

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS ENERGÉTICAS E
NUCLEARES**

CRESCÊNCIO ANDRADE SILVA FILHO

**ELEMENTOS TERRAS RARAS NA VEGETAÇÃO NATIVA DO ESTADO DE
PERNAMBUCO**

**Recife
2018**

CRESCÊNCIO ANDRADE SILVA FILHO

**ELEMENTOS TERRAS RARAS NA VEGETAÇÃO NATIVA DO ESTADO DE
PERNAMBUCO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Tecnologias Energéticas e Nucleares,

Área de Concentração: Aplicação de Radioisótopos na Agricultura e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir De França

Co-orientadora: Profa. Dra. Ana Dolores Santiago de Freitas

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecário Carlos Moura, CRB-4 / 1502

S586e Silva Filho, Crescêncio Andrade.
Elementos terras raras na vegetação nativa do estado de Pernambuco. / Crescêncio Andrade Silva Filho. - Recife: O Autor, 2018.
98 f. : il., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Elvis Joacir de França.
Coorientadora: Profa. Dra. Ana Dolores Santiago de Freitas.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2018.
Inclui referências e apêndice.

1. Elementos terras raras. 2. Mata Atlântica. 3. Caatinga. 4. Bioacumulação. I. França, Elvis Joacir de, orientador. II. Freitas, Ana Dolores Santiago de, coorientadora. III. Título.

CDD 621.48 (21. ed.)

UFPE
BDEN/2018-27

Elementos Terras Raras na Vegetação de Pernambuco

Crescêncio Andrade Silva Filho

APROVADA EM: 14.03.2018

ORIENTADOR: Prof. Dr. Elvis Joacir de França

CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. Ana Dolores Santiago de Freitas

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Dário Costa Primo - DEN/UFPE

Prof. Dr. João Adauto Souza Neto - DGEO/UFPE

Prof. Dr. Thiago Oliveira dos Santos CRCN-NE/CNEN

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

*À minha família, à minha noiva Joanna
Lima e ao meu orientador por todo
apoio e incentivo.*

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho de dissertação de mestrado não poderia chegar a bom porto sem o valioso apoio de várias pessoas.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Elvis Joacir De França, por toda a paciência, empenho e sentido prático com que sempre me orientou neste trabalho e em todos aqueles que realizei durante todo o mestrado, inclusive fora do seu horário de trabalho.

À minha co-orientadora Profa. Dra. Ana Dolores pelas amostras cedidas.

Aos meus colegas do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-NE), especialmente a Gilberto Arruda, Ana Cláudia, Déric Amaral, Paulo da Silva Neto, Alberto Pereira, Alesxandro Nascimento, Fabiano e Iram Alves, cujo apoio e amizade estiveram presentes em todos os momentos.

Aos funcionários do Departamento de Energia Nuclear-UFPE, principalmente a Nilvânia, Kalydya e Adelmo da Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, que foram sempre prestativos.

Ao Prof. Dr. João Aauto Souza Neto e ao Dr. Ebenezer Moreno pelo apoio à pesquisa científica.

RESUMO

Embora definidos como Elementos Terras Raras – ETR, esse grupo de elementos químicos é bastante abundante em ecossistemas. Porém, não são facilmente determinados de acordo com as técnicas analíticas disponíveis. Além disso, há pouca informação sobre a distribuição e dinâmica de ETR no sistema solo-planta, principalmente na vegetação da Região Nordeste do Brasil. Este trabalho teve como objetivo principal a identificação de espécies nativas da Mata Atlântica e da Caatinga acumuladoras de ETR a partir da análise dos compartimentos folha e solo por Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente - ICP-MS. Para isso, foram aplicados tratamentos químicos diferenciados para as amostras de solos e plantas cedidas pela Universidade Federal Rural de Pernambuco (Caatinga) e pelo Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (Mata Atlântica). Materiais de referência certificados foram analisados com as amostras para a avaliação da qualidade do procedimento analítico, em que foram também avaliados os limites de detecção e de quantificação, a precisão, a exatidão e as incertezas analíticas. Os solos de Mata Atlântica e Caatinga apresentaram anomalias de Ce e Eu, enquanto as folhas da vegetação tiveram resultados divergentes para La, Ce e Eu com relação ao modelo de distribuição de ETR. Nesse caso, o enriquecimento de La nas folhas foi associado a impactos antropogênicos na Mata Atlântica. Para Ce e Eu, a absorção desses elementos químicos pelas plantas foram direcionadas por diferentes condições ambientais. A espécie de samambaia foi considerada acumuladora de ETR leves na Mata Atlântica. Para a Caatinga, as espécies da família Fabaceae e Verbenaceae apresentaram potencial de acumulação de ETR, necessitando de estudos mais pormenorizados devido à presença de plantas acumuladoras.

Palavras-chaves: ETR, Mata Atlântica, Caatinga, Bioacumulação

ABSTRACT

Although defined as Rare Earth Elements – REE, this chemical element group is quite abundant in ecosystems. Nevertheless, these chemical elements are not easily determined by the available analytical techniques. Besides, there is little information on the REE distribution and dynamics in the soil-plant system, mainly for the vegetation from the Brazilian Northeast Region. This work aims at the identification of native tree species from the Atlantic Forest and Caatinga as REE accumulators through the analysis of leaf and soil compartments by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – ICP-MS. For this, differentiated chemical treatments were applied to leaf and soil samples given by the Universidade Federal Rural de Pernambuco (Caatinga) and by the Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (Atlantic Forest). Certified reference materials were analyzed with samples for the evaluation of the analytical quality procedure, thereby also assessing the quantification and detection limits, the precision, the trueness and the analytical uncertainties. The soils from the Atlantic Forest and Caatinga showed Ce and Eu anomalies, while the leaves had divergent results for La, Ce and Eu considering the REE distribution pattern. In this case, the enrichment of La in leaves was associated to the anthropogenic impacts in the Atlantic Forest. For Ce and Eu, the uptake of these chemical elements by plants was directed by different environmental conditions. The fern species was considered REE accumulator for the Atlantic Forest. For the Caatinga, tree species from Fabaceae e Verbenaceae families showed accumulation potential of REE, thereby demanding detailed studies due to the presence of accumulator plants.

Keywords: REE, Atlantic Forest, Caatinga, Bioaccumulation

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Tabela periódica indicando os elementos terras raras - ETR	16
Figura 2 - Abundância, na crosta terrestre, dos ETR comparada com as dos elementos químicos Ni, Ag, Au e Pb.	17
Figura 3 - Reservas mundiais de ETR.....	18
Figura 4 - Consumo mundial de ETR.....	19
Figura 5 - Percentuais de ETR utilizados em volume (a) e valor (b).....	21
Figura 6 - Estimativa da evolução da demanda por ETR.	22
Figura 7 - Modelos de distribuição das concentrações (mg.kg^{-1}) de lantanídeos na Mata de Santa Genebra e modelos de referência de ecossistemas temperados.	30
Figura 8 - Esquema do espectrômetro de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).....	32
Figura 9 - Sistema de introdução de amostra em ICP-MS. A) Bomba peristáltica. B) Capilar de injeção de amostra. C) Capilar de injeção do gás de arraste. D) Nebulizador. E) Câmara de nebulização. F) Descarte. G) Entrada do aerossol no equipamento.	33
Figura 10 - Detalhe de uma tocha do ICP-MS mostrando o sistema interno para a formação do plasma. A) Zona de radiação inicial. B) Plasma. C) Bobina. D) Tocha. E) Eletrodo no qual é aplicado o arco voltaico.	35
Figura 11 - Etapas de formação dos íons no interior da tocha.....	35
Figura 12 - Detalhe da interface focalizadora de íons.....	36
Figura 13 - Detalhe do defletor iônico	37
Figura 14 - Detalhe do analisador de massas quadripolar	38
Figura 15 - Polarização do analisador de massas quadripolar.	38
Figura 16 - Diagrama de estabilidade para transmissão de íons pelo quadropolo. V e U representam as amplitudes das ddp alternada (RF) e contínua, respectivamente.....	39
Figura 17 - Detalhe do sistema de detecção de íons.....	41
Figura 18 - Locais selecionados para a amostragem de folhas e solos.....	42
Figura 19 - Gráfico comparativo dos ETR na Caatinga e na Mata Atlântica	65
Figura 20 - Gráfico comparativo dos ETR na vegetação da Mata Atlântica.....	66
Figura 21 - Gráfico comparativo dos ETR na vegetação da Caatinga.....	66
Figura 22 - Modelo de distribuição dos ETR nos ecossistemas estudados e na planta de referência de Schüürmann e Markert (1998).	67

Figura 23 - Modelo de distribuição dos ETR para as espécies arbóreas da Mata Atlântica.	68
Figura 24 - Modelo de distribuição dos ETR para as espécies arbóreas da Caatinga	69
Figura 25 - Padrões de ETR na crosta superior, solo e plantas da Mata Atlântica, normalizados por condrito segundo Korotev (1996).....	69
Figura 26 - Padrões de ETR na crosta superior, solo e plantas da Caatinga, normalizados por condrito segundo Korotev (1996).....	70
Figura 27 - Fatores de bioacumulação folha-solo de La e Ce para a identificação de espécies bioacumuladoras da Mata Atlântica	71
Figura 28 - Fatores de bioacumulação folha-solo de Pr e Nd para a identificação de espécies bioacumuladoras da Mata Atlântica	72
Figura 29 - Fatores de bioacumulação folha-solo de Sm e Eu para a identificação de espécies bioacumuladoras da Mata Atlântica	73
Figura 30 - Fatores de bioacumulação folha-solo de Gd e Tb para a identificação de espécies bioacumuladoras da Mata Atlântica	74
Figura 31 - Fatores de bioacumulação folha-solo de Dy e Er para a identificação de espécies bioacumuladoras da Mata Atlântica	75
Figura 32 - Fatores de bioacumulação folha-solo de Lu e Y para a identificação de espécies bioacumuladoras da Mata Atlântica	76
Figura 33 - Índices de acumulação de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tb nas espécies da Caatinga.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais aplicações dos ETR	20
Tabela 2 - Capacidade de troca de cátions de alguns coloides do solo sob condições tropicais.	23
Tabela 3 - Concentração (mg.kg^{-1}) de lantanídeos em plantas da Mata Atlântica.....	28
Tabela 4 - Valores de referência para lantanídeos em plantas de clima temperado.....	28
Tabela 5 - Amostras de planta coletadas em Igarassu	45
Tabela 6 - Amostras de planta coletadas no município de São João	46
Tabela 7 - Distribuição t de Student unicaudal	48
Tabela 8 - Concentrações de ETR contidos em condrito carbonáceo do tipo C1 (ANDERS; GRESESSE, 1989), corrigidos por um fator de 1,36.....	51
Tabela 9 - Valores em $\mu\text{g kg}^{-1}$ de limite de detecção - LD e de quantificação - LQ para a técnica de ICP-MS	55
Tabela 10 - Desvios padrões relativos – DPR obtidos para a solução padrão nas análises de folhas (1) e solos (2) por ICP-MS	56
Tabela 11 - Valores do Índice z aplicados aos materiais de referência	57
Tabela 12 - Concentrações em mg.kg^{-1} dos ETR determinadas por ICP-MS nos solos da Mata Atlântica e Caatinga.....	59
Tabela 13 - Anomalias de Ce e Eu calculadas para os solos de Mata Atlântica e Caatinga de Pernambuco comparadas com os valores calculados de França (2006), Rudnick e Fountain (1995) e Damascena et al. (2015).....	60
Tabela 14 - Concentrações em mg.kg^{-1} dos ETR em folhas da vegetação de Pernambuco.	62
Tabela 15 - Concentrações em mg.kg^{-1} dos ETR em folhas de árvores nativas da Caatinga.....	63
Tabela 16 - Quartis da distribuição das concentrações de elementos terras raras (mg.kg^{-1}) nas folhas das espécies estudadas da Caatinga.....	77
Tabela 17 - Identificação das espécies acumuladoras, quais ETR foram acumulados e a frequência da acumulação	80

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1	Elementos Terras Raras.....	16
2.1.1	Aplicações tecnológicas.....	19
2.2	Dinâmica dos ETR no ecossistema.....	22
2.2.1	Solo.....	23
2.2.1.1	<i>Fontes de ETR para os solos.....</i>	<i>24</i>
2.2.1.2	<i>Absorção de íons por parte das plantas.....</i>	<i>25</i>
2.2.2	Planta.....	26
2.2.2.1	<i>Agroecossistemas.....</i>	<i>26</i>
2.2.2.2	<i>Ecossistemas naturais.....</i>	<i>27</i>
2.3	Modelo de distribuição e normalização condrítica.....	29
2.4	Técnicas Analíticas Aplicadas à Quantificação de ETRs.....	30
2.4.1	Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).....	31
2.4.2	Sistema de introdução de amostras.....	32
2.4.3	Fonte de íons.....	33
2.4.3.1	<i>Plasma.....</i>	<i>34</i>
2.4.3.2	<i>Tocha.....</i>	<i>34</i>
2.4.4	Interface de focalização de íons.....	36
2.4.5	Defletor iônico.....	37
2.4.6	Analizador de massas.....	37
2.4.7	Sistema de detecção de íons.....	41
3	MATERIAL E MÉTODOS.....	42
3.1	Descrição das áreas de estudo.....	42
3.2	Amostragem e preparação de amostras.....	43
3.2.1	Solo.....	43
3.2.1.1	<i>Coleta do solo da Mata Atlântica.....</i>	<i>43</i>
3.2.1.2	<i>Coleta do solo da Caatinga.....</i>	<i>43</i>
3.2.1.3	<i>Tratamento químico das amostras de solo.....</i>	<i>44</i>
3.2.2	Vegetação.....	44

3.2.2.1	<i>Coleta de folhas no refúgio Ecológico Charles Darwin, na cidade de Igarassu - PE</i>	44
3.2.2.2	<i>Coleta de folhas no município de São João - PE</i>	45
3.2.2.3	<i>Tratamento químico das amostras de planta</i>	46
3.3	Otimização das condições operacionais do ICP-MS	47
3.4	Controle da qualidade do procedimento analítico	47
3.4.1	Limites de detecção e de quantificação da metodologia analítica	48
3.4.2	Precisão	49
3.4.3	Exatidão	49
3.4.4	Estimativa da incerteza	50
3.5	Análise dos resultados	50
3.5.1	Anomalias de cério e európio	50
3.5.2	Modelo de distribuição e normalização por condrito	51
3.5.3	Avaliação da bioacumulação de ETR	52
3.5.3.1	<i>Fator de bioacumulação folha-solo - FBFS</i>	52
3.5.3.2	<i>Critérios estatísticos para a avaliação comparativa da bioacumulação</i>	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	Qualidade do procedimento analítico	54
4.1.1	Limites de detecção e de quantificação da metodologia analítica	54
4.1.2	Precisão	54
4.1.3	Exatidão	56
4.2	ETR em solos de Mata Atlântica e Caatinga	57
4.2.1	Anomalias de Ce e Eu em solo	58
4.3	ETR em folhas da vegetação nativa de Pernambuco	61
4.3.1	Impressões digitais	64
4.4	Distribuição de ETR nos ecossistemas	66
4.5	Normalização das concentrações de ETR	68
4.6	Plantas bioacumuladoras	70
4.6.1	Mata Atlântica	70
4.6.2	Caatinga	77
5	CONCLUSÕES	82
	REFERÊNCIAS	83

APÊNDICE A - VALORES DE ETR ORDENADOS E QUARTIS 25% E 75% PARA A IDENTIFICAÇÃO DE ÁRVORES BIOACUMULADORAS DA CAATINGA 94

1 INTRODUÇÃO

O conjunto de elementos químicos conhecidos como elementos terras raras (ETR) é composto pelos lantanídeos, elementos químicos do número atômico 57 (lantânio) ao 71 (lutécio), acrescidos do ítrio (39) e escândio (21). São suas propriedades químicas, magnéticas e de fluorescência, que tornam os ETR insumos insubstituíveis na tecnologia de ponta. Os ETR possibilitam a existência dos ímãs mais potentes, principalmente o de neodímio, permitindo a criação de motores mais eficientes e aparelhos eletrônicos cada vez menores. Suas aplicações industriais estendem-se por tantos setores que não é difícil avaliar quais seriam as proporções alcançadas na existência de uma crise em seu abastecimento (WESTIN, 2013).

Além de suas aplicações tecnológicas, os ETR, principalmente os lantanídeos, apresentam modelo de distribuição consistente para diversas matrizes. Assim, sua aplicação também como traçadores de atividades antropogênicas em estudos ambientais é bastante relevante (FRANÇA et al., 2002). Nesse modelo, há maior quantidade dos elementos químicos com número atômico par com relação aos de número atômico ímpar, com concentrações decrescentes de acordo com a massa atômica (FRANÇA et al., 2002). Sendo assim, cério, normalmente, é o elemento químico mais abundante, enquanto o lutécio é o mais raro dos lantanídeos.

Uma maneira interessante de prospectar ETR e ambientalmente saudável é por meio de estudos da acumulação diferenciada dos elementos químicos por espécies vegetais. No estudo realizado por França (2006), diferentes plantas mostraram capacidade de absorver diferenciadamente os elementos químicos dos solos. Dentre as 20 espécies arbóreas estudadas numa parcela permanente de Floresta Ombrófila Densa, a samambaia *Alsophila sternbergii* acumulou substancialmente ETR. Levando-se em conta que as plantas têm demonstrado capacidade na acumulação de ETR, nas mais variadas condições ambientais (FRANÇA et al., 2011) e que, em geral, a composição química dos vegetais reflete o ambiente no qual estão crescendo (THOMAS et al., 2014), pode-se inferir a presença dos ETR no compartimento geológico (e.g. solo) com base nas frações de massa encontradas na parte viva, por exemplo, raízes e folhas.

Com relação à agricultura, estudos de grupos chineses revelam os benefícios da aplicação dos ETR (CHUNHONG et al., 2013), embora esses elementos químicos não tenham, ainda, papel biológico comprovado. Contudo, incrementam a produtividade vegetal

dependendo da dose aplicada, promovendo a germinação das sementes, o crescimento das plântulas e o desenvolvimento das folhas, além de aumentar a biomassa e a qualidade dos frutos.

Devido a suas variadas aplicações tecnológicas, a demanda por ETR tem sido cada vez maior, o que levou ao crescimento exponencial da mineração destes elementos nos últimos anos (BRIOSCHI et al., 2013). A utilização de quantidades crescentes de ETR pode levar à contaminação ambiental, e, por isso, estes elementos químicos vêm sendo considerados como um grupo emergente de poluentes (BRIOSCHI et al., 2013; KULAKSIS; BAU, 2011; YANG et al., 2009). Os ETR eram considerados como elementos químicos não tóxicos e facilmente eliminados por animais e pelo homem após a ingestão (SCHWABE et al., 2012), contudo, publicações já relatam possíveis efeitos tóxicos de alguns ETR em bactérias, plantas e animais (BRINER et al., 2000; WILDE et al., 2002; BABULA et al. 2008; BRIOSCHI et al., 2013; RIM, 2016; WANG et al., 2017; ZHUANG et al., 2017) e em humanos ocupacionalmente expostos ou que utilizaram Gd como contraste em exames de ressonância magnética nuclear (PAGANO et al., 2015). Por este motivo, é muito importante que sejam realizados estudos que contribuam para melhor compreensão do comportamento do ETR na biosfera e, em especial, na interface solo-planta, que é uma das principais rotas de entrada de elementos químicos oriundos de fontes antropogênicas.

Como não há na literatura estudos sobre ETR na vegetação da Região Nordeste do Brasil, a presente dissertação teve como objetivo principal o estudo do comportamento dos ETR no sistema solo-planta dos tipos vegetacionais Mata Atlântica e Caatinga do Estado de Pernambuco a partir da análise dos compartimentos folha e solo por ICP-MS. Os objetivos específicos foram:

- validação da metodologia para determinação dos ETR em solo e plantas por ICP-MS;
- estudo do modelo de distribuição dos ETR nos compartimentos estudados;
- normalização por condrito das concentrações dos ETR nos compartimentos solo e planta;
- estudo das anomalias de Ce e Eu nos solos,
- identificação das espécies acumuladoras de ETR em cada floresta estudada.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Elementos Terras Raras

Elementos Terras Raras é a denominação aprovada pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* – (IUPAC) para os quinze elementos químicos com número atômico entre 57 e 71 (lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio, gadolínio, térbio, disprósio, hólmio, érbio, túlio, itérbio e lutécio), acrescidos do ítrio ($Z=39$) e escândio ($Z=21$) (CONNELLY et al., 2005) que apresentam propriedades físico-químicas e características de ocorrência semelhantes. A Figura 1 mostra a posição dos ETR na tabela periódica.

Figura 1 – Tabela periódica indicando os elementos terras raras - ETR

hydrogen 1 H 1.0079																	helium 2 He 4.0026																		
lithium 3 Li 6.941	beryllium 4 Be 9.0122																	boron 5 B 10.811	carbon 6 C 12.011	nitrogen 7 N 14.007	oxygen 8 O 15.999	fluorine 9 F 18.998	neon 10 Ne 20.180												
sodium 11 Na 22.990	magnesium 12 Mg 24.305																	aluminum 13 Al 26.982	silicon 14 Si 28.086	phosphorus 15 P 30.974	sulfur 16 S 32.065	chlorine 17 Cl 35.453	argon 18 Ar 39.948												
potassium 19 K 39.098	calcium 20 Ca 40.078	scandium 21 Sc 44.956	titanium 22 Ti 47.867	vanadium 23 V 50.942	chromium 24 Cr 51.996	manganese 25 Mn 54.938	iron 26 Fe 55.845	cobalt 27 Co 58.933	nickel 28 Ni 58.693	copper 29 Cu 63.546	zinc 30 Zn 65.38	gallium 31 Ga 69.723	germanium 32 Ge 72.64	arsenic 33 As 74.922	selenium 34 Se 78.96	bromine 35 Br 79.904	krypton 36 Kr 83.798																		
rubidium 37 Rb 85.468	strontium 38 Sr 87.62	yttrium 39 Y 88.906	zirconium 40 Zr 91.224	niobium 41 Nb 92.906	molybdenum 42 Mo 95.96	technetium 43 Tc [98]	ruthenium 44 Ru 101.07	rhodium 45 Rh 102.91	palladium 46 Pd 106.42	silver 47 Ag 107.87	cadmium 48 Cd 112.41	indium 49 In 114.82	tin 50 Sn 118.71	antimony 51 Sb 121.76	tellurium 52 Te 127.60	iodine 53 I 126.90	xenon 54 Xe 131.29																		
caesium 55 Cs 132.91	barium 56 Ba 137.33																	hafnium 72 Hf 178.49	tantalum 73 Ta 180.95	tungsten 74 W 183.84	rhenium 75 Re 186.21	osmium 76 Os 190.23	iridium 77 Ir 192.22	platinum 78 Pt 195.08	gold 79 Au 196.97	mercury 80 Hg 200.59	thallium 81 Tl 204.38	lead 82 Pb 207.2	bismuth 83 Bi 208.98	polonium 84 Po [209]	astatine 85 At [210]	radon 86 Rn [222]			
francium 87 Fr [223]	radium 88 Ra [226]																	rutherfordium 104 Rf [261]	dubnium 105 Db [262]	seaborgium 106 Sg [266]	bohrium 107 Bh [264]	hassium 108 Hs [277]	meitnerium 109 Mt [268]	darmstadtium 110 Ds [271]	roentgenium 111 Rg [272]										
																		lanthanum 57 La 138.91	cerium 58 Ce 140.12	praseodymium 59 Pr 140.91	neodymium 60 Nd 144.24	promethium 61 Pm [145]	samarium 62 Sm 150.36	europium 63 Eu 151.96	gadolinium 64 Gd 157.25	terbium 65 Tb 158.93	dysprosium 66 Dy 162.5	holmium 67 Ho 164.93	erbium 68 Er 167.26	thulium 69 Tm 168.93	ytterbium 70 Yb 173.05	lutetium 71 Lu 174.97			
																		actinium 89 Ac [227]	thorium 90 Th 232.04	protactinium 91 Pa 231.04	uranium 92 U 238.03	neptunium 93 Np [237]	plutonium 94 Pu [244]	americium 95 Am [243]	curium 96 Cm [247]	berkelium 97 Bk [247]	californium 98 Cf [251]	einsteinium 99 Es [252]	fermium 100 Fm [257]	mendelevium 101 Md [258]	nobelium 102 No [259]	lawrencium 103 Lr [262]			

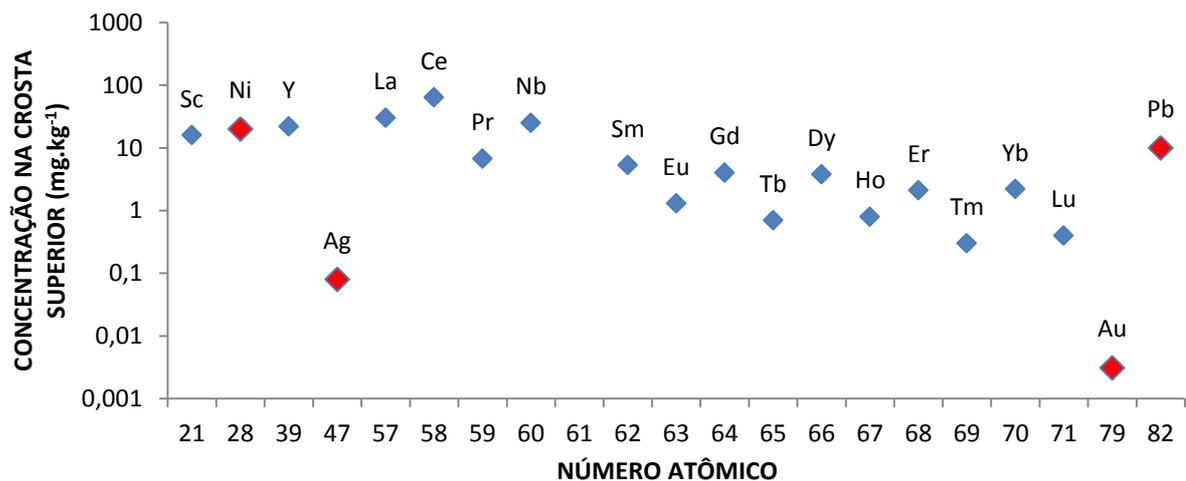
Fonte: O Autor.

Estes elementos químicos foram isolados entre os séculos XVII e XIX, na forma de óxidos e por este motivo lhes foi atribuído o termo “terras”, que era a denominação para óxidos de metais. Já o termo “raras” vem do fato destes elementos inicialmente só serem encontrados em alguns minerais extraídos próximo a vila de Ytterby, na Suécia e sua separação ser considerada bastante complexa. Então terras-raras faz uma menção errada acerca destes elementos químicos ao sugerir a classificação como óxidos raros, quando na

verdade se tratam de metais com concentração consideravelmente elevada na crosta terrestre (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Em função das características físico-químicas e dos raios iônicos, os ETR podem ser divididos em três grupos, os leves (La, Ce, Pr e Nd), médios (Sm, Eu, Gd) e os pesados (Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) (TYLER, 2004; ROSENTAL, 2005). Excetuando-se o promécio, que é um elemento químico artificial, a abundância de ETR na crosta terrestre é significativamente maior do que outros elementos comumente explorados, sendo o cério, o lantânio e o neodímio mais abundantes do que o chumbo (SOUSA FILHO; SERRA, 2014) e o níquel. Já o túlio e o lutécio, que são os mais raros, são mais abundantes que o ouro e a prata (JORDENS et al., 2013), como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 - Abundância, na crosta terrestre, dos ETR comparada com as dos elementos químicos Ni, Ag, Au e Pb.

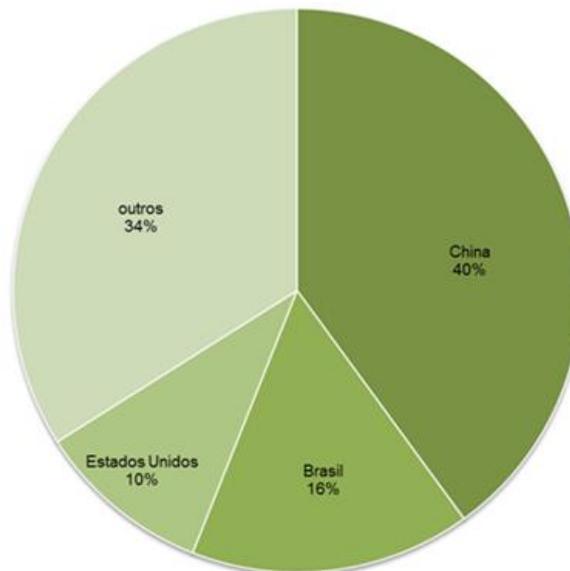


Fonte: Compilado de Rollinson (1993), Hazardous Waste Consultant (2012) e Jordens et al. (2013).

