta taxa de erosão durante o período de maior descarga no sistema do Rio Ipojuca, que resulta na remoção e

mobilização de ETR leves dos solos (que são altamente suscetíveis à erosão) para os sistemas aquáticos.

Crustáceos da espécie *Leptuca leptodactyla* (conhecida como caranguejo *Uca*) foram investigados por Lavezzo et al. (2020) como bioindicadores para ETR em região de mangue, na cidade de Ubatuba, São Paulo. As coletas foram feitas em dois pontos próximos, porém distintos, sendo o primeiro, mangue do Rio Tavares, um rio que recebe esgoto doméstico não tratado, além de apresentar um índice de degradação elevado de atividades de mineração. O segundo ponto, mangue do rio Quiririm-Puruba, região essa mais preservada e quase sem impactos causados por ações antrópicas. As coletas foram realizadas em período de seca e cheia, e um total de 234 caranguejos foram amostrados. Além dos caranguejos, amostras de sedimento também foram analisadas por análise por ativação neutrônica (INAA). Os resultados desse estudo revelaram que i) as maiores concentrações de ETR foram encontradas na região mais impactada (mangue do rio Tavares) com concentração total de ETR na época de seca igual a 99,79 mg kg⁻¹ (Quiririm-Puruba = 88,72 mg kg⁻¹) e na época de chuva (sem diferença estatística significativa) igual a 90,71 mg kg⁻¹ (Quiririm-Puruba = 89,94 mg kg⁻¹); ii) os caranguejos da região do mangue do Rio Tavares apresentaram maiores concentrações totais dos ETR (seca = 22,03 mg kg⁻¹ e cheia = 22,97 mg kg⁻¹) do que aqueles amostrados da região do mangue do Rio Quiririm-Puruba (seca = 10,86 mg kg⁻¹; cheia = 9,22 mg kg⁻¹), provavelmente derivada da alta poluição naquela região.

Amostras de água do Lago Paranoá e seus afluentes (Brasília, Distrito Federal) foram coletadas e analisadas por Amorim et al. (2019). Nesse estudo, 9 locais de amostragem ao longo do Lago Paranoá foram explorados e os níveis

de ETR determinados. A média dos ETR para todos os locais foi 66,62 ng L⁻¹, sendo a menor soma calculada para o ponto de amostragem no Riacho Torto (20,5 ng L⁻¹) e a maior registrada para o ponto do Riacho Fundo (183,4 ng L⁻¹). Esse último, Riacho Fundo, que é considerado um efluente poluído, apresentou anomalia significativa de Gd. Anomalias de Gd são associadas, principalmente, a aplicação de complexos de Gd como contrastes em exames de imagem por ressonância magnética. Esses complexos de Gd apresentam alta estabilidade e quando excretados, entram nos sistemas de esgotos, porém não são eliminados no sistema de tratamento de água (SCHMIDT, et al. 2019). Anomalias de Ce e La também foram observadas, devido a associação desses elementos a colóides minerais (oxi-hidróxidos de Fe-Mn) ou então por meio do solo enriquecido por suprimentos agrícolas.

Na cidade de São Paulo, a represa de Guarapiranga, é uma das mais importantes fontes de abastecimento de água, integrando outros 8 reservatórios que em conjunto, produz 65.000 litros por segundo, abastecendo aproximadamente 21,5 milhões de habitantes. A represa é parte da grande metrópole e é estimado que uma população de quase 1 milhão de pessoas vivem as suas margens. Como é uma represa localizada em área urbana, sofre os impactos de diferentes atividades, como de recreação, esportes aquáticos, geração de eletricidade e pesca, e também recebe efluentes domésticos e industriais não tratados (BUENO et al., 2019). Levando isso em consideração, as concentrações de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu foram determinadas e estudadas em amostras de sedimento, água e macrófitas (*Salvinia herzogii* e *Eichhornia crassipes*), espécies de macrófitas encontradas na represa de Guarapiranga. Macrófitas são usadas em estudos ambientais

devido as suas capacidades de acumular diferentes poluentes - orgânicos, inorgânicos e mesmo sólidos suspensos (ZIMMELS et al., 2008; REZANIA et al., 2015; LI et al., 2016; DAS et al., 2016; BRAUN et al., 2018). Esse estudo buscou informações sobre as concentrações de ETR em diferentes pontos e amostras da na represa de Guarapiranga (água, sedimento e plantas), pois até o momento não há nenhuma informação acerca da concentração desses elementos nesse ecossistema de grande importância para a cidade de São Paulo. É importante apontar que o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) não possui nenhuma legislação estabelecendo limites máximos de tolerância para elementos terras raras.

2. OBJETIVO

O objetivo principal do presente trabalho foi determinar as concentrações de elementos terras raras (ETR) em amostras de macrófitas, águas e sedimentos que compõe o sistema aquático da Represa de Guarapiranga, na cidade de São Paulo, com a finalidade de gerar informações sobre as concentrações e entender a dinâmica desses metais neste ecossistema, visando encontrar evidências que indiquem se os elementos são naturais ou de origem antrópica.

2.1. Objetivos específicos

- Desenvolver métodos utilizando digestão em sistema aberto para as determinações de ETR por ICP-MS em amostras de macrófitas (raízes e folhas), águas e sedimento.
- Entender a dinâmica sedimento-água para a mobilidade e disponibilidade de ETR no sistema aquático usando diferentes espécies aniônicas e catiônicas na extração, precipitação e troca iônica desses elementos.
- Desenvolver método de separação e determinação de isótopos de Gd por MC-ICP-MS, visando aplicações na identificação de origem antrópica ou natural.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Equipamentos e acessórios

Foi utilizado um espectrômetro de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), modelo Agilent 7900 (Agilent Technologies, Tóquio, Japão), equipado com auto amostrador integrado (SPS^{4®}), cones e skimmer de níquel, um gerador de radiofrequência de 27 MHz de estado sólido e sistema reacional octapolar de quarta geração (ORS^{4®}) para a remoção de interferentes isobáricos por discriminação de energia cinética, com uso de He de alta pureza (99,999% v v⁻¹, Air Products, Brasil). Argônio (99,998% v v⁻¹, Air Products, Brasil) foi utilizado durante todas as medidas. As condições de funcionamento para todas as determinações de todos os ETR, estão descritas na Tabela 1. As voltagens das lentes iônicas e octapolares foram otimizadas com solução de 10 µg L⁻¹ de Li, Y, Tl, Co e Mg (Agilent Technologies, Santa Clara, EUA), usando a ferramenta de *autotune* do *software* MassHunter[®] v.4.3 (Agilent Technologies, Tóquio, Japão), conforme recomendação do fabricante.

Medidas isotópicas de Gd também foram realizadas em um MC-ICP-MS, modelo Thermo Fisher Scientific Neptune Plus (Bremen, Alemanha), equipado com 9 copos de Faraday e uma câmara de nebulização do tipo Scott sobre uma câmara de nebulização ciclônica, com nebulizador de PFA (Elemental Scientific, Omaha, NE, USA), operando a 50 mL min⁻¹. A otimização do instrumento foi feita de acordo com as recomendações do fabricante. As condições operacionais adotadas estão descritas na Tabela 2.

Tabela 1 – Condições operacionais do ICP-MS

Parâmetro	Valor
Potência da RF (kW)	1,55
Gás do plasma (L min ⁻¹)	15
Gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,9
Gás de nebulização (L min ⁻¹)	1,07
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de Nebulização	Duplo passo
Distância de amostragem	10 mm
Célula de Colisão	Fluxo de He: 5 mL min ⁻¹ E _{discriminação} : 5,0 V
Isótopos dos elementos monitorados (m/z) z = +1	¹⁰³ Rh (PI)*, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶⁴ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu

- PI = Padrão Interno

Tabela 2 – Condições operacionais do MC-ICP-MS

Parâmetro	Valor
Potência da RF (kW)	1,25 – 1,30
Gás do plasma (L min ⁻¹)	16
Gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,0
Gás de nebulização (L min ⁻¹)	1,01 – 1,02
Resolução do espectrômetro	baixa
Tempo do sinal de integração (s)	2,097
Configuração do detector (<i>Faraday Cup</i>)	L3 (¹⁵¹ Eu), L2 (¹⁵³ Eu), L1 (¹⁵⁵ Gd), C (¹⁵⁶ Gd), H1 (¹⁵⁷ Gd), H2 (¹⁵⁸ Gd), H3 (¹⁶⁰ Gd)

As medidas, em campo, dos parâmetros físico-químicos (temperatura, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e pH) das amostras de água e sedimento, foram feitas utilizando um sistema multiparamétrico com 3 sondas da marca WTW: 1) Modelo TA 197 (para a determinação do pH); 2) Modelo OXI 197 (para a determinação do oxigênio dissolvido) e; 3) Modelo LF 197 (para a determinação da condutividade).

Para a pesagem das amostras, foi utilizada uma balança analítica (Ohaus Adventurer, Mettler Toledo, Brasil) com precisão de até 0,0001 g.

Para digestão das amostras de macrófitas e matéria orgânica das águas e extração das amostras de sedimento foi utilizado um sistema de aquecimento (Prolab®, Brasil), com controle de temperatura. Com a intenção de comparar as digestões realizadas em sistema aberto, foi utilizado forno micro-ondas Ethos one (Milestone, EUA), com capacidade para 12 frascos.

Moagens prévias das amostras de macrófitas foram realizadas em moinho de facas, modelo GrindoMix GM 200 (Retsch®, Alemanha), dotado de dupla lâminas de aço inox / titânio e container de polipropileno. Após essa primeira etapa, uma segunda moagem foi realizada em todas as amostras, em moinho criogênico, modelo MA 775 (Marconi®, Brasil), com recipiente de moagem em policarbonato e moedoras / tampas laterais de aço inox, submersos em nitrogênio líquido.

Uma centrífuga para tubos, modelo Q222TM (Quimis®, Brasil) foi empregada para a separação de fase entre a solução e o sedimento, após os estudos de mobilidade na interface sedimento-água.

Um pHmetro, modelo DM 22 (Digimed, Brasil) foi empregado no preparo das soluções tampões.

3.2. Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada de alta pureza (18,2 MΩ cm) obtida em um sistema de purificação de água Milli-Q® (Millipore Corporation, Billerica, EUA).

As soluções analíticas de referência foram preparadas a partir de soluções estoques multielementar contendo $1000 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$ de elementos terras raras (La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) (Merck, Alemanha).

Materiais de referência certificados foram utilizados para avaliar a precisão e exatidão dos métodos analíticos propostos. No caso das macrófitas, utilizou-se o material SRM 1515 – *Apple Leaves*; e no caso dos sedimentos, utilizou-se o material SRM 2702 - *Inorganic in marine sediment*, ambos fornecidos pelo National Institute of Standard and Technologies (NIST, EUA).

Peróxido de hidrogênio 30% v v⁻¹ e ácido sulfúrico 95-97% v v⁻¹ (Merck, Alemanha) foram empregados na etapa de digestão das amostras em sistema aberto. Para as digestões no forno micro-ondas foi utilizado também ácido hidrofúorídrico 48% v v⁻¹ (Merck, Alemanha). Ácido bórico sólido (Sigma Aldrich, Alemanha) foi utilizado no preparo da solução, com concentração de 50 g L^{-1} , para neutralização do ácido hidrofúorídrico, antes de introduzir nos equipamentos.

Soluções iônicas, preparadas a partir de seus respectivos sais (NaCl, KCl, CaCl₂, FeCl₃, MgCl₂, AlCl₃, Na₂SO₄, NaNO₃, NaCl, Na₃PO₄, Na₂CO₃ e NaF) (Merck, Alemanha), foram utilizadas nos estudos de extração, troca iônica e

precipitação para avaliar a influência na mobilidade dos elementos terras raras presentes nos sedimentos e no corpo d'água.

Os padrões individuais de Gd, Sm, Ce, Eu e Lu utilizados nos estudos de separação de isótopos de Gd foram preparados a partir de soluções padrões, contendo $1000 \pm 2 \text{ mg L}^{-1}$ desses elementos (Merck, Alemanha).

Resina Ln (ácido di-2-etilhexil orto fosfórico – DEHPA) tamanho de partícula de 50 – 100 μm (Eichrom Technologies Inc., EUA) e resina AG 50W-X8 tamanho de partícula de 200 - 400 Mesh (Bio-Rad Laboratories Inc, EUA) foram usadas no preparo de colunas de separação.

3.3. Procedimentos

3.3.1. Amostragem e pré-tratamento de amostras de macrófitas, água e sedimentos

Macrófitas, sedimentos e águas foram coletados em dois pontos distintos na represa de Guarapiranga (Embu-Guaçu e Parelheiros) (Figura 1). Essas amostras foram coletadas de modo avaliar os níveis de ETR em suas composições e assim, lançar luz sobre a dinâmica desses elementos nos diferentes segmentos de um sistema aquático.

A primeira campanha de coleta foi realizada em fevereiro de 2016 (período de grande precipitação na região), onde foram coletadas apenas amostras de três tipos de macrófitas (*Eichhornia crassipes*, *Salvinia herzogii* e *Pistia stratiotes*). Novas campanhas de amostragem foram realizadas em agosto de

2017 e em julho de 2018 (períodos de estiagem na região), onde foram coletadas amostras de macrófitas, águas e sedimentos.

A represa de Guarapiranga é um reservatório para abastecimento de água situado na divisa entre os municípios de São Paulo (Zona Sul), Itapeverica da Serra e Embu-Guaçu, no estado de São Paulo, estendendo-se até o município de Cotia (BEYRUTH, 1996). Ela faz parte, como sub-bacia, da Bacia do Alto Tietê, ligando-se a esta através do Rio Pinheiros. A represa foi construída com o objetivo de acumulação e fornecimento de água para a cidade de São Paulo e outros municípios da região (BEYRUTH, 1996). Os pontos de amostragem foram escolhidos de modo a termos dois cenários distintos com relação à influência antrópica. O ponto de Embu-Guaçu (Figura 1, P1) foi selecionado por ser um ponto menos impactado, enquanto o ponto de amostragem de Parelheiros (Figura 1, P2) é conhecido como mais impactado.

As amostras de macrófitas foram coletadas e transportadas para o laboratório em sacos plásticos de polietileno (48x65 cm). No laboratório as macrófitas foram lavadas com água corrente da torneira, e depois com água destilada. Em seguida, foram secas em estufa, a 60 °C, até peso constante por, aproximadamente, 5 dias. As amostras secas foram cortadas manualmente, para serem divididas em raízes e folhas. As raízes e as folhas foram submetidas a uma primeira moagem com moinho de faca e, em seguida, a uma nova moagem em moinho criogênico, a fim de garantir menor tamanho de partículas e, portanto, aumento da homogeneidade das amostras e eficiência da digestão. As amostras devidamente processadas foram armazenadas em frascos de 50 mL, no dessecador.

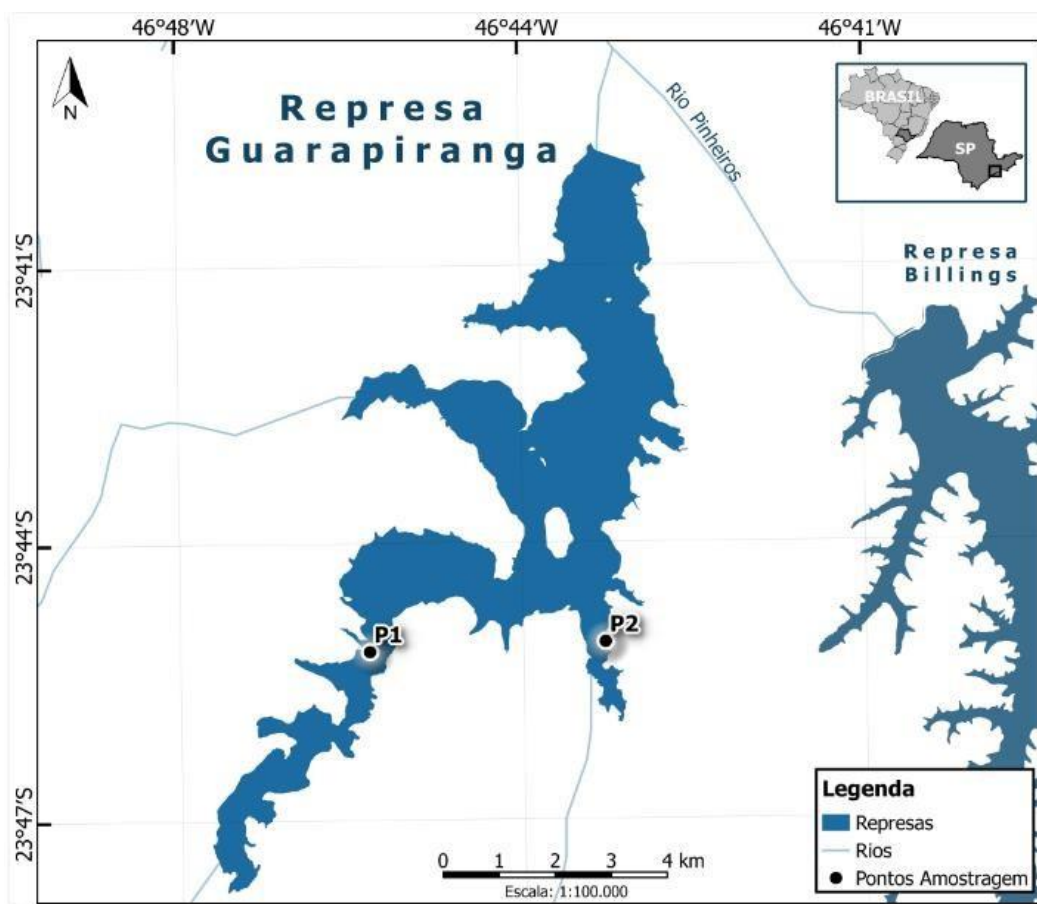


Figura 1 – Locais de amostragem: P1 refere-se ao ponto de Embu-Guaçu e P2 refere-se ao ponto de Parelheiros

A coleta das amostras de água foi efetuada utilizando balde confeccionado em aço inoxidável. Antes da coleta, o balde foi enxaguado, por três vezes, com a água de onde a amostra foi coletada para minimizar contaminação entre as amostras. As amostras de água foram transportadas em frascos de polietileno de 5 L de capacidade. Após o acondicionamento amostras de água nos frascos de polietileno foi adicionada volume suficiente de solução de HNO_3 10% (m v^{-1}), até $\text{pH} < 2$, para auxiliar a preservação dos cátions dissolvidos. Em seguida as amostras de água também foram mantidas sob refrigeração em câmara fria com gelo para serem transportadas até o laboratório.

As amostras de sedimentos foram coletadas usando amostradores de sedimento do tipo Van Veen, que são apropriados para amostragem de fundo de areia, cascalho e argila, e são capazes de escavar substratos grossos devido ao seu peso. Os amostradores tipo Van Veen são construídos em aço inoxidável AISI 316L polido, possuem barras presas a um cabo de aço ou corrente. As garras são mantidas fechadas por um sistema de trava que se abre quando o equipamento toca o fundo, eles são manejados com auxílio de um guincho fixo na borda da embarcação parada. Quando se recolhe o cabo, as garras se fecham segurando o sedimento. Este tipo de equipamento é muito robusto com funcionamento simples, onde é possível coletar variados volumes de sedimento dependendo do seu tamanho. Geralmente, esses tipos de amostradores não possuem vedação satisfatória, podendo, muitas vezes, ocorrer lavagem do sedimento ou perda do material (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2001). As amostras de sedimentos foram coletadas e transportadas para o laboratório em frascos de polietileno em quantidades de 1 kg, respectivamente. As amostras foram secas em estufa (60°C) até massa constante, com subsequente moagem por almofariz e pistilo. As amostras finamente moídas foram armazenadas em frascos e colocadas em geladeira sob temperatura de 4 °C para posteriores análises.

3.3.2. Procedimento de digestão para as macrófitas, sedimento e águas

3.3.2.1. Macrófitas

Para otimizar o procedimento de digestão, utilizou-se o material de referência (SRM 1515 – *Apple Leaves, NIST*), que possui valores certificados

para concentrações de alguns elementos terras raras (La, Ce, Nd, Sm e Gd). Este material foi escolhido devido à sua semelhança com a composição das matrizes de macrófitas.

Os estudos de digestão foram realizados em um sistema aberto com aquecimento resistivo. Sistemas de digestão abertos e com aquecimento resistivo são simples, baratos, apresentam a capacidade de digestão de várias amostras simultaneamente, podendo ser aplicados em laboratórios de pesquisa com materiais ambientais. Adicionalmente, as espécies dos elementos terras raras apresentam baixa volatilidade e menos risco de contaminação, facilitando a aplicação de sistemas abertos e com aquecimento resistivo. Ácido sulfúrico combinado com peróxido de hidrogênio foram investigados. Massas de material de referência equivalentes a 100 mg foram pesadas diretamente em béqueres de vidro e submetidas à digestão aplicando diferentes condições de volume de H₂SO₄ (conc.) e H₂O₂. O intervalo de volume de H₂SO₄ (conc.) investigado foi de 0,5 mL a 5,0 mL. O intervalo de volume H₂O₂ investigado foi de 1,0 mL a 5,0 mL. A condição considerada ótima foi 3,0 mL de H₂SO₄ (conc.) + 3,0 mL de H₂O₂. A temperatura da solução foi mantida em torno de 150°C (ponto de ebulição do H₂O₂). Inicialmente os digeridos foram diluídos para 15 mL com água ultrapura e posteriormente, quando necessárias, novas diluições foram realizadas para determinações no ICP-MS.

Após otimização da digestão, massas de 100 mg das amostras de *Eichhornia crassipes* (raízes e folhas) foram digeridas com 3,0 mL de H₂SO₄ (conc.) + 3,0 mL de H₂O₂. Na primeira etapa foram adicionados 3 mL de H₂SO₄ na amostra, mantendo sob aquecimento durante 10 min. Em seguida, adicionou-se lentamente 1 mL de H₂O₂ e manteve-se durante mais 10 minutos. Esta etapa

foi repetida até completar o volume adicionado de 3 mL de H₂O₂. Devido ao aquecimento (~150 °C), todo o H₂O₂ residual era evaporado, permanecendo apenas o volume de H₂SO₄ (3 mL) no frasco de digestão. O digerido final foi diluído para 15 mL e armazenado para análises posteriores.

Para comparar os resultados obtidos pela digestão em sistema aberto, realizou-se a digestão de folhas e raízes em forno de micro-ondas. Usando 100 mg de amostra, o método de digestão com micro-ondas consistiu em três ciclos. No primeiro ciclo foram adicionados 5,0 mL de HNO₃ (conc.) + 4,0 mL de H₂O. O segundo ciclo consistiu na adição de 1,0 mL de HF (30%). Para o terceiro ciclo, adicionou-se 1,0 mL de uma solução de 50 g de L⁻¹ H₃BO₃. O volume final foi ajustado para 15 mL e armazenadas no refrigerador a 4°C para análises posteriores.

O programa de aquecimento aplicado ao forno de micro-ondas para a digestão de folhas e raízes está descrito na Tabela 3. Ao término das etapas de digestão do programa de aquecimento, foi aplicada ventilação forçada para resfriamento dos tubos até 40 °C.

Tabela 3 – Programa de aquecimento para digestão por micro-ondas

Temperatura interna (°C)	Patamar (min)	Rampa (min)
80	2	5
120	2	4
180	10	10
40	-	40*

*Ventilação forçada de ar para rápido resfriamento dos tubos

3.3.2.2. Sedimentos

O mesmo procedimento de digestão empregado para as macrófitas foi usado para solubilização dos elementos de interesse do sedimento. O material de referência SRM 2702 - Inorganic in marine sediment (NIST), que possui valores certificados para Ce, La, Nd e Sm, foi utilizado para avaliar a precisão e exatidão do método para a matriz de sedimento.

Massas de 100 mg das amostras de sedimento foram pesadas diretamente em béqueres de vidro e então submetidas a aquecimento com 3,0 mL de H₂SO₄ (conc.) + 3,0 mL de H₂O₂. Após completar todos os ciclos de aquecimento, os digeridos foram diluídos em tubos Falcon[®] para 15 mL, depois filtrados em filtros de 0,45 µm para separar o resíduo sólido remanescente e armazenadas no refrigerador a 4°C para análises posteriores.