A abundância média de ETR na crosta terrestre é aproximadamente 0,01%, sendo que esses elementos químicos não são encontrados na sua forma metálica pura e sim em mais de 250 tipos de minerais (SERRA, 2011) e, na maioria deles, em baixas concentrações que variam de 10 a 300 mg.kg⁻¹ (JORDENS et al., 2013). Dutra e Formoso (1995) observaram que o teor de ETR em apatitas varia desde alguns décimos até 20%, mas industrialmente os minerais mais importantes são a monazita ((La, Ce, Th)PO₄), bastnasita ((La, Ce, Nd)CO₃F) e a xenotímo ((Y, Dy, Yb)PO₄) (SOUSA FILHO; SERRA, 2014), dos quais os dois primeiros são responsáveis por aproximadamente 90% da produção (JORDENS et al., 2013) e contém principalmente os ETR leves e o terceiro contém ítrio e ETR pesados (SERRA, 2011).

Quanto às reservas mundiais de ETR (Figura 3), a China é líder com aproximadamente 40%, seguida do Brasil com 16% e dos Estados Unidos com 10%. A China também lidera a produção destes elementos com 89,1% da produção de óxidos de ETR em 2013 e 90,4% em 2012 e, desde o ano de 2002, possui o maior número de publicações indexadas em assuntos relacionados (BRASIL, 2014).

Figura 3 - Reservas mundiais de ETR



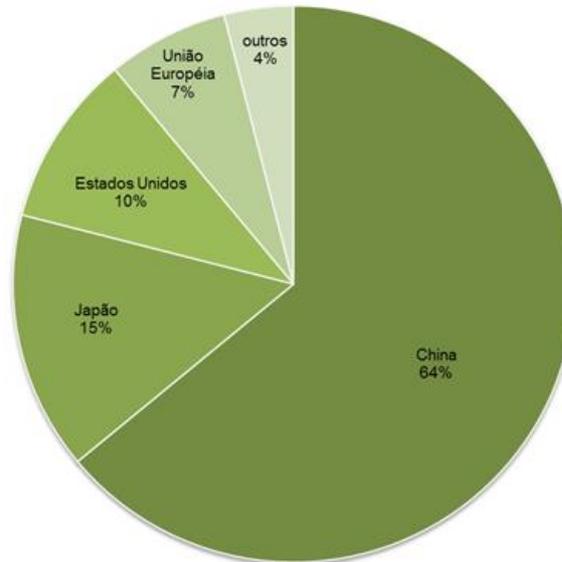
Fonte: Adaptado de Brasil (2014).

Para explicitar a importância desse grupo de elementos químicos, a forma tradicional de estimar o desenvolvimento industrial de um país era o consumo de ácido sulfúrico, porém, hoje, é possível realizar esta estimativa com base na quantidade de ETR consumida pelas indústrias de alta tecnologia de uma nação (SOUZA FILHO; SERRA, 2014). Neste contexto, como pode ser visto na Figura 4, a China consome aproximadamente 64% da produção mundial, sendo seguida pelo Japão com 15%, EUA com 10% e a União Europeia com 7% (BRASIL, 2014).

Segundo Souza Filho e Serra (2014), até o início da segunda guerra mundial só o cério e o európio eram produzidos em quantidades significativas devido à possibilidade da obtenção desses elementos químicos por meio de reações de oxirredução. Foi durante a execução do Projeto Manhattan que a cromatografia de troca iônica foi aplicada à separação dos ETR, graças à utilização desses elementos químicos como modelo para os actinídeos. A utilização da cromatografia de troca iônica aliada à utilização de métodos de separação como a extração por solvente, extração por surfactantes e cromatografia de separação possibilitou a obtenção

de grandes quantidades de ETR com pureza elevada, o que viabilizou o desenvolvimento de suas atuais aplicações tecnológicas (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Figura 4 - Consumo mundial de ETR.



Fonte: Adaptado de Brasil (2014).

2.1.1 Aplicações tecnológicas

A crescente e diversificada aplicação tecnológica de ETR é baseada em suas propriedades óticas, redox, magnéticas e biológicas (CHUNHONG et al., 2013; SOUSA FILHO; SERRA, 2014). O início da aplicação industrial dos ETR deu-se por volta de 1885 com a fabricação de camisas para lampiões a gás compostas de nitrato de tório e cério e, por volta de 1903, com a manufatura de pedras para isqueiro, feitas da liga metálica conhecida como “mischmetal”, compostas de 50% de Ce, 25% de La e diferentes quantidades de Pr, Nd, Fe e Mg (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Atualmente, os ETR ocupam um espaço fundamental em todo o processo industrial. São elementos químicos essenciais à produção de energias renováveis, no refino de petróleo, em aplicações metalúrgicas e na fabricação de produtos de tecnologia de ponta como: catalisadores, *tablets*, *smartphones*, luminóforos, diodos emissores de luz – (LED), chips, discos rígidos, turbinas eólicas, painéis solares, veículos híbridos, motores de aviões a jato, componentes de cápsulas espaciais e satélites, baterias recarregáveis, ímãs de alto rendimento, supercondutores, contraste para exames, fibras óticas, lasers dentre outros (ZHANG et al., 2013; SOUSA FILHO; SERRA, 2014; SANTOS, 2015). A Tabela 1 descreve as principais aplicações dos ETR.

Tabela 1 - Principais aplicações dos ETR

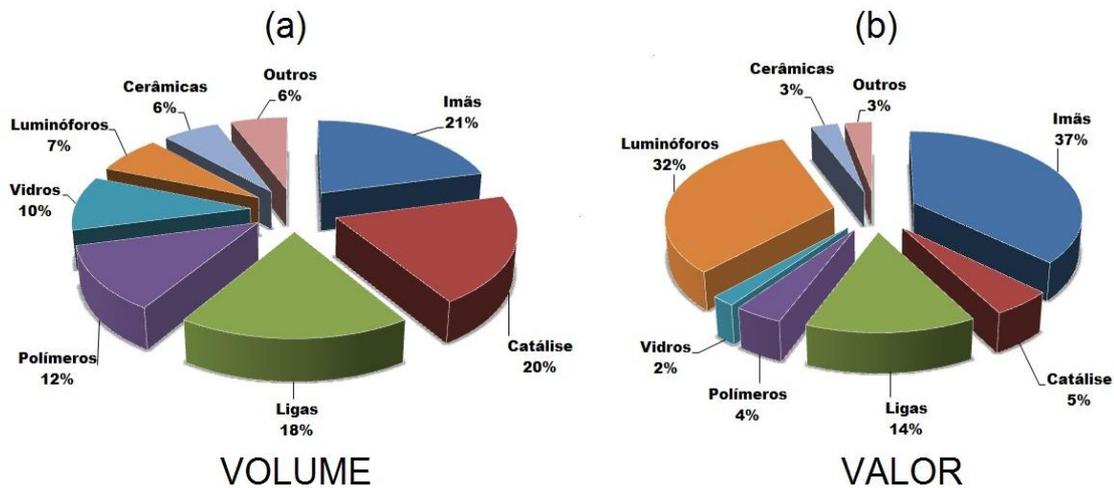
Aplicação	Elemento Terra Rara					
Catálise automotiva e de petróleo	Ce	La	Nd	Pr		
Vidros	Ce	La	Nd	Pr	Gd	Er
Polímeros	Ce	La	Pr			
Ligas para bateria	Ce	La	Nd	Pm	Sm	
Ligas metálicas para indústria aeroespacial	Sc					
Ligas metálicas	Ce	Y	Yb			
Ligas metálicas para reatores nucleares	Tb	Sm				
Fontes de radiação beta e raios-X	Pm	Yb				
Fonte de calor para sondas espaciais	Pm					
Ímãs permanentes	Nd	Pr	Dy	Gd	Tb	Sm
Luminóforos	Ce	La	Y	Eu	Tb	Gd
Cerâmicas de alta resistência e dielétricos	Ce	La	Nd	Pr	Y	
Contraste em ressonância magnética nuclear	Gd					
Laser	Nd	La	Y	Dy	Er	Yb
Estímulo ao enraizamento de algumas plantas e germinação de sementes	Ce	La	Nd	Eu		

Fonte: Martins e Isolani (2005), Zhang et. al (2013) e Sousa Filho e Serra (2014).

A Figura 5 descreve o percentual que cada tipo de aplicação consome da produção total desses elementos químicos e o valor agregado. A catálise corresponde a aproximadamente 20% do consumo total dos ETR, contudo gera apenas 5% do valor

agregado a esses elementos químicos, pois utilizam basicamente La e Ce, os ETR mais abundantes e baratos.

Figura 5 - Percentuais de ETR utilizados em volume (a) e valor (b)



Fonte: Sousa Filho e Serra (2014).

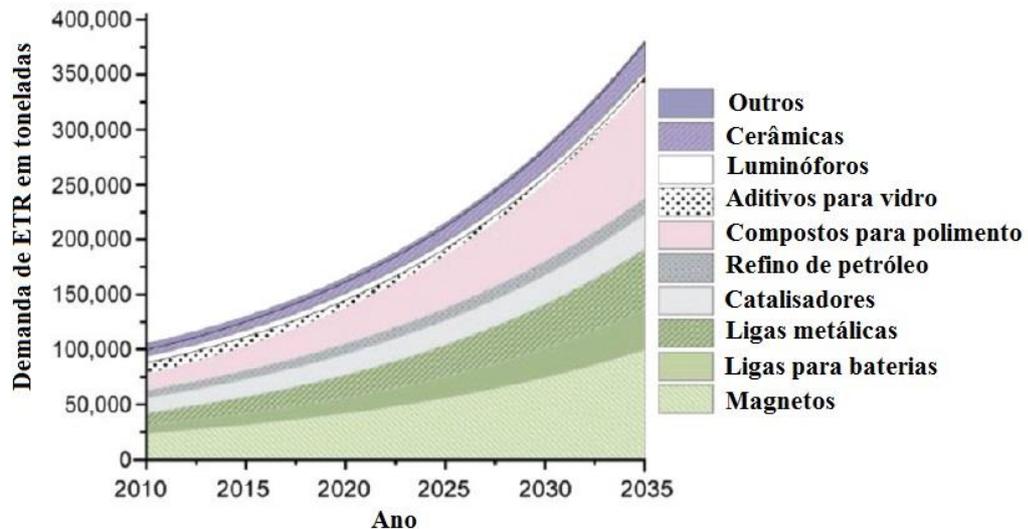
A produção de ímãs também responde por 20% do consumo total do ETR, mas, por outro lado, é a atividade que mais agrega valor, correspondendo a 37%. Ímãs permanentes do tipo Sm-Co (SmCo_5 ou $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) e Nd-Fe-B ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), dopados com diferentes quantidades de Dy, Tb, Pr, são muito consumidos pelas indústrias que fabricam geradores de eletricidade, discos rígidos, turbinas, autofalantes, magnetos para fornos micro-ondas, motores elétricos, relógios, microfones, sensores e separadores magnéticos, por exemplo (MARTINS; ISOLANI, 2005; SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

Os luminóforos ou materiais luminescentes consomem apenas 7% do volume total dos ETR e respondem por 32% do valor agregado a estes elementos químicos e isso se dá porque, para este tipo de aplicação, são necessários ETR menos abundantes e com maior grau de pureza (mínimo 99,9%). Os luminóforos são utilizados, por exemplo, na produção de lasers, diodos emissores de luz – LED, lâmpadas fluorescentes, marcadores ópticos luminescentes, dosímetros para radiação e diodos orgânicos emissores de luz – OLEDs. A terceira aplicação que agrega mais valor aos ETR são as ligas metálicas, com 14% do total. São utilizadas, por exemplo, na fabricação de baterias recarregáveis (níquel-hidreto metálico), varetas e revestimento para reator nuclear e ligas para indústria aeroespacial (SOUSA FILHO; SERRA, 2014).

A ampla implementação de ETR na produção industrial e agrícola, que houve nas últimas décadas, vem aumentando significativamente a demanda por esses elementos

químicos. Como pode ser visto na Figura 6, em 2010 a demanda mundial por ETR foi 100.000 toneladas e em 2035 a demanda passará para aproximadamente 375.000 toneladas (ALONSO et al., 2012; CHARALAMPIDES et al., 2016).

Figura 6 - Estimativa da evolução da demanda por ETR.



Fonte: Alonso et al. (2012)

Com este crescente consumo, observa-se um aumento significativo nos aportes de ETR para o ambiente, que pode atingir os solos, ambientes aquáticos e as plantas, acumulando-se na cadeia alimentar (FRANÇA et al., 2002; BRIOSCHI et al., 2013; DOLEGOWSKA; MIGASZEWSKI, 2013; PAGANO et al., 2015; ZHUANG et al., 2015; WANG et al., 2017).

2.2 Dinâmica dos ETR no ecossistema

A dinâmica dos ETR no ecossistema é bastante complexa, sendo dependente das concentrações dos ETR no solo, da disponibilidade para as plantas e de fatores antropogênicos relacionados com a agricultura e poluição em geral.

2.2.1 Solo

O solo é composto por fases sólida, líquida e gasosa que interagem entre si, permutando elementos químicos. A fase sólida é o reservatório de elementos químicos e é formada por componentes minerais, provenientes da desagregação física de rochas, por componentes orgânicos, provenientes de plantas e animais mortos e produtos intermediários formados pela degradação biológica realizada por bactérias e fungos. A fase líquida é composta por uma solução, quase em equilíbrio, de eletrólitos orgânicos e inorgânicos que são disponibilizados para as plantas. A terceira fase é composta pelos mesmos elementos químicos da atmosfera, porém em proporções diferentes, já que sofre influência das trocas gasosas com a atmosfera, da decomposição da matéria orgânica, do consumo de oxigênio e liberação de gás carbônico pelas raízes e das reações químicas que ocorrem no solo (BRADY, 1989; ROCHA et. al., 2009).

No solo, partículas menores que 1 μm formam coloides com, na maioria das vezes, carga externa negativa e, por esse motivo, adsorvem cátions como Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , H^+ , dentre outros. Em condições normais, estes cátions não são facilmente lixiviáveis da matriz do solo e representam uma reserva de elementos químicos para as plantas, sendo substituídos por um processo denominado troca de cátions. A capacidade de troca de cátions – (CTC) é a quantidade de íons positivos que um solo é capaz de reter em dadas condições e permutá-los por quantidades equivalentes de outros íons da mesma valência. A CTC é dependente do tipo de solo, pois solos ricos em matéria orgânica e argilominerais apresentam maior CTC (BRADY, 1989). A CTC de alguns coloides pode ser observada na Tabela 2.

Tabela 2 - Capacidade de troca de cátions de alguns coloides do solo sob condições tropicais.

Coloide	CTC – $\text{mmol}_c \text{dm}^{-3}$
Óxidos de Fe e Al	20 – 50
Caolinita	50 - 150
Ilita	100 – 500
Alofana	250 – 700
Montmorilonita	500 – 1000
Vermiculita	1000 – 1500
Substâncias húmicas	1500 - 5000

Fonte: Ronquim (2010).

O pH tem grande influência na CTC do solo, disponibilizando mais cargas para a adsorção de cátions (RAIJ, 1969; TAIZ; ZEIGER, 1998). Os cátions da maioria dos ETR ocorrem adsorvidos na superfície dos argilominerais por meio de formação de complexos de esfera externa. O sistema “argilominerais-ETR” está sujeito à permuta de cátions, pois as reações nos sítios de troca são reversíveis, sendo os carbonatos e os hidróxidos os mais importantes ligantes inorgânicos (PIASECKI; SVERJENSKY, 2008; DINALI, 2014).

A capacidade do solo de adsorver ETR é dependente do tipo de argilomineral e, mais acentuadamente, das concentrações de óxidos de manganês e ferro (PANG et al., 2002). Os alumino silicatos como a caulinita, ilita, esmectita, da fração argila adsorvem íons de lantanídeos, que são liberados durante o intemperismo das rochas formadoras do solo (BAO; ZHAO, 2008; DINALI, 2014). Jones (1997) observou que, quando se trata de solos ricos em matéria orgânica, a adsorção de lantânio, ítrio, praseodímio e gadolínio depende da CTC e do pH. Com relação à liberação destes elementos químicos, Cao et al. (2001) concluiu que a diminuição do potencial redox e do pH aumenta a liberação de lantânio, cério, gadolínio e ítrio.

Os ETR pesados estão associados a minerais como o zircão, que são mais resistentes ao intemperismo e, portanto, a fração areia de solos formados a partir desse mineral pode apresentar valores mais elevados de lantanídeos com número atômico maior que 64. Já os ETR leves ocorrem, na maioria das vezes, ligados a solos argilosos, cujos teores são, em geral, maiores que os dos ETR pesados (DINALI, 2014; LI et al., 2008).

Vários fatores como pH, potencial redox e tipo de argilominerais determinam a dinâmica dos ETR no solo e a análise química deste compartimento é essencial à compreensão da transferência e disponibilidade (KABATA-PENDIAS 2004; FRANÇA, 2006; LI et al., 2008).

2.2.1.1 Fontes de ETR para os solos

Os teores de ETR totais no solo variam de 16 a 700 mg.kg⁻¹, sendo a média 165 mg.kg⁻¹ (TYLER, 2004; LIANG et al., 2005; HU et al., 2006). Esses teores variam em função da composição mineralógica da rocha-mãe (LAVEUF; CORNU, 2009). A principal fonte destes elementos químicos para o solo é o intemperismo das rochas, enquanto que a distribuição de ETR é influenciada pela estabilidade do mineral e pela forma que cada elemento químico interage com a fração solúvel do solo (DINALI, 2014).

Hu et al (2006) classificou os materiais formadores dos solos em dois grupos a partir do teor de ETR nas rochas e da concentração de ETR no solo formado. O primeiro grupo, composto por rochas ígneas, arenitos e xistos, contém de 174 a 219 mg.kg⁻¹ de ETR totais e o segundo grupo, formado por rochas sedimentares e calcárias, que contém de 137 a 144 mg.kg⁻¹ de ETR totais (HU et al., 2006).

Além do intemperismo, fontes antropogênicas como a agricultura, a mineração e o descarte inadequado de resíduos industriais também podem aumentar as quantidades de ETR nos solos (LAVEUF; CORNU, 2009). As deposições atmosféricas secas geralmente apresentam baixas concentrações de ETR, que variam de 0,22 a 0,33 ng.m⁻³ (HU et al., 2006), podendo aumentar próximo a grandes centros urbanos, mineradoras e indústrias. As deposições úmidas contribuem mais significativamente que as secas, pois a água de chuva em Beijing na China, por exemplo, pode alcançar 0,69 ng.m⁻³ (HU et al., 2006), enquanto a água que permeia a vegetação (“throughfall”) das Vosges Mountains na França apresenta concentrações de ETR em torno de 0,09 ng.m⁻³ (AUBERT et al., 2002).

Os fertilizantes fosfatados, o fosfogesso e os superfosfatos são importantes fontes de ETR para o solo, pois geralmente são produzidos a partir de minerais fosfatados naturais que são ricos nesses elementos químicos (LAVEUF; CORNU, 2009). Os teores de Ce no fosfogesso e fertilizantes fosfatados variam de 39 a 61 mg.kg⁻¹ e 27 a 45 mg.kg⁻¹, respectivamente, e, para superfosfato, o conteúdo de ETR totais chegam a 2.600 mg.kg⁻¹ (HU et al., 2006). Ainda, segundo Hu et al. (2006), com a aplicação de 300 kg.ha⁻¹.ano⁻¹ de fertilizante, têm-se entradas de ETR no solo variando de 30 a 170 g.ha⁻¹.ano⁻¹. Wang et al. (2004) ressaltou que os teores de ETR em solos agrícolas dobrarão num intervalo de 159 anos se o ritmo atual de aplicação de fertilizantes for mantido.

2.2.1.2 Absorção de íons por parte das plantas

Fatores internos e externos influenciam a absorção de íons da solução do solo, por parte das plantas. Os fatores internos são característicos de cada planta, já os externos são os fatores do meio que influenciam a absorção de íons. A variação do pH é o fator externo mais relevante, pois, em pH baixo, há a competição dos íons hidroxônio e os outros cátions. Em pH alto, há a competição da hidroxila com os outros ânions. Como a maioria dos solos tropicais são ácidos, o efeito do H⁺ tem maior relevância. O hidroxônio interfere no sistema de transporte de íons e a permeabilidade das membranas celulares das plantas e, com isso, perturba a absorção de cátions. Há pouca informação sobre a fitodisponibilidade de ETR para

solos tropicais, contudo Wang et al. (2004) observou grande disponibilidade de ETR em solos calcários, indicando que o aumento do pH da solução do solo promove aumento da disponibilidade de ETR para as plantas, conforme foi verificado para outros elementos químicos como Cr, Ni e Zn.

2.2.2 Planta

Plantas são os produtores primários de ecossistemas, por isso, são altamente relevantes para a dinâmica de elementos químicos por serem capazes de absorver diferentes substâncias químicas, tornando-as disponíveis na cadeia alimentar.

2.2.2.1 Agroecossistemas

Em plantas, os ETR têm papel biológico ainda não comprovado, contudo incrementam a produtividade vegetal, promovendo a germinação das sementes, estimulando o crescimento e contribuindo no desenvolvimento das folhas, além de aumentar a biomassa e a qualidade dos frutos. Com relação à agricultura, estudo de grupos chineses revela os benefícios da aplicação dos ETR (CHUNHONG et al., 2013). Plantas de *Ginkgo biloba* tratadas com solução contendo 100 mg.L⁻¹ de ETR apresentaram aumento de 11,6% no conteúdo de clorofila quando comparadas com um grupo de controle. Já as plantas tratadas com solução a 400 mg.L⁻¹ apresentaram diminuição no conteúdo de clorofila estimada em 19,3% (ZHANG et al., 2013).

Com o cultivo de espinafre em solos pobres com relação a magnésio (Mg²⁺), foi observada a substituição desse elemento químico por La⁺² e Ce⁺² na síntese da clorofila. Esse processo aumenta a taxa fotossintética e o crescimento das plantas (MOREIRA, 2014). O fornecimento de 10 µmol de La⁺³ para *Huperzia serrata*, uma planta medicinal utilizada no tratamento de pacientes com a doença de Alzheimer, promoveu um acréscimo de 1,7 a 2 vezes no vigor das raízes, porém efeitos negativos foram observados quando foram ministrados teores acima de 50 µmol.

Shyam e Aery (2012) concluíram que teores de Ce variando entre 0,7 e 18 µmol.L⁻¹ podem ser benéficos para plantas do feijão caupi (*Vigna unguiculata L.*), aumentando a matéria seca, o teor de clorofila foliar e o crescimento das raízes e da atividade da enzima nitrato redutase. A aplicação de soluções contendo de 1 a 15 mg.L⁻¹ de Ce³⁺ promoveu a

rápida formação do tecido radicular das plantas de inhame (*Dioscorea zingiberensis*), porém concentrações maiores inibiram o crescimento das raízes (ZHANG et al., 2013).

Testes *in vitro* demonstraram que a adição de 1,0 a 3,0 μmol de nitrato de lantânio e de 2,0 a 3,0 μmol de nitrato de európio a culturas de nespereira (*Eriobotrya japonica*) aumentaram o alongamento, a taxa de enraizamento, o ganho de peso úmido das raízes e elevaram a atividade de importantes enzimas como a peroxidase e nitrato redutase (ZHANG et al., 2013). Em se tratando de plantas ornamentais, a adição de 5 μM de Nd^{+3} à orquídea *Dendrobium densiflorum* causou o aumento significativo da seção das hastes desta planta (MOREIRA, 2014).

Os ETR podem ser acumulados nas organelas das células das plantas, alterando o metabolismo e causando efeitos benéficos ou maléficos. A resposta aos insumos contendo ETR é dependente do elemento químico empregado, da quantidade, da espécie estudada e de aspectos fisiológicos. Para ecossistemas naturais, a situação pode ser bastante complexa com relação à distribuição de ETR na presença de fontes antropogênicas.

2.2.2.2 Ecossistemas naturais

Quando se trata de elementos químicos em florestas, o componente arbóreo é o mais importante estoque dentre os compartimentos biológicos. Em comparação com os demais órgãos da planta, as folhas têm maior tendência em acumular elementos químicos. Outro fato importante é que as folhas são constantemente renovadas durante o ciclo de vida da planta, sendo de fácil coleta e análise. Por estes motivos, esta parte da planta vem sendo empregada para estudos de impactos ambientais (MARKET, 1993; FRANÇA, 2006; SILVA NETO, 2015).

Até a década de 1980, a distribuição dos ETR nos tecidos vegetais e suas funções fisiológicas não haviam recebido muita atenção. Um dos primeiros estudos nessa área relatou dados sobre concentrações do ETR total em árvores de noqueira, em que havia similaridade na proporção de ETR em folhas de árvores e no conteúdo de ETR trocável no solo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984). As árvores lenhosas parecem ter maior capacidade para absorver ETR e a árvore de noqueira é a que é mais relatada como planta acumuladora de ETR (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984).

França (2006) estudou espécies arbóreas nativas da Mata Atlântica e observou que a *Alsophila sternbergii*, a *Eugenia mosenii* e a *Eugenia melanogyna* são acumuladoras de ETR. Como pode ser observada na Tabela 3, a *Alsophila sternbergii* se destaca entre as três

espécies acumuladoras, acumulando 21 vezes mais lântanio do que a *Eugenia mosenii* e 37 vezes a mais do que a *Eugenia melanogyna*.

Tabela 3 - Concentração (mg.kg⁻¹) de lantanídeos em plantas da Mata Atlântica.

Elemento químico	<i>Alsophila sternbergii</i>	<i>Eugenia mosenii</i>	<i>Eugenia melanogyna</i>
La	38	3,4	1,2
Ce	140	7,0	3,7
Nd	24	< 2,4	2,8
Sm	3,1	0,51	0,53
Eu	0,59	0,12	0,13
Tb	0,18	0,009	0,009
Yb	0,21	< 0,02	< 0,02

Fonte: França (2006).

2.2.2.3 Valores de referência para plantas

A importância dos lantanídeos em plantas foi ressaltada por Schüürmann e Markert (1998) ao providenciarem faixas de concentração esperadas para esses elementos químicos conforme mostra a Tabela 4. Com esses valores, é possível estabelecer um modelo de distribuição que pode ser empregado para a identificação de anomalias quanto à absorção de lantanídeos por plantas.

Tabela 4 - Valores de referência para lantanídeos em plantas de clima temperado

Elementos	Valor de referência (mg.kg ⁻¹)
La	0,15 - 0,25
Ce	0,25 - 0,55
Pr	0,03 - 0,06
Nd	0,1 - 0,25
Sm	0,02 - 0,04
Eu	0,005 - 0,015
Gd	0,03 - 0,06
Tb	0,005 - 0,015
Dy	0,025 - 0,05
Ho	0,005 - 0,015
Er	0,015 - 0,030
Tm	0,0025 - 0,005
Yb	0,015 - 0,030
Lu	0,0025 - 0,005

Fonte: Schüürmann e Markert (1998).

De modo geral, os ETR, mas principalmente os lantanídeos, apresentam modelo de distribuição característicos independentemente da matriz estudada como, por exemplo, solo e vegetação.

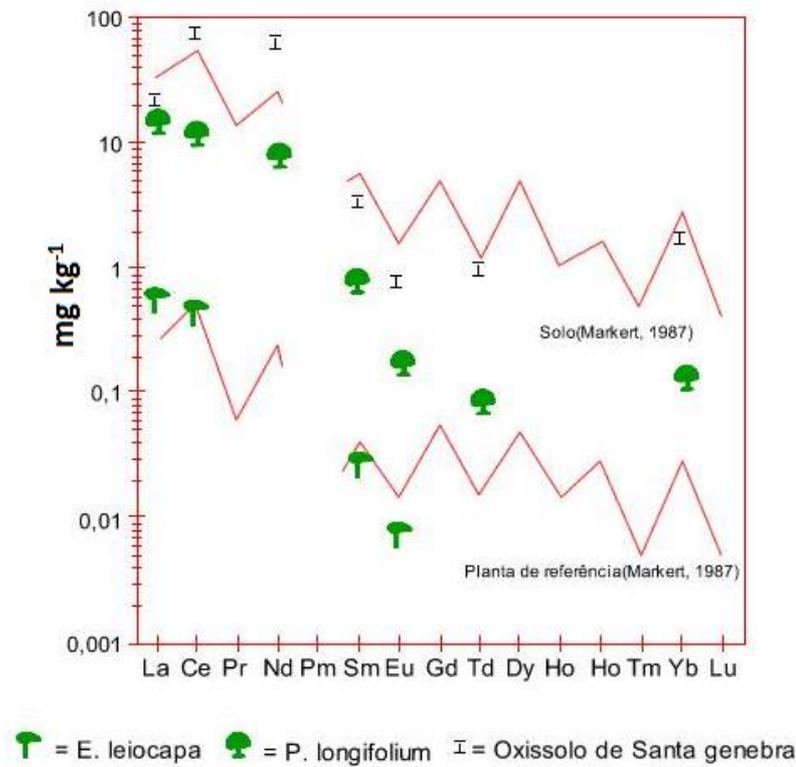
2.3 Modelo de distribuição e normalização condritica

O químico italiano, Giuseppe Oddo, em 1914, observou que, em amostras terrestres, os elementos químicos com número atômico par são mais abundantes que os com números atômicos ímpares da tabela de Mendeleev. Mais tarde, o químico americano Willian Draper Harkins confirmou que este fenômeno também ocorria em meteoritos. Esse efeito ficou conhecido como regra de Oddo-Harkins, sendo responsável pelo padrão do tipo zig-zag que ocorrem em um diagrama (composição x abundância) (DINALI, 2014). Os ETR são um clássico exemplo da regra de Oddo-Harkins e, por este motivo, para compará-los graficamente faz-se necessário eliminar o efeito zig-zag (FIGUEIREDO, 2016). Para tal, normaliza-se a concentração de cada um dos ETR contidos na amostra por um material de referência, sendo os meteoritos condritos bastante utilizados por se tratarem de amostras relativamente não fracionadas do sistema solar e representativas da composição da terra primordial (ROLLINSON, 1993; FIGUEIREDO, 2016).

A normalização por condrito possui duas importantes funções, a primeira é eliminar a variação de abundância entre elementos com números atômicos ímpares e pares e a segunda é a identificação de qualquer fracionamento do grupo dos ETR com relação aos meteoritos condriticos (ROLLINSON, 1993). Valores normalizados e razões de valores normalizados são indicados com o subscrito N como, por exemplo, Ce_N , $(La/Ce)_N$ (ROLLINSON, 1993). Comumente o cério e o európio ficam fora da linha de tendência geral definida pelos outros elementos químicos em um diagrama de ETR e esse fenômeno é definido como anomalia do cério e do európio. Se o valor normalizado se encontra representado graficamente acima da tendência geral, a anomalia é descrita como positiva, e se encontra abaixo da tendência, a anomalia é descrita como negativa (BRIOSCHI et al., 2013).

Fontes antropogênicas podem alterar o modelo de distribuição em fragmento florestal sujeito a emissões de indústrias. França et al. (2002) detectou alteração no modelo de distribuição dos ETR causada pelo enriquecimento de lantânio nas folhas de algumas árvores da Mata de Santa Genebra no estado de São Paulo (Figura 7).

Figura 7 - Modelos de distribuição das concentrações ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) de lantanídeos na Mata de Santa Genebra e modelos de referência de ecossistemas temperados.



Fonte: França et al. (2002).

2.4 Técnicas Analíticas Aplicadas à Quantificação de ETRs

As frações de massa dos ETR em solos e plantas são muito variáveis, além disso, em uma mesma matriz, as faixas de concentração destes elementos químicos são bem distintas e, por este motivo, a calibração dos instrumentos e as metodologias de preparo das amostras são bastante complexas. As técnicas analíticas aplicáveis à quantificação dos ETR são Análise por Ativação Neutrônica Instrumental - *Instrumental Neutron Activation Analysis* (INAA), Espectrometria de Massas com Diluição Isotópica - *Isotope Dilution Mass Spectrometry* (IDMS), Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado - *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry* (ICP-AES), Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente - *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry* (ICP-MS) e Fluorescência de Raios-X - *X-Ray Fluorescence* (XRF) (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; DINALI, 2014). Tanto a INAA quanto a IDMS são técnicas sensíveis, exatas e precisas quando aplicadas à determinação dos ETR em matrizes ambientais. Todavia, a primeira necessita de um reator nuclear para sua realização e ambas

são demoradas e de custo alto, o que inviabiliza sua aplicação em análises de rotina. A XFR apresenta como pontos positivos a sua rapidez e o fato de não haver a necessidade de destruição da amostra, no entanto, apresenta elevado limite de detecção e, por isso, só é indicada para realização de análises em amostras que apresentam elevados teores (PANTEEVA et al., 2003; DINALI, 2014).

Quando se trata de amostras ambientais, ICP-AES é considerada a técnica mais precisa, mas vem sendo substituída por ICP-MS que é mais adequada para a rápida caracterização de amostras ambientais e de materiais manufaturados complexos (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; DINALI, 2014). Os espectros de massas atômicas são mais simples e de interpretação mais fácil do que os de emissão ótica. Essa característica é muito importante quando se trata de amostras contendo elementos ETR e outros íons pesados, que fornecem espectros de emissão muito complicados (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Outros atrativos do ICP-MS são sua velocidade de varredura, a ausência de interferências por ionização, níveis altos de precisão (2 – 3%) e exatidão, boa linearidade nas curvas analíticas e o baixo limite de detecção para os ETR ($<0,001 - 0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$) quando comparado ao ICP-AES (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; VANDECASTEELE; BLOCK, 2009; DINALI, 2014). A seguir será destacada a Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado – ICP-MS, pois esta técnica facilita a determinação de todos os elementos químicos terras raras - ETR.

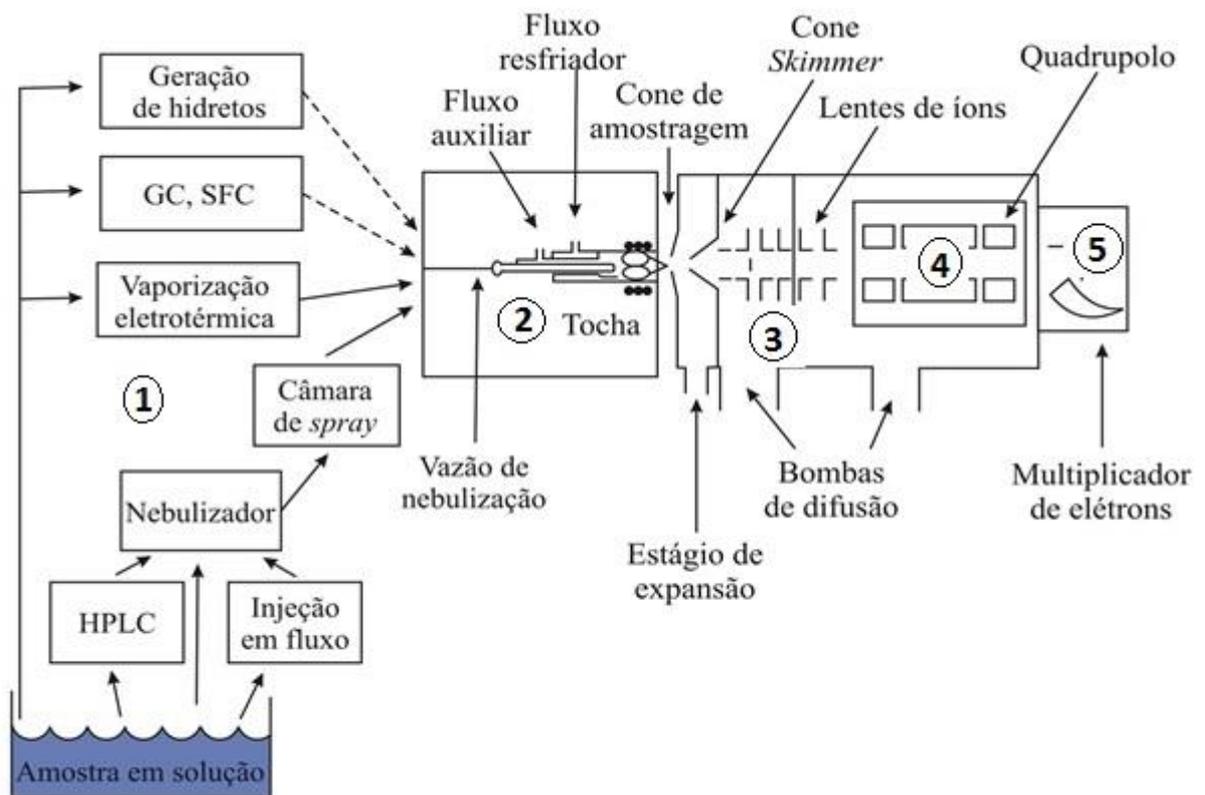
2.4.1 Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS)

A Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) desenvolveu-se a partir do trabalho “Mass-spectrometric Analysis of Solutions Using an Atmospheric Pressure Ion Source” desenvolvido por Gray em 1975. Ainda neste ano, o grupo de pesquisadores liderados por Houk iniciou pesquisas que objetivavam descobrir as potencialidades do ICP-MS e, em 1980, publicaram o primeiro artigo sobre este equipamento que foi intitulado “Inductively Coupled Argon Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometric Determination of Trace Elements”. Em 1983, a Canadian Company Sciex (hoje PERKINELMER) lançou, durante a Conferência de Pittsburgh, o primeiro ICP-MS comercial e esse fato fez com que o interesse por essa técnica aumentasse muito (VANDECASTEELE; BLOCK, 2009).

ICP-MS possui alta sensibilidade, sendo capaz de detectar a presença de íons dos ETR, na faixa de concentração de partes por trilhão ($\mu\text{g.kg}^{-1}$). Sua capacidade de realizar análise de múltiplos íons rapidamente torna seu custo/benefício bastante atrativo, sendo hoje a técnica de referência para esse tipo de análise (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

O esquema básico de um ICP-MS é mostrado na Figura 8. Esse equipamento possui cinco partes principais: o sistema de introdução de amostras (1), em geral um nebulizador; a fonte de íons (2), no caso o plasma indutivamente acoplado (ICP); a interface de focalização dos íons (3); o sistema analisador de massas (4) e o transdutor (5) que conta os íons (multiplicador de elétrons) (NUNES, 2009).

Figura 8 - Esquema do espectrômetro de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)



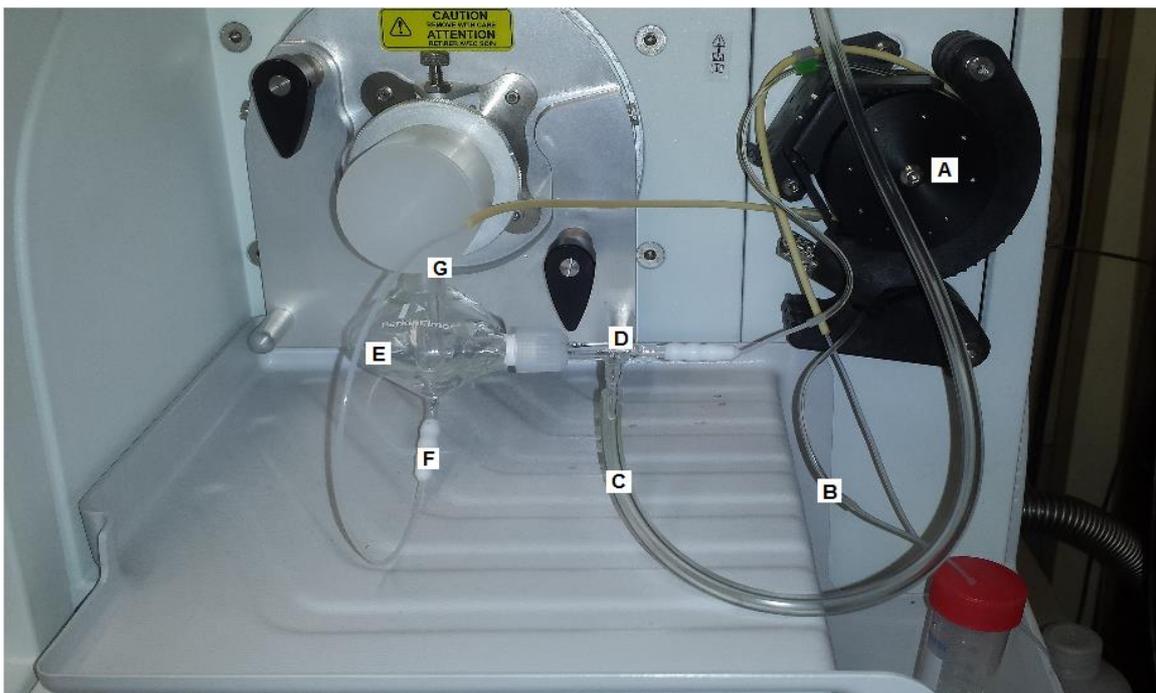
Fonte: Holler, Skoog e Crouch (2009).

2.4.2 Sistema de introdução de amostras

A introdução de amostra no ICP-MS pode se dar por ablação a laser, por acoplamento a um gerador de hidretos, por vaporização eletrotérmica, por acoplamento a cromatógrafo

líquido de alta eficiência ou a cromatógrafo gasoso. Em geral, as amostras são introduzidas na fase líquida, por apresentar melhores condições de homogeneidade, facilidade de manipulação e disponibilidade de soluções padrão de referência para calibração. O sistema de introdução mais usual, esquematizado na Figura 9, contém uma bomba peristáltica, responsável por conduzir a amostra até um nebulizador, que a transforma em um fino aerossol. Este é levado à câmara de nebulização, onde as gotas maiores são separadas das menores e descartadas (>95% do volume da amostra). Após esse processo, a amostra em forma de aerossol é conduzida, por um fluxo de argônio, até o plasma, onde, posteriormente, é ionizada (NUNES, 2009).

Figura 9 - Sistema de introdução de amostra em ICP-MS. A) Bomba peristáltica. B) Capilar de injeção de amostra. C) Capilar de injeção do gás de arraste. D) Nebulizador. E) Câmara de nebulização. F) Descarte. G) Entrada do aerossol no equipamento.



Fonte: O Autor.

2.4.3 Fonte de íons

A fonte de íons da técnica de ICP-MS é composta basicamente por instrumentos de geração de plasma e da tocha para a atomização da solução injetada pelo sistema de introdução de amostras líquidas.

2.4.3.1 Plasma

O plasma é uma mistura gasosa condutora de eletricidade e que possui uma elevada concentração de cátions e elétrons (de forma tal que a carga resultante é zero). No plasma de argônio, os íons de argônio e os elétrons são as principais espécies condutoras, sendo acompanhados de uma pequena quantidade de átomos provenientes da amostra. Estes íons de argônio uma vez em estado de plasma pode absorver energia de campos elétricos e magnéticos induzidos por uma bobina de radiofrequência para manter a energia cinética em um nível na qual uma ionização adicional mantém o plasma indefinidamente. Este tipo de plasma chega a temperaturas próximas a 10.000 K que é apropriada para promover a ionização das espécies elementares (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009; NUNES, 2009).

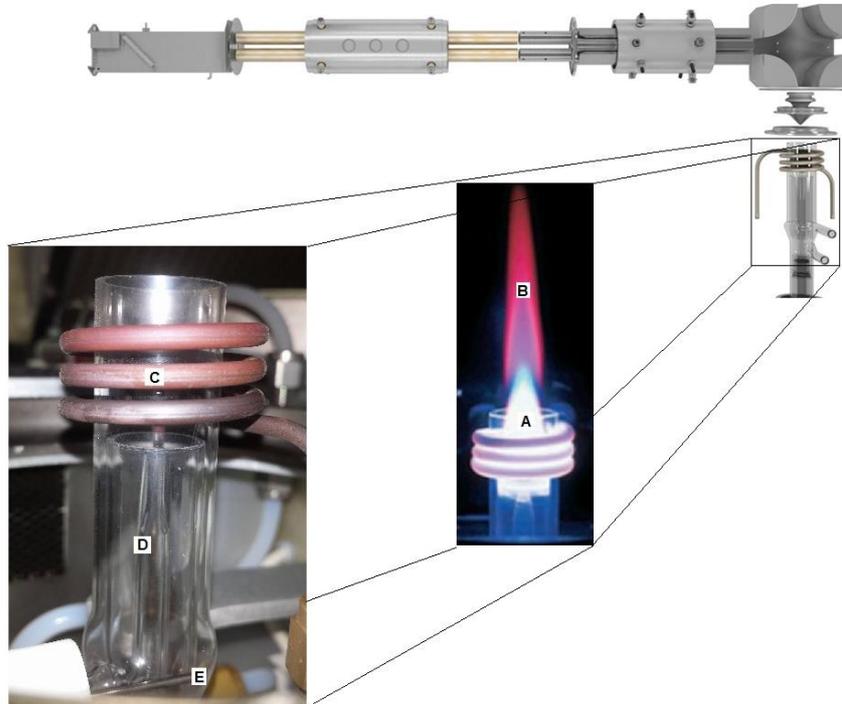
2.4.3.2 Tocha

A Figura 10 mostra o esquema de uma tocha, que consiste de três tubos concêntricos de quartzo através dos quais se direciona um fluxo de gás argônio. Externamente, a tocha é circundada por uma bobina, refrigerada por água, na qual é acoplado um gerador de radiofrequência que irradia de 0,5 a 2 kW de potência em 27,12 ou 40,68 MHz. A ionização inicial do argônio que flui na tocha se dá por meio de um arco voltaico gerado por uma bobina Tesla. Os íons gerados e seus elétrons interagem com o campo magnético flutuante produzido pela bobina de indução. Esse processo faz com que os íons e os seus elétrons que estão no interior da bobina fluam por rotas anelares fechadas e a resistência a este fluxo gera o aquecimento ôhmico do plasma (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

O gás que flui no tubo interno, chamado de gás de arraste, é responsável por transportar a amostra até o plasma. O fluxo auxiliar presente no tubo intermediário tem a função de estabilizar o plasma durante a introdução da amostra, enquanto que o fluxo de gás externo é responsável pela proteção das paredes da tocha, impedindo o superaquecimento do sistema (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Como pode ser observado na Figura 11, no interior da tocha, à medida que se aproximar do plasma, a amostra sofre de forma bastante rápida os processos de dessolvatação, vaporização, atomização e ionização (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Figura 10 - Detalhe de uma tocha do ICP-MS mostrando o sistema interno para a formação do plasma. A) Zona de radiação inicial. B) Plasma. C) Bobina. D) Tocha. E) Eletrodo no qual é aplicado o arco voltaico.



Fonte: O Autor.

Figura 11 - Etapas de formação dos íons no interior da tocha.

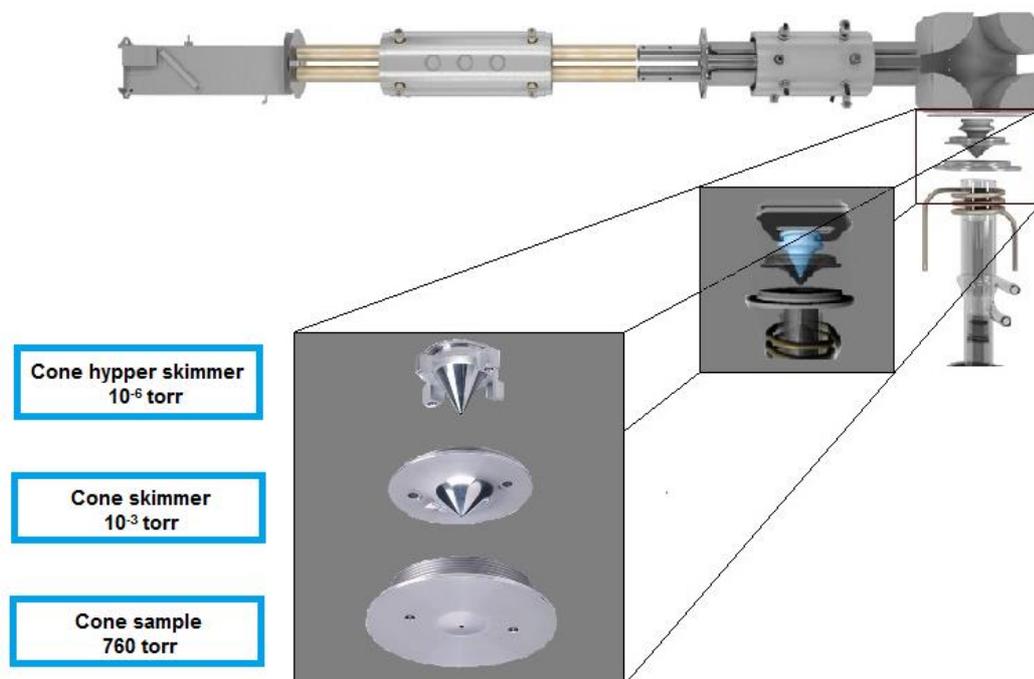


Fonte: Adaptado de PerkinElmer (2009).

2.4.4 Interface de focalização de íons

Uma componente muito importante de um ICP-MS é a interface que acopla a tocha do ICP (Figura 12), que opera à pressão atmosférica (760 torr), ao sistema de seleção e detecção de massas que operam a pressões menores que 10^{-4} torr (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). Os íons formados no plasma são direcionados a um cone de amostragem, construído de níquel ou platina, que se encontra a baixa pressão e possui entrada de cerca de 1,0 mm de diâmetro. Após passar pelo primeiro cone, o cone de amostragem, o gás se expande devido à baixa pressão e passa por um segundo cone, chamado *skimmer*, e grande parte do argônio é bombeado para fora. Por fim, o feixe de íons se expande novamente e passa por um terceiro cone, chamado *hyperskimmer*, sendo focalizado para o sistema analisador de massas quadripolar (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). A função primordial da interface é minimizar a perda de íons por meio da redução da pressão e densidade do feixe de íons.

Figura 12 - Detalhe da interface focalizadora de íons

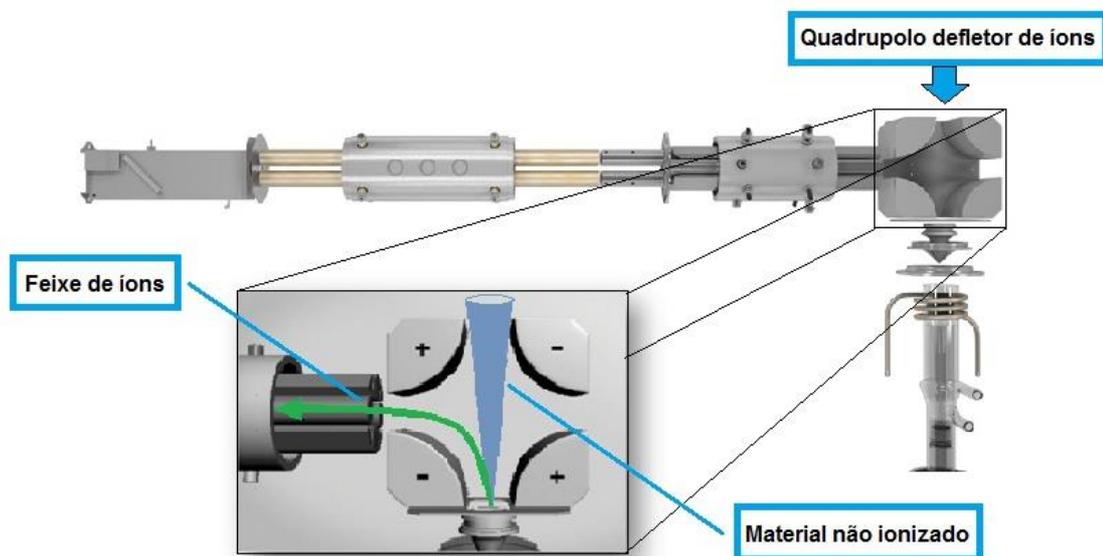


Fonte: Adaptado de PerkinElmer (2009).

2.4.5 Defletor iônico

O defletor iônico da Figura 13 é um componente do ICP-MS NEXION da PerkinElmer® que é composto por um quadrupolo, no qual os cilindros são posicionados verticalmente e são polarizados de modo a conduzir os íons que chegam pela interface até os quadrupolos discriminadores, que se encontram a 90 graus com relação à tocha. Suas funções são a condução dos íons da interface até os quadrupolos discriminadores, a separação de espécies neutras e fótons, que resulta no aumento da sensibilidade, e a garantia de linearidade do ICP-MS (PERKINELMER, 2009).

Figura 13 - Detalhe do defletor iônico



Fonte: Adaptado de PerkinElmer (2009).

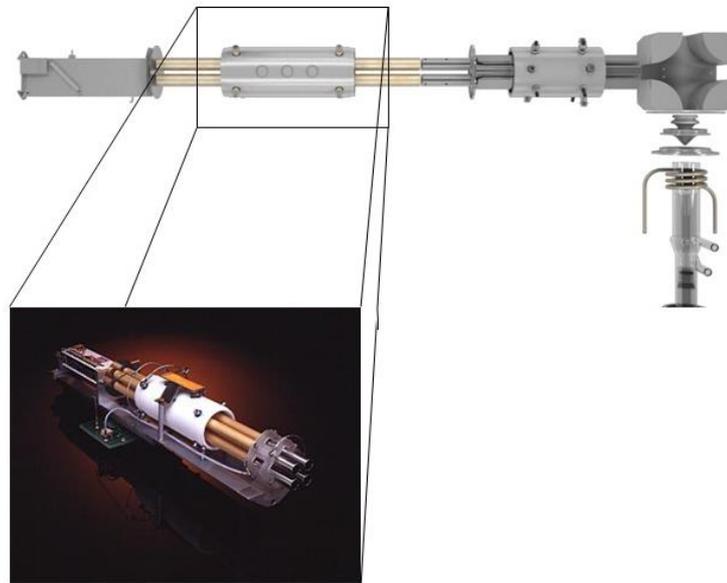
2.4.6 Analisador de massas

O analisador de massas do tipo quadripolar (Figura 14) é o mais comum espectrômetro de massas utilizado devido a sua robustez, rapidez, por ser compacto, e por apresentar menor custo em relação aos outros tipos de analisadores (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

O quadrupolo (Figura 15) consiste de dois pares de cilindros paralelos e equidistantes a um eixo central, nos quais são aplicadas diferenças de potenciais no intuito de selecionar e conduzir os íons de interesse. Os cilindros opostos são conectados eletricamente, sendo um par submetido a diferenças de potenciais (ddp) alternadas (RF)

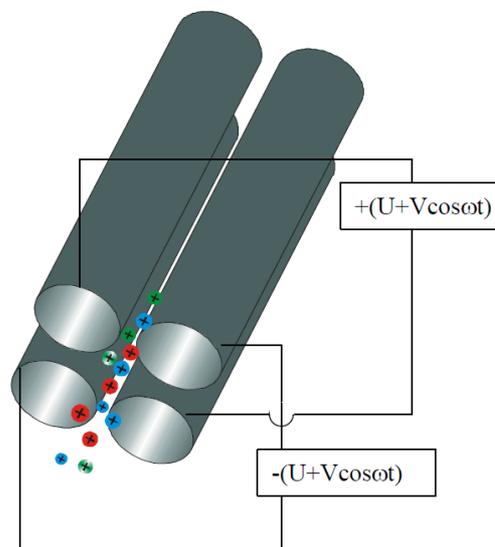
com amplitude V e outro submetido a diferenças de potencias contínuas (CC) com amplitude U (GINÉ-ROSIAS, 1999).

Figura 14 - Detalhe do analisador de massas quadripolar



Fonte: Adaptado de PerkinElmer (2009).

Figura 15 - Polarização do analisador de massas quadripolar.