3.3.2.3. Água

Considerando as baixas concentrações dos ETR nas amostras de águas e visando as determinações totais dos elementos de interesse, um procedimento de pré-concentração foi aplicado, antes de efetuar a digestão das amostras. Para isso, 50 mL de amostra de água sem filtração e com filtração, em filtros de 0,45 µm, foram totalmente evaporados, em temperatura < 90°C (abaixo do ponto de

ebulição para evitar borbulhamento e, portanto, perdas de massas de amostras por projeção). A matriz sólida remanescente da água sem filtração foi digerida com 0,2 mL de H₂SO₄ + 3,0 mL de H₂O₂, usando o sistema aberto com aquecimento resistivo, nas mesmas condições descritas para macrófitas e sedimento. O digerido final foi diluído para 5 mL, filtrado com filtros de 0,45 µm e armazenado a 4 °C para análises posteriores. Sem a disponibilidade de um material de referência de água para elementos terras raras, foi realizado teste de adição de 1 µg L⁻¹ de La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu na amostra de água sem filtração, antes da etapa de pré-concentração e determinadas as recuperações para avaliar a precisão e exatidão do método. A matriz sólida remanescente de água com filtração foi redissolvida com 0,2 mL de H₂SO₄ e diluída para 5,0 mL com H₂O ultrapura e armazenado a 4 °C para análises posteriores.

3.3.3. Avaliação da mobilidade dos elementos terras raras contido no sedimento

Para avaliar a influência das espécies aniônica na extração (mobilidade) dos ETR foram utilizados 500 mg de sedimento seco de Parelheiros + 50 mg L⁻¹ de SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, PO₄³⁻, CO₃²⁻, F⁻ (mantendo como contra íon o Na⁺) e também ácido fúlvico em volume final de 50 mL, em pH~7, sob agitação por 24h. Este estudo foi realizado para cada espécie separadamente.

Para avaliar processos de precipitação e complexação dos ETR presentes no corpo d'água e remoção para o sedimento foram utilizados 500 mg de sedimento seco de Parelheiros + 50 µg L⁻¹ dos ETR + 50 mg L⁻¹ de SO₄²⁻, NO₃⁻,

Cl⁻, PO₄³⁻, CO₃²⁻, F⁻ (mantendo o Na⁺ como contra íon) e também ácido fúlvico em volume final de 50 mL, em pH~7, sob agitação por 24h.

Para avaliar a influência das espécies catiônicas na mobilidade dos ETR foram utilizados 500 mg de sedimento seco de Parelheiros + 50 mg L⁻¹ de Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Al³⁺ (mantendo como contra íon o Cl⁻) em um volume final de 50 mL, em pH~7, sob agitação por 24h.

Ao final, todas as misturas eram centrifugadas a 1200 rpm e o sobrenadante diluídos e analisados no ICP-MS.

3.3.4. Estudo de separação de Gd utilizando coluna preenchida com DEHPA

3.3.4.1. Avaliação de método proposto na literatura

Com o propósito de separar o Gd de outros elementos terras raras para posterior análise isotópica, tomou como ponto de partida um método proposto por De Carvalho et al. (2017). O método emprega aproximadamente 200 mg de resina de DEHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico) com tamanho de partícula de 50 a 100 µm como fase estacionária em uma coluna cromatográfica comercial com diâmetro interno de 0,8 cm e 2 mL de volume total (Eichrom Technologies Inc, EUA). Para esse estudo, 3 colunas foram preparadas, uma para controle (branco) e duas para avaliar a separação. A passagem das soluções através da coluna foi feita gravitacionalmente, com vazão de fluxo de aproximadamente 0,4 mL min⁻¹. Previamente à separação, a coluna contendo a resina DEHPA foi condicionada com 5,0 mL de solução de HCl (0,025 mol L⁻¹). Em seguida, 5,0 mL de solução mix contendo 10,0 ng mL⁻¹ de lantanídeos (La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) em 0,025 mol L⁻¹ de HCl (pH ~1,6) percolou

pela coluna. Após pré-concentrar os ETR na coluna, a dessorção foi feita passando diferentes soluções de HCl: i) 3 mL de solução de HCl 0,25 mol L⁻¹ e em seguida 1,5 mL de solução de HCl 0,50 mol L⁻¹ (as soluções resultantes foram coletadas, misturadas e denominadas Fração 1), para dessorção de eventuais elementos concomitantes de matriz e elementos terras raras leves (LREE: La, Ce, Pr, Nd, e Sm); ii) 2,5 mL de solução de HCl 0,50 mol L⁻¹ e em seguida 2,5 mL de solução de HCl 0,75 mol L⁻¹ (as soluções resultantes foram coletadas, misturadas e denominadas Fração 2), para dessorção do par Eu-Gd; iii) 5 mL de solução de HCl 3,0 mol L⁻¹ e em seguida 2 mL de solução de HCl 6,0 mol L⁻¹ (as soluções resultantes foram coletadas, misturadas e denominadas Fração 3) para dessorção dos elementos terras raras pesados (HREE: Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu); e iv) 5 mL de H₂O deionizada (a solução resultante foi coletada e denominada Fração 4) para remover o excesso de ácido e limpar a coluna para uma nova corrida de separação. Todas as soluções foram analisadas no ICP-MS.

3.3.4.2. Adaptação do método da literatura para a separação de Gd

A partir do método de separação proposto por De Carvalho et al. (2017), descrito no item 3.3.4.1, diferentes volumes e concentrações de HCl foram avaliados na tentativa de melhorar a eficiência de separação e recuperação dos isótopos de Eu-Gd. Para isso, a coluna contendo a resina DEHPA foi condicionada com 5 mL de solução de HCl 0,025 mol L⁻¹. Em seguida, 5 mL de solução mix contendo 10 ng mL⁻¹ de La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,

Tm, Yb e Lu e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Na, Ca e Mg em $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl (pH $\sim 1,6$) percolou pela coluna.

Seguindo o mesmo procedimento, a eluição foi feita passando diferentes soluções de HCl pela coluna: i) 2 mL de solução de HCl $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, em seguida 4 mL de solução de HCl $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ e finalmente 5 mL de solução de HCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ (as soluções resultantes foram coletadas, misturadas e denominadas Fração 1) para a eluição de concomitantes da matriz e LREE; ii) 2,5 mL de solução de HCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ e em seguida 2,5 mL de solução de HCl $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ (as soluções resultantes foram coletadas, misturadas e denominadas Fração 2) para dessorção do par Eu-Gd; iii) 5 mL de solução de HCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$ e em seguida 3,0 mL de solução de HCl $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ (as soluções resultantes foram coletadas, misturadas e denominadas Fração 3) para eluição dos HREE; e iv) 5,0 mL de H_2O deionizada (a solução resultante foi coletada e denominada Fração 4) para remover o excesso de ácido. Todas as soluções foram analisadas no ICP-MS.

3.3.4.3. Sistema *on-line* com coluna acoplada ao ICP-MS

Usando coluna preparada com Teflon[®], com diâmetro de 15 cm de comprimento por 3 mm de diâmetro, sendo preenchida com DEHPA (200 mg) foi feita nova estratégia para a separação e recuperação de Gd. O sistema de separação foi então acoplado ao ICP-MS para que o perfil de separação fosse acompanhado *on-line*. Foi investigada a influência da velocidade de fluxo no perfil de separação, e para isso, uma bomba peristáltica foi acoplada à coluna, conforme mostrado na Figura 2. Diferentes velocidades de fluxo foram avaliadas,

sendo a vazão de fluxo escolhida para trabalho foi $1,5 \text{ mL min}^{-1}$. A coluna contendo a resina DEHPA foi condicionada pela passagem 5 mL de solução de HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$. Em seguida, 5 mL de solução mix contendo 10 ng mL^{-1} de La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu em HCl $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ (pH $\sim 1,6$) percolou pela coluna a um fluxo de $1,5 \text{ mL min}^{-1}$.

Diferentes condições de volume (de 0,5mL a 5mL) e concentração de ácido clorídrico (de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ a $6,0 \text{ mol L}^{-1}$) também foram investigadas para a dessorção seletiva do par Eu-Gd.

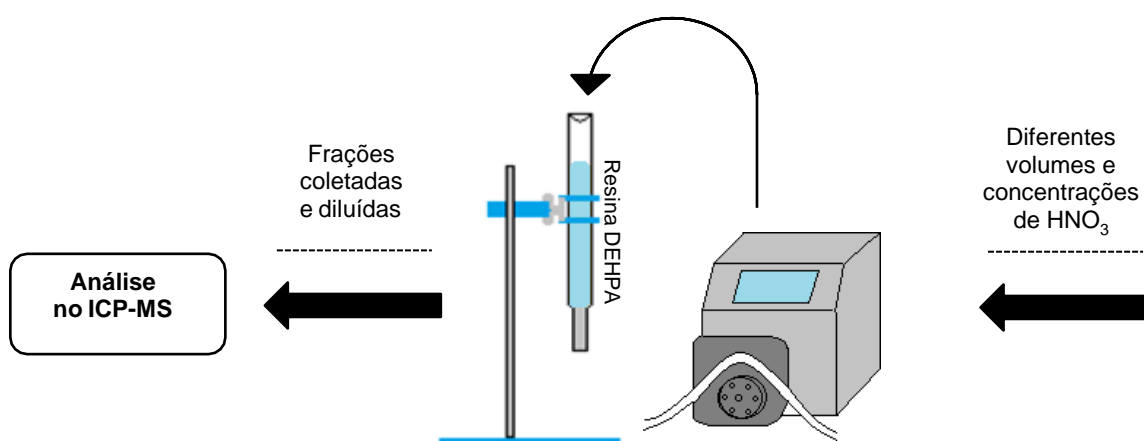


Figura 2 – Esquema do sistema on-line acoplado ao ICP-MS, utilizando a resina DEHPA como fase estacionária e HCl (de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ a $6,0 \text{ mol L}^{-1}$) como fase móvel para a separação de isótopos de Eu-Gd.

3.3.5. Estudo de separação de Gd utilizando coluna preenchida com AG 50W-X8

Após testes com a coluna preenchida com DEHPA, sem atingir separação e recuperação quantitativa dos isótopos de Eu-Gd, uma nova coluna foi

preparada, essa empregando uma resina catiônica AG 50W-X8 como fase estacionária. Massa de 800 mg de resina AG 50W-X8 foi utilizada para preparar uma coluna de 15 cm de comprimento e 4 mm de diâmetro interno. Esta coluna foi ligada a uma bomba peristáltica acoplada diretamente ao ICP-MS, conforme descrito na Figura 2. A coluna contendo a resina AG 50W-X8 foi condicionada pela passagem 5 mL de solução de HIBA (2-ácido hidroxisobutírico) 0,05 mol L⁻¹. Em seguida, 5 mL de solução mix contendo 1,0 µg mL⁻¹ de La, Ce, Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu em HIBA 0,05 mol L⁻¹ (pH ~ 4,7) percolou pela coluna a um fluxo de 0,7 mL min⁻¹.

Na otimização da separação foram avaliadas diferentes condições de volume (de 5 mL a 100 mL) e concentração (de 0,05 mol L⁻¹ a 0,15 mol L⁻¹) de HIBA, assim como a influência do fluxo para a dessorção seletiva do par Eu-Gd. As concentrações estudadas não ultrapassaram 2% v v⁻¹ de carbono, o que poderia ser crítico para a estabilidade e manutenção do plasma. Dentre as velocidades de fluxo investigadas, assim como para a coluna com resina AG 50W-X8, a melhor condição foi 0,7 mL min⁻¹. O sistema acoplado ao ICP-MS, com modo de aquisição de sinal contínuo, permitiu o registro do perfil de eluição de modo on-line.

3.3.6. Combinando a coluna de DEHPA com AG 50W-X8 para a separação dos isótopos de Gd

De modo a se obter melhor desempenho na separação do par Eu-Gd, combinou-se ambos os procedimentos de separação com a coluna de DEHPA e AG 50W-X8. O procedimento combinado consistiu em aplicar a separação

usando a coluna AG50W-X8 primeiro (800 mg, 15 cm x 4 mm), seguido da separação usando a coluna DEHPA (200 mg, 15 cm x 3 mm) (Figura 3).

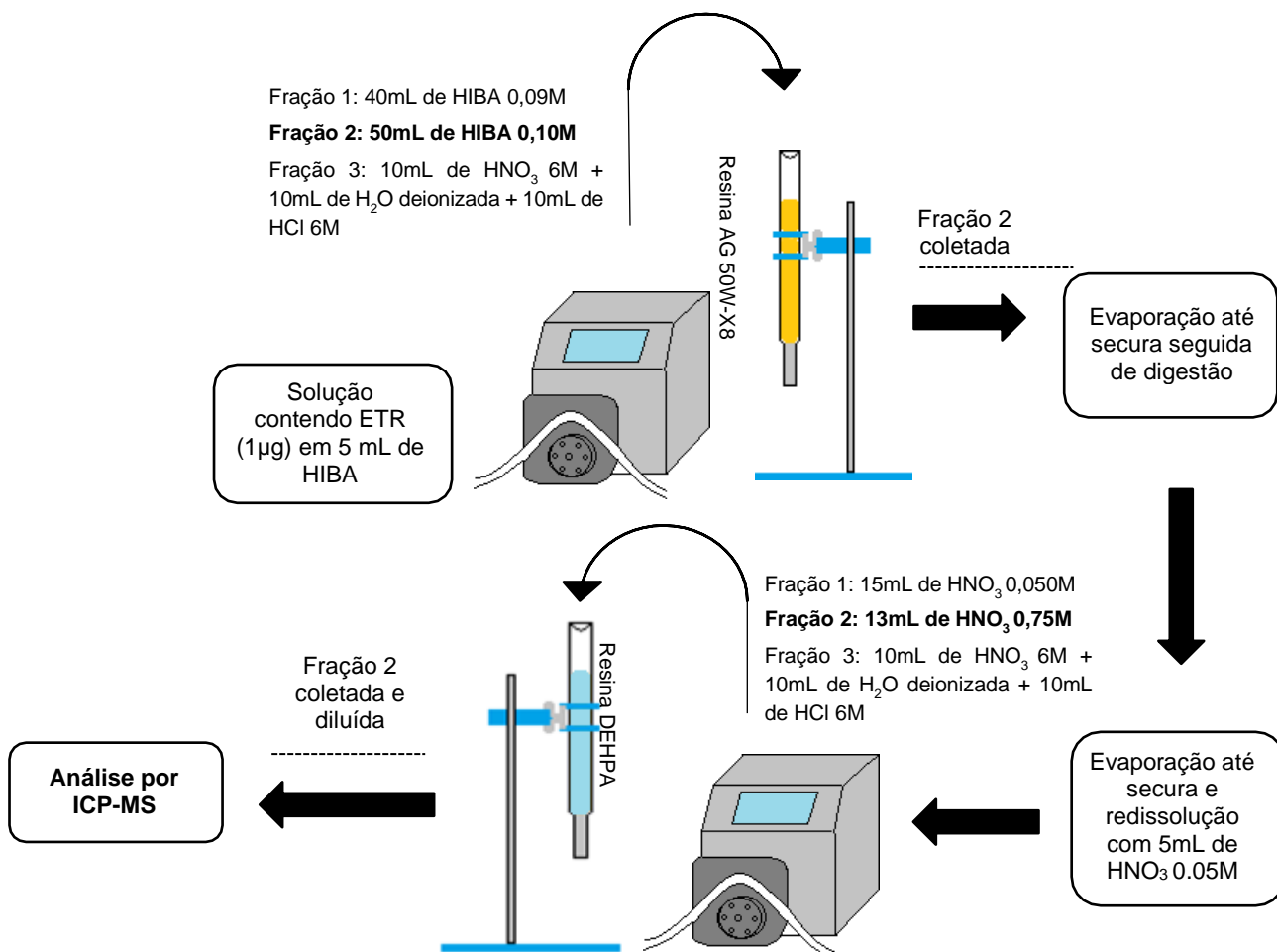


Figura 3 – Esquema do sistema de separação, utilizando duas colunas (DEHPA e AG 50W-X8) e HCl como fase móvel para a separação de isótopos de Eu-Gd.

A coluna AG 50W-X8 foi condicionada com 0,05 mol L⁻¹ de HIBA. Uma solução de 5 mL contendo uma mistura de 1 µg mL⁻¹ de Ce, Sm, Eu, Gd e Lu foi passada pela coluna em 0,05 mol L⁻¹ de HIBA. Em seguida, em 40 mL de HIBA 0,09 mol L⁻¹ foi percolado pela coluna para dessorção de Lu (a solução foi coletada e denominada Fração 1), subsequente 50 mL de HIBA 0,10 mol L⁻¹ foi percolada para a eluição de HREE juntamente com os isótopos de Gd (a solução

foi coletada e denominada Fração 2) e finalmente, para limpeza da coluna foram percolados subsequentemente 10 mL de HNO_3 6 mol L^{-1} , seguida de 10 mL de H_2O deionizada e seguido de 10 mL de HCl 6 mol L^{-1} (as soluções foram coletadas separadamente e denominada Fração 3).

A Fração 2 era levada a evaporação até secura, sendo o seu resíduo digerido em sistema micro-ondas com 8 mL de HNO_3 conc. + 3mL de H_2O_2 , de modo a eliminar o excesso de carbono proveniente do HIBA. A solução resultante do digerido era novamente evaporada até secura, sendo redissolvida com 5 mL de HCl 0,050 mol L^{-1} .

Na sequência, a solução obtida da Fração 2 (contendo HREE e isótopos de Gd) foi introduzida na coluna empacotada com DEHPA. Após a passagem de 5 mL da solução pela coluna, foi percolado 15 mL de 0,050 mol L^{-1} de HCl para a eluição de quaisquer elementos resultantes da impureza do HIBA + carbono (a solução foi coletada e denominada Fração 1). Em seguida, para a eluição dos isótopos de Gd, foram percolados pela coluna 13 mL de 0,75 mol L^{-1} de HCl (a solução foi coletada e denominada Fração 2). Em princípio, livre dos LREE que foram separados previamente na coluna AG 50W-X8. Para a limpeza final da coluna foram percolados 10 mL de HCl 6 mol L^{-1} , seguida de 10 mL de H_2O deionizada e finalmente 10 mL de HNO_3 6 mol L^{-1} (as soluções foram coletadas separadamente e denominada Fração 3). A Fração 2 foi então diluída para 50 mL e analisada no ICP-MS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Otimização do ICP-MS para determinação dos elementos terras raras

Na otimização das condições instrumentais relativas ao ICP-MS foram considerados parâmetros como amostragem, distância da tocha ao cone de amostragem, energia do cone, potenciais das lentes, do quadrupolo, célula de reação/colisão e detector. As melhores condições foram pré-estabelecidas durante o *auto-tuning*.

O sistema de reação (ORS^{4®}), pressurizado com hélio, opera por meio da discriminação de energia cinética. Admitimos em princípio que todos os íons gerados no plasma possuem a mesma energia cinética. Esses íons, ao chegar no sistema de reação pressurizado com He, perdem energia cinética por experimentarem colisões ao longo de seu tempo de residência. Assim, isóbaros mono e poliatômicos com raios diferentes experimentarão quantidade de colisões diferentes, resultando em maior ou menor perda de velocidade ao longo do sistema, podendo então ser discriminados (BECKER, 2007). Vale ressaltar que apesar de diminuir possíveis interferências isobáricas, esse sistema reduz a sensibilidade das análises, pois não elimina colisões com os analitos.

As propriedades físicas e químicas similares entre os ETR fazem com que suas determinações sejam complicadas por conta de inúmeras interferências, principalmente se um dado ETR precisa ser determinado em presença de outros elementos da série (ZAWISKA, 2011). Como exemplo, a Tabela 4 mostra algumas possíveis interferências entre ETR (MAY E WIEDMEYER, 1998).

Tabela 4 – Possíveis interferências poliatômicas entre elementos terras raras em análises por ICP-MS.

Isótopo	Abundância (%)	Interferência
¹⁶³ Dy	24,97	¹⁴⁷ Sm ¹⁶ O ⁺
¹⁶⁶ Er	33,6	¹⁶⁰ Nd ¹⁶ O ⁺ , ¹⁵⁰ Sm ¹⁶ O ⁺
¹⁶⁷ Er	22,94	¹⁵¹ Eu ¹⁶ O ⁺
¹⁵⁵ Gd	14,8	¹³⁹ La ¹⁶ O ⁺
¹⁵⁷ Gd	15,68	¹⁴¹ Pr ¹⁶ O ⁺
¹⁶⁵ Ho	100,0	¹⁴⁹ Sm ¹⁶ O ⁺
¹⁷⁵ Lu	97,41	¹⁵⁹ Tb ¹⁶ O ⁺
¹⁵⁹ Tb	100,0	¹⁴³ Nd ¹⁶ O ⁺
¹⁷² Yb	21,9	¹⁵⁶ Gd ¹⁶ O ⁺
¹⁷³ Yb	16,13	¹⁵⁷ Gd ¹⁶ O ⁺

O estudo entre os modos de energia de discriminação do ICP-MS (modo *no gas*, *He* e *HEHe*) foi feito comparando valores de recuperação de La, Ce, Nd, Sm, Gd, Ni e Cu no material de referência certificado NIST 1515 - *Apple leaves*. A diferença entre os modos está na vazão de gás He dentro do sistema de reação. No modo *no gas* a energia de discriminação e vazão de He são iguais a zero, no modo *He*, com energia de discriminação igual a 5,0 V, a vazão é de 5,0 mL min⁻¹, enquanto no modo *HEHe* (*high energy helium mode*) com energia de discriminação igual a 7,0 V, a vazão é de 10 mL min⁻¹ (BECKER, 2007).

Os valores encontrados para as determinações dos materiais de referência estão dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Valores de recuperação (n = 3) para elementos terras raras em MRC
 - NIST 1515 – Apple Leaves para os modos do sistema de reação *no gas*, *He* e *HEHe*.

	Valor determinado (mg kg ⁻¹)			V.I. *	Erro relativo (%)			Valor de t		
	No gas	He	HEHe		No gas	He	HEHe	No gas	He	HEHe
La	23 ± 0,8	23 ± 1,7	16 ± 1,9	20	15	15	-20	6,5	3,1	-3,6
Ce	3,4 ± 0,3	3,4 ± 0,2	3,5 ± 0,1	3	13	13	17	2,3	3,5	8,6
Nd	20 ± 1,3	18 ± 0,9	18 ± 0,6	17	18	6	6	4,0	1,9	2,9
Sm	3,1 ± 0,2	3,1 ± 0,3	3,1 ± 0,8	3	3	3	3	1,7	0,6	0,2
Gd	3,3 ± 1,7	3,3 ± 0,3	3,3 ± 0,2	3	10	10	10	0,3	1,7	2,6
Ni**	0,74 ± 0,02	0,78 ± 0,16	0,80 ± 0,10	0,94 ± 0,09	-19	-14	-12	-5,5	0,8	-1,1
Cu**	6,35 ± 0,02	6,27 ± 0,11	6,45 ± 0,23	5,69 ± 0,13	13	11	14	3,9	3,8	2,6

* V.I. = Valor indicado (mg kg⁻¹)

** Valores certificados. Foram monitorados já que os valores reportados para os elementos terras raras não eram certificados.

Como pode ser observado a partir dos valores de erro relativo, dentre os modos de energia de discriminação do ICP-MS, o modo *He* apresentou um intervalo de erro relativo menor (de -14 a 15%), suportado pelos valores do teste estatístico t-Student para o intervalo de confiança de 95%. O desempenho obtido para os modos *no gas* e *HEHe* foi similar ao modo *He*, diferindo apenas para os elementos terras raras La (para o *HEHe*) e Nd (para o *no gas*). Além disso, o desempenho foi avaliado para os elementos Ni e Cu, escolhidos por apresentar valores certificados no material de referência (diferentemente dos ETR avaliados, que apenas possuem valores indicados) e o modo *He* apresentou melhor performance, sendo então escolhido como condição padrão para as demais determinações.

4.2. Métodos de digestão em sistema aberto

4.2.1. Desempenho da digestão em sistema aberto para amostras de macrófitas

A aplicação de H_2SO_4 para solubilização de ETR, presentes principalmente em matrizes minerais e geológicas, é bem difundida na literatura por conta de seu elevado poder oxidante e desidratante quando em alta temperatura e concentração (BORAI et al. 2001; LOKSHIN et al. 2010; KIM et al. 2014). Por conta disso, foi decidido investigar a aplicabilidade do H_2SO_4 para a digestão em sistema aberto para as diferentes amostras de interesse da pesquisa, dentre elas, as de macrófitas. Nesse estudo, diferentes combinações de volumes de H_2SO_4 e H_2O_2 foram investigadas. O H_2O_2 foi combinado de modo a aumentar a capacidade oxidante da mistura.

Com o uso de H_2SO_4 combinado com H_2O_2 a dissolução das amostras foi completa, o aspecto da solução resultante era límpido, não havendo material residual sólido remanescente em solução.

Para efeito de comparação as amostras de macrófitas também foram digeridas utilizando o método consolidado (método *EPA 3052*), indicado para amostras com teores de silício, realizado em forno de micro-ondas. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.

Nessa etapa foram feitas análises nas raízes, folhas e planta total, de maneira a avaliar a eficiência da digestão em cada fração das plantas estudadas, *Salvinia (Salvinia herzogii)* e *Aguapé (Eichhornia crassipes)*. O método comparativo foi empregado para garantir que, principalmente as raízes, fossem totalmente digeridas, uma vez que partículas em suspensão (colóides) de SiO_2 presentes na água podem se associar às raízes.

Tabela 6 – Concentrações (mg kg⁻¹) dos ETR (La, Ce, Nd, Sm e Gd) determinados nas macrófitas após digestão pelo procedimento proposto com H₂SO₄ e método *EPA 3052*.

Elementos	<i>Salvinia herzogii</i>						Valor de t		
	M1*			M2**					
	raiz	folha	total	Raiz	folha	total	raiz	folha	total
La	15,7 ± 0,07	2,2 ± 0,22	6,9 ± 0,01	16,3 ± 0,06	1,9 ± 0,06	8,4 ± 0,7	6,69	-1,12	2,08
Ce	45,0 ± 0,3	5,6 ± 0,6	19,4 ± 0,1	45,3 ± 0,3	5,3 ± 0,2	23,8 ± 1,6	0,64	-0,43	1,02
Nd	14,6 ± 0,09	1,7 ± 0,2	5,92 ± 0,05	13,7 ± 0,06	1,54 ± 0,07	6,90 ± 0,67	-7,73	-0,86	1,45
Sm	2,81 ± 0,06	0,33 ± 0,06	1,11 ± 0,03	2,24 ± 0,02	0,06 ± 0,01	0,91 ± 0,06	-7,59	-3,50	-5,83
Gd	2,31 ± 0,02	0,25 ± 0,05	0,89 ± 0,01	2,13 ± 0,08	0,070±0,002	0,97 ± 0,08	-5,95	-3,20	4,19
<i>Eichhornia crassipes</i>									
	M1*			M2**			Valor de t		
	raiz	folha	total	raiz	folha	total	raiz	folha	total
La	7,9 ± 0,5	0,99 ± 0,08	5,6 ± 1,3	8,6 ± 1,1	0,82 ± 0,02	6,1 ± 0,3	0,29	-1,72	0,29
Ce	23,4 ± 1,7	2,7 ± 0,2	16,3 ± 3,6	25,4 ± 3,1	2,9 ± 0,1	18,2 ± 1,0	0,11	0,61	0,33
Nd	6,5 ± 0,3	0,70 ± 0,05	4,5 ± 1,1	6,6 ± 0,9	0,60 ± 0,09	4,7 ± 0,3	0,05	-0,37	0,16
Sm	1,15 ± 0,07	0,11 ± 0,03	0,79 ± 0,21	0,83 ± 0,15	0,23 ± 0,03	0,47 ± 0,04	-2,45	3,09	-1,29
Gd	0,89±0,04	0,084±0,005	0,61±0,16	0,8 ± 0,1	0,07 ± 0,01	0,49 ± 0,05	-1,44	-2,89	-0,65

*M1: método 1 = digestão em sistema aberto. **M2: método 2 = *EPA 3052* em forno micro-ondas.

Como pode ser observado a partir dos resultados das comparações entre os dois métodos, apesar dos valores de t para a raiz de salvinia serem superiores ao valor de referência ($t = 4,303$), as análises revelaram que os valores de concentração obtidos foram concordantes, assegurando que o método de digestão em sistema aberto proposto apresenta desempenho semelhante ao método *EPA 3052* (que utiliza forno micro-ondas) e, portanto, pode ser empregado tanto para a digestão total quanto para as frações (raízes e folhas) das amostras estudadas. Sendo assim, as demais digestões das amostras de macrófitas foram realizadas empregando o método proposto em sistema aberto.

4.2.2. Desempenho da digestão em sistema aberto para amostras de sedimento

Um trabalho desenvolvido anteriormente pelo grupo mostrou a possibilidade de dissolver amostras minerais utilizando H_2SO_4 em chapa de aquecimento à $200^\circ C$ (FELDBAUM, 2019). Para avaliar a eficiência de extração dos ETR, utilizou-se o material de referência certificado *NIST SRM 2702 (Inorganic in marine sediment)* com posterior análise por ICP-MS (Tabela 7). Esse material de referência apresenta valores certificados apenas para La e Ce, enquanto os valores para Nd e Sm são apenas indicados para informação. A avaliação foi realizada a partir dos erros relativos e também com o teste estatístico t-Student com intervalo de confiança de 95%.

Tabela 7 – Concentrações dos ETR (La, Ce, Nd e Sm) determinados no material de referência certificado (SRM2702 - *Inorganic in marine sediment*), após digestão pelo procedimento proposto com H₂SO₄.

Elementos	Valores certificados (mg kg⁻¹)	Valores determinados (mg kg⁻¹)	Erros relativos (%)	Valor de t
La	73,5 ± 4,2	74,2 ± 9,7	1	0,124
Ce	123,4 ± 5,8	130,6 ± 9,1	5	0,303
Nd	56*	66,8 ± 9,6	19	1,948
Sm	10,8*	12,2 ± 1,9	13	1,276

Desvios padrões relativos (%) referentes a três determinações (n=3).

*Valores indicados para informação apenas.

Os erros relativos, assim como dados obtidos ao aplicar o teste t-Student mostraram que os valores obtidos para procedimento de digestão proposto e a determinação por ICP-MS para o material de referência certificado não apresentam diferenças significativas para os elementos La e Ce. Já para os elementos Nd e Sm foram observados valores superiores de erros relativos, porém os valores de t mostraram que não havia diferença significativa entre os valores de referência e os valores determinados. Sendo assim, o método de digestão em sistema aberto foi aplicado também para matrizes de sedimento.

4.2.3. Desempenho do método para determinação de ETR nas amostras de águas

De modo geral, amostras de águas apresentam concentrações baixas para elementos terras raras, na ordem de ng L⁻¹ a µg L⁻¹ (FISHER E KARA,

2016). Desta forma, procedimento de pré-concentração das amostras foi realizado, conforme descrito no item 3.3.2.3. Os valores das concentrações obtidos antes e após a adição de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de solução mix de ETR, na amostra de água não filtrada, assim como os valores de recuperação estão mostrados na Tabela 8.

Com base nos resultados de recuperação, todos os valores ficaram dentro do intervalo de 80% – 120%, considerados como satisfatórios para essas determinações. Sendo assim, pode se observar que na etapa de pré-concentração as perdas de elementos por evaporação não foram significativas.

Tabela 8 – Determinações de concentrações dos ETR para avaliar a precisão e exatidão do método de pré-concentração e digestão para amostras de águas do ponto de amostragem de Embu-Guaçu aplicando adição e recuperação.

Elementos	Concentração calculada* ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração após adição** ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
La	0,40±0,02	1,38±0,06	99
Ce	1,23±0,05	2,26±0,12	103
Nd	0,41±0,01	1,30±0,02	89
Sm	0,08±0,01	0,92±0,03	84
Eu	0,010±0,002	0,82±0,03	81
Gd	0,060±0,004	0,88±0,02	82
Tb	0,03±0,01	0,89±0,04	86
Yb	0,017±0,003	0,83±0,14	82
Lu	0,0017±0,0005	0,83±0,05	83

*Desvio padrão (n=3), **Foi adicionado $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de solução mix de ETR

4.3. Investigando as concentrações de elementos terras raras em amostras de macrófitas

Em uma campanha prévia, realizada junto com uma equipe de monitoramento da CETESB, em fevereiro de 2016 (período de chuva na região), foram coletadas amostras de três tipos de macrófitas (*Eichhornia crassipes* - Aguapé, *Salvinia herzogii* – Salvinia e *Pistia stratiotes* – Alface d'água) em três pontos distintos da represa de Guarapiranga (Embu-Guaçu, Parelheiros e no ponto de captação de água para tratamento e distribuição).

Macrófitas são plantas aquáticas, sendo que algumas espécies apresentam a capacidade de acumular espécies químicas inorgânicas e orgânicas em sua biomassa. Visto que as espécies de aguapé, salvinia, alface d'água e outras podem acumular espécies químicas em seus tecidos, especialmente elementos químicos, essas plantas, além de fitorremediadoras também podem ser empregadas como bioindicadoras de desequilíbrio ambiental dos meios aquáticos. Nesses casos, a simples determinação de elementos metálicos nas raízes e folhas podem gerar informações importantes sobre a capacidade de bioindicar ações antrópicas no ambiente (BAKER e WALKER, 1990).

As amostras de macrófitas foram digeridas (método *EPA 3052*) e posteriormente analisadas conforme o modo de energia de discriminação otimizados (modo *He*) (Tabela 1). Gráficos comparativos entre os resultados obtidos para os elementos La e Ce (representando os LREE), Sm e Gd (representando os MREE) e Yb e Lu (representando os HREE) estão mostrados na Figura 4. Os resultados para os demais ETR estão mostrados na Tabela 9.

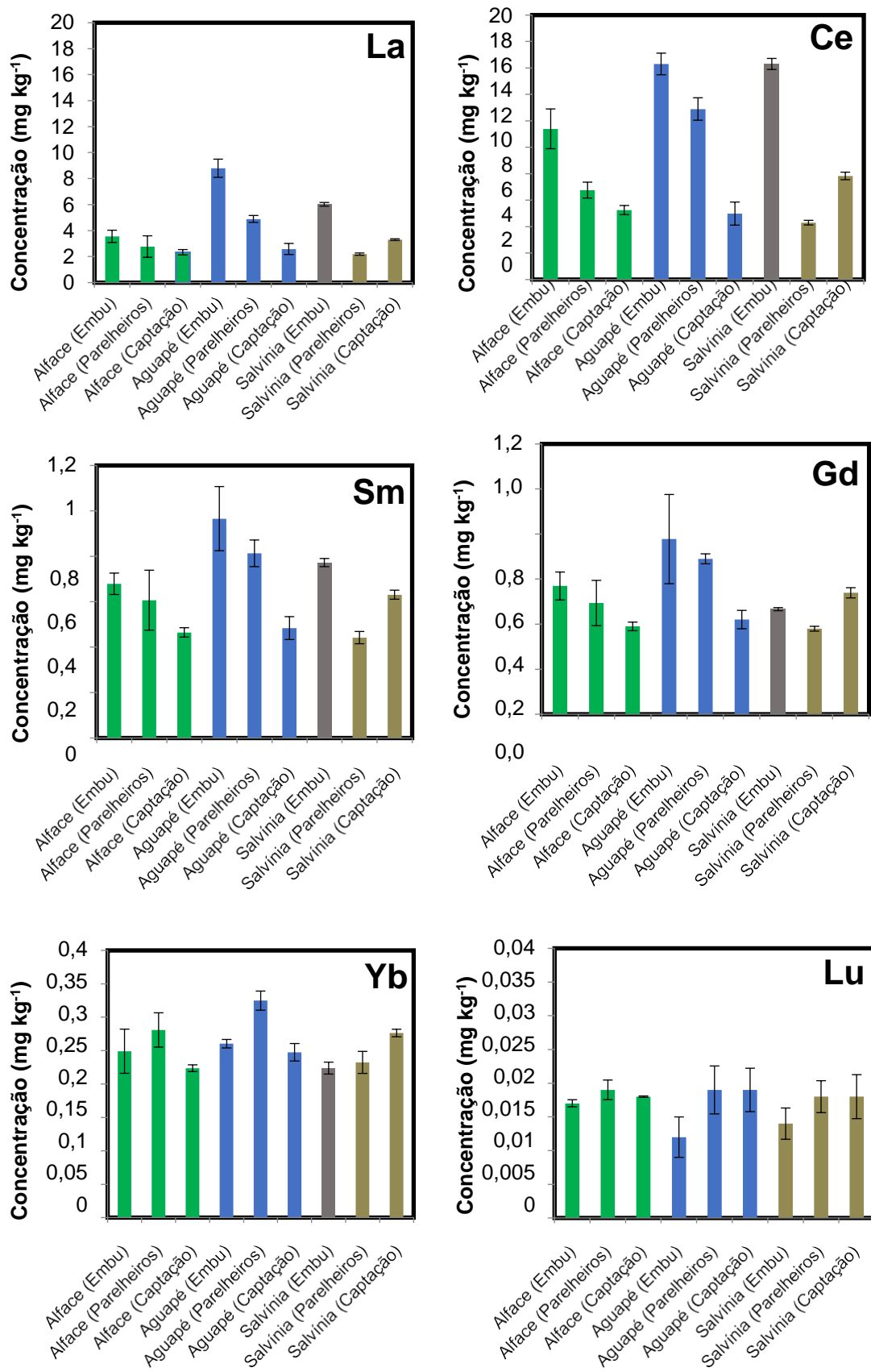


Figura 4 – Concentrações de ETR em diferentes espécies de macrófitas coletadas em três diferentes pontos da Represa de Guarapiranga.

Tabela 9 – Valores de concentração determinados para amostras de diferentes macrófitas em três pontos de amostragem distintos.

Elementos	<i>E. crassipes</i>			<i>S. herzogii</i>			<i>P. stratiotes</i>		
	<i>Embu-Guaçu</i>	<i>Parelheiros</i>	<i>Captação</i>	<i>Embu-Guaçu</i>	<i>Parelheiros</i>	<i>Captação</i>	<i>Embu-Guaçu</i>	<i>Parelheiros</i>	<i>Captação</i>
La	8,8 ± 0,7	4,9 ± 0,3	2,6 ± 0,2	6,0 ± 0,1	2,2 ± 0,1	3,3 ± 0,1	3,6 ± 0,5	2,8 ± 0,8	2,3 ± 0,2
Ce	16,3 ± 0,8	12,9 ± 0,9	5,0 ± 0,9	11,9 ± 0,4	4,3 ± 0,2	7,8 ± 0,3	11,4 ± 1,5	6,8 ± 0,6	5,3 ± 0,3
Pr	3,23 ± 0,02	2,8 ± 0,3	2,26 ± 0,04	2,44 ± 0,09	1,13 ± 0,03	2,21 ± 0,06	1,04 ± 0,01	1,76 ± 0,09	1,07 ± 0,02
Nd	10,2 ± 0,8	10,5 ± 1,4	8,4 ± 0,7	8,8 ± 0,1	3,8 ± 0,6	8,2 ± 0,3	3,25 ± 0,05	6,5 ± 3,6	3,8 ± 0,9
Sm	0,96 ± 0,14	0,81 ± 0,08	0,48 ± 0,05	0,77 ± 0,02	0,43 ± 0,03	0,63 ± 0,02	0,67 ± 0,05	0,61 ± 0,01	0,46 ± 0,02
Eu	0,223 ± 0,005	0,20 ± 0,01	0,125 ± 0,001	0,152 ± 0,003	0,122 ± 0,001	0,15 ± 0,02	0,19 ± 0,03	0,16 ± 0,03	0,140 ± 0,003
Gd	0,77 ± 0,02	0,68 ± 0,02	0,42 ± 0,04	0,46 ± 0,01	0,38 ± 0,01	0,53 ± 0,03	0,57 ± 0,06	0,49 ± 0,01	0,39 ± 0,02
Tb	0,204 ± 0,001	0,235 ± 0,001	0,208 ± 0,002	0,180 ± 0,001	0,189 ± 0,001	0,222 ± 0,003	0,229 ± 0,007	0,220 ± 0,009	0,204 ± 0,002
Dy	0,7 ± 0,1	0,81 ± 0,05	0,48 ± 0,06	0,33 ± 0,02	1,03 ± 0,03	0,63 ± 0,02	0,61 ± 0,05	0,68 ± 0,02	0,46 ± 0,02
Ho	1,26 ± 0,09	1,73 ± 0,19	1,41 ± 0,26	0,67 ± 0,04	0,72 ± 0,02	1,37 ± 0,11	0,65 ± 0,09	1,11 ± 0,06	0,69 ± 0,01
Er	0,49 ± 0,07	0,58 ± 0,04	0,52 ± 0,03	0,57 ± 0,05	0,55 ± 0,01	0,63 ± 0,07	0,50 ± 0,06	0,83 ± 0,04	0,53 ± 0,09
Tm	0,022 ± 0,008	0,051 ± 0,001	0,027 ± 0,009	0,041 ± 0,004	0,067 ± 0,004	0,024 ± 0,18	0,030 ± 0,003	0,082 ± 0,002	0,034 ± 0,001
Yb	0,260 ± 0,006	0,32 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,223 ± 0,008	0,23 ± 0,02	0,276 ± 0,006	0,25 ± 0,03	0,28 ± 0,02	0,22 ± 0,01
Lu	0,012 ± 0,0005	0,019 ± 0,001	0,019 ± 0,001	0,014 ± 0,003	0,018 ± 0,002	0,018 ± 0,003	0,017 ± 0,003	0,019 ± 0,001	0,018 ± 0,003

A partir das informações de concentração obtidas foi possível identificar quais dentre os elementos terras raras estavam associados às diferentes macrófitas, qual delas apresentava maior concentração desses elementos e quais dentre os pontos de coleta monitorados continha as espécies com maior concentração.

Os resultados apresentados na Figura 4 mostram uma tendência similar entre os três pontos de coleta (Embu-Guaçu, Parelheiros e Captação) para os elementos representantes do grupo dos LREE (La e Ce) e do grupo dos MREE (Sm e Gd). Para esses dois grupos é possível também observar que as concentrações dos elementos foram maiores em todas as plantas coletadas no Embu-Guaçu, exceto para a salvinia coletada na captação, que apresentou tendência de maior concentração para o Gd. Os elementos representantes do grupo do HREE (Yb e Lu) apresentaram uma tendência de maior concentração na região de Parelheiros, porém com menor concentração e variabilidade entre os outros pontos de coleta. Outra informação importante que pode ser obtida da Figura 4 é que o aguapé tem maior tendência de acumular os elementos do que as demais plantas analisadas. Essa tendência pode ser observada nas concentrações dos demais elementos, conforme mostrado na Tabela 9. As concentrações de elementos terras raras estimadas nas amostras de macrófitas foram de 0,012 mg kg⁻¹ (Lu) a 16,3 mg kg⁻¹ (Ce). Entre as espécies estudadas, as maiores concentrações foram observadas nos aguapés e salvinias.

O que se esperava para essas análises era que as maiores concentrações fossem observadas para as amostras coletadas na região de Parelheiros, por esse ser um ponto da represa de Guarapiranga reconhecidamente mais impactado por poluentes, agravada pelo desmatamento, instalação de moradias

irregulares nas margens e pelo carreamento de águas pluviais e lixo no corpo d'água. Porém, o que se observou nessa parte do estudo é que as amostras da região do Embu-Guaçu continham os maiores teores de elementos terras raras leves e médios (LREE e MREE). Essas maiores concentrações podem ser devido ao fato de que em sistemas aquáticos, onde o pH varia numa faixa pequena da neutralidade, LREE estão preferencialmente associados, como já explanado anteriormente, a partículas suspensas de SiO_2 , fosfatos e oxihidróxidos de Fe e Mn.

A maior concentração de LREE nas macrófitas do Embu-Guaçu pode ser resultado dessa fração que fica associada a partículas suspensas, sendo absorvidas pelas plantas nesta forma (TYLER, 2004). Um outro aspecto para suportar essa hipótese está relacionado ao fato de que o ponto de amostragem é próximo a uma confluência com o Rio Embu. Esta confluência faz com que o sedimento seja perturbado, renovando assim a carga suspensa em solução, que poderão ser absorvidos pelas plantas. Também há de se considerar que dependendo das interações com solos ao longo do seu curso, processos físicos e químicos podem lixiviar e mobilizar os ETR em suas águas, fazendo-os disponíveis no sistema aquático (MIGASZEWSKI E GALUSZKA, 2015). Assim, mais investigações e novas campanhas de coleta foram programadas para melhor entender esses resultados, porém focando nas plantas de aguapé.

4.4. Determinação de ETR em aguapé, águas e sedimento do ponto de amostragem de Embu-Guaçu

Após os resultados obtidos para as amostras de macrófitas coletadas em diferentes pontos de amostragem indicar que as maiores concentrações, principalmente de LREE, foram daquelas do ponto do Embu-Guaçu, uma nova campanha foi realizada, neste ponto apenas, sendo coletadas amostras de águas, sedimento e *E. crassipes* (aguapé).

A região do Embu-Guaçu é constantemente limpa por equipes da SABESP para evitar o acúmulo de macrófitas ao longo da represa. Desta forma, os outros tipos de macrófitas, como *P. stratiotes* (alface d'água) e *S. herzogii* (salvília) não foram encontradas e, portanto, não entraram nessa parte dos estudos. A coleta de amostras ocorreu em agosto de 2017, período de estiagem na região.

4.4.1. Concentração dos ETR no aguapé

As amostras de aguapé foram divididas em raízes e folhas e então analisadas. Os valores de concentração determinados estão mostrados na Tabela 10.

O somatório de ETR (Σ ETR) determinados nas raízes foi 44,01 mg kg⁻¹, sendo a concentração de Ce, elemento mais abundante, igual a 25,3 ± 3,0 mg kg⁻¹, enquanto a menor concentração foi determinada para o Lu (0,014 ± 0,005 mg kg⁻¹). O Σ ETR para as folhas foi 4,43 mg kg⁻¹, com maior concentração

também para o Ce, igual a $2,9 \pm 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ e menor concentração observada para o Ho $0,0030 \pm 0,0002 \text{ mg kg}^{-1}$.

Tabela 10 – Concentrações média de ETR determinadas em amostras de *Eichhornia crassipes* (raízes e folhas) coletadas no ponto de Embu-Guaçu no período de estiagem.

Elementos	LOD*	Raízes	Folhas
	(mg kg⁻¹)	(mg kg⁻¹)	(mg kg⁻¹)
La	0,013	$8,7 \pm 1,1$	$0,82 \pm 0,03$
Ce	0,019	$25,3 \pm 3,0$	$2,9 \pm 0,1$
Pr	0,011	$1,6 \pm 0,2$	$0,045 \pm 0,006$
Nd	0,012	$5,6 \pm 1,0$	$0,63 \pm 0,01$
Sm	0,008	$0,83 \pm 0,17$	< LOD
Eu	0,001	$0,12 \pm 0,02$	< LOD
Gd	0,004	$0,64 \pm 0,07$	< LOD
Tb	0,001	$0,09 \pm 0,01$	< LOD
Dy	0,005	$0,48 \pm 0,02$	< LOD
Ho	0,002	$0,10 \pm 0,01$	$0,003 \pm 0,0002$
Er	0,001	$0,22 \pm 0,03$	$0,036 \pm 0,002$
Tm	0,002	$0,032 \pm 0,001$	< LOD
Yb	0,007	$0,28 \pm 0,004$	< LOD
Lu	0,002	$0,014 \pm 0,005$	< LOD

*n = 3

As concentrações de ETR são menores nas folhas do que nas raízes, revelando que para essa espécie de macrófita, a translocação para as partes superiores da planta não é o mecanismo principal de acumulação de metais em sua biomassa, sendo que menos de 10% dos ETR são translocados para as folhas. Os valores de concentração para Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm, Yb e Lu nas folhas ficaram abaixo do limite de detecção instrumental.

4.4.2. Concentrações de ETR na água

No momento da coleta, alguns parâmetros físico-químicos foram analisados e estão dispostos na Tabela 11.

Tabela 11 – Parâmetros físico-químicos (pH, temperatura, oxigênio dissolvido e condutividade elétrica) para amostra de água coletada no ponto de Embu-Guaçu.

pH	Temperatura (°C)	Oxigênio dissolvido (mg L⁻¹)	Condutividade (S cm⁻¹)
6,69	19,07	7,16	68,0

Após a etapa de pré-concentração, as amostras de água (sem e com filtração – porosidade do filtro 0,45µm) foram analisadas e os valores de concentração de ETR determinados por ICP-MS estão mostrados na Tabela 12.

Para os elementos menos abundantes, como os HREE, as concentrações são abaixo do limite de detecção instrumental, sendo possível suas determinações apenas após a aplicação da etapa de pré-concentração. As

concentrações foram de $0,9 \pm 0,1 \text{ ng L}^{-1}$ (Lu) a $136 \pm 5 \text{ ng L}^{-1}$ (Ce), sendo que ΣETR foi $452,0 \text{ ng L}^{-1}$.

Tabela 12 – Concentrações média de ETR determinadas em amostras de água coletadas no ponto de Embu-Guaçu no período de estiagem.