Fonte: Giné-Rosias (1999)

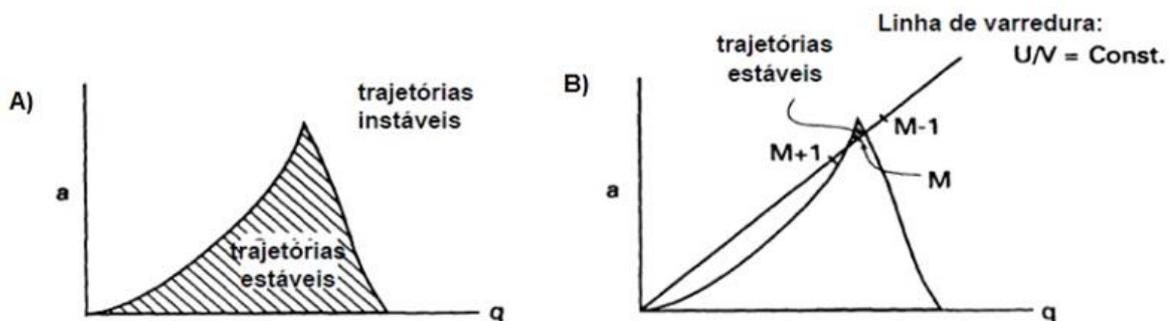
A radiofrequência - RF aplicada aos cilindros interfere na trajetória dos íons, fazendo-os oscilar com uma frequência igual à " ωt ". Em um dos pares de cilindros é aplicada uma diferença de potencial positiva ($U+V\cos\omega t$) e no outro, negativa ($U+\cos\omega t$), formando, assim, um campo quadripolar bidimensional no plano x-y. Esse campo atrai os íons, que

chegam ao quadrupolo, com força proporcional a sua intensidade e a carga do íon. Quando os íons, positivos, entram no quadrupolo, são acelerados em direção ao cilindro que está com potencial negativo. Ao mudar o RF para o semiciclo positivo, os íons afastam-se e, com isso, vão avançando segundo uma trajetória oscilante. De acordo com as intensidades das diferenças de potenciais aplicadas, os íons de uma determinada razão m/z podem manter uma trajetória estável entre os cilindros e passar pelo discriminador quadrupolo, ou serem levados à trajetória instável que os conduzirão para fora da rota de colisão com o detector (GINÉ-ROSIAS, 1999).

Os íons positivos aproximam-se, aceleradamente, em direção ao cilindro carregado negativamente. Quando ocorre a alternância da polaridade, os íons afastam-se do cilindro, seguindo assim uma trajetória helicoidal. A intensidade do potencial elétrico produz trajetórias diferentes para os íons, dependendo da razão massa/carga que essas partículas possuem. Assim, ocorre a formação de uma trajetória estável, que carrega o íon até o detector, ou a formação de uma trajetória não ressonante, que causa o escape ou a colisão dos íons com os cilindros. Por meio desse mecanismo, torna-se possível selecionar o íon com razão massa/carga de interesse e a eliminação dos interferentes (GINÉ-ROSIAS, 1999).

As diferenças de potenciais que devem ser aplicadas aos pares de cilindros de um quadrupolo para que um íon de massa “M” tenha uma trajetória estável são dadas pela região obtida em um gráfico, em que $a = \frac{4U}{(m/z)r^2\omega^2}$ e $q = \frac{2V}{(m/z)r^2\omega^2}$ (GINÉ-ROSIAS, 1999), como pode ser visto na Figura 16. Nesse caso, ω é a frequência da RF e r é o raio da trajetória ω .

Figura 16 - Diagrama de estabilidade para transmissão de íons pelo quadrupolo. V e U representam as amplitudes das ddp alternada (RF) e contínua, respectivamente.



Fonte: Giné-Rosias (1999).

Em uma determinada combinação de V e U, a trajetória que se dá entre os cilindros que são polarizados com “ $+(U+V\cos\omega t)$ ”, imprimem maior oscilação aos íons leves. Com isso, os íons mais leves do que o íon “M” são retirados da trajetória estável e correspondem à parte esquerda da região mostrada no gráfico da Figura 16A. Da mesma forma, os íons com massa maiores do que “M” são levados à trajetórias mais instáveis devido à ação dos cilindros polarizados com “ $-(U+V\cos\omega t)$ ” e corresponde a região direita dos gráficos da Figura 16A. A ação destes dois fenômenos permite que apenas íons de mesma razão “m/z” passem pelo quadrupolo e atinjam o detector, que corresponde à região de trajetórias estáveis na Figura 16A. O ajuste sistemático de U e V possibilita a filtragem sequencial de íons com diferentes razões “m/z” e sua condução até o detector. As constantes “a” e “q” são produtos das tensões aplicadas e definem o diagrama de estabilidade. A linha de varredura é construída, traçando-se uma reta com origem no ponto (0,0) do gráfico a x q, e que ultrapasse o ponto referente à área de trajetórias estáveis correspondente à razão “m/z” do íon de interesse. A área formada pela intersecção da linha de varredura com a área correspondente às trajetórias estáveis demonstra como se dá a transmissão de íons através do quadrupolo para uma dada razão “U/V” (Figura 16B). O aumento da inclinação da linha de varredura melhora a separação de íons com razão “m/z” próximas, mas diminui a população de íons conduzidos até o detector, o que diminui a sensibilidade. Essa relação entre a melhoria de varredura e sensibilidade torna o analisador de massas do tipo quadrupolo adequado somente para separação de íons que difiram em ao menos uma unidade de massa atômica (u.m.a) (GINÉ-ROSIAS, 1999).

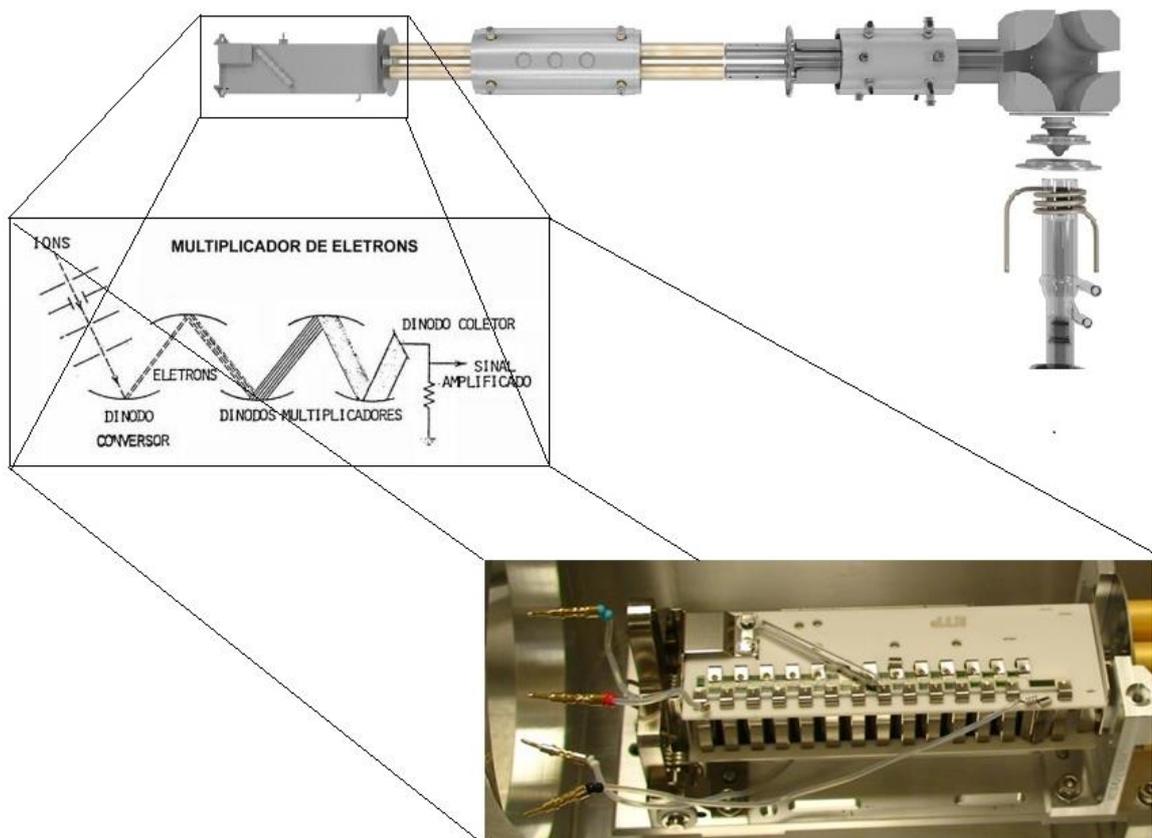
Variando-se as ddps, é possível fazer uma varredura da massa 6 (lítio) até a massa 238 (urânio) em um tempo inferior a 20 milissegundos, com a resolução de uma unidade de massa atômica (GINÉ-ROSIAS, 1999). Nos equipamentos atuais, com ajustes nas tensões, a resolução pode cair para 0,4 u.m.a.

A calibração do discriminador quadrupolo de modo que seja possível a seleção de íons em toda a faixa de massas utiliza-se uma solução contendo $1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ dos elementos berílio, magnésio, cobalto, índio, cério, chumbo e urânio. Durante a calibração de massas, o sistema adequa as ddps do quadrupolo até que os sinais referentes às razões “m/z” coincidam na escala de massas (GINÉ-ROSIAS, 1999).

2.4.7 Sistema de detecção de íons

Atualmente, o detector multiplicador de elétrons é bastante utilizado nos ICP-MS (Figura 17) (NUNES, 2009). Neste tipo de detector, os íons que atingem uma superfície, composta por uma camada muito fina de cobre-berílio, arrancam de 3 a 4 elétrons para cada íon que colide. Os elétrons ejetados percorrem um caminho curvo antes de atingir o primeiro dinodo. Este dinodo libera elétrons secundários que são direcionados ao dinodo seguinte, repetindo-se esse processo inicial até que ganho final seja da ordem de 10^4 a 10^6 . Essa sequência de eventos gera um pulso de elétrons que é finalmente capturado pelo coletor multiplicador ou ânodo. Quando o ICP-MS foi comercializado pela primeira vez, o equipamento só conseguia lidar com até cinco ordens de alcance dinâmico, enquanto que os comerciais atuais trabalham linearmente com até seis ordens de grandeza (THOMAS, 2013).

Figura 17 - Detalhe do sistema de detecção de íons



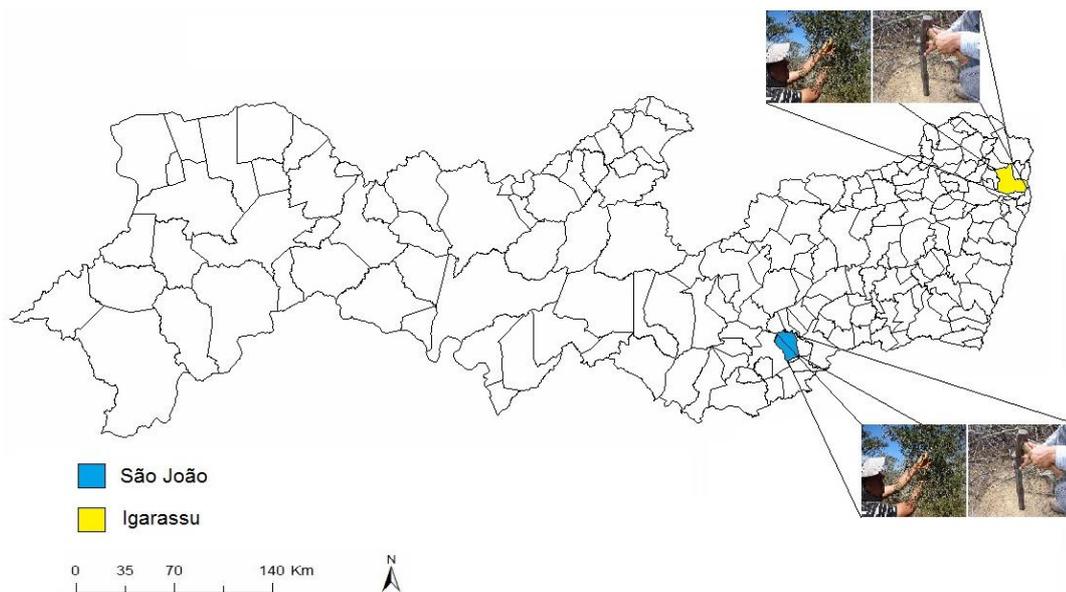
Fonte: Adaptado de PerkinElmer (2009).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Descrição das áreas de estudo

As áreas de estudo compreendem fragmentos de Caatinga do Município de São João-PE e de fragmento de Mata Atlântica do Município de Igarassu-PE como mostra a Figura 18. A cidade de São João pertence à mesorregião Agreste de Pernambuco e apresenta clima predominantemente quente e úmido, com temperatura média anual de 21 °C e precipitação média anual de 885 mm. O solo dessa região é classificado como Neossolo Regolítico. As amostras foram coletadas nos fragmentos de Caatinga pertencentes à fazenda Riacho do Papagaio nas coordenadas geográficas de 8°52'32"S e 36°22'00"W (SILVA, 2015), como mostra a Figura 18. No município de Igarassu – PE, as amostras foram coletadas no Refúgio Ecológico Charles Darwin, que é um remanescente de Mata Atlântica de aproximadamente 60 hectares (Figura 18). A vegetação é do tipo Floresta Ombrófila Aberta, situada dentro da subzona de Mata Úmida de Pernambuco, litoral norte. A temperatura média anual é 27 °C, com umidade relativa do ar em torno de 80%. A vegetação é formada por estrato arbóreo com dossel variando entre 8 e 15 m de altura. O solo da região é do tipo Cambissolo, formado principalmente por rochas calcárias (SILVA NETO, 2015).

Figura 18 - Locais selecionados para a amostragem de folhas e solos



Fonte: O Autor.

3.2 Amostragem e preparação de amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram cedidas pelo Departamento de Agronomia da Universidade Federal Rural de Pernambuco e pelo Serviço de Análises Ambientais do Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste – (CRCN-NE). Estas instituições utilizaram protocolos de coleta distintos e, por essa razão, o presente trabalho relata duas metodologias de coleta para solo e duas para o material vegetal.

3.2.1 Solo

As amostras de solo da Mata Atlântica foram coletadas na projeção das copas das árvores, enquanto a amostra da Caatinga foi coletada de maneira composta utilizando parcelas como explicitado a seguir.

3.2.1.1 *Coleta do solo da Mata Atlântica*

Foram amostrados solos, sob a projeção das copas das árvores selecionadas, na profundidade de 0-15 cm com auxílio de sonda. As amostras foram acondicionadas em sacos de coleta e levados para o Laboratório de Amostras Geológicas do CRCN-NE para a secagem em estufa à 60 °C e, posteriormente, cominuição com auxílio do almofariz e pistilo de porcelana a partículas de diâmetros menores que 0,5 mm (SILVA NETO, 2015).

3.2.1.2 *Coleta do solo da Caatinga*

Em cada área estudada, foram coletadas amostras compostas de solo no horizonte superficial (camada de 0-20 cm) em dez parcelas de 20 x 20 metros, delimitadas aleatoriamente em campo, totalizando 4.000 m² de área amostral. O material foi coletado com trado, seco ao ar, destorroado, homogeneizado e passado em peneira de 2 milímetros (SILVA, 2015). Após estas amostras darem entrada no CRCN-NE, foram cominuídas com auxílio do almofariz e pistilo de porcelana a partículas de diâmetros menores que 0,5 mm.

3.2.1.3 Tratamento químico das amostras de solo

Porções de 0,1 g das amostras foram transferidas para tubos de Teflon[®] de 100 ml e pré-solubilizadas à 60 °C por 6 horas com 5 ml de solução aquosa de ácido nítrico 1:1 (v/v). Posteriormente, prosseguiu-se com a solubilização ácida proposta por Paye (1980), adicionando 3 ml de ácido fluorídrico e 1 ml de ácido nítrico. Os tubos foram tampados e aquecidos à 150 °C em banho de areia por 24 horas. Após esta etapa, os frascos foram destampados e o conteúdo evaporado até próximo à secura. O processo de solubilização ácida foi repetido 3 vezes até que não restasse resíduo insolúvel nos tubos após a evaporação da solução. Para a nitrificação dos sais formados, foi adicionado 1 ml de ácido nítrico a cada amostra, cujos tubos foram tampados e levados ao banho de areia por 6 horas. Após este período, os tubos foram destampados e o conteúdo foi evaporado até próximo a secura no banho de areia. A etapa de nitrificação também foi repetida 3 vezes. Por fim, os sais obtidos foram solubilizados com 10 ml de solução aquosa de ácido nítrico 2 % (v/v) e a quantificação dos ETR foi feita no ICP-MS NEXION 300D[®] da PerkinElmer.

3.2.2 Vegetação

Para a vegetação, foram selecionadas espécies arbóreas de maior ocorrência nas regiões de estudo. A seleção das espécies foi realizada a partir de estudos anteriores no caso da Mata Atlântica.

3.2.2.1 Coleta de folhas no refúgio Ecológico Charles Darwin, na cidade de Igarassu - PE

Folhas de espécies arbóreas de maior ocorrência na região foram coletadas a partir do protocolo estabelecido por França (2006). Cerca de 500 g de folhas das árvores, com perímetro a altura do peito (PAP) acima de 15 cm, foram retiradas com auxílio de tesoura de alto-poda, dos terços médio e inferior das copas das árvores. As amostras de folhas foram lavadas com água de torneira, secas em estufa à 60 °C até peso constante e moídas em moinho de rotor de titânio para a redução do tamanho das partículas (< 1 mm) (SILVA NETO, 2015). Foram coletadas 24 amostras de 3 espécies (Tabela 5), das quais 9 foram selecionadas de forma aleatória para serem analisadas.

Tabela 5 - Amostras de planta coletadas em Igarassu

Nome Científico	ID	Nome vulgar	Família	Número de Amostras	
				Coletadas	Selecionadas
<i>Cyathea microdonta</i> (Desv) Domin	Cmic	SAMAMBAIA	Cyatheaceae	8	4
<i>Tapirira guianensis</i> Aubl	Tgui	PAU POMBO	Anacardiaceae	8	3
<i>Schefflera morototoni</i> (Aubl.) Maguire, Steyer. & Frodin	Smor	MOROTOTÓ	Araliaceae	8	2

Fonte: Silva Neto (2015).

3.2.2.2 Coleta de folhas no município de São João - PE

Em cada área de coleta, foram estabelecidas, de forma aleatória, 10 parcelas de 20 x 20 metros, totalizando uma área amostral de 4.000 m². Em cada uma das parcelas, foram identificadas todas as plantas que apresentaram diâmetro à altura do peito igual ou superior a 3,0 cm, quando medidas a 1,3 metros do solo (SILVA, 2015). Em todas as parcelas, foram coletadas amostras compostas de 10 a 20 folhas saudáveis para cada planta, completamente expandidas e que se localizavam de 1,5 a 2,0 metros de altura. Após a coleta, as amostras vegetais foram acondicionadas em sacos de papel e secas em estufa de circulação forçada por 72 horas à 65 °C, até peso constante. Após esta etapa, foram cominuídas em moinho de facas (SILVA, 2015). Em São João, foram coletadas 171 amostras de dez espécies (Tabela 6), das quais foram selecionadas, aleatoriamente, 35 para serem analisadas por ICP-MS para a quantificação de ETR.

Tabela 6 - Amostras de planta coletadas no município de São João

Nome Científico	ID	Nome Vulgar	Família	Número de Amostras	
				Coletadas	Selecionadas
<i>Mimosa tenuiflora</i> (Willd.) Poir	Mten	JUREMA PRETA	Fabaceae (Mimosoideae)	89	6
<i>Commiphora leptophloeos</i> (Mart.) J.B.Gillett	Clep	UMBURANA	Burseraceae	7	3
<i>Senegalia</i> sp2	Sen_2	RASGA BEIÇO	Fabaceae (Mimosoideae)	21	9
<i>Senegalia</i> sp1	Sen_1	CARCARÁ	Fabaceae (Mimosoideae)	23	4
<i>Zizuphus joazeiro</i> Mart.	Zjoa	JUAZEIRO	Rhamnaceae	3	1
<i>Poincianella pyramidalis</i> (Tul) L.P.Queiroz	Ppyr	CAATINGUEIRA	Fabaceae (Caesalpinoideae)	11	3
<i>Lippia gracilis</i> Schauer	Lgra	ALECRIM	Verbenaceae	7	3
<i>Guapira cf. laxa</i> (Netto) Furlan	Glax	PIRANHA	Nyctaginaceae	6	3
<i>Cynophalla flexuosa</i> (L.) J.Presl	Cfle	FEIJÃO BRAVO	Capparaceae	3	2
<i>Spondias tuberosa</i> Arruda	Stub	UMBUZEIRO	Anacardiaceae	1	1

Fonte: Adaptado de Silva (2015).

3.2.2.3 Tratamento químico das amostras de planta

A solubilização ácida foi realizada seguindo a metodologia EPA 3052 (USEPA, 1996), em que alíquotas de aproximadamente 0,5 g foram transferidas para tubos de politetrafluoretileno (Teflon[®]), adicionadas de 9,0 ml de ácido nítrico, e 5,0 ml de ácido fluorídrico e, em seguida, levadas a digestor assistido por micro-ondas. A temperatura foi elevada até 180° C em 5,5 minutos, mantendo-se essa temperatura por 9,5 minutos. O resfriamento da amostra foi realizado até temperatura ambiente. Em seguida, as soluções das amostras foram filtradas em frascos de polietileno, diluídas com 10 ml de solução aquosa de ácido nítrico a 2% e a quantificação dos ETR foi feita no ICP-MS NexION 300D[®] da PerkinElmer.

3.3 Otimização das condições operacionais do ICP-MS

Antes das determinações, foi realizado teste que visa a otimização das configurações do ICP-MS NexION 300D[®] da Perkinelmer, empregando-se solução contendo 1 µg.L⁻¹ de Be, Ce, Fe, In, Li, Mg, Pb e U. Tal procedimento foi utilizado para a definição dos parâmetros: potência, fluxo do gás de nebulização, fluxo do gás auxiliar, fluxo do gás refrigerante, temperatura de resfriamento, temperatura de aquecimento, potencial de viés do quadrupolo, voltagem do multiplicador. Juntamente, o equipamento realizou automaticamente a verificação da razão CeO/Ce, cujo valor não ultrapassou 2,5%. As amostras foram analisadas em triplicatas e o controle de qualidade dos resultados, obtidos pelo método aplicado, foi avaliado pela leitura regular (a cada 10 amostras) de uma solução padrão com concentração conhecida, submetido ao mesmo método empregado para a abertura das amostras. O equipamento foi calibrado empregando-se curvas analíticas elaboradas com solução-padrão (Merck[®]) multielementar de ETR.

3.4 Controle da qualidade do procedimento analítico

É essencial que todo o laboratório tenha procedimentos e critérios objetivos que garantam resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida (INMETRO, 2007). No intuito de garantir a qualidade analítica, em todo o tratamento químico das amostras foram utilizados ácidos de alta pureza, tanto suprapuro da MERCK[®] quanto *sub-boiling*, e água ultrapura (18,5 MΩ.cm a 25°C). Todos os frascos plásticos, vidrarias e demais materiais foram descontaminados por imersão em solução aquosa de detergente Extran[®] neutro a 5% por 8 horas, enxaguados com água destilada, re-imersos em solução aquosa de ácido nítrico a 10% por 12 horas e enxaguados com água ultrapura.

Para demonstrar a qualidade analítica, foi utilizada como parâmetro a precisão e a exatidão obtidas por meio de materiais de referência certificados. Para as análises químicas de solo, foi utilizado o material de referência certificado SRM 2709 – *San Joaquin Soil*, já para as de plantas, SRM 1515 – *Apple Leaves*, ambos produzidos pelo *National Institute of Standard and Technology – NIST*.

3.4.1 Limites de detecção e de quantificação da metodologia analítica

O limite de detecção do método (LD) é a concentração mínima de um analito que pode ser declarada maior do que o branco em nível de 95% de confiança (BRASIL, 2011). Neste trabalho, o LD foi calculado segundo a Equação 1.

$$LD = X + t \cdot s \quad (1)$$

em que, X é a média dos valores obtidos para o analito em sete replicatas analíticas do branco, o s é o desvio padrão das sete replicatas analíticas do branco (BRASIL, 2011). O t é a abcissa da distribuição de Student em função do número de graus de liberdade e do intervalo de confiança desejado. Como pode ser visto na Tabela 7, neste trabalho, o t foi definido para 95% de confiança e 6 graus de liberdade, sendo igual a 1,943.

Tabela 7 - Distribuição t de Student unicaudal

Grau de liberdade	Nível de confiança			
	0,25	0,1	0,05	0,25
1	1,000	3,078	6,314	31,821
2	0,816	1,886	2,920	6,965
3	0,765	1,638	2,353	4,541
4	0,741	1,533	2,132	3,747
5	0,727	1,476	2,015	3,365
6	0,718	1,440	1,943	3,143
7	0,711	1,415	1,895	2,998
8	0,706	1,397	1,860	2,896
9	0,703	1,383	1,833	2,821
10	0,700	1,372	1,812	2,764
11	0,697	1,363	1,796	2,718
12	0,695	1,356	1,782	2,682

Fonte: O Autor.

Uma amostra que apresenta valores acima, porém próximo do limite de detecção pode ser diferenciada do branco, mas a sinal proveniente contém ruídos que dificultam a

determinação com exatidão. Neste caso, pode-se afirmar que a amostra contém o analito, mas não se pode quantificar.

O limite de quantificação do método (LQ) é a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de exatidão e precisão (BRASIL, 2011). Neste trabalho, o LQ foi calculado de acordo com a Equação 2.

$$LQ = X + 5. s \quad (2)$$

em que, o X é a média dos valores obtidos para o analito em sete replicatas analíticas do branco e o s é o desvio padrão das sete replicatas analíticas do branco (BRASIL, 2011).

3.4.2 Precisão

A precisão foi avaliada por meio do desvio padrão relativo (DPR) (Equação 3) dos resultados obtidos em 5 leituras de uma solução contendo $1,42 \mu\text{g kg}^{-1}$ dos elementos terras raras que foi intercalada entre as amostras. O valor aceito como adequado foi igual ou menor que 35%, que é o valor preconizado pelo ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para concentração do analito igual ou inferior a $1,0 \text{mg.kg}^{-1}$ (BRASIL, 2011).

$$DPR = \frac{DP}{CMD} \times 100 \quad (3)$$

em que, DP é o desvio padrão e CMD é a concentração média determinada.

3.4.3 Exatidão

A exatidão do método é definida como a concordância entre o resultado da determinação de um analito e o valor de referência (BRASIL, 2011). Neste trabalho, foi avaliada por meio do Índice z (Equação 4), devido à ausência de materiais de referência com concentrações certificadas de ETR. Nos certificados dos materiais de referência utilizados só consta o valor informativo que é um valor médio e sem a incerteza expandida.

$$z = \frac{(X_{obs} - X_{ref})}{U_{X_{obs}}} \quad (4)$$

em que, X_{obs} é o valor observado, o X_{ref} é o valor informado para o material de referência e $U_{X_{obs}}$ é a incerteza expandida em nível de 95% de confiança do valor observado, em que a avaliação foi feita seguindo o seguinte critério: se $|z| \leq 2$ o resultado é satisfatório, se $2 < |z| < 3$ o resultado é questionável e se $|z| > 3$ o resultado é insatisfatório (BRASIL, 2011).

3.4.4 Estimativa da incerteza

Para a estimativa da incerteza analítica dos resultados, foram combinadas as incertezas individuais relativas à precisão (5 repetições analíticas de uma solução padrão certificada contendo $1,42 \mu\text{g kg}^{-1}$ dos ETR), a exatidão (desvio com relação aos materiais de referência analisados) e o desvio padrão das amostras (referentes às replicatas analíticas) conforme o EURACHEM / CITAC Guide CG (ELLISON; WILLIAMS, 2012). As incertezas analíticas foram expandidas em nível de 95% de confiança.

3.5 Análise dos resultados

A análise dos resultados compreendeu a normalização por condrito, modelo de distribuição e anomalias de cério e európio e a avaliação da bioacumulação de ETR nas espécies arbóreas estudadas da Mata Atlântica e da Caatinga.