Elementos	LOD* (ng L⁻¹)	Concentração (sem filtração) (ng L⁻¹)	Concentração (com filtração) (ng L⁻¹)
La	2,6	190 ± 20	81 ± 2
Ce	3,8	430 ± 50	136 ± 5
Pr	2,2	36 ± 4	18 ± 2
Nd	2,4	120 ± 10	56 ± 1
Sm	1,6	29 ± 6	$11 \pm 0,9$
Eu	0,2	5 ± 1	$2,3 \pm 0,1$
Gd	0,8	136 ± 4	123 ± 4
Tb	0,2	5 ± 1	$1,3 \pm 0,1$
Dy	1,0	30 ± 1	$6,4 \pm 0,8$
Ho	0,4	6 ± 1	$1,6 \pm 0,1$
Er	0,2	12 ± 2	$6,1 \pm 0,2$
Tm	0,2	4 ± 1	$1,1 \pm 0,1$
Yb	1,4	16 ± 3	$7,3 \pm 0,3$
Lu	0,3	4 ± 1	$0,9 \pm 0,1$

*n = 3

4.4.3. Concentrações dos ETR no sedimento

As amostras de sedimento coletadas foram submetidas a extração aplicando o método de mistura ácida proposta nesse trabalho, e os valores de concentração estão dispostos na Tabela 13.

Tabela 13 – Concentrações média de ETR determinadas em amostras de sedimento coletadas no ponto de Embu-Guaçu no período de estiagem.

Elemento	LOD* (mg kg⁻¹)	Concentração (mg kg⁻¹)
La	0,013	47,8 ± 3,1
Ce	0,019	93,5 ± 6,6
Pr	0,011	13,2 ± 0,7
Nd	0,012	44,1 ± 2,4
Sm	0,008	8,2 ± 0,5
Eu	0,001	1,48 ± 0,13
Gd	0,004	6,9 ± 0,17
Tb	0,001	0,95 ± 0,05
Dy	0,005	5,7 ± 0,4
Ho	0,002	1,04 ± 0,33
Er	0,001	2,9 ± 0,5
Tm	0,002	0,39 ± 0,06
Yb	0,007	2,47 ± 0,43
Lu	0,002	0,33 ± 0,05

*n = 3

Dentre as amostras estudadas, as maiores concentrações, como esperado, foram mensuradas para as amostras de sedimento, com valores na faixa de $0,33 \pm 0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ (Lu) a $93,5 \pm 6,6$, onde ΣETR calculada foi igual a $229,0 \text{ mg kg}^{-1}$.

4.4.4. Perfil de distribuição dos ETR nas amostras de Embu-Guaçu aplicando normalização (PAAS)

A distribuição dos elementos terras raras nas amostras que compõe o sistema aquático da represa de Guarapiranga, no ponto de coleta de Embu-Guaçu, foi normalizada com valores médios de ETR de referência (*Post-Archean Australian Shale – PAAS*), de acordo com McLennan (1989). Como já discutido, o padrão ajustado é útil para identificar os efeitos do fracionamento/enriquecimento e a presença de anomalias desses elementos nas diferentes amostras de interesse. A normalização é empregada pois, ao empregar a razão entre os valores de concentração de ETR determinados pelos valores de referência em escala logarítmica, o que se espera é obter um padrão constante, contínuo de distribuição (idealmente os valores normalizados são iguais para todos os ETR), eliminando o perfil “zig-zag” de distribuição, como prevê a regra de Oddo-Harkins (DE BAAR, et al. 1985). A distribuição das concentrações de ETR calculado para cada amostra sem aplicar a normalização é mostrado na Figura 5, enquanto o gráfico dos ETR em função dos valores normalizados pelos valores de referência (PAAS) é mostrado na Figura 6.

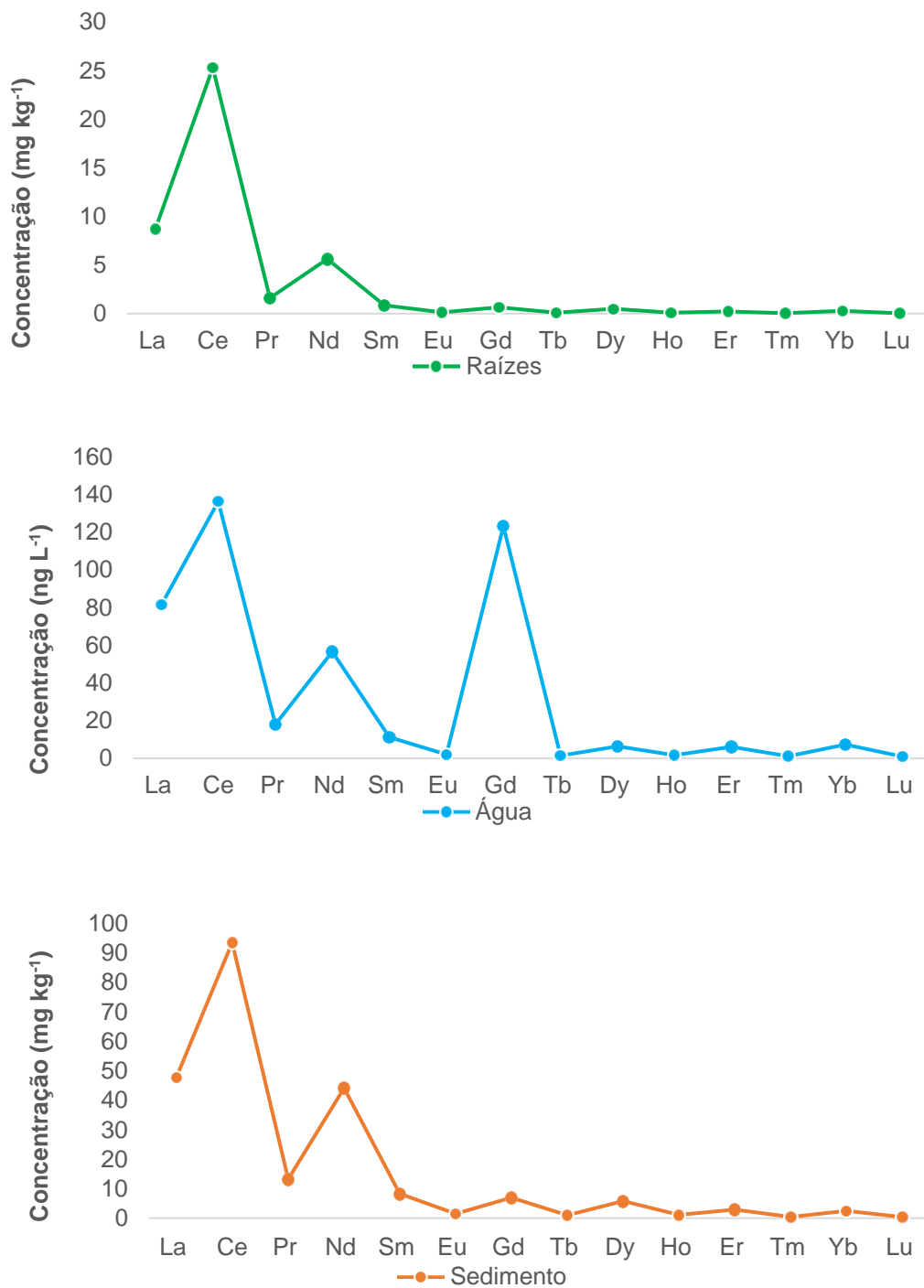


Figura 5 – Gráficos de distribuição de ETR (concentração mensurada em função do número atômico) para as amostras de *E. crassipes* (raízes), água e sedimento sem a normalização evidenciando o perfil “zig-zag”.

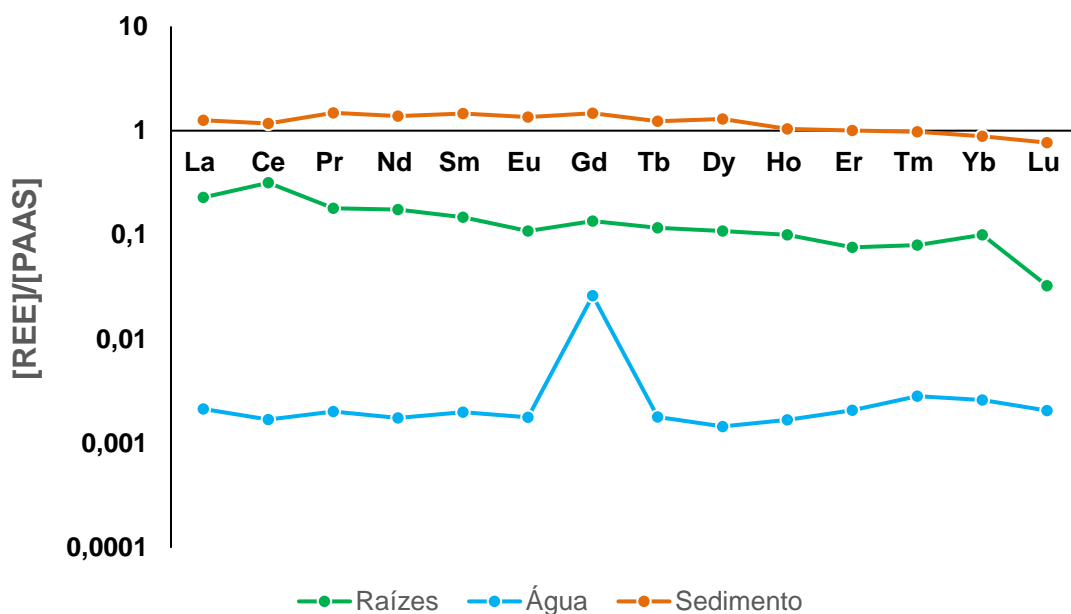


Figura 6 – Perfil de distribuição normalizado segundo (PAAS) para amostras de *E. crassipes* (raízes), sedimento, água coletadas no ponto de Embu-Guaçu.

O fracionamento/enriquecimento relativo aos LREE, MREE e HREE pode ser compreendido por meio da razão entre La_n/Yb_n (LREE/HREE), La_n/Sm_n (LREE/MREE) e Sm_n/Yb_n (MREE/HREE), sendo que valores maiores ou menores do que 1 indicam enriquecimento ou depleção (ALIBO E NOZAKI, 1999). Os valores de ETR normalizados (La_n/Yb_n e La_n/Sm_n) para as raízes de aguapé foram 2,29 e 1,54, respectivamente, indicando enriquecimento de LREE. Esse resultado está de acordo com o observado para as amostras de macrófitas coletadas em três diferentes pontos de amostragem (Embu-Guaçu, Parelheiros e Captação), onde as amostras de Embu-Guaçu apresentaram maiores concentrações para LREE e MREE, em comparação com as amostras dos outros pontos.

Para a amostra de água, os valores de La_n/Yb_n , La_n/Sm_n e Sm_n/Yb_n foram 0,82, 1,07 e 0,76, respectivamente (Figura 6). É importante considerar que foram

considerados somente os valores de concentração da água submetida a filtração. Os resultados indicaram que há um leve enriquecimento de HREE para essa amostra. Esse enriquecimento observado pode ser devido ao fato de que em solução, os LREE apresentam maior afinidade pelas partículas em suspensão (MUNEMOTO et al., 2015; MERSCHEL et al., 2017), que por sua vez foram removidas da solução na etapa de filtração. Em solução, os HREE tendem a ser complexados por espécies ligantes dissolvidas (OSBORNE et al., 2014; DENG et al., 2017). Além do enriquecimento de HREE, a amostra apresentou anomalia significativa para Gd (14,6). Anomalias positivas para Gd vem sendo reportadas desde 1996 após o trabalho publicado por Bau e Dulski (1996), e são relacionadas aos quelatos a base de Gd administrados a pacientes como agentes de contraste em exames de imageamento por ressonância magnética. Uma vez excretados, esses quelatos (que são altamente estáveis) são descartados no sistema de esgoto e chegam a ambientes aquáticos via efluentes domésticos, alcançando as águas superficiais e redes de tratamento de água, havendo até registros de anomalias positivas para Gd em amostras de água potável distribuída para população e bebidas comerciais (KULAKSIZ E BAU, 2011; SCHMIDT et al. 2019). Portanto, Gd é tido como um excelente marcador de contaminação de ambientes aquáticos (RABIET et al. 2009).

Os valores de La_n/Yb_n , La_n/Sm_n e Sm_n/Yb_n para as amostras de sedimento foram respectivamente, 1,42, 0,86 e 1,66, indicando que há um leve enriquecimento de MREE na amostra de sedimento daquela região, com fracionamento de LREE sobre HREE. A razão Ce/Ce^* também foi avaliada para o sedimento. O cálculo foi feito com base na Equação 1 (fórmula geral) e

Equação 2 (fórmula para cálculo de anomalia de Ce), conforme Alibo e Nozaki (1999):

$$[\text{ETR}]/[\text{ETR}]^* = 2 [\text{ETR}_n] / ([\text{ETR}_{n-1}] + [\text{ETR}_{n+1}]) \quad (1)$$

$$\text{Ce}/\text{Ce}^* = 2 [\text{Ce}_n] / ([\text{La}_n] + [\text{Pr}_n]) \quad (2)$$

onde $[\text{ETR}_n]$ refere-se ao valor do ETR normalizado, $n - 1$ o ETR adjacente de menor número atômico e $n + 1$ ETR adjacente de maior número atômico. O valor obtido foi 0,89, valor próximo a 1. Isso indica que a amostra de sedimento de Embu-Guaçu não apresentou anomalia para Ce. O não registro de fracionamento para Ce pode ser utilizado para identificar o tipo de sedimento. Valores próximo a 1 para Ce/Ce^* são reportados para argilas vermelhas (ricas em oxí-hidróxido de Fe) e sedimentos terrígenos (NATH, et al. 1992). Em caso de anomalia negativa de Ce, esta é associada a sedimentos biogênicos que podem promover a oxidação de Ce^{3+} a Ce^{4+} ou então possíveis processos de intemperismo físico e químico de rochas carbonáticas, resultando na dispersão e deposição de seus produtos (KHADIJEH et al. 2009). A razão Eu/Eu^* também foi avaliada, sendo o valor igual a 0,92.

4.5. Determinação de ETR em macrófitas (*E.crassipes* e *S. herzogii*), águas e sedimento dos ponto de amostragem de Embu-Guaçu e Parelheiros

A fim de investigar e comparar amostras entre dois pontos distintos, uma nova campanha de amostragem foi realizada em julho de 2018 (período de estiagem na região), em que teve como objetivo a coleta de mais amostras de águas e sedimento, assim como amostras de dois tipos de macrófitas (aguapé e

salvinia) nos pontos de Embu-Guaçu e Parelheiros. Esse estudo pretendia revisitar os dados obtidos para o ponto de Embu-Guaçu, assim como compará-lo com o ponto de Parelheiros (mais impactado, como mencionado anteriormente).

4.5.1. Concentração de ETR em macrófitas

Os resultados das concentrações dos ETR determinados em aguapé e salvinia estão apresentados na Tabela 14. Os resultados mostram que há uma predominância tanto nas raízes quanto nas folhas dos elementos La, Ce, Pr, Nd, Sm e Gd.

Com exceção do Eu, os valores de concentração de ETR nas raízes das amostras coletadas no ponto de Parelheiros foram maiores do que os encontrados nas raízes das amostras coletadas no ponto de Embu-Guaçu. No estudo anterior (primeira coleta das macrófitas em 2016) tinha sido observado, principalmente para os LREE, perfil oposto. Apesar do ponto de Parelheiros receber mais rejeitos domésticos, isso não é o suficiente para concluirmos que essa maior concentração é devida a ações antrópicas.

O elemento Ce foi o mais abundante dos ETR, e seus valores de concentração nas raízes foram $23,3 \pm 1,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (Embu-Guaçu) e $24,1 \pm 3,5 \text{ mg kg}^{-1}$ (Parelheiros). As menores concentrações nas raízes foram registradas para Tm nas amostras de Embu-Guaçu, sendo $0,024 \pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ para aguapé e $0,009 \pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ para salvinia e nas amostras de Parelheiros, sendo $0,13 \pm 0,03 \text{ mg kg}^{-1}$ para aguapé e $0,11 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ para salvinia.

Tabela 14 – Concentrações média (mg kg⁻¹) de ETR determinadas em amostras de *Eichhornia crassipes* e *Salvinia herzogii* (raízes e folhas) coletadas nos pontos (Embu-Guaçu e Parelheiros) no período de estiagem. (n = 3)

Elementos	Parelheiros				Embu-Guaçu			
	<i>E. crassipes</i>		<i>S. herzogii</i>		<i>E. crassipes</i>		<i>S. herzogii</i>	
	Raízes	Folhas	Raízes	Folhas	Raízes	Folhas	Raízes	Folhas
La	9,9 ± 1,7	0,33 ± 0,14	16,25 ± 0,06	1,94 ± 0,06	7,9 ± 0,5	1,0 ± 0,1	6,54 ± 0,06	1,0 ± 0,2
Ce	24,1 ± 3,5	0,54 ± 0,07	45,3 ± 0,3	5,3 ± 0,2	23,3 ± 1,7	2,7 ± 0,2	19,6 ± 0,3	2,7 ± 0,4
Pr	2,3 ± 0,5	0,04 ± 0,01	3,670 ± 0,003	0,33 ± 0,04	1,6 ± 0,16	0,090 ± 0,001	1,55 ± 0,01	0,23 ± 0,03
Nd	8,2 ± 1,6	0,13 ± 0,01	13,7 ± 0,1	1,46 ± 0,07	6,5 ± 0,3	0,65 ± 0,04	7,62 ± 0,03	1,0 ± 0,2
Sm	1,5 ± 0,3	0,015 ± 0,001	2,24 ± 0,02	< LOD	1,15 ± 0,02	0,109 ± 0,001	1,116 ± 0,002	0,054 ± 0,026
Eu	0,16 ± 0,03	<LOD	0,52 ± 0,03	0,013 ± 0,002	0,18 ± 0,02	<LOD	0,20 ± 0,01	< LOD
Gd	1,2 ± 0,2	0,008 ± 0,002	2,13 ± 0,01	0,071 ± 0,002	0,89 ± 0,04	0,078 ± 0,005	0,992 ± 0,004	0,20 ± 0,02
Tb	0,17 ± 0,04	<LOD	0,28 ± 0,03	< LOD	0,07 ± 0,01	<LOD	0,11 ± 0,04	< LOD
Dy	0,92 ± 0,27	<LOD	1,527 ± 0,001	0,022 ± 0,003	0,48 ± 0,02	<LOD	0,860 ± 0,002	0,017 ± 0,002
Ho	0,14 ± 0,06	0,023 ± 0,007	0,31 ± 0,01	0,018 ± 0,0004	0,09 ± 0,01	0,030 ± 0,001	0,215 ± 0,002	0,103 ± 0,001
Er	0,46 ± 0,14	<LOD	0,82 ± 0,01	0,080 ± 0,002	0,27 ± 0,03	<LOD	0,40 ± 0,01	0,085 ± 0,006
Tm	0,13 ± 0,03	0,02 ± 0,01	0,11 ± 0,01	< LOD	0,024 ± 0,001	<LOD	0,009 ± 0,001	< LOD
Yb	0,38 ± 0,13	<LOD	0,53 ± 0,02	< LOD	0,200 ± 0,001	<LOD	0,041 ± 0,001	< LOD
Lu	0,102 ± 0,002	<LOD	0,06 ± 0,01	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD	< LOD

Para as folhas, os maiores valores de concentração foram encontrados para Ce, tanto para aguapé ($2,7 \pm 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$) como para salvínia ($2,7 \pm 0,4 \text{ mg kg}^{-1}$), no ponto de coleta de Embu-Guaçu. No caso das amostras coletadas no ponto de coleta de Parelheiros, as concentrações de Ce também foram as maiores obtidas, porém, significativamente menores do que as do Embu-Guaçu $0,54 \pm 0,07 \text{ mg kg}^{-1}$ para aguapé e $0,53 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ para salvínia. As menores concentrações registradas para as folhas foram de $0,008 \pm 0,002 \text{ mg kg}^{-1}$ (Gd) no aguapé e $0,013 \pm 0,002 \text{ mg kg}^{-1}$ (Eu) na salvínia, coletadas em Parelheiros e de $0,030 \pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ (Ho) no aguapé e $0,017 \pm 0,002$ (Dy) na salvínia, coletadas em Embu-Guaçu. Assim, como visto no estudo anterior, alguns elementos não foram detectados nas folhas das macrófitas, ficando abaixo do LOD do método.

4.5.2. Concentração de ETR em águas

Os parâmetros físico-químicos e as concentrações médias dos ETR determinadas em amostras de águas de ambos os locais de amostragem estão mostrados nas Tabela 15 e 16, respectivamente.

Tabela 15 – Parâmetros físico-químicos (pH, temperatura e oxigênio dissolvido) para amostra de água coletada no ponto de Embu-Guaçu e Parelheiros.

	pH	T (°C)	OD (mg L ⁻¹)
Embu-Guaçu	6,75	19,0	7,16
Parelheiros	7,43	18,5	5,59

Assim como para as amostras de macrófitas, as concentrações médias de ETR apresentaram valores próximos ou maiores para a amostra de água coletada no ponto de Parelheiros. O elemento Gd apresentou a maior concentração, tanto para as amostras de Embu-Guaçu quanto as de Parelheiros, $209 \pm 3 \text{ ng L}^{-1}$ e $402 \pm 6 \text{ ng L}^{-1}$, respectivamente. Essas concentrações podem ser consideradas altas (maiores do que a registrada na campanha anterior), visto que de modo geral dentre os ETR, amostras ambientais são mais abundantes em Ce. Como já discutido, altas concentrações de Gd estão associadas a aplicação de complexos de Gd como contrastes em exames de imagem por ressonância magnética (SCHMIDT, et al. 2019). As menores concentrações foram determinadas para o elemento Tm, sendo registrado $0,6 \pm 0,1 \text{ ng L}^{-1}$ para o ponto de Embu-Guaçu e $0,8 \pm 0,1 \text{ ng L}^{-1}$. A soma de ETR para a amostra de Embu-Guaçu foi $373,3 \text{ ng L}^{-1}$ (menor do que ΣETR de $452,0 \text{ ng L}^{-1}$ da campanha anterior), enquanto que para a amostra de Parelheiros a ΣETR foi $731,6 \text{ ng L}^{-1}$.

Tabela 16 – Valores de concentrações (em $\mu\text{g L}^{-1}$) determinadas em amostras de águas coletadas no ponto do Embu-Guaçu e Parelheiros.

Elemento	Água		
	LOD* (ng L ⁻¹)	Embu-Guaçu* (ng L ⁻¹)	Parelheiros* (ng L ⁻¹)
La	2,6	36,6 ± 2,0	59,2 ± 3,4
Ce	3,8	58,1 ± 2,0	112,0 ± 8,0
Pr	2,2	9,2 ± 3,0	17 ± 0,8
Nd	2,4	33,1 ± 8,0	75 ± 2,7
Sm	1,6	7,8 ± 0,9	15 ± 0,5
Eu	0,2	1,5 ± 0,1	2,7 ± 0,1
Gd	0,8	209 ± 3,0	420 ± 6,0
Tb	0,2	1,0 ± 0,1	1,7 ± 0,1
Dy	1,0	5,3 ± 0,2	8,7 ± 0,4
Ho	0,4	1,3 ± 0,1	6,0 ± 0,2
Er	0,2	2,4 ± 0,1	1,8 ± 0,2
Tm	0,2	0,6 ± 0,1	0,8 ± 0,1
Yb	1,4	6,2 ± 0,1	10,2 ± 0,1
Lu	0,3	1,1 ± 0,1	1,5 ± 0,1

*n = 3

4.5.3. Concentrações de ETR no Sedimento

As concentrações médias calculadas para as amostras de sedimento coletadas nos pontos de Embu-Guaçu e Parelheiros estão mostradas na Tabela 17.

As amostras de sedimento coletadas no Embu-Guaçu apresentaram concentrações maiores, com exceção para o elemento Eu, quando comparadas as amostras de sedimento do ponto de coleta de Parelheiros. O elemento Ce apresentou as maiores concentrações nos dois pontos de coletas, de $77,7 \pm 9,7$ mg kg⁻¹ e $66,6 \pm 12,3$ mg kg⁻¹ para os pontos de Embu-Guaçu e Parelheiros, respectivamente. As menores concentrações foram observadas para Lu, com concentrações iguais a $0,18 \pm 0,03$ mg kg⁻¹ (Parelheiros) e $0,30 \pm 0,16$ mg kg⁻¹ (Embu-Guaçu). A Σ ETR para as amostras de Parelheiros foi $148,8$ mg kg⁻¹, enquanto que para as amostras de Embu-Guaçu a Σ ETR foi $180,0$ mg kg⁻¹. Vale mencionar que o aspecto físico dos sedimentos dos dois pontos era visivelmente diferente, sendo que os sedimentos coletados no ponto de Embu-Guaçu tinham aspecto mais arenoso, enquanto que as amostras coletadas no ponto de Parelheiros tinham aspecto argiloso, com maior carga de matéria orgânica.

Tabela 17 – Valores de concentrações (em mg kg⁻¹) determinadas em amostras de sedimento coletadas no ponto do Embu-Guaçu e Parelheiros.

Sedimento			
Elemento	LOD*	Embu-Guaçu (P1)	Parelheiros (P2)
	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)
La	0,013	37,4 ± 4,8	30,9 ± 4,6
Ce	0,019	77,7 ± 9,7	66,6 ± 12,3
Pr	0,011	8,7 ± 1,2	7,5 ± 1,4
Nd	0,012	33,1 ± 4,8	26,2 ± 4,0
Sm	0,008	6,2 ± 0,9	5,1 ± 1,0
Eu	0,001	0,84 ± 0,09	0,92 ± 0,18
Gd	0,004	5,3 ± 1,1	4,1 ± 0,8
Tb	0,001	0,72 ± 0,18	0,64 ± 0,12
Dy	0,005	4,1 ± 1,4	3,1 ± 0,5
Ho	0,002	0,81 ± 0,33	0,58 ± 0,10
Er	0,001	2,3 ± 1,0	1,5 ± 0,2
Tm	0,002	0,32 ± 0,16	0,22 ± 0,03
Yb	0,007	2,2 ± 1,1	1,3 ± 0,2
Lu	0,002	0,30 ± 0,16	0,18 ± 0,03

*n = 3

4.5.4. Perfil de distribuição ETR em raízes, águas e sedimentos dos pontos de Embu-Guaçu e Parelheiros aplicando normalização (PAAS)

A distribuição dos ETR nas amostras de raízes de macrófitas (aguapé, para efeito de comparação com dados obtidos anteriormente para o ponto de Embu-Guaçu), água e sedimento para os dois pontos de amostragem (Embu-Guaçu e Parelheiros) foi normalizada para PAAS e o perfil é mostrado na Figura 7.

Os valores de La_n/Yb_n , La_n/Sm_n e Sm_n/Yb_n foram calculados para as amostras coletadas no ponto de Embu-Guaçu e Parelheiros. Todos os valores de razões calculados estão resumidos na Tabela 18.

O perfil de enriquecimento de LREE, foi novamente observado para as raízes de aguapé de Embu-Guaçu comparado aos resultados obtidos para as amostras da campanha anterior (coletas de 2017). O valor da razão (La_n/Yb_n) foi 2,9 enquanto na campanha anterior esse valor foi 2,3. Já para as amostras de raízes de Parelheiros, o valor da razão (La_n/Yb_n) foi 1,9. Esses valores indicam que ambas as amostras apresentam enriquecimento de LREE. Esse enriquecimento pode estar relacionado com a incorporação de partículas de SiO_2 contendo LREE ou então a absorção de LREE associados a óxido-hidróxido de Fe que se precipita formando placas sobre as raízes dessas macrófitas (TYLER, 2004).

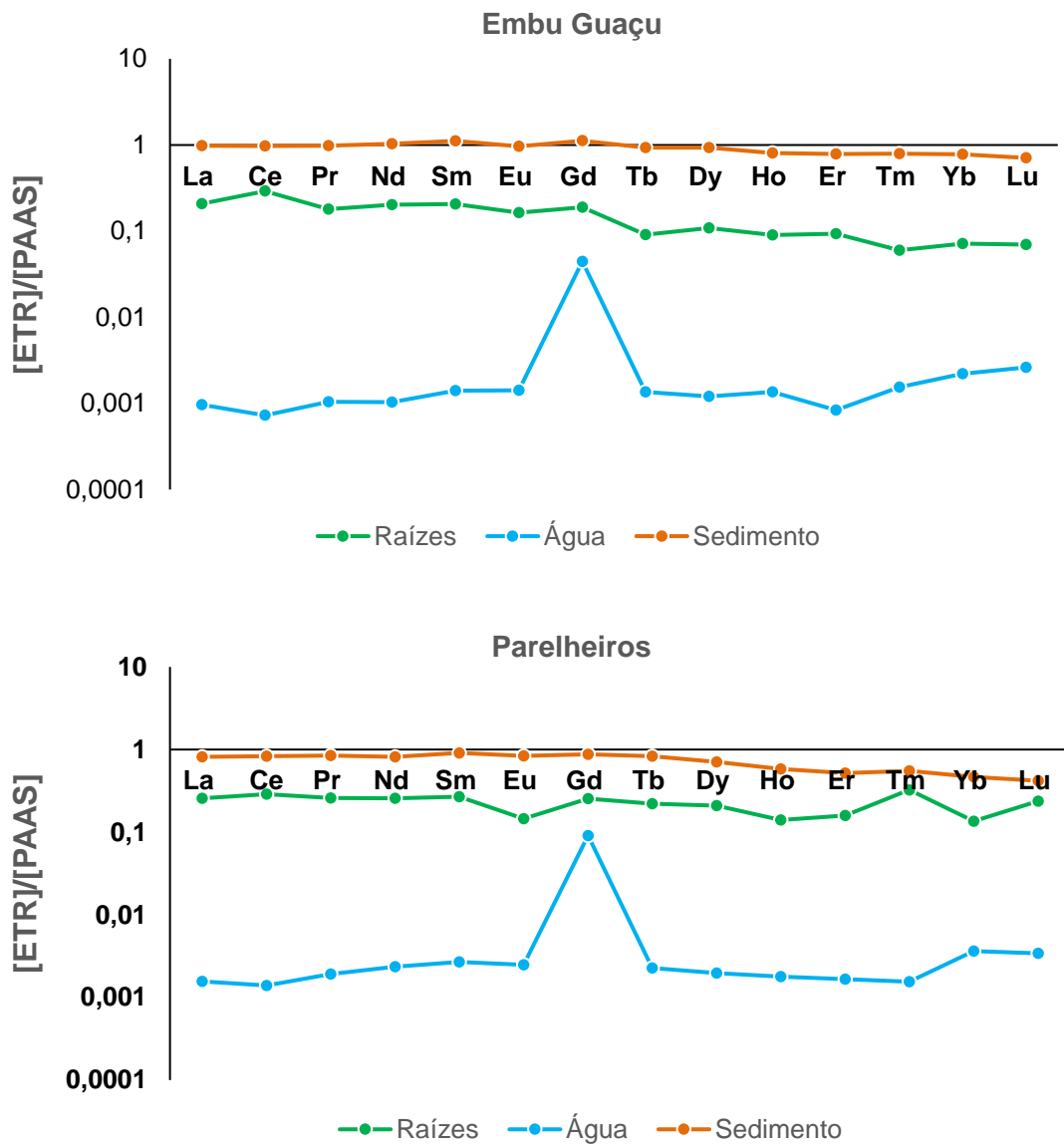


Figura 7 – Perfil de distribuição normalizado segundo (PAAS) para amostras de *E. crassipes* (raízes), sedimento, água coletadas no ponto de Embu-Guaçu e Parelheiros.

Tabela 18 – Valores de razões obtidos a partir das normalizações estimadas para os ETR nas amostras trabalhadas.

	Embu-Guaçu			Parelheiros			
	<i>Raízes</i>	<i>Água</i>	<i>Sedimento</i>	<i>Raízes</i>	<i>Água</i>	<i>Sedimento</i>	
La_n/Yb_n	2,9	0,43	1,26	La_n/Yb_n	1,9	0,45	1,75
La_n/Sm_n	1,01	0,69	0,88	La_n/Sm_n	0,96	0,58	0,89
Sm_n/Yb_n	2,88	0,63	1,42	Sm_n/Yb_n	1,97	0,78	1,96
Ce/Ce*	-	-	0,99	Ce/Ce*	-	-	1,01
Eu/Eu*	-	-	0,86	Eu/Eu*	-	-	0,94
Gd/Gd*	-	32,1	-	Gd/Gd*	-	38,2	-
Yb/Yb*	-	0,87	-	Yb/Yb*	-	1,22	-

A amostra de água de Embu-Guaçu apresentou enriquecimento em HREE, caracterizado pelos valores 0,43 e 0,69 (La_n/Yb_n e La_n/Sm_n). Os valores calculados para a amostra de água da campanha anterior também indicavam esse enriquecimento. Para as amostras de Parelheiros, os valores das razões calculados foram 0,45, 0,58 e 0,78 para La_n/Yb_n, La_n/Sm_n e Sm_n/Yb_n, respectivamente, também mostrando enriquecimento para HREE. Como já explanado anteriormente, a maior afinidade dos LREE por partículas minerais e a subsequente remoção daquelas > 0,45 µm na etapa de filtração, resulta no fracionamento dos LREE em relação aos HREE, quais estão preferencialmente dissolvidos em solução na forma de complexos. Além disso, pode-se observar que essas amostras apresentaram acentuada anomalia positiva para Gd (32,1 e 38,2) para Embu-Guaçu e Parelheiros, respectivamente, a qual é caracterizada

por valores superiores a 1,5. Tais valores sugerem que esse elemento tem origem em fontes antrópicas.

Os valores das razões determinados para as amostras de sedimento de ambas as localidades mostraram enriquecimento dos LREE.

Enquanto todos os lantanídeos formam íons trivalente extremamente estáveis, Ce e Eu podem ser encontrados em estado de oxidação diferentes de acordo com as condições do meio em que se encontram, onde Ce pode ser oxidado a Ce^{4+} enquanto Eu pode ser reduzido a Eu^{2+} , levando a diferenças reacionais em comparação com os lantanídeos trivalentes. Anomalias negativas para Ce/Ce^* são reconhecidas por ocorrer devido a oxidação do Ce^{3+} em Ce^{4+} que é insolúvel, indicando que o sistema apresenta intensa atividade oxidativa, por exemplo, por mediação bacteriana (ALIBO E NOZAKI, 1999). No processo de redução, Eu^{2+} pode ser concentrado em minerais de metais mono e divalente (feldspato de potássio, cálcio, chumbo), levando a seu fracionamento (PHILPOTTS, 1970).

Os valores para Ce/Ce^* em ambas as amostras foram próximos a 1, indicando que não há anomalias para Ce nessas amostras. Os valores para Eu/Eu^* em ambas as amostras também foram próximas a 1. A razão Eu/Eu^* pode ser empregada para inferir sobre a origem do sedimento, sendo que anomalias negativas, indica que o sedimento tem origem em rochas ricas em silício (com porcentagem ponderal de 63%) (CULLERS, 1994).

4.6. Mobilização dos ETR na interface sedimento-água

Mudanças nas condições ambientais têm grande influência no comportamento dos ETR em diferentes sistemas aquáticos (MIGASZEWSKI E GALUSZKA, 2015). Diferentes assinaturas com relação às normalizações de ETR para águas naturais vêm sendo reportadas e a conclusão é que essas variações são funções, incluindo especificamente, do pH do meio e da presença e concentração de espécies inorgânicas e orgânicas complexantes (JOHANNESSON E ZHOU, 1999; MICHAELIDES, et al. 2010).

Os ETR dissolvidos na coluna d'água podem seguir alguns dos seguintes destinos (NORTON et al., 2016): (i) armazenamento temporário dentro do regime de ciclo biogeoquímico (solo, plantas e solução do solo); (ii) armazenamento em camadas mais profundas do solo, na forma de minerais secundários raros, como florencita, a mais comum se forma com o Ce $[\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_6]$; (iii) sorção em matéria orgânica ou fases inorgânicas amorfas do solo, como $\text{Al}(\text{OH})_3$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$; ou (iv) lixiviado do sistema.

De modo a compreender a dinâmica de troca dos ETR na interface do segmento sedimento-água, avaliou-se a influência de espécies iônicas presentes no corpo d'água na mobilidade dos elementos de interesse desta pesquisa. Para isso, foram realizados experimentos investigando a capacidade de extração, de remoção por precipitação e de troca iônica dos ETR por algumas espécies iônicas (catiônica e aniônicas).

4.6.1. Extrações dos ETR usando espécies aniônicas

O estudo de extração foi realizado investigando espécies aniônicas comumente encontradas em corpos d'água (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} , F^- e ácido fúlvico) que foram colocadas em contato com o sedimento coletado em Parelheiros. Após o período de contato (24h), sob agitação (100 rpm), do contato sedimento-solução aquosa das espécies aniônicas (conforme descrito no item 3.3.3.), as soluções resultantes foram analisadas, com o intuito de medir a concentração de ETR que foram extraídos para a solução, assim como o possível fracionamento dos ETR no processo de transferência.

A Tabela 19 mostra os valores de concentração dos ETR leves, médios e pesados, obtidos após o tempo de contato entre as espécies iônicas e o sedimento. A extração com água ultrapura foi utilizada como referência para a comparação com as demais extrações. As espécies iônicas F^- , Cl^- e ácido fúlvico foram aquelas que demonstraram maior capacidade para extrair os ETR do sedimento, em pH ~ 7, que foi próximo ao valor medido para as amostras de águas da região. De acordo com Michaelides, et al. (2010), grande quantidade de matéria orgânica em águas naturais aumenta a dessorção de ETR presentes no sedimento, fazendo com que os mesmos fiquem mais disponibilizados no corpo d'água.

Tabela 19 - Valores de concentração dos ETR após estudo de extração empregando diferentes espécies aniônicas.

Elementos	Concentração dos ETR ($\mu\text{g L}^{-1}$)						
	H ₂ O	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	Ac. Fúlvico
La	0,5	2,2	0,7	0,4	0,6	6,4	2,0
Ce	1,7	6,3	2,3	1,4	1,96	19,2	5,6
Pr	0,14	0,52	0,2	0,1	0,15	1,5	0,5
Nd	0,64	1,95	0,8	0,5	0,77	5,6	1,72
Sm	0,1	0,31	0,1	0,08	0,1	1,1	0,3
Eu	0,02	0,06	0,02	0,01	0,02	0,2	0,05
Gd	0,01	0,3	0,1	0,08	0,1	0,9	0,2
Tb	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Dy	0,05	0,2	0,09	0,04	0,07	0,7	0,17
Ho	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Er	0,03	0,1	0,04	0,02	0,034	0,4	0,09
Tm	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD
Yb	0,05	0,1	0,05	0,03	0,05	0,36	0,09
Lu	0,01	0,02	0,009	0,003	0,009	0,05	0,02

A concentração de 50 mg L⁻¹ de ácido fúlvico empregada no estudo foi suficiente para mostrar que há a extração de ETR por esse ácido, que representa a matéria orgânica presente em águas naturais. Considerando os pKa de cinco classes de sítios ionizáveis do ácido fúlvico (pK₁=1,9; pK₂=4,2; pK₃=5,9; pK₄=8,2; e pK₅=9,7) (COLOMBO et al., 2007) e o pH = 7 adotado, a capacidade de formação de complexos entre ETR e o fulvirato é provável, levando esse

complexo a ficar livre em solução. As outras espécies iônicas avaliadas (SO_4^{2-} , NO_3^- e PO_4^{3-}) não demonstraram capacidade de extração dos ETR. Mesmo estando presentes no sedimento coletado em Parelheiros (Tabela 17), os elementos Tb, Ho e Tm não foram extraídos por nenhuma das espécies aniônicas investigadas.

Nas condições investigadas, nenhum fracionamento foi identificado, sendo que os ETR leves, médios e pesados foram extraídos com taxas semelhantes. Vale ressaltar que as quantidades de ETR extraídas foram em média, na ordem de 0,012% para F^- , 0,003% para Cl^- e 0,003% para ácido fúlvico, comparando com a concentração total de ETR contida no sedimento usado no estudo (Tabela 17).

4.6.2. Remoção dos ETR da coluna d'água para o sedimento

O estudo para avaliar a possível ocorrência de precipitação e complexação levando a remoção dos ETR da coluna d'água para o sedimento foi realizado deixando-se 50 mg L^{-1} de uma solução de espécies aniônicas (SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , F^- e ácido fúlvico), na presença de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de ETR em contato com o sedimento de Parelheiros (500 mg) por 24h, sob agitação (100 rpm), em $\text{pH} \sim 7$. Apesar da utilização de alguns desses ânions para verificar a extração, o intuito desse estudo foi comparar a adsorção dos ETR pelo sedimento e se a presença das espécies iônicas favoreceria a precipitação dos elementos.

No estudo de extração (ver 4.6.1), observamos que as espécies aniônicas podem extrair ETR do sedimento para a solução, principalmente F^- e Ac. Fúlvico. Porém como as concentrações obtidas para essa extração foram baixas comparadas a concentração de ETR ($50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) utilizada nesse estudo de

remoção por complexação/precipitação, a quantidade que pode ser extraída não foi considerada.

Os valores de concentração, obtidos pela diferença entre a concentração final de ETR determinada na solução e a concentração inicial adicionada de ETR ($50 \mu\text{g L}^{-1}$) está mostrada na Figura 8. Fluoreto se mostrou mais eficiente na remoção de todos os ETR. Isso era esperado visto que fluoreto é empregado como método clássico de separação por precipitação de ETR, dando origem a precipitados gelatinosos. A baixa eficiência de precipitação ($< 10\%$) porém, pode ser devido à concentração de agente complexante utilizada ou a natureza de seu contra íon, nesse estudo, Na^+ . Na presença de fluoretos alcalinos a solubilidade dos fluoretos de ETR aumenta (ABRÃO, 1994).

Para as demais espécies investigadas, houve variações na eficiência de acordo com o elemento em questão. Para os elementos ETR leves (La - Nd), PO_4^{3-} é o segundo mais eficiente na remoção, com exceção do Pr. As espécies SO_4^{2-} e ácido fúlvico apresentaram uma capacidade de remoção semelhante, sendo que o ácido fúlvico foi mais efetivo para os ETR mais leves e o enquanto o SO_4^{2-} foi mais efetivo para os ETR mais pesados (Er - Lu). Apesar de apresentar grande afinidade, especialmente pelos ETR médios (Sm - Ho), CO_3^{2-} não contribuiu para a precipitação dos elementos ETR de forma efetiva. O mais provável é que CO_3^{2-} tenha formado complexos iônicos com os ETR, permanecendo solúvel em solução.

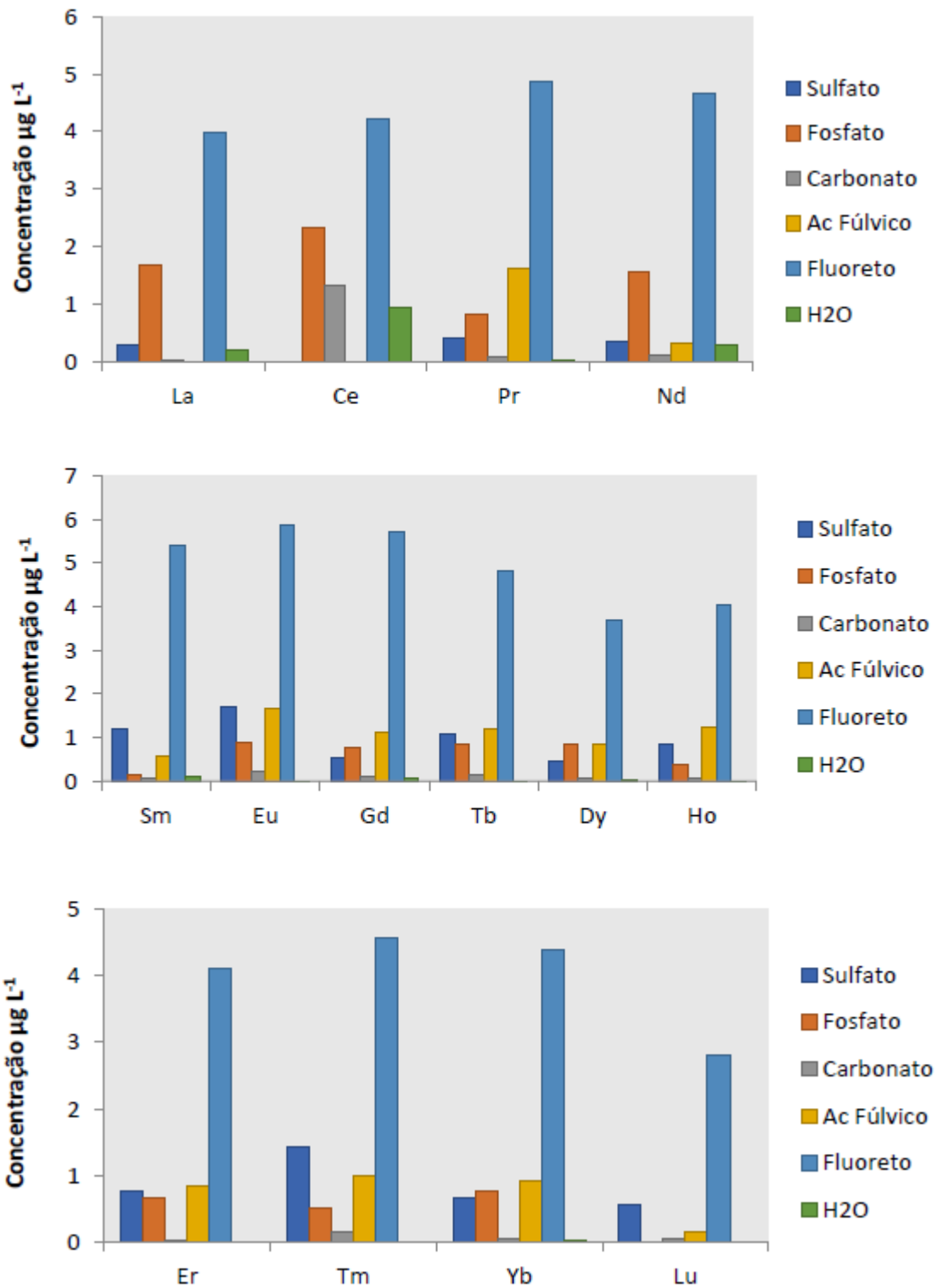


Figura 8 – Valores de concentração referentes aos ETR leves (La – Nd), médios (Sm – Ho) e pesados (Er – Lu) precipitados após 24h de contato com soluções (10 mL) contendo espécies iônicas (50 mg L^{-1} de SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , F^- e ácido fúlvico) em $\text{pH} \sim 7$. O valor de concentração refere-se a quantidade de ETR removida da solução sobrenadante.

Cabe ressaltar que nessa etapa do trabalho se preocupou em fixar o pH=7 e trabalhar com soluções sintéticas, porém, é sabido que as concentrações de outras espécies iônicas, pH da solução e força iônica do meio influenciam diretamente nos equilíbrios de formação dos complexos, assim como no fracionamento via extração/precipitação dos ETR (MIGASZEWSKI E GALUSZKA, 2015).

4.6.3. Avaliação de processos de troca iônica na interface água-sedimento

Águas superficiais, como de rios e de lagos, são um importante meio para o transporte e distribuição de ETR para os demais compartimentos ambientais. As mudanças das condições ambientais têm grande influência sobre o comportamento dos ETR em diferentes sistemas aquáticos. Sendo assim, para tentar entender melhor a ação de espécies positivamente carregadas no processo de mobilização dos ETR, foi realizado um estudo onde 50 mg L⁻¹ de espécies catiônicas (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ e Al³⁺) foram mantidas em contato com o sedimento (500 mg) em pH ~ 7, sob agitação por 24h. As concentrações dos ETR de interesse desta pesquisa, determinados na solução resultante, estão apresentados na Tabela 20. As concentrações dos ETR em água ultrapura foram utilizadas para a comparação.

Com base nos resultados obtidos pode-se observar que entre as espécies e condições investigadas, apenas Al³⁺ apresentou capacidade de mobilização de alguns ETR (La, Ce, Pr, Nd, Sm e Dy) do sedimento. Em um trabalho realizado por Ingri et al. (2000), foi observado que o Al apresenta uma grande correlação com ETR em estudos realizados em rios, sugerindo que o intemperismo e transporte dessas espécies seguem processos geoquímicos semelhantes.

O comportamento semelhante dessas espécies (ETR^{3+} e Al^{3+}) em sistemas aquáticos pode explicar os dados obtidos no estudo de troca iônica.

Tabela 20 – Valores de concentração, em $\mu\text{g L}^{-1}$, dos ETR após estudo de troca iônica empregando diferentes espécies catiônicas.