3.5.1 Anomalias de cério e európio

A amplitude das anomalias de cério e európio foram quantificadas por meio das razões Ce/Ce_N e Eu/Eu_N , calculadas pelas Equações 7 e 8 (BRIOSCHI et al., 2013). As variáveis Ce_N e Eu_N foram obtidas a partir da normalização por condrito (Seção 3.5.2).

$$\frac{Eu}{Eu^*} = \frac{Eu_N}{\sqrt{Sm_N Gd_N}} \quad (7)$$

$$\frac{Ce}{Ce^*} = \frac{3Ce_N}{2La_N + Nd_N} \quad (8)$$

O sobrescrito “N” é a definição para indicar o valor normalizado e o (*) é o valor do elemento que sofreu depleção. Valor de (Ce/Ce^*) e $(Eu/Eu^*) > 1$ significa um pico positivo no padrão de distribuição dos ETR e é conhecido como anomalia positiva, enquanto isso valor de (Ce/Ce^*) e $(Eu/Eu^*) < 1$ significa um pico negativo no padrão de distribuição dos ETR e é conhecido como anomalia negativa (BRIOSCHI et al., 2013).

3.5.2 Modelo de distribuição e normalização por condrito

Neste estudo, os modelos de distribuição foram obtidos a partir de gráficos de linhas, em que a abcissa foi definida como as concentrações dos ETR em escala logarítmica. Para a normalização por condrito segundo sugerido Korotev (1996), as concentrações de cada ETR contidos nas amostras serão divididas pelas concentrações dos respectivos ETR contidos em condrito carbonáceo do tipo C1 com os valores de Anders e Grevesse (1989) (Tabela 8), corrigidos por um fator normalizador de 1,36 proposto por Korotev (1996). Para a avaliação dos modelos de distribuição, também foram elaborados gráficos entre as razões normalizadas de cada ETR em cada amostra em escala logarítmica no eixo vertical e números atômicos no eixo horizontal (FIGUEIREDO, 2016).

Tabela 8 - Concentrações de ETR contidos em condrito carbonáceo do tipo C1 (ANDERS; GRESESSE, 1989), corrigidos por um fator de 1,36.

Elementos terras raras	Anders e Grevesse (1989) (mg.kg ⁻¹)	Korotev (1996) (mg.kg ⁻¹)
Y	1,5600	2,1200
La	0,2347	0,3190
Ce	0,6032	0,8200
Pr	0,0891	0,1210
Nb	0,4524	0,6150
Sm	0,1471	0,2000
Eu	0,0560	0,0761
Gd	0,1966	0,2670
Tb	0,0363	0,0493
Dy	0,2427	0,3300
Ho	0,0556	0,0755
Er	0,1589	0,2160
Tm	0,0242	0,0329
Yb	0,1625	0,2210
Lu	0,0243	0,0330

Fonte: Adaptado de Korotev (2016).

3.5.3 Avaliação da bioacumulação de ETR

As plantas de um ecossistema podem acumular elementos químicos devido à característica de adaptabilidade às variações químicas do ambiente, podendo ser utilizadas como bioindicadoras para informar a qualidade do ambiente, como biomonitoras para quantificar esta qualidade ou ainda como fitoextratoras quando removem e imobilizam, em suas partes aéreas, certos elementos químicos contaminantes do solo (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984; MARKERT, 1993; FRANÇA, 2006; MELO et al, 2006).

De acordo com Market (1993), a bioacumulação de substâncias químicas pode ser avaliada a partir da comparação entre as concentrações encontradas em diversas espécies ocorrentes num mesmo ecossistema. Para isso, podem ser utilizadas a comparação entre os fatores de bioacumulação folha-solo – FBFS, quando há a disponibilidade de valores individuais dos solos, ou a comparação direta dos valores obtidos para espécies crescendo em um mesmo local, utilizando critérios estatísticos como ocorreu no caso das árvores da Caatinga.

3.5.3.1 Fator de bioacumulação folha-solo - FBFS

Ainda há poucas informações sobre a transferência de elementos químicos no sistema solo-planta em florestas naturais. A vegetação absorve elementos químicos do solo, acumulando-os nos compartimentos biológicos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 1984). O Fator de Bioacumulação Folha-Solo - FBFS é o mecanismo utilizado para comparar espécies vegetais capazes de acumular elementos químicos em seus tecidos. A definição de FBFS adotada nesse trabalho leva em consideração a concentração de elementos químicos nas folhas e no solo de acordo com a Equação (6). Os resultados das concentrações totais do substrato sob a projeção das plantas foram utilizados nos cálculos.

$$FBFS_{substrato} = \frac{C_b}{C_{substrato}} \quad (6)$$

em que, C_b é a concentração do elemento químico nas folhas das árvores avaliadas (mg.kg^{-1}), $C_{substrato}$ é a concentração no substrato (mg.kg^{-1}).

3.5.3.2 Critérios estatísticos para a avaliação comparativa da bioacumulação

Nos casos em que há pouca informação sobre o substrato, pode ser realizada a comparação direta entre as concentrações de ETR nas folhas das espécies vegetais. Neste trabalho, a comparação foi realizada atribuindo-se distribuição normal das concentrações dos ETR para a obtenção dos quartis 25% e 75%. Folhas das árvores com concentrações de ETR acima dos respectivos quartis 75% foram consideradas bioacumuladoras de ETR. Para o índice de acumulação adotado para as folhas da Caatinga, foi obtida a razão entre o valor do ETR nas folhas e o quartil 25% para cada elemento químico estudado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos foram apresentados e discutidos conforme a validação da metodologia para determinação dos ETR em solo e plantas por ICP MS, o estudo do modelo de distribuição dos ETR nos compartimentos estudados, a normalização por condrito das concentrações dos ETR, o estudo das anomalias de Ce e Eu nos solos e a identificação das espécies acumuladoras de cada floresta estudada.

4.1 Qualidade do procedimento analítico

A qualidade do procedimento analítico para a quantificação de ETR na vegetação de Pernambuco foi demonstrada a partir dos cálculos de limites de detecção e de quantificação da metodologia analítica, de precisão e de exatidão.

4.1.1 Limites de detecção e de quantificação da metodologia analítica

A Tabela 9 apresenta os valores calculados de LD e LQ para a quantificação de ETR em solos e folhas de árvores por ICP-MS. Todos os valores de LD calculados encontram-se dentro da faixa de 0,02 a 0,70 $\mu\text{g kg}^{-1}$, que, segundo Holler, Skoog e Crouch (2009), são valores típicos para ICP-MS. Nesse estudo, os valores de LQ foram estabelecidos em 5 desvios padrões das médias dos brancos analíticos, o que garantiu a qualidade das determinações, uma vez que as leituras maiores do que os respectivos valores de LQ foram consideradas livres de ruídos.

4.1.2 Precisão

A Tabela 10 reporta os valores dos desvios padrões relativos calculados a partir dos valores obtidos de 5 determinações executadas com a solução padrão certificada que contém 1,42 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dos ETR, analisadas com as amostras.

Tabela 9 – Valores em $\mu\text{g kg}^{-1}$ de limite de detecção - LD e de quantificação - LQ para a técnica de ICP-MS

Analito	Folha		Solo	
	Limite de detecção - LD	Limite de quantificação - LQ	Limite de detecção - LD	Limite de quantificação - LQ
La	0,08	0,12	0,08	0,12
Ce	0,06	0,11	0,06	0,11
Pr	0,02	0,02	0,02	0,03
Nd	0,03	0,05	0,02	0,03
Sm	0,02	0,03	0,02	0,03
Eu	0,03	0,04	0,02	0,03
Gd	0,02	0,03	0,02	0,03
Tb	0,02	0,03	0,02	0,03
Dy	0,02	0,03	0,02	0,03
Ho	0,02	0,03	0,02	0,03
Er	0,02	0,03	0,02	0,03
Tm	0,02	0,03	0,02	0,03
Yb	0,02	0,03	0,02	0,03
Lu	0,02	0,03	0,02	0,03
Sc	-	-	0,02	0,03
Y	0,04	0,07	0,05	0,08

Fonte: O Autor.

Os valores dos DPRs obtidos neste estudo foram significativamente inferiores a 35%, que é o limite máximo aceito para que um método possa ser considerado preciso segundo Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento do Brasil (BRASIL, 2011). A metodologia aplicada para determinação dos ETR neste trabalho foi precisa, o que garantiu a qualidade dos resultados das determinações dos analitos nas amostras e materiais de referência em condições analíticas semelhantes.

Tabela 10 - Desvios padrões relativos – DPR obtidos para a solução padrão nas análises de folhas (1) e solos (2) por ICP-MS

Elemento	Análise 1 (%)	Análise 2 (%)
La	3,14	4,36
Ce	1,88	6,61
Pr	1,17	4,74
Nd	8,78	4,06
Sm	3,95	2,09
Eu	2,67	4,12
Gd	0,77	5,32
Tb	1,25	3,54
Dy	2,29	3,99
Ho	2,15	4,46
Er	1,68	5,05
Tm	1,43	4,32
Yb	2,17	2,38
Lu	2,37	3,18
Sc	-	9,47
Y	8,11	2,28

Fonte: O Autor.

4.1.3 Exatidão

A Tabela 11 reporta os valores do Índice z calculados para os materiais de referência certificados SRM 1515 – *Apple Leaves* e o SRM 2709 – *San Joaquin Soil*, analisados com as amostras de folhas e solos, respectivamente.

A metodologia aplicada neste trabalho foi exata, pois todos os valores de índices z obtidos ficaram entre -2 e 2. Os resultados indicaram que não houve diferenças estatísticas entre os valores encontrados e aqueles indicados nos certificados dos materiais de referência em nível de 95% de confiança. Como pode ser visto na Tabela 11, alguns valores de z não puderam ser calculados por falta de valores certificados ou informativos.

Tabela 11 - Valores do Índice z aplicados aos materiais de referência

Elemento	SRM 1515	SRM 2709
La	-0,03	-0,6
Ce	-0,07	0,3
Pr	-	-
Nd	-0,08	0,0007
Sm	-0,07	0,02
Eu	0,2	0,1
Gd	-0,07	-
Tb	-0,04	-
Dy	-	0,2
Ho	-	0,2
Er	-	-
Tm	-	-
Yb	-	0,01
Lu	-	-
Sc	-	-0,05
Y	-0,03	0,6

Fonte: O autor

4.2 ETR em solos de Mata Atlântica e Caatinga

As concentrações médias, máximas e mínimas dos ETR obtidas por ICP-MS, em mg.kg^{-1} , nos solos da Mata Atlântica e da Caatinga, podem ser visualizadas na Tabela 12. No caso da Mata Atlântica, foram coletadas amostras de solo abaixo da copa da de cada espécie de planta estudada, o que deu origem a três grupos de dados (Tabela 12). Na Caatinga, a amostragem foi do tipo composta, preparada a partir de várias subamostras, que foram bem homogeneizadas, dando origem a apenas um grupo de dados.

Observou-se que, exceto para o escândio, todas as concentrações dos ETR são superiores nos solos da Caatinga quando comparados aos da Mata Atlântica. Isso acontece, possivelmente, devido ao fato que os solos da Caatinga serem pouco desenvolvidos, pedregosos, rasos e oriundos de rocha-mãe pouco intemperizada (LEAL et al., 2003). Por isso, apresentaram concentrações de elementos químicos na mesma magnitude da rocha formadora. Já no caso da Mata Atlântica, o solo sofreu mais intemperismo físico-químico, seguido de lixiviação. Como geralmente recebe maior aporte de matéria orgânica, há a diluição das concentrações dos elementos químicos com relação à rocha formadora (FRANÇA, 2006).

As concentrações do escândio estão maiores nos solos da Mata Atlântica do que nos da Caatinga, fenômeno possivelmente associado ao grau de desenvolvimento dos solos. Norman e Haskin (1967) observaram que escândio é adsorvido nas partículas de argilominerais e/ou coprecipita com hidróxido de ferro e hidratos coloidais de óxido de ferro, que são presentes em solos desenvolvidos da Mata Atlântica. Fernandes (1989), estudando solos do estado de São Paulo, observou que o escândio apresenta forte correlação com o ferro ($r = 0,993$), o que reforça o mecanismo observado por Norman e Haskin (1967).

4.2.1 Anomalias de Ce e Eu em solo

Enquanto a maioria dos ETR possui a valência +3, o európio pode assumir as valências +2 e +3 e o cério, +4 e +3. As diferentes valências assumidas distinguem esses dois elementos químicos dos demais ETR. A diferença na solubilidade e estabilidade dos compostos do cério e európio causa anomalia (AKAGI; MASUDA, 1998). Essas anomalias podem ser utilizadas para explicar a química e o processo de formação dos solos. Neste estudo, as concentrações de Ce e Eu foram normalizadas pelos valores de condrito sugeridos por Korotev (1996) e as amplitudes das anomalias calculadas segundo Brioschi et al. (2013).

A Tabela 13 reporta os valores das anomalias de Ce e Eu, obtidas neste estudo, para solos da Mata Atlântica e Caatinga e, também, os valores das anomalias calculados a partir dos resultados de França (2006) na Mata Atlântica do Parque Ecológico Carlos Botelho – PECB, da crosta terrestre superior, média e inferior sugeridos por Rudinick e Fountain (1995) e da rocha granítica do município de Pedra - PE obtidos por Damascena et al. (2015). O valor obtido da anomalia de cério na Mata Atlântica deste estudo foi 1,01, ou seja, muito similar ao valor 1,03 para a crosta superior, o que, inicialmente, indicou a ausência de processos que levem ao fracionamento do Ce nestes solos. Porém ao comparar as anomalias dos solos da Mata Atlântica do PECB (0,83) e de Pernambuco, assim como os valores de Damascena et al. (2015), notou-se que o solo da Mata Atlântica de Pernambuco é ligeiramente enriquecido em Ce. Uma possível explicação para isso é a contribuição dos sedimentos marinhos para a formação do solo desta região, que apresentam anomalia positiva de Ce (LI et al., 2008). Esses sedimentos foram depositados pelo Oceano Atlântico em eras geológicas passadas. A anomalia positiva de Ce em sedimentos marinhos se dá pela oxidação do Ce^{+3} , contido na água do oceano, a Ce^{+4} por microrganismos ou por reação com Mn e posterior precipitação do Ce^{+4} em formas insolúveis como CeO_2 que se acumula nestes sedimentos (AKAGI; MASUDA, 1998).

Tabela 12 - Concentrações em mg.kg⁻¹ dos ETR determinadas por ICP-MS nos solos da Mata Atlântica e Caatinga

Solos da espécie	Estatística	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Sc	Y
		Mata Atlântica															
Smor	Med	40	82	7,9	26	4,0	0,86	5,6	0,91	2,3	0,36	0,98	0,17	1,3	0,20	3,4	9,8
	Max	53	111	11	33	5,1	0,98	7,3	1,2	2,9	0,43	1,1	0,20	1,5	0,24	4,6	12
	Min	27	52	5,2	18	2,9	0,73	3,8	0,58	1,8	0,29	0,88	0,14	1,1	0,17	2,3	7,9
	CV%	46	51	47	42	38	21	45	52	34	29	14	24	22	23	46	27
	n	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Tgui	Med	23	50	5,0	17	3,1	0,32	5,1	0,36	1,9	0,32	0,97	0,16	1,2	0,20	2,7	9,3
	Max	40	92	9,8	34	5,8	0,52	7,7	0,64	3,1	0,47	1,5	0,25	1,9	0,35	3,8	13
	Min	16	34	3,4	11	1,9	0,21	4,1	0,24	1,3	0,20	0,64	0,093	0,71	0,12	1,8	5,8
	CV%	45	48	50	52	52	43	29	47	42	40	42	46	47	49	36	39
	n	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Cmic	Med	28	64	6,5	22	3,5	0,35	4,9	0,41	2,2	0,34	1,04	0,16	1,2	0,21	3,0	9,3
	Max	33	75	7,8	28	4,6	0,44	6,1	0,52	2,6	0,39	1,2	0,19	1,4	0,25	4,0	11
	Min	13	30	3,0	10	1,7	0,18	2,4	0,22	1,2	0,19	0,64	0,10	0,76	0,13	1,3	5,6
	CV%	49	48	49	48	47	52	46	45	41	40	36	35	32	35	51	37
	n	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Estatística		Caatinga															
Média		93	103	28	101	19	1,2	22	1,9	8,3	0,94	2,0	0,22	1,4	0,20	2,1	25
Incerteza (%)		11	14	14	18	19	14	18	21	19	19	18	17	12	14	20	12

Smor = *Schefflera morototoni* (Aubl.) Maguire, Steyerl. & Frodin. Tgui = *Tapirira guianensis* Aubl. Cmic = *Cyathea microdonta* (Desv.) Domin.
 Med = mediana; Max = concentração máxima; Min = concentração mínima; CV% = coeficiente de variação; n = número de amostras

Fonte: O Autor.

Tabela 13 - Anomalias de Ce e Eu calculadas para os solos de Mata Atlântica e Caatinga de Pernambuco comparadas com os valores calculados de França (2006), Rudnick e Fountain (1995) e Damascena et al. (2015)

Solos	Anomalia de Ce	Referência
Solo da Mata Atlântica	1,01	Este estudo
Solo da Mata Atlântica do PECB	0,83	França (2006)
Solo da Caatinga	0,50	Este estudo
Rocha granítica (Município de Pedra, Pernambuco)	0,89	Damascena et al. (2015)
Crosta terrestre superior	1,02	Rudnick e Fountain (1995)

Solos	Anomalia de Eu	Referência
Solo da Mata Atlântica	0,61	Este estudo
Solo da Caatinga	0,36	Este estudo
Crosta terrestre superior	1,32	
Crosta terrestre média	2,17	Rudnick e Fountain (1995)
Crosta terrestre inferior	2,27	

Fonte: O Autor.

Conforme mostra a Tabela 13, o solo da Caatinga de Pernambuco possui forte anomalia negativa de Ce (0,50), e isso está, possivelmente, relacionado à anomalia negativa, 0,89, já observada na rocha granítica do município de Pedra-PE calculado a partir dos dados de Damascena et al. (2015). Para o Eu, foram observadas fortes anomalias negativas no solo da Caatinga, 036, e da Mata Atlântica, 0,61, como mostra a Tabela 13, o que, possivelmente, é reflexo da anomalia negativa característica de rochas graníticas (ROLLISON, 1993), muito comuns nessas regiões. As rochas graníticas apresentam anomalias negativas de Eu, pois, durante o processo de cristalização magmática, esse elemento químico fica retido no plagioclásio das rochas magmáticas profundas, enquanto o magma residual, empobrecido nesse elemento químico, migra para a crosta e dá origem às rochas graníticas. O mecanismo de retenção do Eu no plagioclásio ocorre pela redução do Eu^{3+} a Eu^{2+} , que posteriormente substitui o Ca^{2+} e o Na^{+} contidos no plagioclásio (FIGUEIREDO, 1985; ABDALLA, 2012). Devido a este mecanismo, a anomalia de Eu na crosta terrestre fica mais positiva com o aumento da profundidade, apresentando valores de 1,36 na crosta superior, 2,17 na crosta média e 2,27 na crosta inferior (FIGUEIREDO, 1985; ABDALLA, 2012; SOUSA et al., 2017).

4.3 ETR em folhas da vegetação nativa de Pernambuco

As folhas das plantas são convenientemente empregadas em estudos ambientais por serem consideradas um dos principais órgãos acumuladores de elementos químicos com produção contínua ao longo de todo o seu ciclo de vida e sua amostragem não causa danos significativos aos espécimes estudados (MARKERT, 1993). As Tabelas 14 e 15 apresentam as concentrações médias, máximas e mínimas, em mg.kg^{-1} , dos ETR contidos nas folhas da vegetação da Caatinga e Mata Atlântica, bem como o número de indivíduos analisados e o coeficiente de variação dos dados. Das três espécies estudadas na Mata Atlântica, *Cyathea microdonta* foi a que apresentou as concentrações máximas mais elevadas dos elementos químicos La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb e Dy (Tabela 14). As concentrações máximas de La, Ce, Pr, Nd e Gd nesta espécie estão maiores do que as encontradas na planta de referência de Schüürmann e Markert (1998), sendo a maior diferença observada para o La, $2,8 \text{ mg.kg}^{-1}$, que foi 11 vezes maior. *Schefflera morototoni* expressou a segunda maior concentração máxima de La ($0,45 \text{ mg.kg}^{-1}$) que, mesmo sendo mais elevada do que o valor de $0,25 \text{ mg.kg}^{-1}$ da planta de referência de Schüürmann e Markert (1998), foi 6 vezes inferior àquele obtido nas folhas de *Cyathea microdonta*. Os teores dos ETR na *Tapirira guianensis* ficaram dentro dos limites da planta de referência de Schüürmann e Markert (1998).

Os elevados coeficientes de variação dos teores de La e Ce indicam que espécies de plantas que crescem no ecossistema absorvem estes elementos químicos de forma diferente, processo já descrito por Wang et al. (1997) e por Wyttenbach et al. (1995) que, em estudo com amora e conífera cultivadas em um mesmo local, observou discrepâncias significativas no padrão de absorção entre as espécies. As diferenças também ocorreram para plantas da mesma espécie. As plantas estudadas na Mata Atlântica acumulam de forma mais significativa os ETR leves, comportamento já observado e bem documentado na literatura para outras espécies de plantas (WYTTENBACH et al., 1995; WYTTENBACH et al., 2006; FRANÇA et al., 2008; LI et al., 2008; FRANÇA et al., 2011; ARAÚJO et al., 2012). O enriquecimento em ETR leves acontece durante o processo de transferência no sistema solo-planta a partir da exsudação radicular de substâncias quelantes e complexantes, como, por exemplo, os ácidos orgânicos de baixo peso molecular que, quando liberados na solução do solo, disponibilizam os ETR leves para a absorção. Os grupos carboxilatos presentes nos tecidos das plantas se ligam mais efetivamente aos ETR leves do que ETR pesados (LI et al., 2008), contribuindo com a translocação desses elementos químicos para a planta.

Tabela 14 - Concentrações em mg.kg⁻¹ dos ETR em folhas da vegetação de Pernambuco.

Floresta	ID	Estatística	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	
Mata Atlântica	Cmic	Med	0,91	0,91	0,10	0,25	0,02	0,012	0,10	0,003	0,014	<0,001	0,003	<0,001	0,005	<0,001	0,03	
		Max	2,8	0,91	0,14	0,35	0,03	0,012	0,13	0,005	0,02		0,004		0,006		0,03	
		Min	0,85	0,45	0,07	0,19	0,019	0,006	0,07	0,003	0,012		0,003		0,004		0,02	
		CV%	73	35	33	30	28	38	29	27	30		16		24		10	
		n	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		3		3		3
	Smor	Med	0,29	0,06	0,009	0,03	0,005	0,003	0,013	0,0016	0,005	0,005	<0,001	0,004	<0,001	0,004	<0,001	0,02
		Max	0,45	0,10	0,016	0,05	0,009	0,003	0,021	0,0016	0,008	0,008		0,004		0,006		0,03
		Min	0,12	0,02	0,003	0,012	0,0016	0,003	0,004	0,0016	0,003	0,003		0,004		0,003		0,015
		CV%	82	91	91	89	100	-	93	-	75		-		-	52		50
		n	2	2	2	2	2	2	1	2	1	2		1		2		2
	Tgui	Med	0,18	0,04	0,005	0,017	0,003	0,008	0,007	0,0008	0,003	0,003	<0,001	0,004	<0,001	0,004	<0,001	0,017
		Max	0,22	0,12	0,019	0,06	0,011	0,011	0,03	0,0016	0,010	0,010		0,005		0,007		0,04
		Min	0,06	0,03	0,005	0,015	0,003	0,005	0,007	0,0008	0,003	0,003		0,002		0,004		0,015
		CV%	54	73	85	85	79	60	81	44	74		50		35		54	
		n	3	3	3	3	3	2	3	3	3	3		2		3		3
Caatinga	Glax_cf	Med	0,50	0,27	0,07	0,25	0,04	0,03	0,08	0,007	0,04	0,007	0,016	0,003	0,015	<0,001	0,18	
		Max	0,65	0,62	0,15	0,56	0,09	0,04	0,18	0,014	0,07	0,007	0,02	0,003	0,019		0,28	
		Min	0,30	0,05	0,06	0,21	0,013	0,02	0,02	0,003	0,010	0,006	0,004	0,003	0,006		0,03	
		CV%	37	92	51	56	84	30	85	75	74	17	66	-	47		76	
		n	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	1	3		3	
	Clep	M	0,36	0,33	0,07	0,27	0,03	0,15	0,08	0,006	0,03	0,004	0,011	<0,001	0,013	<0,001	0,16	
		U%	18	10	9	18	11	11	10	18	16	10	18	6	22	5	19	
	Cfle	Med	0,27	0,20	0,04	0,15	0,02	0,011	0,05	0,004	0,019	0,006	0,008	0,002	0,008	<0,001	0,10	
		Max	0,49	1,11	0,21	0,72	0,10	0,03	0,21	0,015	0,07	0,008	0,02	0,002	0,015		0,26	
		Min	0,24	0,04	0,02	0,07	0,012	0,004	0,02	0,0015	0,009	0,003	0,003	0,002	0,005		0,03	
		CV%	38	125	115	112	99	79	102	104	97	64	79	-	56		82	
		n	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2	4	1	4		4

Cmic = *Cyathea microdonta* (Desv.) Domin. Smor = *Schefflera morototoni* (Aubl.) Maguire, Steyerl. & Frodin. Tgui = *Tapirira guianensis* Aubl. Glax_cf = *Guapira cf. laxa* (Netto) Furlan. Clep = *Commiphora leptophloeos* (Mart.) J.B.Gillett. Cfle = *Cynophalla flexuosa* (L.) J.Presl

Med = mediana; Max = Máxima; Min = Mínima; CV% = coeficiente de variação em %; n = número de amostras; M = média; U% = incerteza analítica expandida (95%)

Fonte: O Autor.

Tabela 15 - Concentrações em mg.kg⁻¹ dos ETR em folhas de árvores nativas da Caatinga.

ID	Estatística	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
Lgra	Med	0,20	0,17	0,03	0,11	0,018	0,02	0,05	0,003	0,016	0,010	0,008	0,005	0,009	0,004	0,11
	Max	2,30	2,13	0,28	0,96	0,17	0,08	0,33	0,02	0,13	0,017	0,05	0,005	0,04	0,004	0,34
	Min	0,17	0,11	0,018	0,06	0,009	0,003	0,02	0,0016	0,006	0,002	0,003	0,005	0,004	0,004	0,019
	CV%	137	143	135	136	138	113	131	132	135	108	126	-	110	-	104
	n	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2	3	1	3	1
Mten	Med	0,49	0,53	0,07	0,22	0,04	0,03	0,09	0,006	0,03	0,013	0,010	0,005	0,011	0,004	0,12
	Max	4,4	3,4	0,43	1,56	0,18	0,11	0,65	0,03	0,14	0,019	0,05	0,006	0,04	0,004	0,74
	Min	0,11	0,06	0,013	0,04	0,007	0,003	0,013	0,002	0,006	0,005	0,003	0,003	0,004	0,003	0,017
	CV%	147	120	119	122	109	94	122	107	108	56	106	41	85	17	136
	n	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	3	6	2	6	2
Ppyr	Med	0,34	0,45	0,04	0,11	0,019	0,02	0,07	0,003	0,015	0,008	0,006	0,003	0,008	0,003	0,06
	Max	0,81	1,0	0,14	0,44	0,07	0,06	0,23	0,011	0,06	0,008	0,02	0,003	0,02	0,003	0,21
	Min	0,34	0,21	0,02	0,08	0,015	0,019	0,04	0,002	0,013	0,008	0,006	0,003	0,008	0,003	0,05
	CV%	55	75	94	94	89	62	91	84	88	-	80	-	70	-	86
	n	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	1	3	1	3	1
Sen_1	Med	0,15	0,11	0,014	0,05	0,010	0,009	0,02	0,002	0,008	0,004	0,005	0,003	0,006	0,003	0,03
	Max	0,27	0,13	0,03	0,10	0,016	0,016	0,04	0,005	0,012	0,004	0,006	0,003	0,010	0,003	0,06
	Min	0,08	0,05	0,008	0,03	0,005	0,007	0,010	0,0008	0,005	0,004	0,003	0,003	0,004	0,003	0,02
	CV%	53	35	60	56	48	48	51	85	42	-	39	-	41	-	43
	n	4	4	4	4	4	3	4	4	4	4	1	4	1	4	1
Sen_2	Med	0,21	0,17	0,019	0,06	0,012	0,02	0,03	0,003	0,009	0,002	0,004	0,002	0,007	0,002	0,03
	Max	3,3	0,27	0,21	0,68	0,06	0,04	0,11	0,009	0,040	0,003	0,007	0,002	0,007	0,002	0,10
	Min	0,11	0,03	0,008	0,03	0,004	0,004	0,007	0,0008	0,003	0,002	0,002	0,002	0,003	0,002	0,019
	CV%	172	69	153	152	112	88	102	94	98	18	34	-	32	-	73
	n	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	3	5	1	5	1
Stub	M	0,28	0,05	0,012	0,03	0,006	0,007	0,011	0,0015	0,005	<0,001	0,002	<0,001	0,004	<0,001	0,015
	U%	18	10	9	18	11	11	10	18	16		18		22		19
Zjoa	M	1,4	0,47	0,15	0,53	0,07	0,014	0,13	0,012	0,05	0,006	0,014	0,003	0,012	0,003	0,14
	U%	18	10	9	18	11	11	10	18	16	10	18	6	22	5	19

Lgra = *Lippia gracilis* Schauer. Mten = *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir.. Ppyr = *Poincianella pyramidalis* (Tul.) L.P.Queiroz. Sen_1 = *Senegalia* sp. 1. Sen_2 = *Senegalia* sp. 2. Stub = *Spondias tuberosa* Arruda. Zjoa = *Zizuphus joazeiro* Mart.