Concentração dos ETR ($\mu\text{g L}^{-1}$)							
Elementos	H₂O	Na⁺	K⁺	Ca²⁺	Mg²⁺	Al³⁺	Fe³⁺
La	0,7	1,0	1,0	0,9	0,4	11,8	0,8
Ce	2,4	2,7	2,6	2,6	1,0	25,9	2,4
Pr	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	1,8	0,4
Nd	1,1	1,3	1,2	1,2	0,7	5,9	1,1
Sm	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	1,3	0,5
Eu	1,0	0,8	0,4	0,5	0,5	1,0	0,6
Gd	1,6	1,2	0,5	0,5	0,4	1,2	0,5
Tb	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2
Dy	0,5	0,2	0,2	0,5	0,4	1,0	0,5
Ho	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,4	0,2
Er	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,7	0,4
Tm	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Yb	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,7	0,5
Lu	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

Segundo Norton et al. (2016), é possível a formação de formas minerais mais raras entre os ETR com o Al^{3+} , por exemplo o $\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$. Desta forma, uma das hipóteses para explicar o aumento da concentração dos ETR leves (La – Eu) na presença do íon Al^{3+} pode estar relacionado a formação do composto acima mencionado que permaneceu solúvel na condição do experimento. É razoável considerar que no pH~7 de trabalho, o Al^{3+} deve sofrer hidrólise [$\text{Al}(\text{OH})_3$] e também deve existir grupos PO_4^{3-} extraído do sedimento, levando a formação do composto $\text{CeAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Esperava-se que outras espécies também fossem efetivas no processo de troca iônica como, por exemplo, Ca^{2+} , principalmente para a troca com os ETR leves, devido aos raios iônicos similares (La^{3+} 1,05Å; Ce^{3+} 1,01Å; Nd^{3+} 0,99Å; Ca^{2+} 1,06Å), ou o Fe^{3+} que apresenta raio iônico (0,65Å) similar ao do Al^{3+} (0,53Å), o que não se observou para as condições investigadas nesse estudo. Portanto, podemos considerar que para as condições investigadas, o tamanho do raio e a carga dos íons não foram determinantes no processo de troca-iônica. Outra possível explicação para os resultados para o íon Ca^{2+} seria que, apesar de ter o tamanho do raio similar ao dos LREE, por ser divalente (2+) não desloca eficientemente o equilíbrio dos ETR(3+) que se mantém ligados aos sítios do sedimento. Já para o Fe^{3+} , é razoável esperar que sofra hidrólise no pH estudado, formando $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que apresenta constante de solubilidade muito baixa ($K_{ps} = 2,79 \times 10^{-39}$). No entanto, diferentemente do Al^{3+} , os autores desse trabalho desconhecem a formação de minerais raros entre Fe^{3+} hidrolisado e os ETR, como observado para Al^{3+} (NORTON et al. 2016).

4.7. Avaliação de método para separação isotópica de Gd

Quelatos de Gd vêm sendo apontados como microcontaminantes em sistemas aquáticos e uma vez que são excretados, devido à alta estabilidade das espécies, permanecem principalmente em solução, não sendo absorvidos, co-precipitados ou deslocado por outras espécies complexantes (orgânicas ou inorgânicas) (Rabiet et al. 2009). Porém, afirmar seguramente a origem de uma dada espécie química encontrada no ambiente, se natural ou antrópica, não é uma tarefa trivial. Nesse sentido, a determinação da composição da razão isotópica do elemento de interesse pode fornecer valiosas informações a respeito da composição e/ou origem de uma dada espécie presente na matriz estudada (De Carvalho et al. 2017).

No entanto, a determinação da razão isotópica em uma dada amostra exige instrumentação adequada, que forneça resultados com alto grau de precisão. A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), apesar de ser uma técnica com alta sensibilidade e discriminar entre os diferentes isótopos de um dado elemento, fornece medidas de razão isotópica com baixa precisão. Isso se deve, principalmente, ao detector multiplicador de elétrons empregado. No geral, esse tipo de detector opera no modo de contagem de pulsos (*pulse counting mode*) para a medida da intensidade do sinal. O detector e sua eletrônica assimilam cada pulso entre 5-100 ns (dependendo do multiplicador utilizado) e qualquer íon que chegar até o detector dentro de um menor tempo após o primeiro íon ter chegado, não será detectado. Essa limitação em detectores multiplicadores de elétrons é denominada de tempo morto do detector (*detector dead time*). Isso leva a perda de sinal, sendo mais pronunciado à medida que aumenta a quantidade de íons que chega ao detector.

Como resultado, as medidas de razão isotópica apresentarão desvios com relação ao valor verdadeiro (VANHAECKE et al. 2009).

A espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado e sistema multi-coletor (MC-ICP-MS), equipada com um arranjo de detectores de Faraday, que não sofre com o tempo morto do detector, por não operar em modo de contagem de pulsos, vem revolucionando as determinações de razão isotópica, pois permitem medidas de massas com alta precisão e exatidão, aumentando a qualidade das medidas isotópicas (VANHAECKE et al. 2009; BALCAEN et al. 2010).

Apesar da melhora substancial alcançada pelo MC-ICP-MS, para alcançar tal nível de precisão e exatidão é necessário levar em consideração os desvios de massas (*mass bias*). Os desvios de massas resultam das diferenças nas eficiências de extração, transmissão e detecção em função das massas dos analitos, levando a diferenças significativas do correspondente valor real (VANHAECKE et al. 2009). Portanto, é essencial a correção dos fatores que levam a esse desvio de massas e para tal, uma série de procedimentos vem sendo adotados para minimizar as fontes de incerteza. Uma dessas fontes de incerteza que merece destaque é o efeito de matriz. A presença de outras espécies contidas na matriz pode causar interferências isobáricas, haver a formação de íons de dupla carga e íons poliatômicos (BALCAEN et al. 2010). Para corrigir esses efeitos, a separação do analito da matriz, em geral, é recomendada.

Diversos métodos de separação, usando colunas preenchidas com materiais específicos, vêm sendo empregados de modo a isolar espécies iônicas

elementares, separando-as dos concomitantes presentes na matriz para medidas da razão isotópica. Algumas delas são listadas por Yang (2009) em seu artigo de revisão.

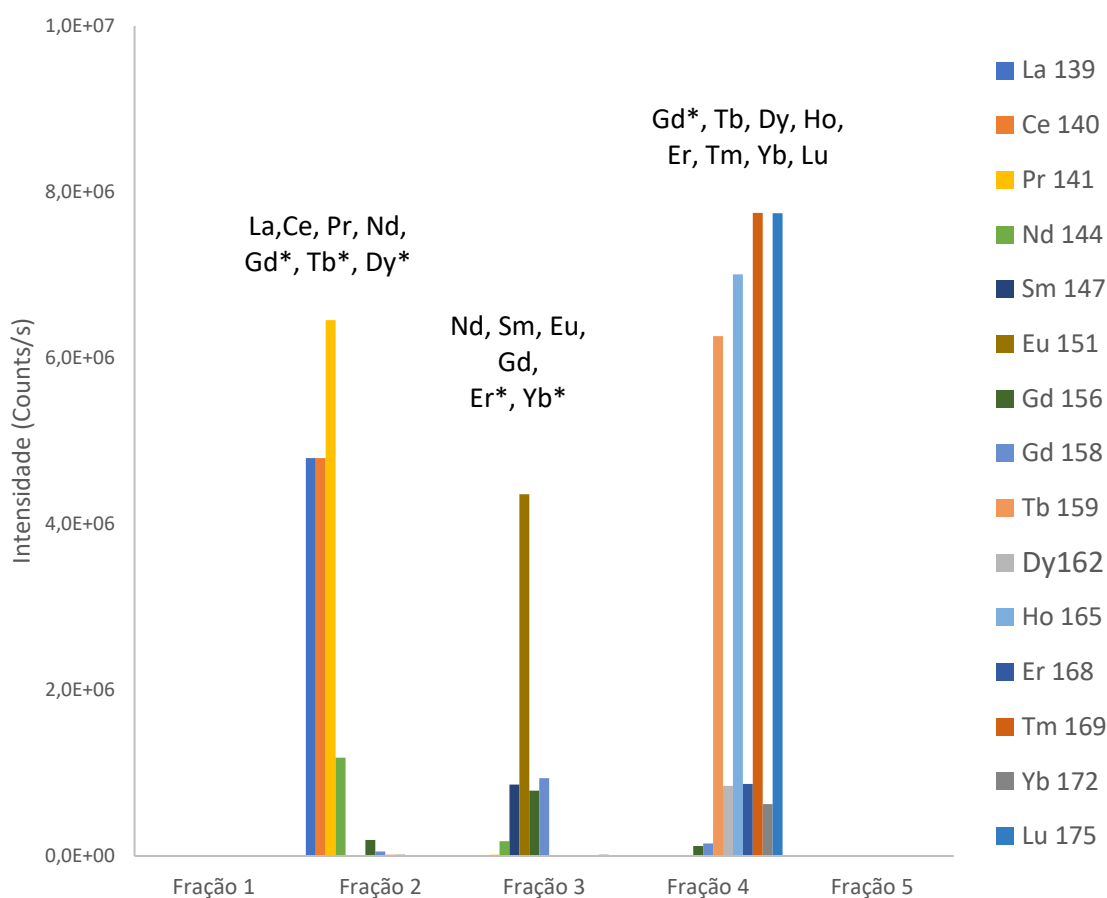
Em uma recente publicação, Carvalho et al. (2017) empregaram uma resina de DEHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico) para a determinação da razão isotópica de Eu em amostras de águas naturais. Após a pré-concentração, a separação foi possível com eluição por gradiente de concentração de HCl (0,25 a 6 mol L⁻¹). O método proposto se mostrou simples, separando o Eu dos demais elementos terras raras e outros presentes nas amostras de águas naturais. Porém, neste método proposto por Carvalho et al. (2017), o Gd também foi separado juntamente com o Eu, porém isso não foi um problema, pois este elemento foi utilizado como padrão interno para a quantificação do Eu. A partir desse método proposto por Carvalho et al. (2017), foi investigada a separação seletiva de Gd de outros elementos terras raras visando a determinação isotópicas.

4.7.1. Separação de Gd utilizando coluna preenchida com DEHPA

Isolar o elemento alvo dos concomitantes de matriz é de suma importância quando se tem como objetivo a determinação de razão isotópica por MC-ICPMS. Como ponto de partida, o método proposto por Carvalho *et al.* (2017) foi avaliado a fim de isolar Gd de outros elementos terras raras. Nesse método, o par Eu-Gd é separado dos demais ETR, sendo o Gd empregado como padrão interno para a correção de desvios de massas inerente a técnica empregada. A separação do par Eu-Gd não é trivial e, portanto, empregar o Gd como padrão interno para

correção de desvios de massas para as medidas de Eu por MC ICP-MS foi uma aplicação interessante. Porém, de forma análoga, a ideia para essa pesquisa foi utilizar Eu como padrão interno para a correção de desvios de massas para as medidas de razão isotópicas de Gd.

O método foi aplicado para uma solução mix de ETR ($\sim 10 \text{ ng mL}^{-1}$) de 5 mL em pH $\sim 1,6$ sendo que o perfil de eluição (conforme descrito no item 3.3.4.1) está mostrado na Figura 9. É possível observar que, na fração 3, ocorreu a eluição de Eu-Gd, porém parte de outros ETR (Nd, Sm, Er e Yb) também são eluídos nessa fração. Além disso, é possível observar que parte do Gd foi eluído na fração 2 ($\text{Gd}^{156} \sim 18\%$ e $\text{Gd}^{158} \sim 5\%$) e parte que continuava retida na coluna, foi eluída na fração 4 ($\text{Gd}^{156} \sim 11\%$ e $\text{Gd}^{158} \sim 13\%$). A recuperação para o Eu, na fração 3, foi $\sim 99\%$, enquanto para $\text{Gd}^{156} \sim 71\%$ e $\text{Gd}^{158} \sim 82\%$. Vale lembrar que para as medidas no MC-ICP-MS, a separação deve ter alta eficiência, tanto para a eliminação de possíveis espécies interferentes quanto na recuperação quantitativa do analito, sendo que essa última pode induzir fracionamento isotópico. Para evitar tal problema e alcançar resultados exatos, a recuperação do analito deve ser $> 95\%$ (HOU et al. 2016).

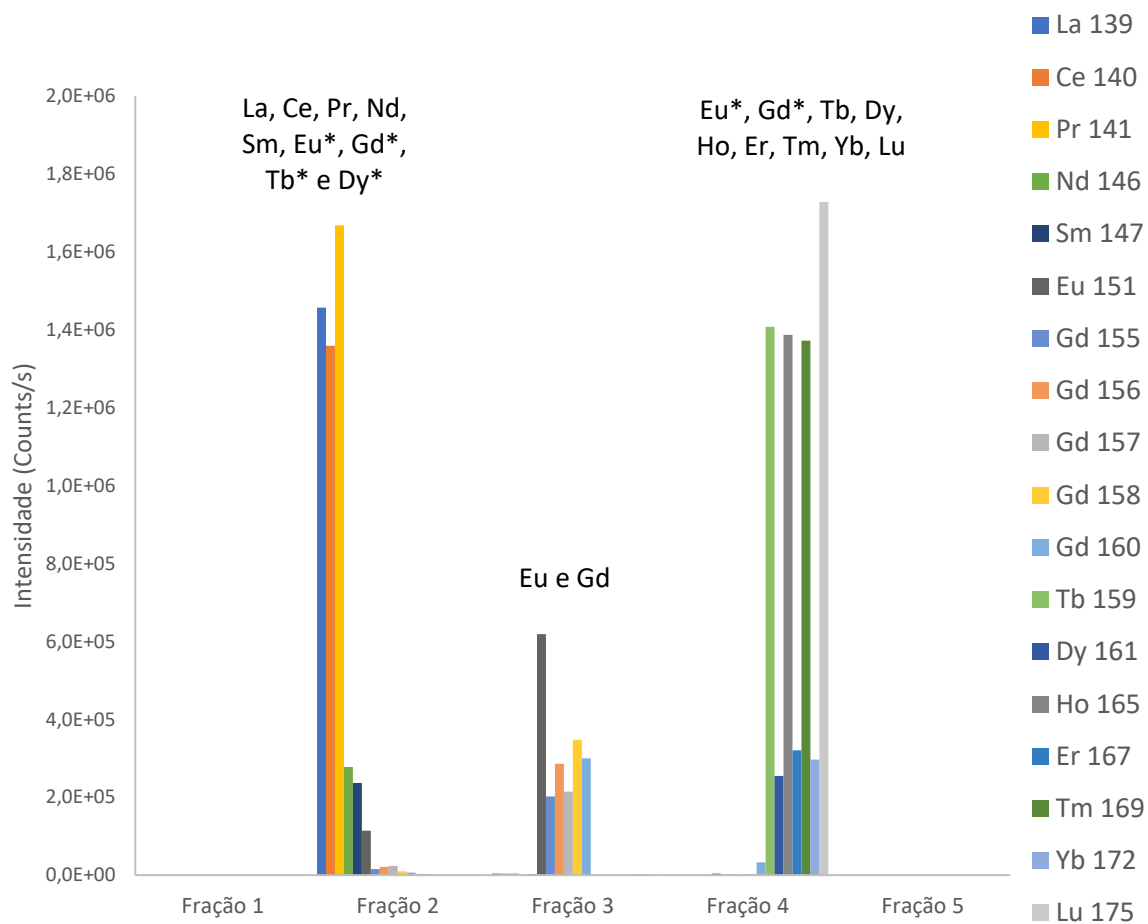


(* = partes eluídas fora da fração principal).

Figura 9 – Sinais de intensidade obtidos para cada fração no procedimento de separação dos ETR (10 ng mL^{-1}) na coluna empacotada com a resina DEHPA e empregando HCl como eluente.

Diferentes volumes e concentrações de HCl foram testadas após esse primeiro estudo visando maior eficiência de separação e de recuperação dos isótopos de Gd (conforme descrito no item 3.3.4.2). A condição que rendeu a melhor separação foi utilizando 2 mL de HCl $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ + 4 mL de HCl $0,30 \text{ mol L}^{-1}$ + 5 mL de HCl $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ (fração 2) para a eluição de concomitantes da matriz e LREE, seguida de 2,5 mL de HCl $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ + 2,5 mL de HCl $0,75 \text{ mol L}^{-1}$ (total 5 mL) (fração 3) contendo o par Eu-Gd, e por fim 5 mL de HCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$

L^{-1} + 3 mL de HCl 6,0 mol L^{-1} (fração 4) para eluição dos HREE e limpeza da coluna (foi passada pela coluna 5 mL de H_2O deionizada para remover o excesso de ácido, sendo coletada como fração 5). Na melhor condição (Figura 10 e 11), foi possível obter um perfil de separação muito bom (com menos de 0,5% de outros ETR na fração 3), havendo apenas o Eu presente na fração 3 (~ 81%). Porém, a recuperação para os isótopos de Gd ainda não estava de acordo com o recomendado. Apesar de uma melhora na recuperação (~ 90%) ainda era observado uma perda de isótopos de Gd sendo eluídos junto com os LREE no início da corrida de separação (fração 2). Para a fração de Gd que ficava retida após a fração 3, foi possível obter uma melhora, onde somente < 0,5% aparecia na eluição junto com os HREE (fração 4).



(* = partes eluídas fora da fração principal).

Figura 10 – Sinais de intensidade obtidos para o método otimizado para cada fração no procedimento de separação dos ETR (10 ng mL^{-1}) na coluna empacotada com a resina DEHPA e empregando HCl como eluente, após mudanças de parâmetros.

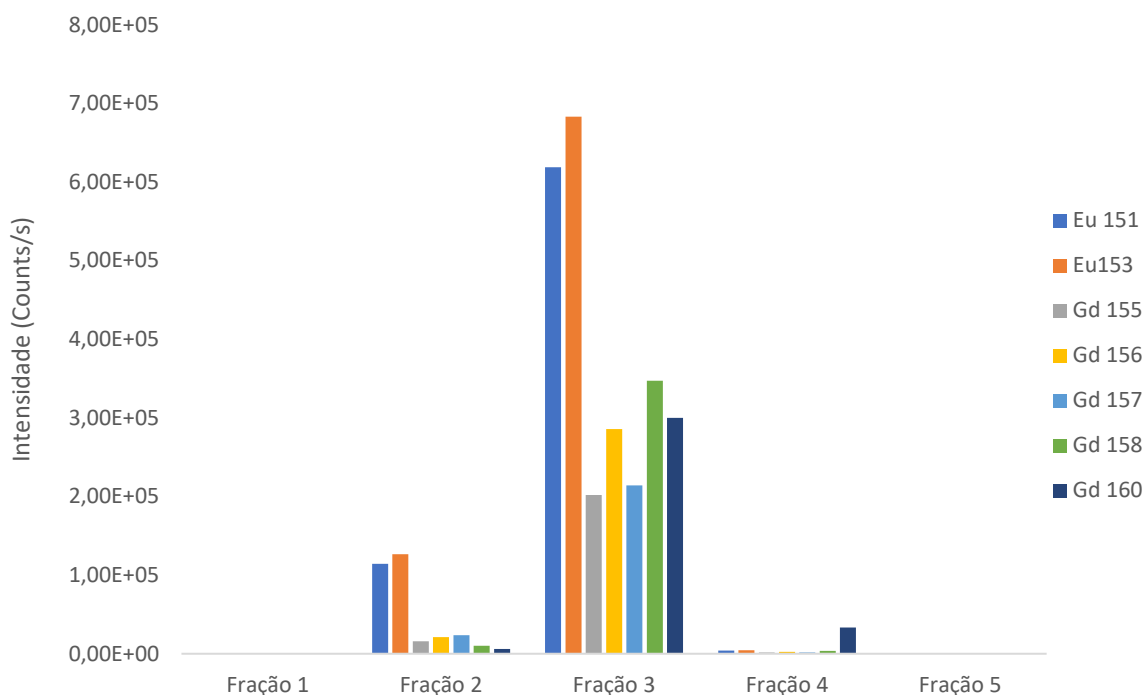


Figura 11 – Sinais de intensidade dos isótopos de Gd e Eu obtidos para o método otimizado para cada fração no procedimento de separação dos ETR (10 ng mL^{-1}) na coluna empacotada com a resina DEHPA e empregando HCl como eluente, após mudanças de parâmetros.

Com a recuperação não quantitativa, foi necessário pensar em uma nova estratégia para a separação e recuperação de Gd. Uma nova coluna foi preparada, essa mais longa (15 cm) e com diâmetro interno menor (3 mm). O sistema de separação foi então acoplado ao ICP-MS para que o perfil de separação fosse acompanhado on-line. Além da coluna nova, também foi investigada a influência da velocidade de fluxo no perfil de separação, e para isso, uma bomba peristáltica foi acoplada à coluna. Diferentes velocidades de fluxo foram avaliadas e verificou-se que a variação desse parâmetro não contribuiu para mudança no perfil de eluição. Sendo assim, optou-se por trabalhar

com a maior velocidade ($1,5 \text{ mL min}^{-1}$). Vale mencionar que velocidade de fluxo maiores geravam pressão no sistema, levando a desconexões dos tubos.

Novas condições de volume e concentração de ácido também foram investigadas para esse novo sistema. Além dos ETR também foram adicionados outros elementos (Na, Ca e Mg) verificar se foi mencionado na parte experimental comumente encontrados em altas concentrações em amostras ambientais para avaliar se provocariam efeitos na adsorção e eluição do Gd.

Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 12. É possível observar que os elementos Na, Ca e Mg são eluídos prontamente a passagem da solução ácida diluída. Em seguida é possível observar que entre os tempos de 1400 e 2000 segundos ocorre a completa eluição do Gd, junto com outros LREE.

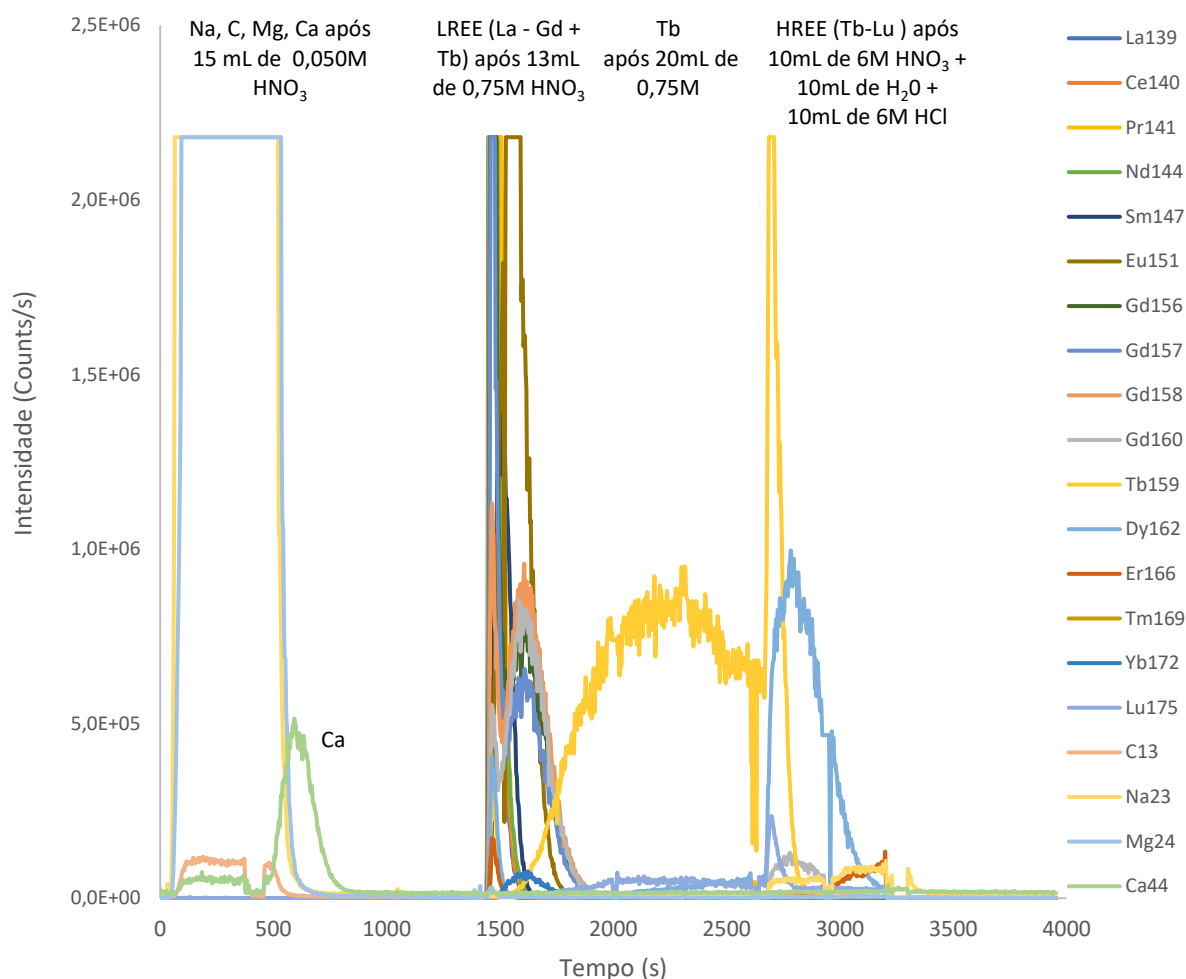


Figura 12 - Perfil de eluição dos ETR + Na, Mg e Ca para a coluna empacotada com a resina DEHPA com eluição realizada com HNO₃ (0,050 mol L⁻¹, 0,75 mol L⁻¹ e 6,0 mol L⁻¹), HCl (6,0 mol L⁻¹) e H₂O deionizada. Sistema acoplado ao ICP-MS e monitoramento da intensidade de sinal on-line.