Med = mediana; Max = Máxima; Min = Mínima; CV% = coeficiente de variação em %; n = número de amostras; M = média; U% = incerteza analítica expandida (95%)

Fonte: O Autor.

Das dez espécies de plantas estudadas na Caatinga (Tabelas 14 e 15), a *Mimosa tenuiflora* (Willd) - Mten apresentou as maiores concentrações máximas para todos os ETR. A maior concentração encontrada nesta espécie contém dezessete vezes mais La, seis vezes mais Ce, sete vezes mais Pr, seis vezes mais Nd, quatro vezes mais Sm, sete vezes mais Eu e dez vezes mais Gd do que a planta de referência Schüürmann e Markert (1998).

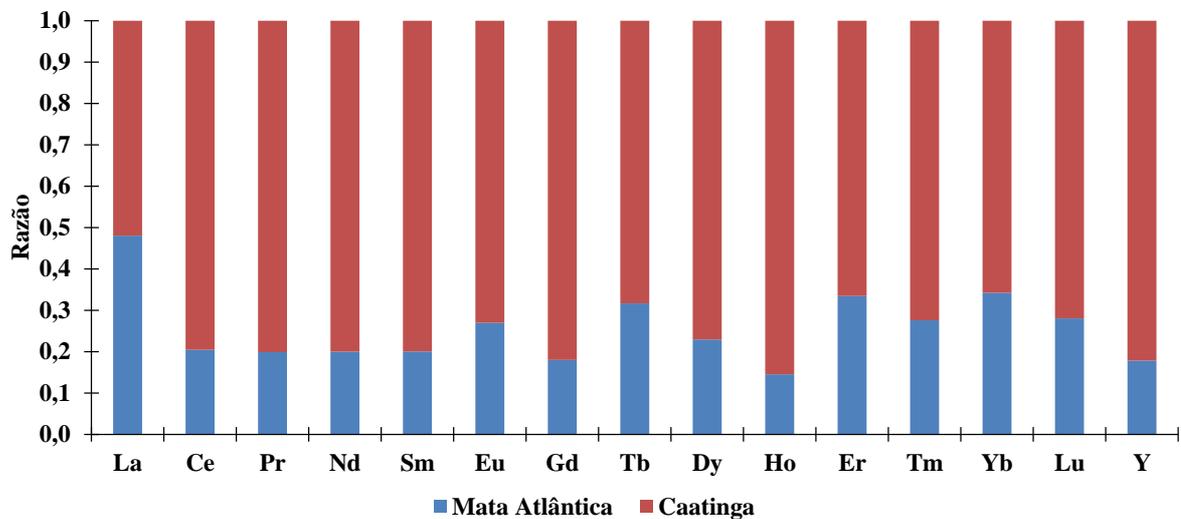
Todas as plantas estudadas na Caatinga apresentaram as concentrações máximas de La maiores do que o valor máximo de $0,25 \text{ mg kg}^{-1}$ contidos na planta de referência Schüürmann e Markert (1998), sendo a concentração máxima de La na *Senegalia* sp. 2 – Sen_2 ($3,3 \text{ mg kg}^{-1}$), a segunda maior nesta floresta e 13 vezes superior a planta de referência. Com relação ao Ce, Pr, Nd, Gd, Tb e Dy, a *Lippia gracilis* – Lgra foi a segunda espécie com folhas mais enriquecidas. Para Sm, a concentração máxima foi ligeiramente superior na *M. tenuiflora* – Mten, porém bastante próxima das concentrações máximas contidas na *L. gracilis* – Lgra e *Senegalia* sp. 1 – Sen_1.

Os coeficientes de variação para as concentrações dos ETR na Caatinga são ainda maiores do que se comparados aos da Mata Atlântica, isso é fruto, como já explicado para a Caatinga, da individualidade da razão de absorção dos ETR pelas plantas, sendo a amplitude deste processo mais acentuada em função do maior número de amostras analisadas na Caatinga. Na Caatinga, as espécies arbóreas apresentaram maiores concentrações dos ETR leves, mas com uma ligeira tendência ao acúmulo dos pesados, diferentemente do que foi observada para as espécies de Mata Atlântica. Isso pode ser atribuído as maiores concentrações dos ETR pesados nos solos da Caatinga e a adaptação das plantas estudadas às condições ambientais (FRANÇA et al., 2011).

4.3.1 Impressões digitais

Para a visualização dos padrões de acumulação das concentrações dos ETR nas espécies e nas vegetações estudados, foram elaborados gráficos comparativos para as florestas (Figura 19), para as espécies de Mata Atlântica (Figura 20) e para as espécies de Caatinga (Figura 21). O gráfico da Figura 19 ilustra as diferenças entre as razões das concentrações encontradas para os ETR na Caatinga e na Mata Atlântica. As plantas da Caatinga apresentaram as maiores razões de concentrações de ETR, seguindo a tendência já observada para o solo que, também, apresentou as maiores concentrações de ETR em comparação com os da Mata Atlântica.

Figura 19 - Gráfico comparativo dos ETR na Caatinga e na Mata Atlântica



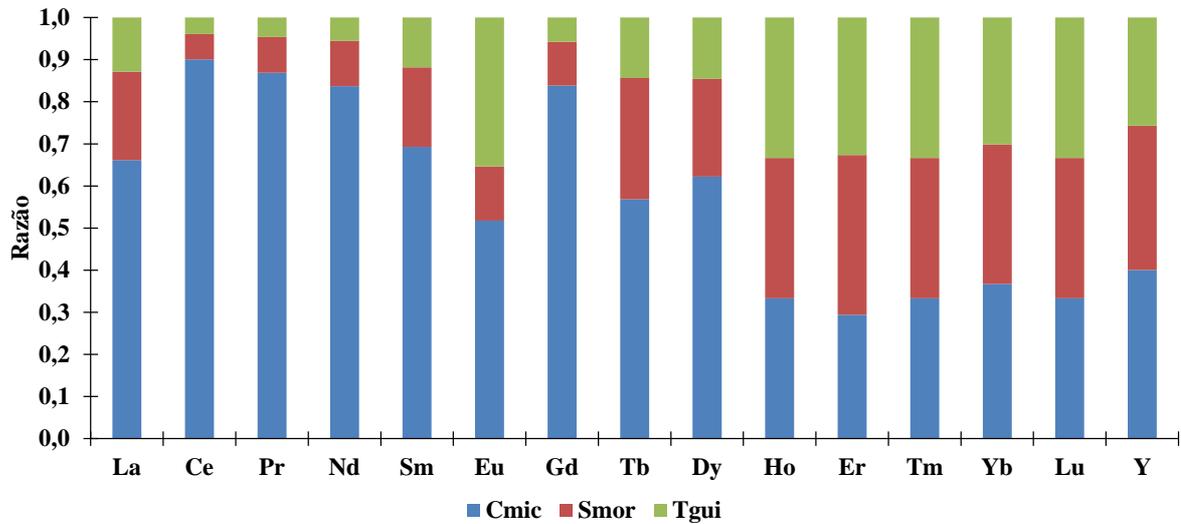
Fonte: O autor.

Analisando-se as razões das concentrações dos ETR em ambas as florestas, esperava-se que, na Mata Atlântica, a razão de La fosse bem menor do que na Caatinga, seguindo-se o que foi encontrado para os solos dessas vegetações. No entanto, foram quase idênticas para as florestas estudadas. Esse fenômeno, possivelmente, é produto de impactos antropogênicos neste fragmento de Mata Atlântica. Estudos vêm demonstrando que a influência antropogênica pode alterar as concentrações dos ETR na Mata Atlântica, França et al. (2011) mostrou que acumulação anômala de La pode estar associada à poluição atmosférica e Santos (2011), em estudo de biomonitoração ativa com *Tillandsia recurvata* realizado em dois fragmentos de Mata Atlântica de Pernambuco, observou enriquecimento de Ce, Nd, Sm e Tb na Reserva Ecológica do Gurjaú e de Nd, Ce, La e Sc no Horto de Dois Irmãos.

Entre a vegetação da Mata Atlântica, a acumulação foi evidenciada para os ETR leves e médios nas folhas da samambaia *Cyathea microconta* – Cmic (Figura 20). As espécies de samambaia são acumuladoras de ETR conforme descrito por França et al. (2011).

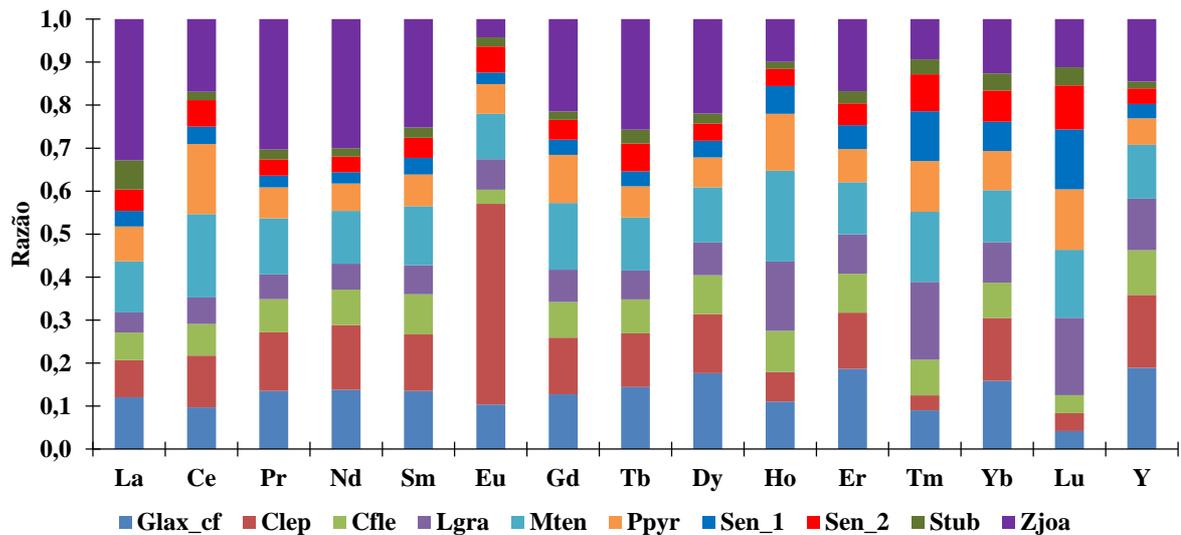
Em comparação com a Mata Atlântica, as folhas das espécies de Caatinga apresentaram padrões mais diversificados na distribuição de ETR (Figura 21) com destaque para *Ziziphus joazeiro* com valores superiores de La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb e Dy e para *Commiphora leptophloeos* – Clep com acumulação pronunciada de Eu. Considerando a quantidade de indivíduos analisados, a espécie *Mimosa tenuiflora* - Mten também merece destaque por apresentar valores mais elevados para praticamente todos os ETR.

Figura 20 - Gráfico comparativo dos ETR na vegetação da Mata Atlântica.



Fonte: O Autor.

Figura 21 - Gráfico comparativo dos ETR na vegetação da Caatinga.



Fonte: O Autor.

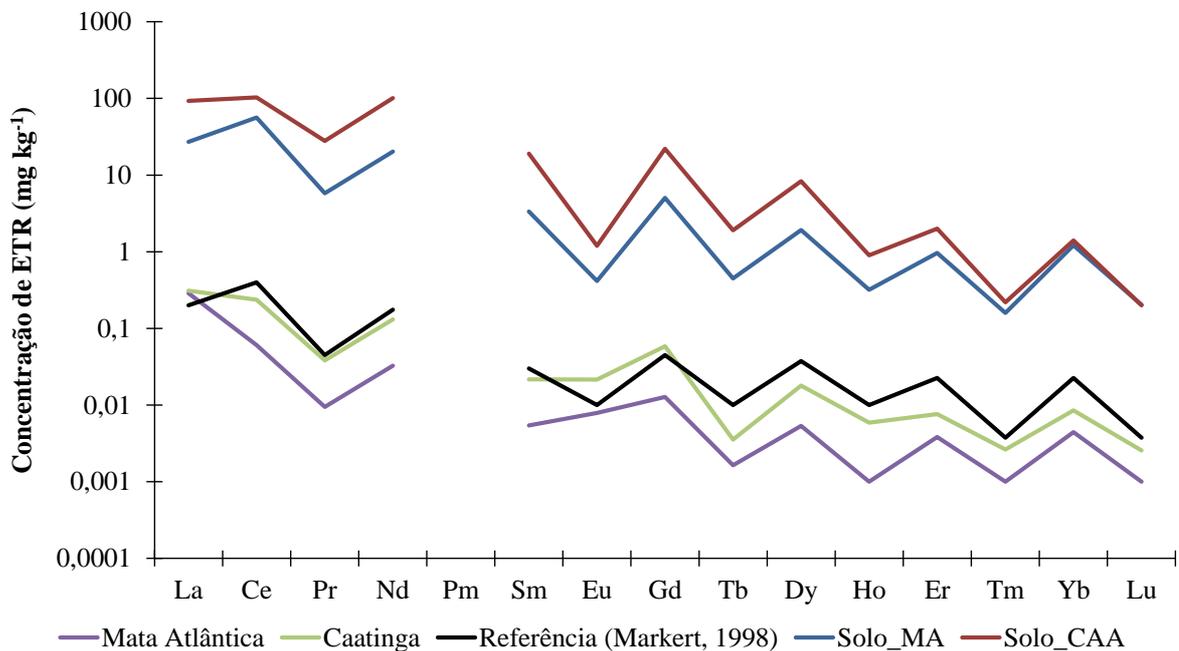
4.4 Distribuição de ETR nos ecossistemas

Dentre os ETR, só os lantanídeos apresentam um padrão no comportamento da abundância versus seu número atômico, por isso o Sc e o Y foram excluídos desta análise dos resultados. A Figura 22 mostra a distribuição de ETR na vegetação de Mata Atlântica e Caatinga e seus respectivos solos, assim como os valores da planta de referência de Schüürmann e Markert (1998).

De acordo com a Figura 22, há enriquecimento em La nas florestas estudadas, contudo, o que ocorreu na Caatinga é uma anomalia negativa de Ce (0,5) que desloca a concentração do Ce para baixo. Já na Mata Atlântica, a anomalia de Ce praticamente não existe e, mesmo assim, o efeito do enriquecimento do La é muito mais pronunciado, indicando possíveis impactos antropogênicos nesta vegetação (FRANÇA et al., 2011). A congruência entre as curvas considerando-se os valores de Yb e Lu nos solos analisados indicou que o fracionamento destes elementos químicos não existe ou é muito baixo.

Para as plantas estudadas, observou-se anomalia positiva de Eu, que é típica de solos de origem granítica (BRIOSCH et al., 2013, DING et al., 2006). Stille et al. (2009) sugeriu que essa anomalia é causada pelas baixas concentrações disponíveis de cálcio (raio iônico 1,00 Å) em solos ácidos oriundos de rochas graníticas, que resulta na maior absorção de Eu (raio iônico 1,17 Å), já que esses elementos químicos possuem raios iônicos quase idênticos.

Figura 22 – Modelo de distribuição dos ETR nos ecossistemas estudados e na planta de referência de Schüürmann e Markert (1998).

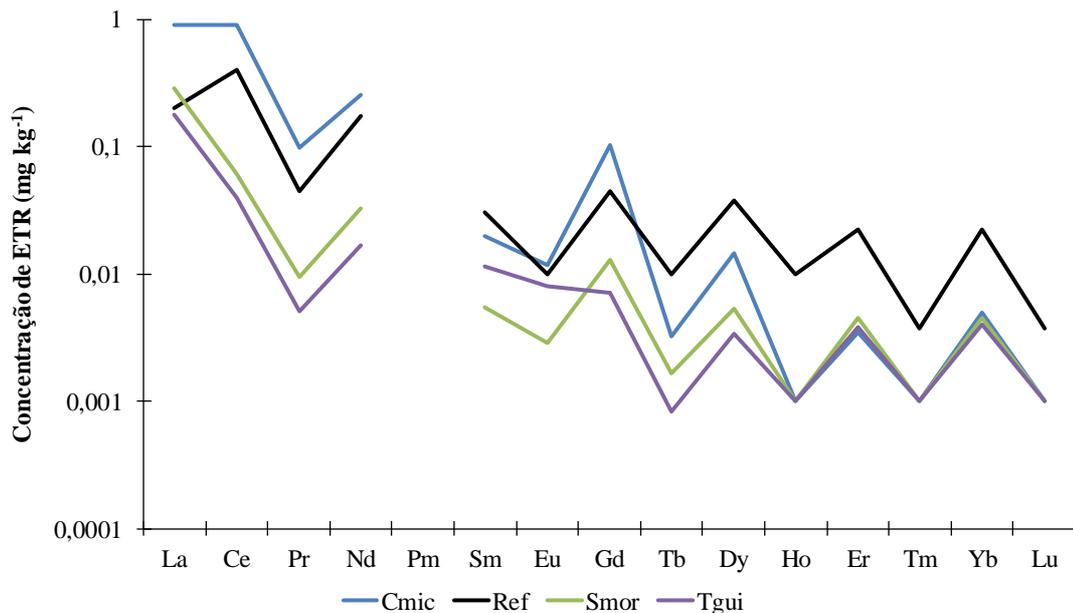


Fonte: O autor.

Para maior detalhamento dos resultados, as Figuras 23 e 24 mostram a distribuição dos ERTs nas folhas das espécies estudadas de Mata Atlântica e Caatinga, respectivamente. As espécies *Schefflera morototoni* – Smor, *Tapirira guianensis* - Tgui, da Mata Atlântica, e *Ziziphus joazeiro* – Zjoa, *Commiphora leptophloeos* – Clep, *Spondias tuberosa* – Stub,

Poincianella pyramidalis (Tul.) L.P.Queiroz – Ppyr, *Lippia gracilis* Schauer – Lgra, e *Senegalia* sp. 2. – Sen_2, da Caatinga, apresentaram modelos mais positivamente diferenciados para La.

Figura 23 – Modelo de distribuição dos ETR para as espécies arbóreas da Mata Atlântica.



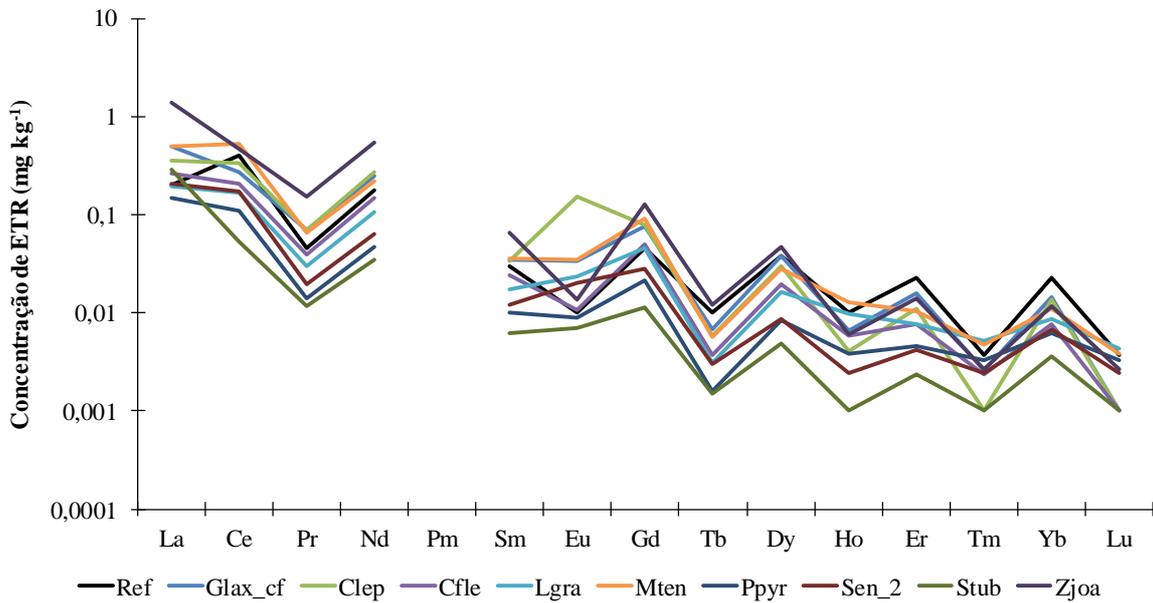
Fonte: O autor.

Na Caatinga, foi observado enriquecimento em Eu na *Spondias tuberosa* – Stub, *Senegalia* sp. 2. – Sen_2, *Lippia gracilis* – Lgra e de forma mais acentuada na *Commiphora leptophloeos* – Clep (Figura 24).

4.5 Normalização das concentrações de ETR

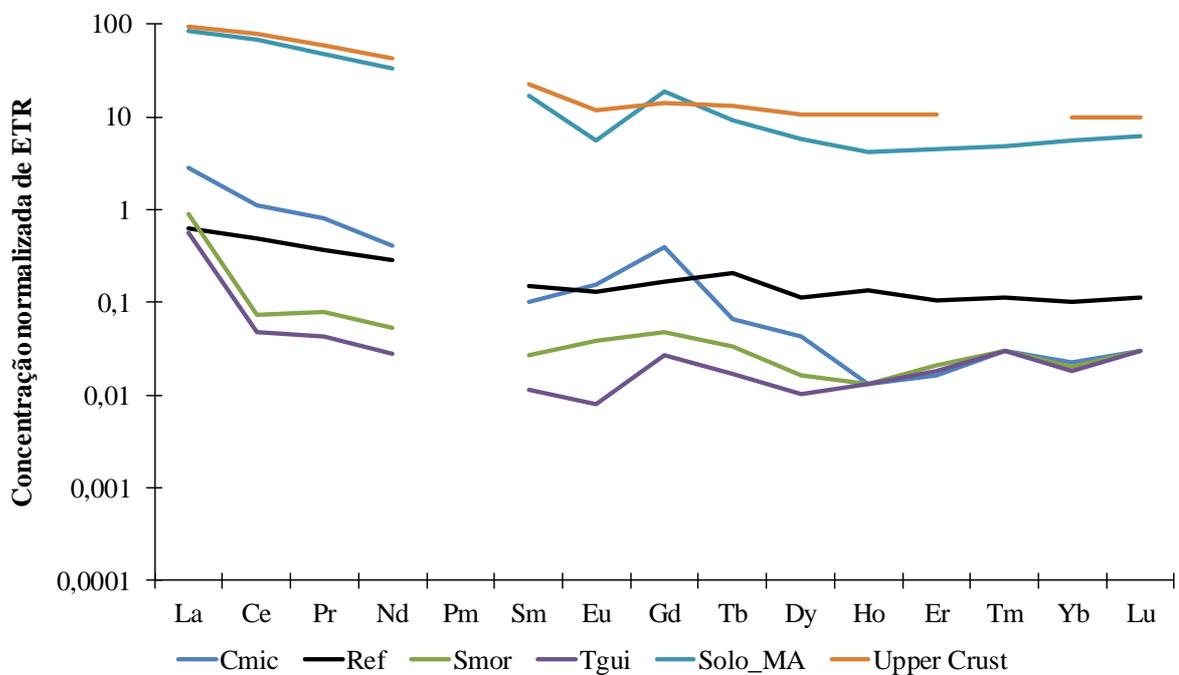
A normalização foi realizada a partir de resultados de condrito como sugerido por Rollinson (1993) e Figueiredo (2016). Neste estudo, foram utilizados os valores de normalização por condrito proposto por Korotev (1996). Nas Figuras 25 e 26, ficam claras as anomalias negativas de Eu nos solos da Mata Atlântica e da Caatinga e positivas na maioria das plantas destes ecossistemas, o que corrobora com a hipótese da utilização do Eu, pelas plantas, para substituir o cálcio pouco disponível em solos de origem granítica (BRIOSCHI et al., 2013). A anomalia positiva mais acentuada de Eu foi observada nas folhas da espécie *Commiphora leptophloeos* (Mart.) J.B.Gillett (Figura 26).

Figura 24 – Modelo de distribuição dos ETR para as espécies arbóreas da Caatinga



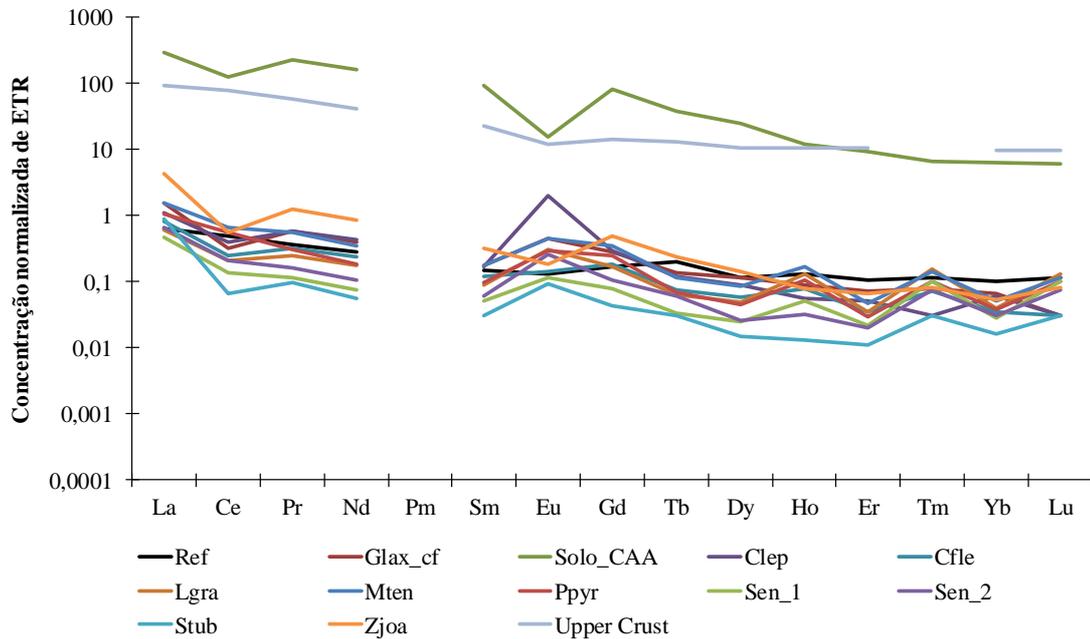
Fonte: O autor.

Figura 25 - Padrões de ETR na crosta superior, solo e plantas da Mata Atlântica, normalizados por condrito segundo Korotev (1996).



Fonte: O autor.

Figura 26 - Padrões de ETR na crosta superior, solo e plantas da Caatinga, normalizados por condrito segundo Korotev (1996).



Fonte: O autor.

4.6 Plantas bioacumuladoras

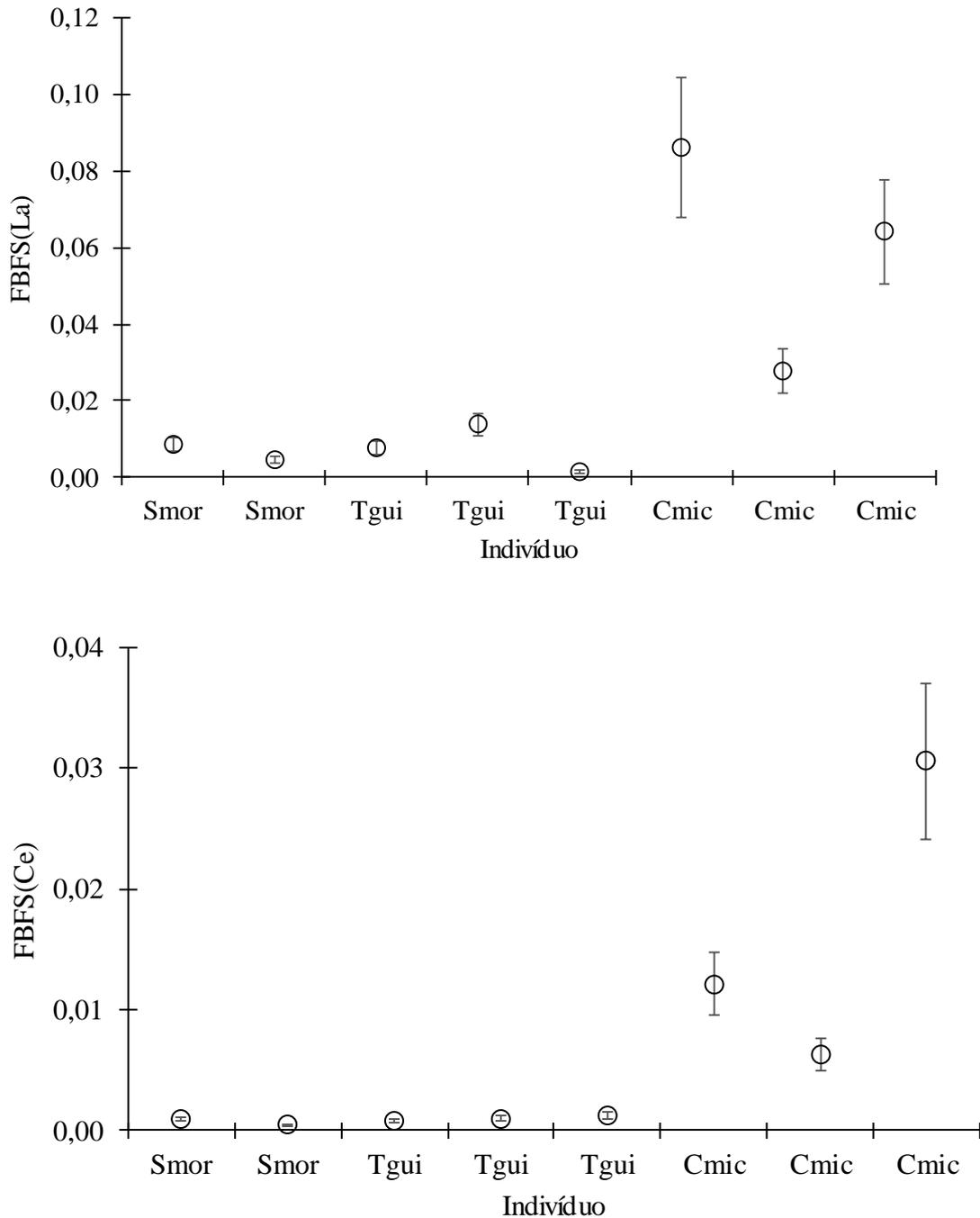
O fator de bioacumulação foi utilizado para comparação das espécies da Mata Atlântica, pois foram coletadas amostras de solo sob a projeção das copas de cada planta estudada. Neste tipo de análise, para uma planta ser classificada como bioacumuladora, o fator de bioacumulação deve ser maior que um, contudo espécies com essa capacidade são relativamente raras (FRANÇA, 2006), já que o fator de bioacumulação não é corrigido para a concentração do elemento químico na solução do solo. Para a determinação de espécies acumuladoras na Caatinga foi utilizado à comparação direta entre espécies (MARKERT, 1993).

4.6.1 Mata Atlântica

Nos gráficos das Figuras 27, 28, 29, 30, 31 e 32, observou-se que a espécie *Cyathea microdonta* – Cmic foi a principal acumuladora de La, Ce, Pr, Nd, Sm e Gd (Figuras 27 a 30). O Eu foi acumulado tanto na *Cyathea microdonta* quanto na *Tapirira guianensis* – Tgui, sendo que esta última apresentou as maiores diferenças entre os indivíduos estudados (Figura 29). A superioridade na acumulação dos ETR por parte da *Cyathea microdonta*

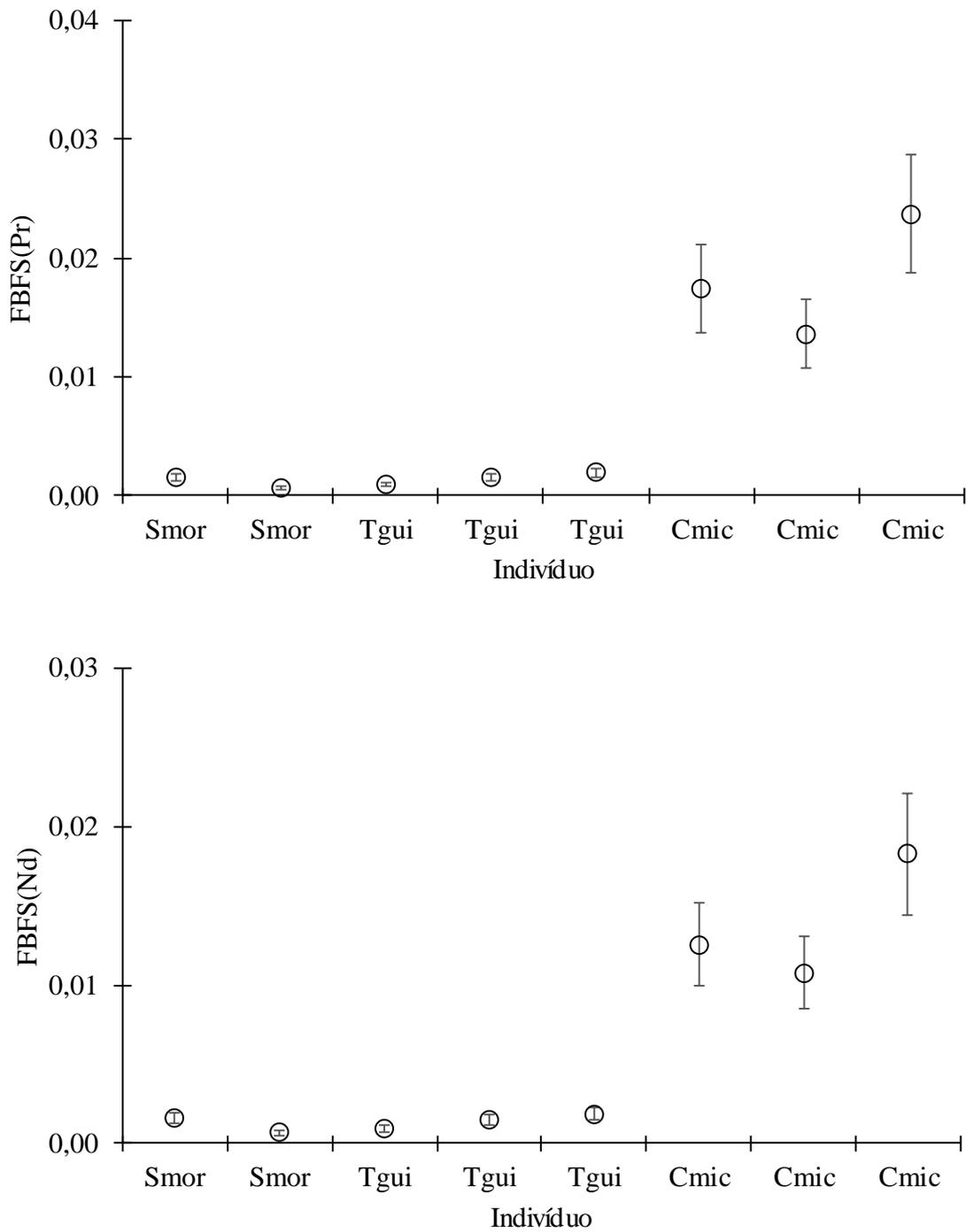
diminui a partir do Tb, sendo considerável no Dy e desprezível no Er, Lu e Y (Figuras 31 a 32). Em comparação com a espécie *Alsophila sternebergii*, *C. microdonta* demonstrou somente afinidade por lantanídeos leves (FRANÇA et al., 2011).

Figura 27 – Fatores de bioacumulação folha-solo de La e Ce para a identificação de espécies bioacumuladoras da Mata Atlântica



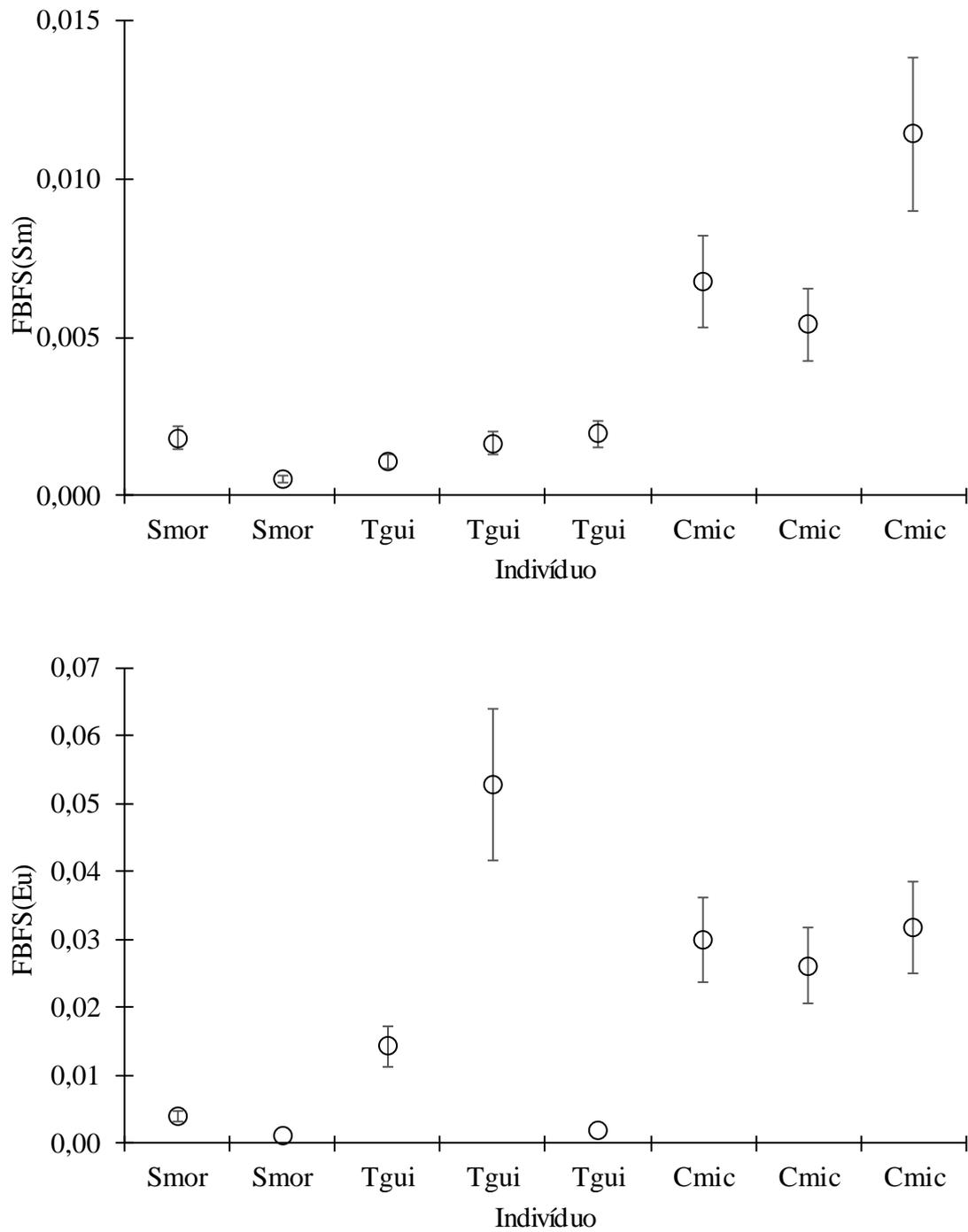
Fonte: O autor.

Figura 28 – Fatores de bioacumulação folha-solo de Pr e Nd para a identificação de espécies bioacumuladoras da Mata Atlântica



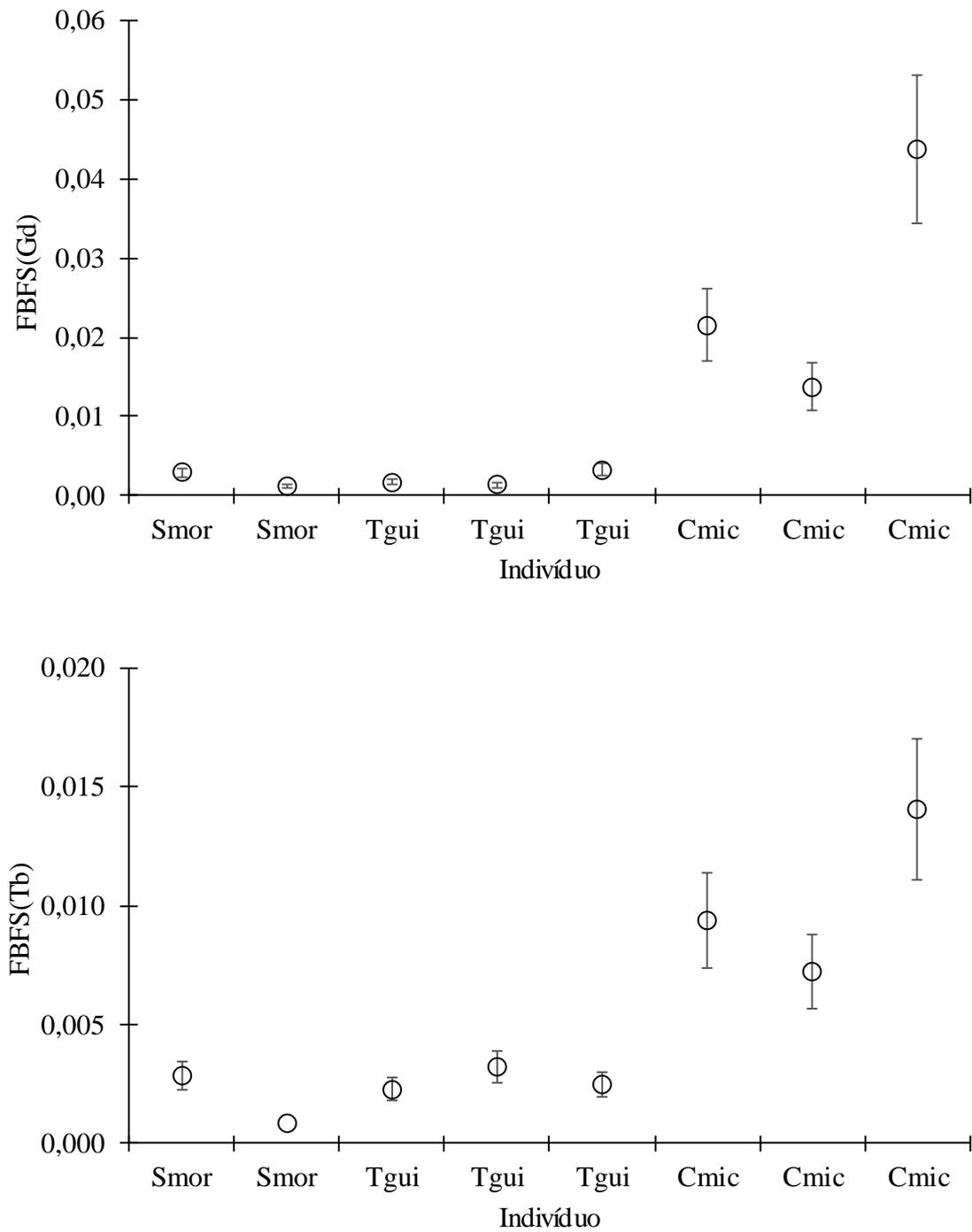
Fonte: O autor.

Figura 29 – Fatores de bioacumulação folha-solo de Sm e Eu para a identificação de espécies bioacumuladoras da Mata Atlântica



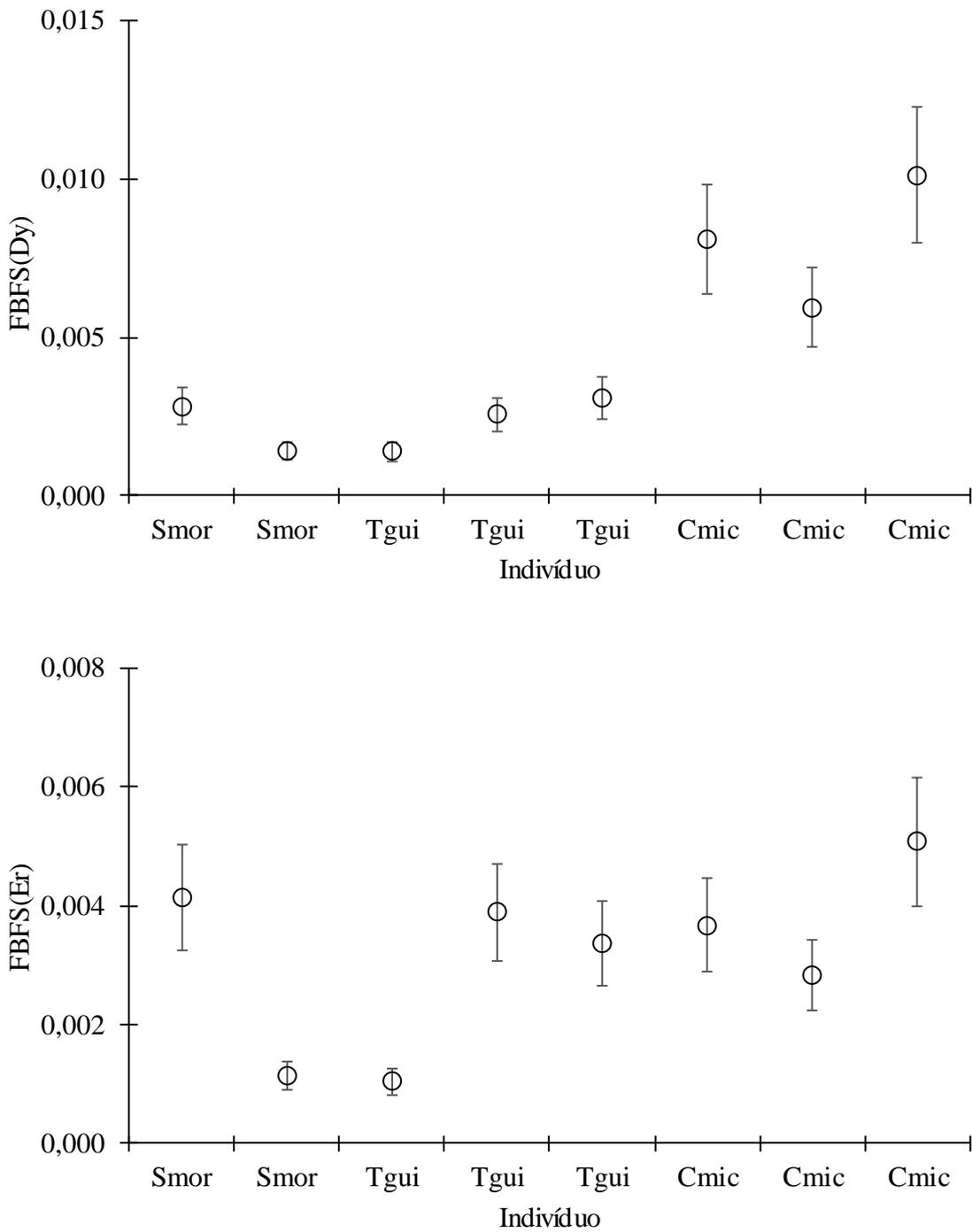
Fonte: O autor.

Figura 30 – Fatores de bioacumulação folha-solo de Gd e Tb para a identificação de espécies bioacumuladoras da Mata Atlântica



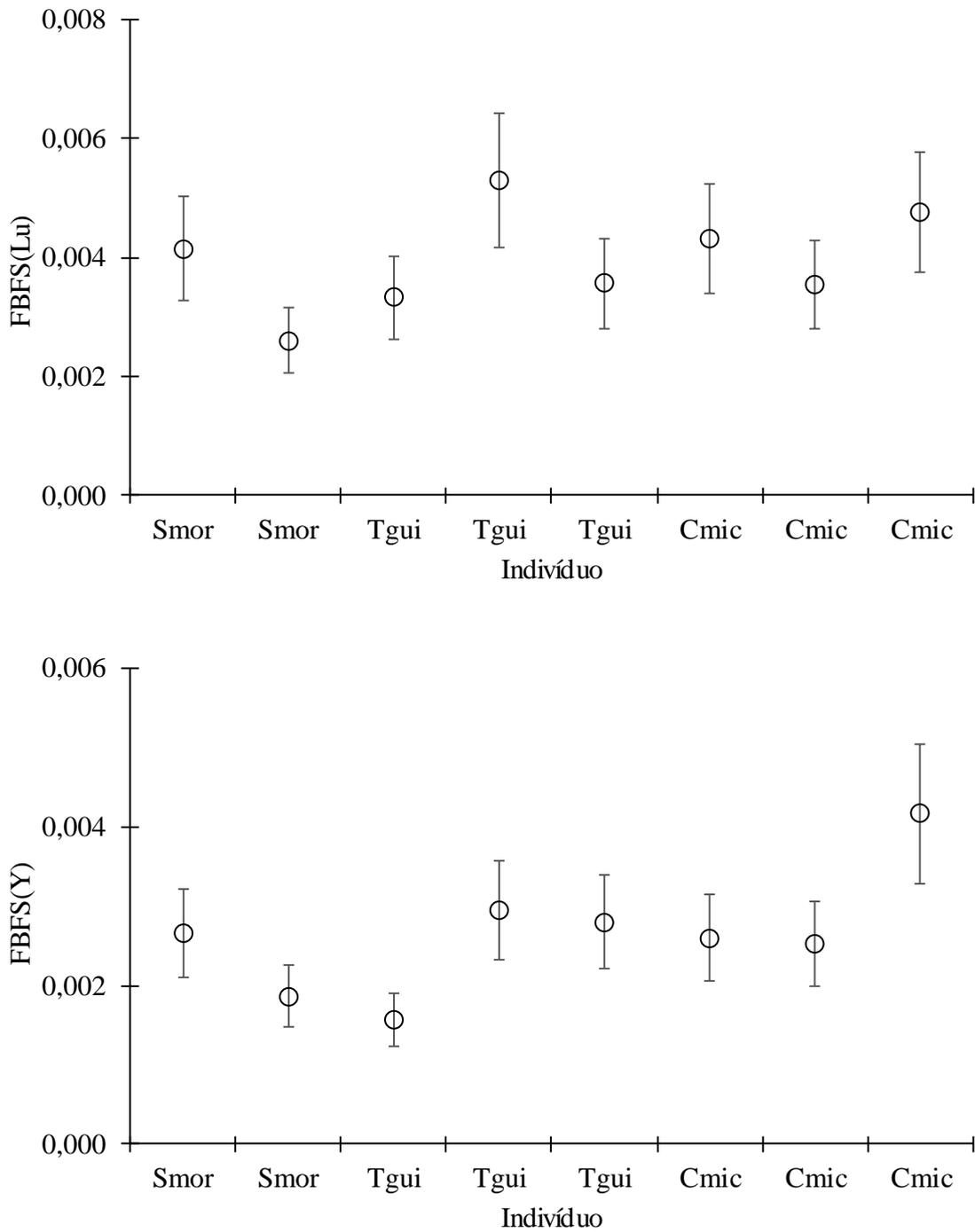
Fonte: O autor.

Figura 31 – Fatores de bioacumulação folha-solo de Dy e Er para a identificação de espécies bioacumuladoras da Mata Atlântica



Fonte: O autor.

Figura 32 – Fatores de bioacumulação folha-solo de Lu e Y para a identificação de espécies bioacumuladoras da Mata Atlântica



Fonte: O autor.

4.6.2 Caatinga

Como houve limitação do banco de amostras para o cálculo do fator de bioacumulação, o método utilizado para avaliar a bioacumulação foi a comparação direta entre as espécies, em que se admitiu uma distribuição normal para as concentrações de ETR. As folhas das árvores com valores abaixo do quartil 25% não foram consideradas acumuladoras, enquanto concentrações acima do quartil 75% foram indicativas de acumulação (Tabela 16). Ao comparar-se com os resultados de Schüürmann e Markert (1998), os valores máximos definidos por esses autores foram equiparados aos resultados obtidos para o quartil 25%. O Apêndice 1 mostra os valores dos ETR ordenados e quartis 25% e 75% para a identificação de árvores bioacumuladoras da Caatinga.

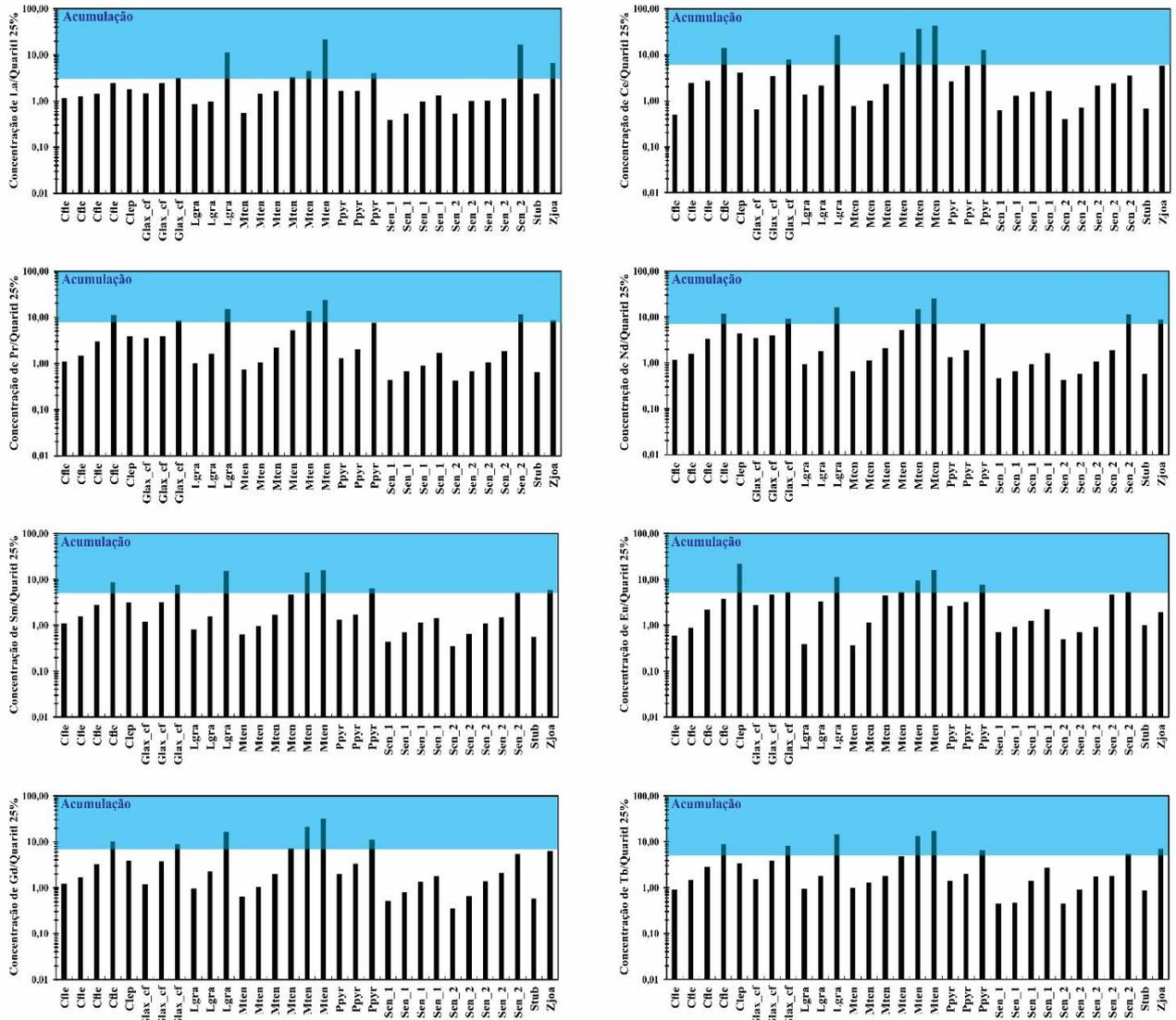
Tabela 16 - Quartis da distribuição das concentrações de elementos terras raras (mg.kg⁻¹) nas folhas das espécies estudadas da Caatinga

ETR	Média	Mediana	Quartil 25%	Quartil 75%	n
La	0,65	0,29	0,20	0,60	31
Ce	0,51	0,19	0,079	0,47	31
Pr	0,082	0,033	0,018	0,14	31
Nd	0,29	0,11	0,060	0,44	31
Sm	0,040	0,017	0,011	0,057	31
Eu	0,031	0,02	0,0071	0,037	29
Gd	0,10	0,039	0,020	0,13	31
Tb	0,0067	0,0031	0,0017	0,0092	30
Dy	0,032	0,013	0,0090	0,043	31
Ho	0,0069	0,0055	0,0032	0,0082	16
Er	0,011	0,0060	0,0037	0,016	31
Tm	0,0035	0,0033	0,0026	0,0034	9
Yb	0,011	0,0080	0,0050	0,015	31
Lu	0,0034	0,0033	0,0027	0,0042	7
Y	0,12	0,060	0,030	0,16	31

Fonte: O Autor.