Após as otimizações, o melhor procedimento para a separação de Gd, utilizando o método proposto por Carvalho et al (2017), com adaptações, foi: eluição com 15 mL de HNO₃ 0,050 mol L⁻¹ (fração 1) para eliminação dos concomitantes da matriz, 13 mL de HNO₃ de 0,75 mol L⁻¹ (fração 2) onde se coleta os LREE + isótopos de Gd e 10 mL de HNO₃ 6,0 mol L⁻¹ para remoção dos HREE. Foi observado que a lavagem com 10 mL de H₂O deionizada, seguida

de 10 mL de HCl 6,0 mol L⁻¹ foi a melhor condição para maior eficiência na limpeza. Com a condição otimizada foi possível promover a separação do par Eu-Gd com os LREE (La – Sm). Com isso, aproximadamente 98% de Gd era recuperado, porém essa eficiência só foi alcançada ao eluir os isótopos de Eu-Gd juntamente aos LREE, o que do ponto de vista de uma análise isotópica não é desejável. Por esse motivo, uma nova estratégia de separação empregando uma nova coluna com outra resina foi estudada.

4.7.2. Separação de Gd utilizando coluna com resina catiônica AG 50W-X8

Após a tentativa sem sucesso de empregar uma coluna empacotada com a resina DEHPA para a separação do par Eu-Gd, foi pensada uma nova estratégia para a realização desta separação. Alguns poucos trabalhos na literatura, relacionados à separação de ETR, apontam a resina trocadora catiônica AG 50W-X8 como alternativa (EUGSTER et al. 1970; HIDAKA et al. 1995; HIDAKA et al. 2006) sendo a eluição realizada com 2-ácido hidroxisobutírico (HIBA).

Diferentemente do observado para a resina DEHPA, o perfil de eluição dos ETR na resina catiônica AG 50W-X8 foi no sentido inverso, sendo eluídos primeiro os HREE. O que também foi observado nos estudos é que uma pequena fração de isótopos de Gd era eluída, desta vez, junto com os HREE (perdendo aproximadamente 2%, fora da fração principal, a qual deve conter apenas o par Eu-Gd). Nesse estudo, buscou-se uma condição ótima levando-se em consideração o compromisso entre o tempo de corrida, a separação do Gd e o volume de ácido utilizado. Usando o sistema em fluxo, a condição otimizada é

mostrada na Figura 13. É possível observar que o pico máximo da eluição dos isótopos de Gd ocorre em 1800 segundos. Porém, co-eluem neste intervalo outros ETR, como Lu, Tb, Dy e uma fração do Eu. O pico máximo de eluição do Eu ocorre em cerca de 2500 segundos, em seguida é possível observar que entre os tempos de 2700 e 3200 segundos ocorre a eluição dos outros LREE.

Assim como observado para o método empregando DEHPA (ver 4.7.1.), o método otimizado é eficiente para a separação do par Eu-Gd, com recuperações > 95%, apenas quando eluidos junto dos HREE (Tb – Lu). Como mencionado anteriormente essa condição não é desejável em análises isotópicas. Por esse motivo, uma nova estratégia de separação, agora combinando ambas as colunas e seus métodos, foi estudada.

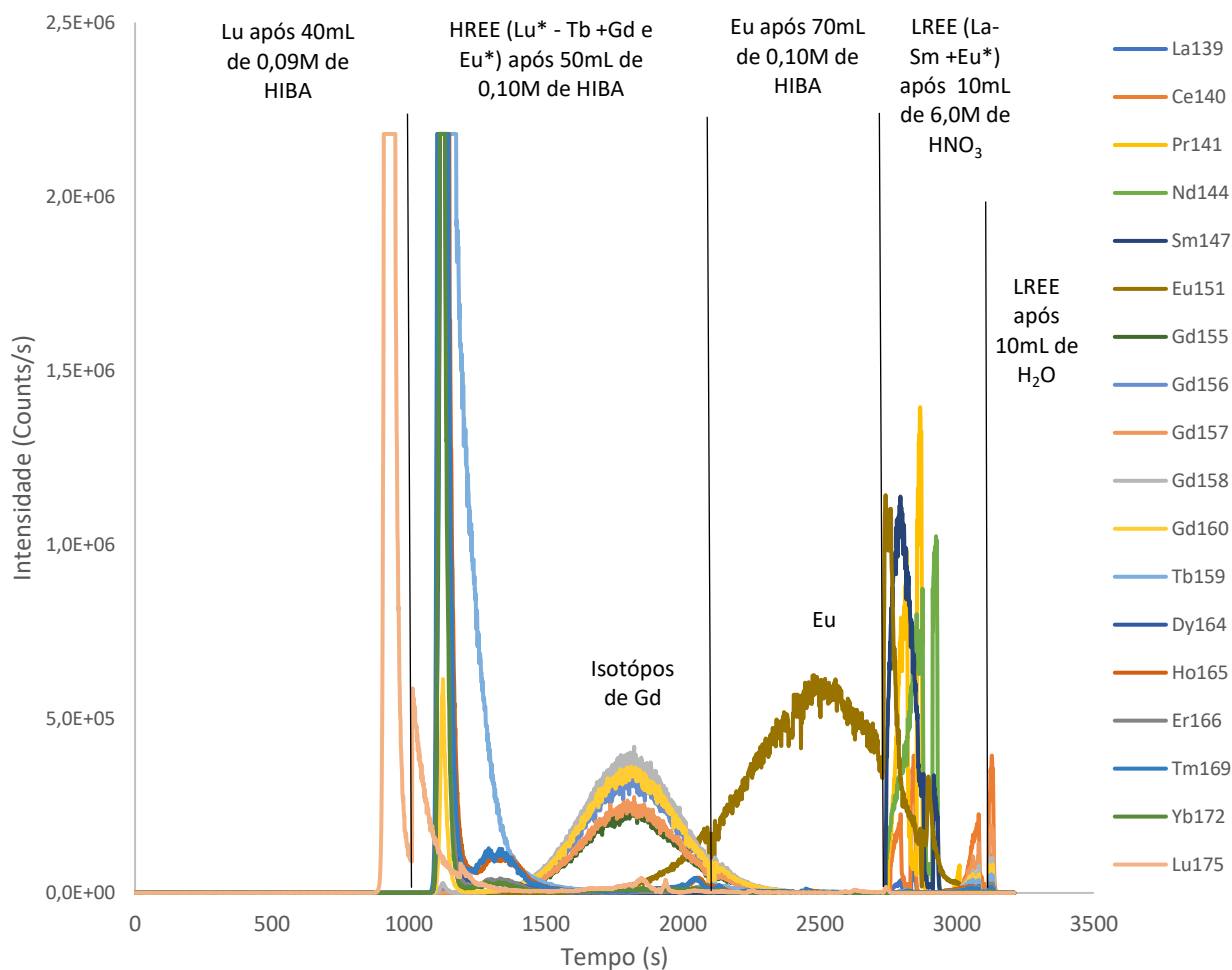
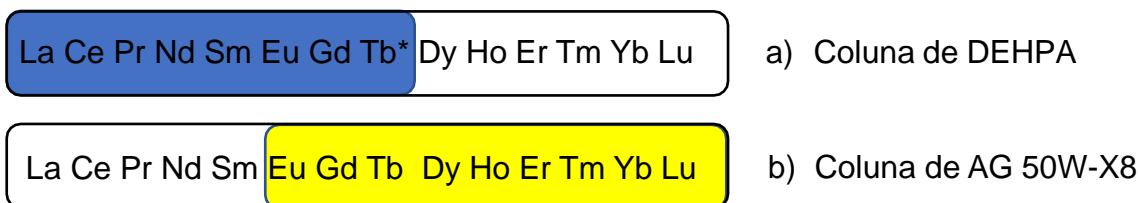


Figura 13 – Perfil de eluição dos ETR + Na, Mg e Ca para a coluna empacotada com a resina AG50W-X8 com eluição realizada com HIBA. Sistema acoplado ao ICP-MS e monitoramento da intensidade de sinal on-line.

4.7.3. Combinando os métodos de DEHPA e AG 50W-X8 para a separação dos isótopos de Gd

Como pode ser observado em ambos os métodos, naquele empregando a resina DEHPA foi possível promover uma separação dos LREE com os isótopos de Gd-Eu, enquanto que empregando a resina catiônica AG 50W-X8 a separação obtida era dos HREE com os isótopos de Gd-Eu (Figura 14). Assim,

foi proposta a combinação de duas colunas contendo essas resinas para uma separação mais eficiente dos isótopos de Gd-Eu.



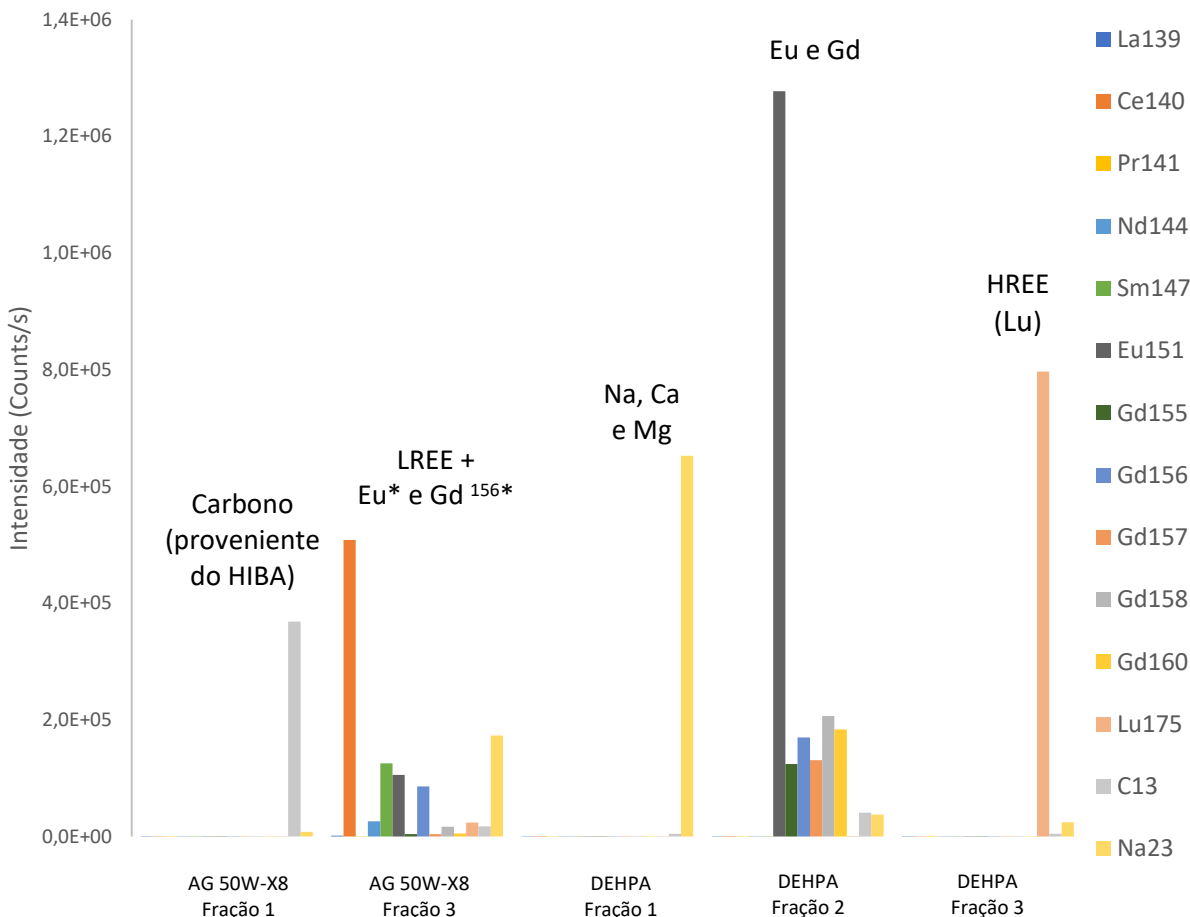
*(Tb presente em pequena quantidade após a corrida de separação)

Figura 14 – Ordem de separação dos ETR para as colunas investigadas (DEHPA e AG 50W-X8). a) LREE são separados primeiro ao empregar a coluna de DEHPA; b) HREE são separados primeiro ao empregar a coluna de AG50W-X8.

Além da combinação dos dois métodos, a influência de isótopos de Dy sobre os sinais obtidos para os isótopos de Gd foi avaliada. Esse estudo foi realizado pois, havia a suspeita de que os sinais registrados para Gd¹⁵⁶ e Gd¹⁵⁸ no início das corridas dos métodos descritos nos itens 4.7.1. e 4.7.2. poderiam ser na verdade Dy¹⁵⁶ e Dy¹⁵⁸. Nesse sentido, uma nova solução mix de ETR foi preparada, essa contendo apenas Ce (representando os LREE), Sm, Eu (adjacentes ao Gd), Lu (representando os HREE) e Gd. Essa nova solução foi preparada de modo a não conter Dy.

Assim, o método combinado foi aplicado, sendo o perfil da separação e os valores de recuperação avaliados e comparado àqueles obtidos nos métodos investigados anteriormente. O método combinado consistiu em aplicar o método AG50W-X8 primeiro, seguido do método DEHPA.

A avaliação do rendimento da separação foi feita medindo a concentração de Eu-Gd presente em cada fração. O perfil da concentração em cada fração é mostrado na Figura 15.



(* = partes eluidas fora da fração principal).

Figura 15 - Perfil da concentração dos ETR (1,0 µg) + Na e C em cada fração dos métodos combinados (métodos AG50W-X8 e DEHPA).

Os dados obtidos revelaram que ao aplicar o método combinado, a separação dos isótopos de Gd dos demais ETR foi boa, com < 0,5% da quantidade inicial dos outros ETR presente na fração contendo Gd, com exceção do Eu, o qual era coletado com ~ 95% da quantidade inicial (Fração 2, Figura

15). A recuperação dos isótopos de Gd foi reprodutiva com valores > 96%, com exceção dos isótopos Gd^{156} e Gd^{158} , recuperados com ~ 56% e ~ 89%, respectivamente. Esses valores estão abaixo do esperado para a obtenção de medida de razão isotópicas com alta exatidão. Esses dados mostraram que mesmo na ausência de Dy as recuperações para esses isótopos foram similares às aquelas obtidas anteriormente, o que se pode concluir que não houve interferência de Dy sobre Gd nas medidas realizada por ICP-MS. Como foi verificado que o que se perde no início das corridas são os isótopos Gd^{156} e Gd^{158} , temos forte indícios de que há um fracionamento isotópico do Gd durante o processo de separação, o que é indesejado quando o objetivo é realizar medidas de razão isotópica. O processo de fracionamento resulta em uma separação não quantitativa, e como mostrado nesse estudo, com valores de recuperação < 95%. Apesar das recuperações para os demais isótopos (Gd^{155} , Gd^{157} e Gd^{160}) serem > 95%, também é desejável para análises isotópicas que se utilize as informações de todos os isótopos do elemento de interesse, de modo a não se perder informações importante para a aplicação em questão.

Identificou-se que a perda dos isótopos de Gd, principalmente os Gd^{156} e Gd^{158} , acontecia na fração 3 do método com AG 50W-X8, ou seja, os isótopos ficavam retidos na coluna, não havendo a eluição completa destes na fração 2. Com isso, foi feita uma reciclagem da fração 3 do método AG 50W-X8, onde após a coleta da fração, a solução foi evaporada até secura e o resíduo redissolvido com $0,09 \text{ mol L}^{-1}$ de HIBA, sendo então reintroduzido na coluna.

A corrida cromatográfica foi realizada novamente e a fração 2 (AG 50W-X8) coletada e misturada com a solução anterior, sendo então submetida às outras etapas do preparo para a análise final. Os valores de recuperação obtidos

reciclando a fração 3 (AG 50W-X8) e não reciclando, são mostrados na Tabela 21.

Tabela 21 – Valores médios de recuperação (n = 2) para os isótopos de Gd com e sem a aplicação da reciclagem da fração 3 (AG50W-X8).

	Gd¹⁵⁵	Gd¹⁵⁶	Gd¹⁵⁷	Gd¹⁵⁸	Gd¹⁶⁰
Sem reciclagem	95,8 ±1,1	56,3 ±2,5	95,8 ±1,3	89,3 ±1,6	96,1 ±1,2
Com reciclagem	99,8 ±0,1	66,1 ±1,0	99,6 ±0,2	94,6 ±2,0	99,8 ±0,1

Como se pode observar, a etapa de reciclagem da fração 3 (AG 50W-X8) contribuiu com um aumento da recuperação de todos os isótopos de Gd, com destaque para Gd¹⁵⁵, Gd¹⁵⁷ e Gd¹⁶⁰, com recuperações superiores a 99%. Já para os isótopos Gd¹⁵⁶ e Gd¹⁵⁸ apesar da melhora de rendimento, os valores de recuperação ainda ficaram abaixo do esperado. De modo ideal, todos os isótopos do elemento de interesse devem apresentar recuperação > 95% ou então informações importantes podem ser perdidas ao empregar razão isotópica com o fim de estudar, por exemplo, as variações isotópicas de um dado elemento em amostras de diferentes procedências.

Os valores de delta (δ ‰) para determinações das razões isotópicas realizadas no MC ICP-MS após a aplicação de cada método estão mostrados na Tabela 22.

Tabela 22 – Valores de delta (δ ‰) calculados a partir da determinação das razões isotópicas por MC ICP-MS das soluções de ETR após aplicação dos métodos de separação investigados para a separação dos isótopos de Eu-Gd.

	Razão entre os isótopos de Gd			
	Gd ^{155/158}	Gd ^{156/158}	Gd ^{157/158}	Gd ^{160/158}
Padrão Gd	0,000 ± 0,002	0,008 ± 0,003	0,003 ± 0,001	0,006 ± 0,003
Método 1*	0,193 ± 0,000	0,110 ± 0,004	0,048 ± 0,000	-0,001 ± 0,007
Método 2*	0,136 ± 0,021	0,120 ± 0,010	-0,008 ± 0,009	-0,005 ± 0,003
Método 3*	0,042 ± 0,010	0,537 ± 0,007	-0,070 ± 0,012	-0,065 ± 0,005
Método 4*	0,022 ± 0,002	0,332 ± 0,002	-0,017 ± 0,001	-0,072 ± 0,001

* Método 1: DEHPA; Método 2: AG 50W-X8; Método 3: DEHPA + AG50W-X8 sem reciclagem; Método 4: DEHPA + AG50W-X8 com reciclagem.

O valor de δ foi calculado a partir da Equação 3, aplicando o método de correção de desvios de massas (C-SSBIN – *Standard-sample bracketing internal normalization*), onde $R^{i/j}$ é a razão isotópica real, $r^{i/j}$ é razão isotópica medida, m_i/m_j são as massas dos isótopos de interesse e f é o fator de correção (YANG, 2009).

$$R^{i/j} = r^{i/j} (m_i/m_j)^f \quad (3)$$

O fator de correção (f) é primeiro determinado em padrões que possuem composição isotópica conhecida. As amostras são analisadas de modo alternado aos padrões em um padrão “sanduíche”. O valor resultante é aplicado para o cálculo das razões isotópicas do analito nas amostras. Essa estratégia é empregada devido a não disponibilidade de materiais certificados com composição isotópica conhecida que possam ser utilizados na correção dos desvios de massas em análises dessa natureza. Assim, a diferença

relativa das razões isotópicas entre amostras e um padrão são reportadas como um valor de δ , por meio da Equação 4:

$$\delta = \left(\frac{R_T^{amostra}}{R_T^{padr\tilde{a}o}} - 1 \right) \times 1000 \text{ ‰} \quad (4)$$

Onde δ se refere ao valor de delta, $R_T^{amostra}$ e $R_T^{padr\tilde{a}o}$ são as razões isotópicas corrigidas para os desvios de massas.

Como nesses estudos o padrão de Gd foi empregado para simular as amostras e desenvolver o método, o que se esperava após as análises eram valores de δ iguais a zero. Os valores distantes de zero observados principalmente para a razão $Gd^{156/158}$ reforçam a limitação do método para a aplicação da razão isotópica para Gd.

No entanto, o método final, combinando ambas as resinas, mostrou potencial para aplicação em amostras reais para a separação de Gd total dos outros ETR e outras espécies concomitantes. Durante os estudos, o método se mostrou versátil, sendo que com ajustes de concentração e volume de ácido utilizados é possível se obter a separação de outros ETR, os quais também apresentam aplicações em diferentes áreas, quando o interesse é a determinação da razão isotópica.

5. CONCLUSÕES

O método proposto de digestão com mistura oxidante ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$) em sistema aberto se mostrou eficiente para tratamento de amostras de macrófitas e extração dos elementos terras raras (ETR) em amostras de sedimento. O método foi aplicado na determinação de ETR de interesse em amostras de macrófitas (*E. crassipes* e *S. herzogii*), águas e sedimentos coletados em dois pontos distintos da Represa de Guarapiranga (Embu-Guaçu e Parelheiros) esse último impactado especialmente por efluente domésticos. Os métodos propostos se mostraram versáteis, eficiente, rápido e aplicável para amostras de diferentes naturezas, com boas precisão e exatidão, mostrando ser uma excelente alternativa no tratamento de amostras ambientais em que, muitas vezes, é necessário o processamento de muitas amostras.

Ao aplicar a normalização (*Post-Archean Australian Shale - PAAS*) aos resultados obtidos para as concentrações dos elementos nas amostras de macrófitas, água e sedimento foi possível entender melhor o padrão de distribuição dos ETR. Apesar das amostragens terem sido realizadas em períodos distintos, observou-se uma concordância entre os perfis de distribuição das amostras. As amostras de macrófitas apresentaram enriquecimento para os LREE ($\text{La}_n/\text{Yb}_n = 2,9$ e $1,9$, para Embu-Guaçu e Parelheiros, respectivamente), sugerindo que esses elementos por estarem associados a partículas de SiO_2 e oxi-hidróxido de Fe, são absorvidos pelas raízes dessas plantas. As amostras de águas apresentaram enriquecimento em HREE ($\text{La}_n/\text{Yb}_n = 0,43$ e $0,45$, para Embu-Guaçu e Parelheiros, respectivamente), sugerindo que a maior afinidade dos LREE por partículas minerais e a subsequente remoção daquelas $> 0,45 \mu\text{m}$

na etapa de filtração, resulta no fracionamento dos LREE em relação aos HREE, quais estão preferencialmente dissolvidos em solução na forma de complexos. Além disso, as amostras apresentaram acentuada anomalia positiva para Gd (32,1 e 38,2) para Embu-Guaçu e Parelheiros, respectivamente. Tais valores sugerem que esse elemento tem origem em fontes antrópicas. Com relação aos sedimentos, as amostras de ambos os pontos de coleta (Embu-Guaçu e Parelheiros) possuem perfis regulares similares, com enriquecimento para LREE e MREE em relação aos HREE. Valores próximos a 1 para Ce/Ce* sugerem que os sedimentos são terrígenos e argilas vermelhas (ricos em oxi-hidróxidos de Fe). A única distinção entre as amostras é uma anomalia negativa para o Eu no sedimento de Embu-Guaçu, podendo indicar que a composição do sedimento tem maiores frações de silte e argila em relação a fração a parte arenosa.

Os estudos de disponibilidade na interface sedimento-água exploraram a extração e a precipitação de ETR por espécies aniônicas, enquanto que espécies catiônicas foram empregadas no estudo de troca iônica. Considerando pH=7, foi possível observar que a presença de $F^- > Cl^- \approx$ ácido fúlvico promove a extração de ETR, sem fracionamento. No estudo de precipitação, onde se empregou as mesmas espécies, foi observado a sequência de remoção dos ETR da solução (precipitação) para $F^- > PO_4^{3-} >$ ácido fúlvico $\approx SO_4^{2-}$. PO_4^{3-} mostrou-se eficiente na precipitação dos ETR leves (La - Nd, com exceção do Pr), ácido fúlvico e SO_4^{2-} mostraram eficiência similares, porém ácido fúlvico foi mais eficiente na precipitação do ETR leves e SO_4^{2-} na precipitação dos ETR pesados (Er - Lu). Por fim, o estudo de troca iônica mostrou que apenas o Al^{3+} foi capaz de mobilizar os ETR presentes no sedimento, o que está de acordo com a literatura, onde

estudos feitos em rios e lagos mostraram a correlação de Al^{3+} e ETR, sugerindo que essas espécies apresentam comportamentos geoquímicos semelhantes.

A utilização de coluna preenchida com a resina DEHPA para a separação de par Gd-Eu não foi bem sucedida. Após otimizações de concentração e volume do eluente (HCl), verificou-se que na melhor condição, a recuperação de Gd era de 99%, porém, com a presença de elementos terra raras leves (LREE; La, Ce, Pr, Nd e Sm). O uso de coluna preenchida com resina AG 50W-X8 mostrou perfil de eluição inverso ao observado para DEHPA, com eluição primeira dos HREE, porém com perdas de Gd nas frações de eluições iniciais e também com retenção do Gd na coluna. Combinando os métodos, usando coluna preenchida com AG 50W-X8 e coluna preenchida com DEHPA melhorou a separação dos isótopos de Gd de outros ETR e aumentou a recuperação para ~ 96%. No entanto, foi observado fracionamento para os isótopos Gd^{156} (56% de recuperação) e Gd^{158} (89% de recuperação). Esses dois isótopos ficavam retidos na primeira coluna (AG 50W-X8), sendo apenas eluídos quando a coluna era lavada (fração 3). Ao reciclar a fração 3 da coluna AG 50W-X8, foi possível observar uma melhora ainda maior das recuperações, onde Gd^{156} (66% de recuperação) e Gd^{158} (95% de recuperação). O método final, combinando ambas as resinas, mostrou potencial para aplicação em amostras reais para a medida de razão isotópica de Gd, apesar de fracionamento isotópico observado para os isótopos Gd^{156} e Gd^{158} . O método com a combinação das colunas se mostrou versátil, sendo que com ajustes de concentração e volume de ácido utilizados, ele pode ser aplicado para outros elementos ETR.

O fato de não ter conseguido isótopo de Gd^{156} , ainda que há a possibilidade de separar 3 isótopos com mais de 95% de recuperação, o fato de não ter eficiência para Gd^{156} faz com que o método não seja aplicado para razão isotópica de Gd em amostras ambientais.

6. REFERENCIAL BIBLIOGRÁFICO

ABDELNOUR, S. A. et al. Impacts of rare earth elements on animal health and production: Highlights of cerium and lanthanum. **Science of the Total Environment**, v. 672, p. 1021-1032, 2019.

ADEEL, M. et al. Cryptic footprints of rare earth elements on natural resources and living organisms. **Environment international**, v. 127, p. 785-800, 2019.

ALI, S. H. Social and environmental impact of the rare earth industries. **Resources**, v. 3, n. 1, p. 123-134, 2014.

ALIBO, D.; NOZAKI, Y. Rare earth elements in seawater: particle association, shale-normalization, and Ce oxidation. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 3-4, p. 363-372, 1999.

AMORIM, A. et al. Assessing rare-earth elements and anthropogenic gadolinium in water samples from an urban artificial lake and its tributaries in the Brazilian Federal District. **Microchemical Journal**, v. 148, p. 27-34, 2019.

ATIBU, E. K. et al. High contamination in the areas surrounding abandoned mines and mining activities: An impact assessment of the Dilala, Luilu and Mpingiri Rivers, Democratic Republic of the Congo. **Chemosphere**, v. 191, p. 1008-1020, 2018.

BAKER, A. J. M. et al. Ecophysiology of metal uptake by tolerant plants. **Heavy metal tolerance in plants: evolutionary aspects**, v. 2, p. 155-165, 1990.

BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, v. 10, n. 4, p. 1285-1303, 2019.

- BALCAEN, L; MOENS, L; VANHAECKE, F. Determination of isotope ratios of metals (and metalloids) by means of inductively coupled plasma-mass spectrometry for provenancing purposes-A review. **Spectrochimica ActaPart B: Atomic Spectroscopy**, v. 65, n. 9, p. 769-786, 2010.
- BASU, A. et al. Bioaccumulation of neodymium oxide (REE) and its effects on the growth and physiological changes of wheat and rice seedlings: A hydroponics study under plant growth chamber. **e-Planet**, v. 14, n. 2, p. 33-40, 2016.
- BATTSENGEL, A. et al. Recovery of light and heavy rare earth elements from apatite ore using sulphuric acid leaching, solvent extraction and precipitation. **Hydrometallurgy**, v. 179, p. 100-109, 2018.
- BAU, M.; DULSKI, P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 143, n. 1-4, p. 245-255, 1996.
- BAU, M.; DULSKI, P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 143, n. 1-4, p. 245-255, 1996.
- BECKER, J. S. **Inorganic mass spectrometry: principles and applications**. Chichester, England: John Wiley & Sons, 2007.
- BEYRUTH, Z. **Comunidade fitoplanctônica da represa de Guarapiranga: 1991-92: aspectos ecológicos sanitários e subsídios para reabilitação da qualidade ambiental**. 1996. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- BINNEMANS, K. et al. Rare-earth economics: the balance problem. **Jom**, v. 65, n. 7, p. 846-848, 2013.

- BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4283-4374, 2009.
- BORAI, E.; EID, M.; ALY, H. Determination of REEs distribution in monazite and xenotime minerals by ion chromatography and ICP-AES. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 372, n. 4, p. 537-541, 2002.
- BRAUN, M. et al. Can aquatic macrophytes be biofilters for gadolinium based contrasting agents? **Water research**, v. 135, p. 104-111, 2018.
- BUENO, A. S. et al. Evaluation of water quality in fee-fishing ponds located in Guarapiranga's sub basin, Upper Tietê River basin, São Paulo State. **Brazilian Journal of Biology**, v. 80, n. 2, p. 319-329, 2020.
- CAI, L.; NYACHOTI, C. M.; KIM, I. H. Impact of rare earth element-enriched yeast on growth performance, nutrient digestibility, blood profile, and fecal microflora in finishing pigs. **Canadian Journal of Animal Science**, v. 98, n. 2, p. 347-353, 2018.
- CHAKHMOURADIAN, A. R.; WALL, F. Rare earth elements: minerals, mines, magnets (and more). **Elements**, v. 8, n. 5, p. 333-340, 2012.
- CHENG, J. et al. Immune dysfunction and liver damage of mice following exposure to lanthanoids. **Environmental Toxicology**, v. 29, n. 1, p. 64-73, 2014.
- COLIM, A. et al. Reversed-phase high-performance liquid chromatography for the determination of 15 rare earth elements in surface water sample collected in a mining area from Lavras do Sul/RS, Brazil. **Chromatographia**, v. 82, n. 5, p. 843-856, 2019.

- COLOMBO, S.M.; DOS SANTOS, L.B.O.; MASINI, J.C.; ABADE, G. Propriedades ácido-base e de complexação de ácidos 'humico e fúlvico isodados de vermicomposto. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1261-1266, 2007.
- DA SILVA, Y. et al. Bed and suspended sediment-associated rare earth element concentrations and fluxes in a polluted Brazilian river system. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 34, p. 34426-34437, 2018.
- DAS, S.A; GOSWAMI, S.; TALUKDAR, A. D. Physiological responses of water hyacinth, *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms, to cadmium and its phytoremediation potential. **Turkish Journal of Biology**, v. 40, n. 1, p. 84-94, 2016.
- DE BAAR, H. J. W. et al. Rare earth elements in the Atlantic and Pacific Oceans. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 49, p. 1943-1959, 1985.
- DE CAMPOS, F.; ENZWEILER, J. Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia River and Anhumas Creek, Southeast Brazil. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 188, n. 5, p. 281, 2016.
- DE CARVALHO, G; OLIVEIRA, P; YANG, L. Determination of europium isotope ratios in natural waters by MC-ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, n. 5, p. 987-995, 2017.
- DE OLIVEIRA, C. et al. Bioaccumulation and effects of lanthanum on growth and mitotic index in soybean plants. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 122, p. 136-144, 2015.

- DRAGO, G. et al. Relationship between domestic smoking and metals and rare earth elements concentration in indoor PM_{2.5}. **Environmental Research**, v. 165, p. 71-80, 2018.
- EUGSTER, O. et al. Isotopic composition of gadolinium and neutron-capture effects in some meteorites. **Journal of Geophysical Research**, v. 75, n. 14, p. 2753-2768, 1970.
- FANG, H. et al. Electro-kinetic Separation of Rare Earth Elements Using a Redox-Active Ligand. **Angewandte Chemie**, v. 129, n. 43, p. 13635-13639, 2017.
- FELDBAUM, P. A. **Determinação de terras raras em material geológico por ICP OES**. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.\
- FERNÁNDEZ-CALIANI, J. C.; BARBA-BRIOSO, C.; DE LA ROSA, J. D. Mobility and speciation of rare earth elements in acid minesoils and geochemical implications for river waters in the southwestern Iberian margin. **Geoderma**, v. 149, n. 3-4, p. 393-401, 2009.
- FIOROTO, A. M. et al. Analytical Capabilities of the Community Bureau of Reference Protocol to Estimate the Mobility of Nutrients and Toxic Elements from Mineral Fertilizer. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 66, n. 25, p. 6255-6261, 2018.
- FISHER, A; KARA, D. Determination of rare earth elements in natural water samples – A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies. **Analytica Chimica Acta**, v. 935, p. 1-29, 2016.
- FRANKLIN, R. L.; FÁVARO, D. I. T.; DAMATTO, S. R. Trace metal and rare earth elements in a sediment profile from the Rio Grande Reservoir, Sao Paulo, Brazil: determination of anthropogenic contamination, dating, and

- sedimentation rates. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 307, n. 1, p. 99-110, 2016.
- FU, Z. et al. Copper and zinc, but not other priority toxic metals, pose risks to native aquatic species in a large urban lake in Eastern China. **Environmental Pollution**, v. 219, p. 1069-1076, 2016.
- GALHARDI, J. A. et al. Bioavailability of trace metals and rare earth elements (REE) from the tropical soils of a coal mining area. **Science of The Total Environment**, v. 717, p. 134484, 2020.
- GAMBOGI, J.; CORDIER, D. J. Minerals yearbook, rare earths. **US Geological Survey**, Virginia, USA, 2016.
- GANGULI, R.; COOK, D. R. Rare earths: A review of the landscape. **MRS Energy & Sustainability**, v. 5, 2018.
- GOLEV, A. et al. Rare earths supply chains: Current status, constraints and opportunities. **Resources Policy**, v. 41, p. 52-59, 2014.
- GONG, Y.; ZHAO, D.; WANG, Q. An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade. **Water Research**, v. 147, p. 440-460, 2018.
- GOODENOUGH, K. M.; WALL, F.; MERRIMAN, D. The rare earth elements: demand, global resources, and challenges for resourcing future generations. **Natural Resources Research**, v. 27, n. 2, p. 201-216, 2018.
- GUEROULT, R.; RAX, J.; FISCH, N. J. Opportunities for plasma separation techniques in rare earth elements recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 182, p. 1060-1069, 2018.
- GUNN, G. (Ed.). Critical metals handbook. **John Wiley & Sons**, 2014.

- GWENZI, W. et al. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. **Science of the Total Environment**, v. 636, p. 299-313, 2018.
- HAQUE, N. et al. Rare earth elements: Overview of mining, mineralogy, uses, sustainability and environmental impact. **Resources**, v. 3, n. 4, p. 614-635, 2014.
- HE, M. L.; RAMBECK, W. A. Rare earth elements-a new generation of growth promoters for pigs? **Archives of Animal Nutrition**, v. 53, n. 4, p. 323-334, 2000.
- HENRÍQUEZ-HERNÁNDEZ, L. et al. Blood levels of toxic metals and rare earth elements commonly found in e-waste may exert subtle effects on hemoglobin concentration in sub-Saharan immigrants. **Environment International**, v. 109, p. 20-28, 2017.
- HIDAKA, H.; EBIHARA, M.; SHIMA, M. Determination of the isotopic compositions of samarium and gadolinium by thermal ionization mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 67, n. 8, p. 1437-1441, 1995.
- HIDAKA, H.; YONEDA, S.; MARTI, K. Regolith history of the aubritic meteorite parent body revealed by neutron capture effects on Sm and Gd isotopes. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 13, p. 3449-3456, 2006.
- HOU, Q et al. Use of Ga for mass bias correction for the accurate determination of copper isotope ratio in the NIST SRM 3114 Cu standard and geological samples by MC-ICPMS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 31, n. 1, p. 280-287, 2016.

- HU, Z. et al. Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review. **Journal of Plant Nutrition**, v. 27, n. 1, p. 183-220, 2004.
- IBGE, Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. 2016. Disponível em: <https://ww2.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/estimativa2016/default.sh>
[tm](#)
- INGRI, J. et al. Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. **Chemical Geology**, v. 166, n. 1-2, p. 23-45, 2000.
- IUPAC, 2005. Nomenclature of inorganic chemistry – IUPAC recommendations 2005. Chem. Int. Newsmag. IUPAC 27.
<https://doi.org/10.1515/ci.2005.27.6.25>.
- JOHANNESSON, K. H. et al. Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA. **Chemical Geology**, v. 209, n. 3-4, p. 271-294, 2004.
- JOHANNESSON, K. H. et al. Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: assessing the role of carbonate and phosphate ions. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 139, n. 1-2, p. 305-319, 1996.
- JOHANNESSON, K. H.; ZHOU, X. Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 1, p. 153-165, 1999.
- JOWITT, S.M. et al. Recycling of the rare earth elements. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 13, p. 1-7, 2018.

- KANAZAWA, Y.; KAMITANI, M. Rare earth minerals and resources in the world. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 408, p. 1339-1343, 2006.
- KENNEDY, J.C. Rare earth production, regulatory USA/International constraints and Chinese dominance: The economic viability is bounded by geochemistry and value chain integration. In: **Rare Earths Industry**. Elsevier, 2016. p. 37-55.
- KHADIJEH, R. Ebrahim S. et al. Rare earth elements distribution in marine sediments of Malaysia coasts. **Journal Rare Earths**, v. 27, n. 6, p. 1066-1071, 2009.
- KHAN, A. M. et al. Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 29, p. 22764-22789, 2017.
- KIM, C. et al. Leaching kinetics of lanthanum in sulfuric acid from rare earth element (REE) slag. **Hydrometallurgy**, v. 146, p. 133-137, 2014.
- KNAPPE, A. et al. Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. **Geochemistry**, v. 65, n. 2, p. 167-189, 2005.
- KULAKSIZ, S.; BAU, M. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. **Applied Geochemistry**, v. 26, n. 11, p. 1877-1885, 2011.
- KULAKSIZ, S.; BAU, M. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. **Applied Geochemistry**, v. 26, n. 11, p. 1877-1885, 2011.

- LACAL-ARÁNTGUI, R. Materials use in electricity generators in wind turbines—state-of-the-art and future specifications. **Journal of Cleaner Production**, v. 87, p. 275-283, 2015.
- LAVEZZO, B. et al. Detection of rare-earth elements using fiddler crabs *Leptuca leptodactyla* (Crustacea: Ocypodidae) as bioindicators in mangroves on the coast of São Paulo, Brazil. **Science of The Total Environment**, v. 738, p. 139787, 2020.
- LI, Q. et al. Removal of Pb, Zn, Cu, and Cd by two types of *Eichhornia crassipes*. **Environmental Engineering Science**, v. 33, n. 2, p. 88-97, 2016.
- LIANG, T.; LI, K.; WANG, L. State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, n. 3, p. 1499-1513, 2014.
- LIU, H. et al. Rare earth elements sorption to iron oxyhydroxide: Model development and application to groundwater. **Applied Geochemistry**, v. 87, p. 158-166, 2017.
- LIU, H. et al. Bone Mineral Density in Population Long-Term Exposed to Rare Earth Elements from a Mining Area of China. **Biological Trace Element Research**, 2020.
- LOKSHIN, E. P.; TAREEVA, O. A.; ELIZAROVA, I. P. A study of the sulfuric acid leaching of rare-earth elements, phosphorus, and alkali metals from phosphodihydrate. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 83, n. 6, p. 958-964, 2010.
- LONG, K. R. et al. The principal rare earth elements deposits of the United States: A summary of domestic deposits and a global perspective. In: **Non-Renewable Resource Issues**. Springer, Dordrecht, 2012. p. 131-155.

- LU, C. C. et al. Global nitrogen and phosphorus fertilizer use for agriculture production in the past half century: shifted hot spots and nutrient imbalance. **Earth System Science Data**, v. 9, p. 181, 2017.
- MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.
- MAY, T. W.; WIEDMEYER, R.H. A table of polyatomic interferences in ICP-MS. **Atomic Spectroscopy-Norwalk Connecticut**, v. 19, p. 150-155, 1998.
- MCLENNAN, S. M. et al. Early Proterozoic crustal evolution: Geochemical and NdPb isotopic evidence from metasedimentary rocks, southwestern North America. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 59, n. 6, p. 1153-1177, 1995.
- MEHMOOD, M. Rare earth elements-a review. **Journal of Ecology and Natural Resources**, v. 2, p. 1-6, 2018.
- MERYEM, B. et al. Distribution of rare earth elements in agricultural soil and human body (scalp hair and urine) near smelting and mining areas of Hezhang, China. **Journal of Rare Earths**, v. 34, n. 11, p. 1156-1167, 2016.
- MICHAELIDES, K. et al. Tracing sediment redistribution across a break in slope using rare earth elements. **Earth Surface Processes and Landforms: The Journal of the British Geomorphological Research Group**, v. 35, n. 5, p. 575-587, 2010.
- MIGASZEWSKI, Z. M.; GAŁUSZKA, A. The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 5, p. 429-471, 2015.

- MORTATTI, B. C.; ENZWEILER, J. Major ions and rare earth elements hydrogeochemistry of the Atibaia and Jaguari rivers subbasins (Southeast Brazil). **Applied Geochemistry**, v. 111, p. 104461, 2019.
- NATH, B. N. et al. Rare earth element patterns of the Central Indian Basin sediments related to their lithology. **Geophysical Research Letters**, v. 19, n. 12, p. 1197-1200, 1992.
- NCUBE, S. et al. Environmental fate and ecotoxicological effects of antiretrovirals: A current global status and future perspectives. **Water Research**, v. 145, p. 231-247, 2018.
- NIKANOROV, A. M. Oddo-Harkins evenness rule as an indication of the abundances of chemical elements in the Earth's hydrosphere and estimations of the nature of cosmic bodies. **Geochemistry International**, v. 54, n. 5, p. 464, 2016.
- NORTON, S.A; PIERRET, M.C.; KOPACEK, J.; HANDLEY, M.J.; PERRY, R.H. Long-term dynamics of watershed leaching and lake sediment sequestration of rare earth elements following deglaciation of two mountain watersheds. **Journal Paleolimnology**, v. 55, p. 209-222, 2016.
- OMODARA, L. et al. Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications-A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 236, p. 117573, 2019.
- PAGANO, G. et al. Human exposures to rare earth elements: Present knowledge and research prospects. **Environmental Research**, v. 171, p. 493-500, 2019.
- PAGANO, G. et al. Rare earth elements in human and animal health: state of art and research priorities. **Environmental Research**, v. 142, p. 215-220, 2015.

- PANG, X.; LI, D.; PENG, A. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 9, n. 2, p. 143, 2002.
- PIPER, D. Z. Rare earth elements in the sedimentary cycle: a summary. **Chemical Geology**, v. 14, n. 4, p. 285-304, 1974.
- PIPER, D. Z.; BAU, M. Normalized rare earth elements in water, sediments, and wine: identifying sources and environmental redox conditions. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 2013, 2013.
- RABIET, M. et al. Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). **Chemosphere**, v. 75, n. 8, p. 1057-1064, 2009.
- REZANIA, S. et al. Perspectives of phytoremediation using water hyacinth for removal of heavy metals, organic and inorganic pollutants in wastewater. **Journal of Environmental Management**, v. 163, p. 125-133, 2015.
- RIBA, J. et al. Rare-earth-free propulsion motors for electric vehicles: A technology review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 57, p. 367-379, 2016.
- RIM, K. T.; KOO, K. H.; PARK, J. S. Toxicological evaluations of rare earths and their health impacts to workers: a literature review. **Safety and Health at Work**, v. 4, n. 1, p. 12-26, 2013.
- RIM, K.T. Effects of rare earth elements on the environment and human health: a literature review. **Toxicology and Environmental Health Sciences**, v. 8, n. 3, p. 189-200, 2016.

ROMERO-FREIRE, A. et al. Assessment of baseline ecotoxicity of sediments from a prospective mining area enriched in light rare earth elements. **Science of The Total Environment**, v. 612, p. 831-839, 2018.

ROMERO-FREIRE, A. et al. Biogeochemical Cycle of Lanthanides in a Light Rare Earth Element-Enriched Geological Area (Quebec, Canada). **Minerals**, v. 9, n. 10, p. 573, 2019.

SABESP, Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo, 2017.

Disponível

em:

http://site.sabesp.com.br/site/imprensa/explicacoes/abastecimento.aspx?sec_aold=196

SAHA, A. et al. Determination of trace rare earth elements in gadolinium aluminate by inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry.

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, v. 94, p. 14-21, 2014.

SCHMIDT, K. et al. Anthropogenic gadolinium in tap water and in tap water-based beverages from fast-food franchises in six major cities in Germany. **Science of The Total Environment**, v. 687, p. 1401-1408, 2019.

SHOLKOVITZ, E. R. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. **Aquatic Geochemistry**, v. 1, n. 1, p. 1-34, 1995.

SOUSA FILHO, P. C. de; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

SPANO, G. et al. Human health–environment interaction science: An emerging research paradigm. **Science of The Total Environment**, v. 704, p. 135358, 2020.

TANG, J.; JOHANNESSON, K. H. Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the

- modeling approach. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 13, p. 2321-2339, 2003.
- THACKER, P. A. Alternatives to antibiotics as growth promoters for use in swine production: a review. **Journal of Animal Science and Biotechnology**, v. 4, n. 1, p. 35, 2013.
- THOMAS, P. J. et al. Rare earth elements (REEs): effects on germination and growth of selected crop and native plant species. **Chemosphere**, v. 96, p. 57-66, 2014.
- TSAMIS, A.; COYNE, M. Recovery of rare earths from electronic wastes: An opportunity for High-Tech SMEs. **Directorate General for Internal Policies Policy Department A: Economic and Scientific Policy**, 2015.
- UEBERSCHAAR, M.; ROTTER, V. S. Enabling the recycling of rare earth elements through product design and trend analyses of hard disk drives. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 17, n. 2, p. 266-281, 2015.
- VALITUTTO, R. S. et al. Accumulation of metals in macrophytes from water reservoirs of a power supply plant, Rio de Janeiro State, Brazil. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 178, n. 1-4, p. 89-102, 2007.
- VANHAECKE, F.; BALCAEN, L.; MALINOVSKY, D. Use of single-collector and multi-collector ICP-mass spectrometry for isotopic analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, n. 7, p. 863-886, 2009.
- VERPLANCK, P. L. et al. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. **Applied Geochemistry**, v. 19, n. 8, p. 1339-1354, 2004.

- WALAWALKAR, M.; NICHOL, C. K.; AZIMI, G. Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO₃, and H₂SO₄. **Hydrometallurgy**, v. 166, p. 195-204, 2016.
- WANG, L. et al. Toxic effects of environmental rare earth elements on delayed outward potassium channels and their mechanisms from a microscopic perspective. **Chemosphere**, v. 181, p. 690-698, 2017.
- WANG, Z.; ZHANG, X.; MU, Y. Effects of rare-earth fertilizers on the emission of nitrous oxide from agricultural soils in China. **Atmospheric Environment**, v. 42, n. 16, p. 3882-3887, 2008.
- WEI, J. et al. Concentrations of rare earth elements in maternal serum during pregnancy and risk for fetal neural tube defects. **Environment International**, v. 137, p. 105542, 2020.
- WELCH, S. A. et al. Mineralogical control of rare earth elements in acid sulfate soils. **Geochimica Cosmochimica Acta**, v. 73, n. 1, p. 44-64, 2009.
- XU, T. et al. Behavioral deficits and neural damage of *Caenorhabditis elegans* induced by three rare earth elements. **Chemosphere**, v. 181, p. 55-62, 2017.
- YANG, L. Accurate and precise determination of isotopic ratios by MC-ICP-MS: A review. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 28, n. 6, p. 990-1011, 2009.
- YUAN, Y.; CAVE, M.; ZHANG, C.. Using Local Moran's I to identify contamination hotspots of rare earth elements in urban soils of London. **Applied Geochemistry**, v. 88, p. 167-178, 2018.
- ZAIMES, G. G. et al. ACS Sustainable Chem. **Engineering**, v. 2, p. 237-244, 2015.

- ZAWISZA, B. et al. Determination of rare earth elements by spectroscopic techniques: a review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, n. 12, p. 2373-2390, 2011.
- ZHANG, C. et al. Effects of rare earth elements on growth and metabolism of medicinal plants. **Acta Pharmaceutica Sinica B**, v. 3, n. 1, p. 20-24, 2013.
- ZHANG, D. Y. et al. Effects of subchronic samarium exposure on the histopathological structure and apoptosis regulation in mouse testis. **Environmental toxicology and pharmacology**, v. 37, n. 2, p. 505-512, 2014.
- ZIMMELS, Y.; KIRZHNER, F.; MALKOVSKAJA, A. Application and features of cascade aquatic plants system for sewage treatment. **Ecological Engineering**, v. 34, n. 2, p. 147-161, 2008.