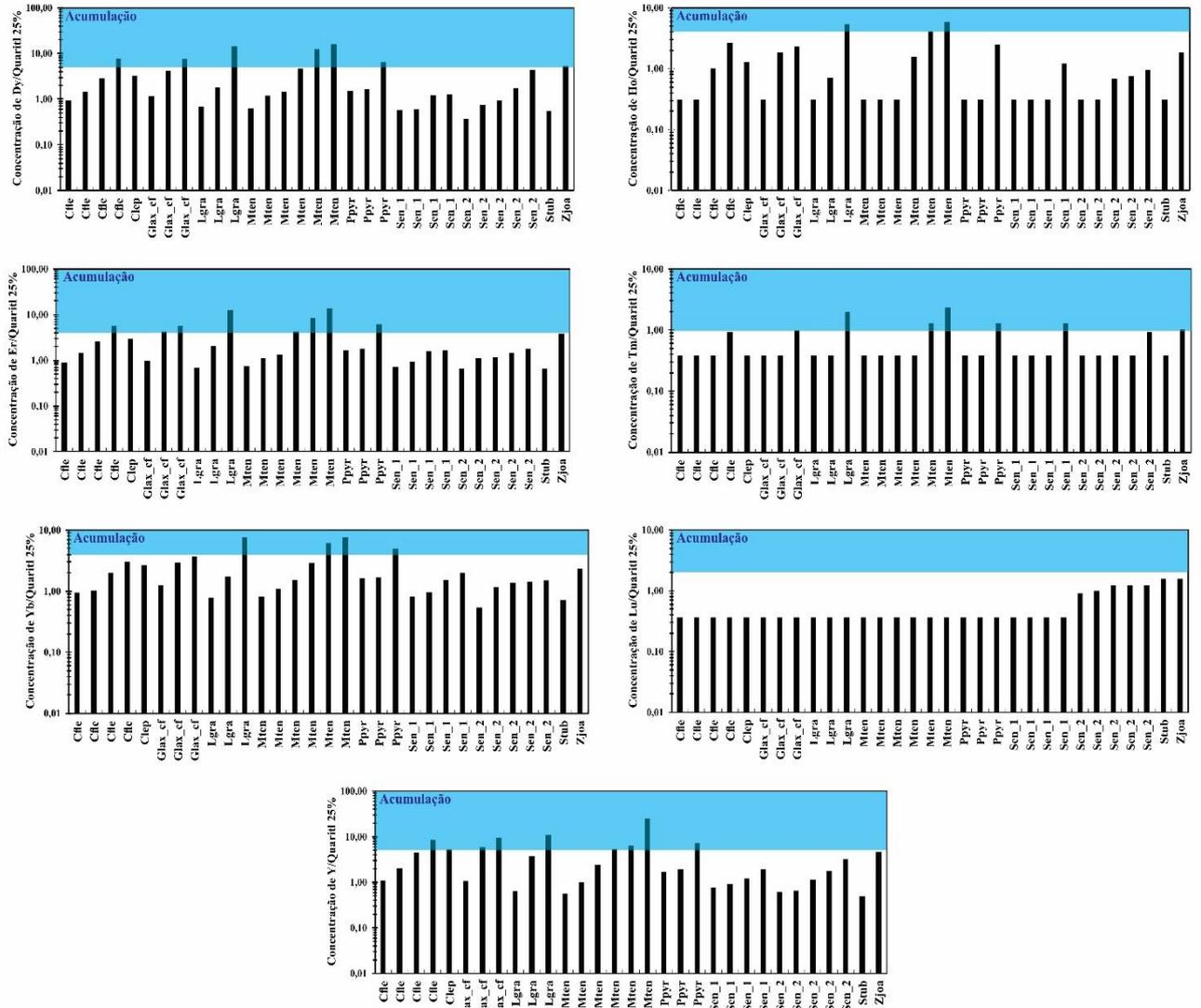
Nas Figura 33 e 34, são apresentados os índices de acumulação calculados a partir da razão entre o valor da concentração dos ETR determinado nas folhas e a quartil 25%, que foi considerado o valor normal para ETR na Caatinga.

Figura 33 – Índices de acumulação de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Tb nas espécies da Caatinga



Fonte: O autor.

Figura 34 – Índices de acumulação de Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y nas espécies da Caatinga



Fonte: O autor.

Com base nos gráficos das Figuras 33 e 34, foi construída a Tabela 17, em que se pode visualizar os indivíduos das espécies que acumularam os ETR, quais ETR foram acumulados e o número de diferentes ETR que puderam acumular.

Tabela 17 - Identificação das espécies acumuladoras, quais ETR foram acumulados e a frequência da acumulação

Sp/família	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Nb	Y	Frequência por ETR
Cfle															
Capparaceae		x	x	x	x	x	x	x	x		x	x		x	11
Glax_cf															
Nyctaginaceae	x	x	x	x	x	x	x	x	x		x	x		x	12
Lgra															
Verbenaceae		x	x	x	x	x	x			x	x	x	x	x	11
Mten															
Farbaceae	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	14
Ppyr															
Fabaceae	x	x	x	x	x		x	x	x		x	x	x	x	12
Sen_1															
Fabaceae												x			1
Sen_2															
Fabaceae	x		x	x	x	x		x							6
Stub															
Anacardiaceae															0
Zjoa															
Rhamnaceae	x		x	x	x			x	x			x			7

Cmic = *Cyathea microdonta* (Desv.) Domin. Smor = *Schefflera morototoni* (Aubl.) Maguire, Steyererm. & Frodin. Tgui = *Tapirira guianensis* Aubl. Glax_cf = *Guapira cf. laxa* (Netto) Furlan. Clep = *Commiphora leptophloeos* (Mart.) J.B.Gillett. Cfle = *Cynophalla flexuosa* (L.) J.Presl Lgra = *Lippia gracilis* Schauer. Mten = *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir. Ppyr = *Poincianella pyramidalis* (Tul.) L.P.Queiroz. Sen_1 = *Senegalia* sp. 1. Sen_2 = *Senegalia* sp. 2. Stub = *Spondias tuberosa* Arruda. Zjoa = *Zizuphus joazeiro* Mart.

Fonte: O autor.

Como pode ser visto na Tabela 17, indivíduos da família Fabaceae acumularam ETR, com destaque para as espécies *Mimosa tenuiflora* (Willd.) Poir., *Poincianella pyramidalis* (Tul.) L.P.Queiroz. e *Senegalia* sp. 2, que foram capazes de acumular, respectivamente, 14, 12 e 6 diferentes ETR.

As três espécies de Fabaceae acumuladoras de ETR são plantas pioneiras e heliófitas (ANTUNES et al., 2010; MATTOS et al., 2015; FRAGA, 2016), em que essa capacidade acumuladora pode ser resultante de estratégia ecológica para ocupação dos ecossistemas. As Fabaceae têm despertado o interesse dos pesquisadores, pois são, na sua maioria, árvores lenhosas, perenes e que formam simbiose com bactérias do tipo rizóbio que fixam nitrogênio do ar (FRANCO et al., 1992). A absorção de metais por parte das Fabaceae parece ser influenciada pela formação de rizóbio e isso pode ser observado no estudo realizado por Chen et al. (2008). Neste estudo, foi demonstrado que uma espécie do gênero *Mimosa* teve sua capacidade de acumulação aumentada após inoculação com a bactéria *Cupriavidus taiwanensis*. A espécie *Mimosa* é bastante utilizada na adsorção de metais tóxicos no ambiente (CHEN et al., 2008), em estudos de acumulação de metais tóxicos (SILVA, 1992),

fitorremediação de metais em aterro de resíduos sólidos urbanos (ANDRADE, 2005) e recuperação de áreas degradadas pela deposição de rejeitos de mineração (DRUMOND et al., 2011).

A espécie *Lippia gracilis* Schauer, da família Verbenaceae, acumulou 11 dos ETR. Esta espécie é nativa da Caatinga é adaptada a solos salinizados (RAGAGNIN et al., 2014), ácidos e pedregosos e é utilizada como pioneira em recuperação de regiões devastadas pela atividade mineradora (SAMPAIO, 2010). Brandão et al. (2016) observou que esta planta consegue acumular chumbo em seus tecidos e que por isso é uma espécie promissora para ser utilizada em programas de remediação de área contaminadas.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho sobre a acumulação de ETR por plantas nativas de Mata Atlântica e da Caatinga, conclui-se que:

- A metodologia aplicada para a quantificação de ETR em folhas e solos foi considerada adequada, pois atendeu a todos os critérios de limites de detecção e de quantificação, precisão e exatidão estabelecidos na literatura;
- O solo da Caatinga encontrou-se enriquecido em ETR devido ao baixo grau de intemperismo que poderia interferir na biodisponibilidade desses elementos químicos. Para os solos da Mata Atlântica, os valores encontrados foram característicos de solos intemperizados;
- O estudo das anomalias de Ce apontaram diferentes condições ambientais de formação dos solos relacionadas com o grau de intemperismo e a presença de sedimentos marinhos com concentração enriquecida desse elemento químico. Para Eu, foram detectadas anomalias em todos os solos analisados, provavelmente associado à gênese dos granitos;
- As folhas das espécies arbóreas tanto da Mata Atlântica quanto da Caatinga apresentaram valores de concentração de ETR acima daqueles estabelecidos na literatura (planta de referência);
- Os modelos de distribuição obtidos para as folhas da vegetação de Pernambuco indicaram discrepâncias para La, Ce e Eu. Com este modelo para lantânio das folhas das árvores da Mata Atlântica, foi detectado impacto antropogênico devido à agricultura e emissões atmosféricas. Para Ce e Eu, as principais diferenças ocorreram para as espécies da Caatinga relacionadas com as particularidades dos solos;
- Em relação ao modelo de distribuição dos lantanídeos, as divergências detectadas para as plantas foram corroboradas pela normalização das concentrações de ETR por condrito;
- Espécies possivelmente acumuladoras de ETR foram encontradas para as florestas. Como esperado para a Mata Atlântica, a espécie de samambaia acumulou principalmente os ETR leves. Para a Caatinga, as espécies da família Fabaceae e Verbenaceae apresentaram potencial de acumulação de ETR, necessitando de estudos mais pormenorizados devido à presença de indivíduos acumuladores de ETR.

REFERÊNCIAS

- ABDALLA, N. R. **Rare earth as a paleo-ocean redox proxy within the union springs member of the Marcellus Formation**. 2012. 42 p. Senior bachelor of Science thesis. The Pennsylvania State University, Pennsylvania – United States of America.
- AKAGI, T.; MASUDA, A. A simple thermodynamic interpretation of Ce anomaly. **Geochemical Journal**, v. 32, p. 301, 1998.
- ALONSO, E.; SHERMAN, A. M.; WALLINGTON, T. J.; EVERSON, M. P.; FIELD, F. R. ROTH, R.; KIRCHAIN, R. E. Evaluating rare earth element availability: A case with revolutionary demand from clean technologies. **Environmental Science & Technology**, v.46, p. 3406-3414, 2012.
- ANDRADE, J. C. M. **Fitotransporte de metais em espécies arbóreas e arbustivas em aterro de resíduos sólidos urbanos**. Dissertação de mestrado, Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005. 263p.
- ANDERS, E.; GREVESSE, N. Abundances of the elements: meteoritic and solar. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 53, p.197-214, 1989.
- ANTUNES, C. G. C.; PELACANI, C. R.; RIBEIRO, R. C.; GOMES, H. L. R.; CASTRA, R. D. Influência do armazenamento na qualidade fisiológica de sementes de *Caesalpinia pyramidalis* Tul. **Revista Árvore**, v. 34, p. 1001-1008, 2010.
- ARAÚJO, A. L. L.; FERNANDES, E. A. N.; BACCHI, M. A.; FRANÇA, E. J. Bioaccumulation pattern of lanthanides in pteridophytes and magnoliophytes species from Atlantic Forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 291, p. 187-192, 2012.
- AUBERT, D.; STILLE, P.; GAUTHIER-LAFAYE, F.; POURCELOT, L.; DEL NERO, M. Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 66, p. 3339 – 3350, 2002.
- BABULA, P.; ADAM, V.; OPATRILOVA, R.; ZEHNALÉK, J.; HAVEL, L.; KIZEK, R. Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 6, p. 189-213, 2008.

BAO, Z.; ZHAO, Z. Geochemistry of mineralization with exchangeable REY in the weathering crusts of granitic rocks in South China. **Ore Geology Reviews**, v. 33, n. 3-4, p. 519-535, 2008.

BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**. Rio de Janeiro: F. Bastos, 1989. 878 p.

BRANDÃO, Y. K. F. S.; SILVA, M. E. S.; SANTOS, L. F. P. S.; ALBUQUERQUE, C. C. Potencial fitoextrator de *Lippia gracilis Shauer* em um solo contaminado por chumbo. In: **I CONGRESSO INTERNACIONAL DA DIVERSIDADE E DO SEMIÁRIDO**, 1, 2016, Campina Grande.

BRASIL. Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral 2014**. Brasília: DNMP, 2014.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Guia de validação e controle de qualidade analítica: fármacos em produtos para alimentação e medicamentos veterinários / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília: Mapa/ACS, 72p, 2011.

BRINER, W.; RYCEK, R. F.; MOELLENBERNDT, A.; DANNULL, K. Neurodevelopmental effects of lanthanum in mice. **Neurotoxicology and Teratology**, v. 22, p. 573-581, 2000.

BRIOSCHI, L.; STEINMANN, M.; LUCOT, E.; PIERRET, M. C.; STILLE, P.; PRUNIER, J.; BADOT, P. M. Transfer of rare earth elements (REE) from natural soil to plant systems: implications for the environmental availability of anthropogenic REE. **Plant Soil**, v. 366, p. 143-163, 2013.

CAO, X.; CHEN, Y.; WANG, X.; DENG, X. Effects of redox potential and pH value on the release of rare earth elements from soil. **Chemosphere**, v.44, p. 655-661, 2001.

CHARALAMPIDES, G.; VATALIS, K.; KARAYANNIS, V.; BAKLAVARIDIS, A. Environmental defects and economic impact on global market of rare earth metals. **IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering**, v. 161, 2016.

CHEN, W. M.; WU, C. H.; JAMES, E. K.; CHANG, J. S. Metal biosorption capability of *Cupriavidus taiwanensis* and its effects on heavy metal removal by nodulated *Mimosa pudica*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, p. 364-371, 2008.

CHUNHONG, Z.; QIANQUAN, L.; NA, Z.; MINHUI, L. Effects of rare earth elements on growth and metabolism of medicinal plants. **Acta Pharmaceutica Sinica B**, v. 3, p. 20-24, 2013.

CONNELLY, N. G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R. M.; HUTTON, A. T. **Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC Recommendations 2005**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005. 366 p.

DAMASCENA, K. F. R.; AMARAL, R. S.; SANTOS JÚNIOR, J. A.; GENEZINI, F. A.; SILVA, A. A.; MENEZES, R. S. C. Rare earth elements in uranium deposits in the municipality of Pedra, Pernambuco, Brazil. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 304, p. 1053-1058, 2015.

DINALI, G. S. **Elementos terras raras em materiais derivados da indústria de fosfato no Brasil**. Dissertação de mestrado, Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2014, 107 p.

DING, S.; LIANG, T.; ZHANG, C.; WANG, L.; SUN, Q. Accumulation and fractionation of rare earth elements in a soil-wheat system. **Pedosphere**, v. 16, p. 82-92, 2006.

DOLEGOWSKA, S; MIGASZEWSKI, Z. M. Anomalous concentrations of rare earth elements in the moss-soil system from South-central Poland. **Environmental Pollution**, v. 178, p. 33-40, 2013.

DRUMOND, M. A.; SÁ, I. B.; CUNHA, T. J. F. JUNIOR, J. T. C.; MELO, V. C. Documentação fotográfica do desempenho silvicultural de algumas espécies arbóreas na recuperação de áreas degradadas pela deposição de rejeitos finos da mineração de cobre. In: **SIMPÓSIO DE MUDANÇAS CLIMÁTICAS E DESERTIFICAÇÃO NO SEMIÁRIDO BRASILEIRO**, 3, 2011, Juazeiro: EMBRAPA Semiárido, 2011.

DUTRA, C. V.; FORMOSO, M. L. L. Considerações sobre os elementos terras raras em apatitas. **Geochimica Brasiliensis**, v. 9, p.185-199, 1995.

ELLISON, S. L. R.; WILLIAMS, A. (Eds). **Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement**, 3ed, 2012. Disponível em: <www.eurachem.org>. Acesso em 17 de Abril de 2016.

FERNANDES, E. A. N.; OLIVEIRA, H. Comportamento de escândio e ferro em solos do estado de São Paulo. In: **1st International congress of the brazilian geophysical society**, 1989. Disponível: <http://earthdoc.eage.org/publication/publicationdetails/?publication=64346>. Acesso em 05/01/2018.

FIGUEIREDO, M. C. H. Introdução à geoquímica dos elementos terras raras. **Boletim IG-USP. Série Científica**, v. 16, p. 15-31, 1985. Disponível em: <<https://www.revistas.usp.br/bigsc/article/view/45045>>. Acesso em: 04/10/2017 doi:<http://dx.doi.org/10.11606/issn.2316-8986.v16i0p15-31>.

FRAGA, L. P. **Efeitos da aplicação de biossólido e resíduos de poda na revegetação de área de empréstimo no Distrito Federal**. Dissertação de mestrado, Brasília: Instituto de ciências biológicas, Universidade de Brasília, 2016. 112p.

FRANÇA, E. J. **A biomonitoração da Mata Atlântica na conservação da biodiversidade: Espécies arbóreas nativas acumuladoras de elementos químicos**. Tese de doutorado, Piracicaba: Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, 2006. 376 p.

FRANÇA, E. J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A.; ELIAS, C. Atlantic Forest: A natural reservoir of chemical elements. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 276, p. 221-228, 2008.

FRANÇA, E. J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, M. A.; TAGLIAFERRO, F. S. Pathway of rare-earth elements in a Brazilian forestry fragment. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, p. 21-26, 2002.

FRANÇA, E. J.; DE NADAI FERNANDES, E. A.; BACCHI, TURRA, C.; BACCHI, M. A.; ELIAS, C.; TAGLIAFERRO, F. S.; MOREIRA, C. F.; RIBEIRO, A. P.; FIGUEIRA, R. C. L. Survey of lanthanoids in plants from a tropical region. **International Journal of Environment and Health**, v. 5, p. 32-48, 2011.

FRANCO, A. A.; CAMPELLO, E. D.; SILVA, E. M. R.; FARIA, S. M. Revegetação de solos degradados. **Revegetação de solos degradados**. Concórdia: EMBRAPA/CNPAB, 1992. 9p. (EMBRAPA/CNPAB. Comunicado Técnico, 09).

GINÉ-ROSIAS, M. F. **Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)**. Piracicaba: CPG/CENA, 1999, 15p.

HAZARDOUS WASTE CONSULTANT. **EPA studies the potential and risks of rare earth elements**. Disponível em: <http://go-galegroup.ez106.periodicos.capes.gov.br/ps/i.do?id=GALE%7CA318344966&v=2.1&u=capex&it=r&p=AONE&sw=w&asid=95811e5a18c01862b7ab4bb607aa3079>. Acesso em: 31 de março de 2016.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise instrumental**. 6. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009, 1056 p.

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

INMETRO – Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. **Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos DOQ-CGCRE-008**. Revisão: 01, 24 p. 2007.

JONES, D. L. Trivalent metal (Cr, Y, Rh, La, Pr, Gd) sorption in two acid soils and its consequences for bioremediation. **European Journal of Soil Science**, v. 48, p.697- 702, 1997.

JORDENS, A.; YING, P. C.; WATERS, K. E. A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals. **Minerals Engineering**, v. 41, p. 97-114, 2013.

KABATA-PENDIAS, A. Soil-plant transfer of trace elements – an environmental issue. **Geoderma**, v.122, p.143-149, 2004.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC Press, 1984. 315p.

KOROTEV, R. L. **“Rare earth plots” and the concentrations of rare earth elements (REE) in chondritic meteorites**. Disponível em: <http://meteorites.wustl.edu/goodstuff/ree-chon.htm>. Acesso em: 01/06/2016.

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, p. 1877-1885, 2011.

LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic process. **Geoderma**, v. 154, p. 1 – 12, 2009.

LEAL, I. R.; TABARELLI, M.; SILVA, J. M. C. **Ecologia e conservação da Caatinga**. Recife. Editora Universitária da UFPE, 2003, 822 p.

LI, M.; RUISONG, X.; YUELIANG, M.; ZHAOYU, Z.; JIE, W.; RUI, C.; YU, C. Geochemistry and biogeochemistry of rare earth elements in a surface environment (soil and plant) in south China. **Environmental Geology**, v. 56, p. 225-235, 2008.

LIANG, T.; ZHANG, S.; WANG, L.; KUNG, H, T.; WANG, Y.; HU, A.; DING, S. Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil-plant systems. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 27, p. 301-311, 2005.

MARKET, B. **Plants as biomonitors**: Indicators for heavy metals in the terrestrial environment. Weinheim: VCH, 1993, p. 645.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111-117, 2005.

MATTOS, P. P.; BRAZ, E. M.; DOMENE, V. D.; SAMPAIO, E. V. S.; GASSON, P.; PAREYN, F. G. C.; ALVAREZ, I. A. A.; BARACAT, A.; ARAÚJO, E. L. Climate-tree growth relationships of *Mimosa tenuiflora* in seasonally dry tropical forest, Brazil. **CERNE**, v. 21, p. 141-149, 2015.

MELO, E. E. C.; NASCIMENTO, C. W. A.; SANTOS, A. C. Q. Solubilidade, fracionamento e fitoextração de metais pesados após aplicação de agentes quelantes. **Revista Brasileira de Ciências do Solo**, v. 30, p. 1051-1060, 2006.

MENET, M. C. Principes de laspectrométrie de masse. **Revue Franco phones Laboratoires**, v. 437, p. 41-53, 2011.

MIAO, L.; XU, R.; MA, Y.; ZHU, Z.; WANG, J.; CAI, R.; CHEN, Y. Geochemistry and biogeochemistry of rare earth elements in a surface environment (soil and plant) in South China. **Environmental Geology**, v. 56, p.225-235, 2008.

MOREIRA, C. G. **Elementos terras raras em solos agrícolas com aplicações de fertilizante fosfatado e fosfogesso**. Dissertação de mestrado, Lavras: Universidade Federal de Lavras, 2014. 99 p.

NORMAN, J. C.; HASKIN, L. A. The geochemistry of Sc: A comparasion to the rare earths and Fe. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, Northern Ireland, v. 32, p. 93, 1967.

NUNES, J. A. **Desenvolvimento de método para determinação de Ag, As, Cd, Co, Mn, Ni, Pb e Se em sangue por espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) utilizando diluição das amostras em meio alcalino**. Dissertação de mestrado, Ribeirão Preto: Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto/USP, São Paulo, 2009. 77 p.

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

PANG, X.; LI, D.; PENG, A. Application of the rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil. **Environmental Science and Pollution Research International**, v. 9, p. 143 – 148, 2002.

PANTEEVA, S. V.; GLADKOCHOU, D. P.; DONSKAYA, T. V.; MARKOVA, V. V.; SANDIMIROVA, G. P. Determination of 24 trace elements in felsic rocks by inductively coupled plasma mass spectrometry after lithium metaborate fusion. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, p. 341 – 350, 2003.

PAYE, H. S. **Teor e distribuição de elementos terras raras e comparação de métodos de extração de elementos traço em solos brasileiros**. Dissertação de mestrado, Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 1980, 95p.

PERKINELMER. **Tópicos avançados em ICP-MS**. São Paulo, 2009.

PIASECKI, W.; SVERJENSKY, D. A. Speciation of absorbed yttrium and rare earth elements on oxide surfaces. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 16, p. 3964-3979, 2008.

RAGAGNIN, R. C. G.; ALBUQUERQUE, C. C.; OLIVEIRA, F. F. M.; SANTOS, R. G.; GURGEL, E. P.; DINIZ, J. C.; ROCHA, S. A. S.; VIANA, F. A. Effect of salt on the grown of *Lippia gracillis* Schauer and on the quality of essential oil. **Acta Botanica Brasilica**, v. 28, p. 346-351, 2014.

RAIJ, B. V. A capacidade de troca de cátions das frações orgânica e mineral em solos. **Boletim Científico do Instituto Agrônomo do Estado de São Paulo**, v. 28, 1969.

RIM, K. T. Effects of Rare earth elements on the environment and human health: A literature review. **Journal of Toxicology and Environmental Health**, v. 8, p. 189-200, 2016.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2.ed. Rio Grande do Sul: Bookman, 2009.

ROLLINSON, H. R. **Using geochemical data: evaluation, presentation, interpretation**. 1st ed. London: Longman Scientific & Technical, 1993, 344p.

RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para as regiões tropicais**. 1 ed. Campinas: Embrapa Monitoramento por satélite, 2010.

ROSENTAL, S. **Terras raras. rochas e minerais: Terras raras**. Rio de Janeiro, CETEM, p. 629-653, 2005. Disponível em: <<http://mineralis.cetem.gov.br/bitstream/cetem/1087/1/30.TERRAS%20RARAS%20ok.pdf>>. Acesso em: 06/01/2018.

RUDNICK, R. L.; FOUNTAIN, D. M. Nature and composition of the continental crust: A lower crustal perspective. **Reviews of Geophysics**, v. 33, p. 267–309, 1995.

SAMPAIO, F. **Hipóteses filogenética de espécies sul americanas do gênero *Lippia* spp. (verbenácea) com base em sequências nucleotídicas**. Dissertação de mestrado, Juiz de Fora: Universidade Federal de Juiz de Fora, 2009, 76p.

SANTOS, C. J. C. Recursos naturais e terras raras. **Revista Política Hoje**, v. 23, p. 175-191, 2015.

SANTOS, T. O. **Biomonitoração da qualidade do ar em decorrência da queima de Cana-de-açúcar na reserva ecológica de Gurjaú-PE.** Dissertação de mestrado, Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2011, 56 p.

SCHÜÜRMAN, G.; MARKERT, B. Ecological fundamentals, chemical exposure and biological effects. **Ecotoxicology.** Germany: John Wiley & Sons, 1998, 900p.

SCHWABE, A.; MEYER, U.; GRÜN, M.; VOIGT, K.; FLACHOWSKY, G.; DÄNICKE, S. Effect of rare earth elements (REE) supplementation to diets on the carry-over into different organs and tissues of fattening bulls. **Journal of Livestock Science.** v. 143, p. 5-14, 2012.

SERRA, O. A. Rare earths – Brazil x China. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** v. 22, p.811-812, 2011.

SHYAM, R.; AERY, N. Effect of cerium on growth, dry matter production, biochemical constituents and enzymatic activities of cowpea plants *Vigna unguiculata* (L) Walp. **Journal of Science and Plant Nutrition,** Tokyo, v. 12, p.1-14, 2012.

SILVA, A. F. **Fixação biológica de nitrogênio em leguminosas nativas de áreas com diferentes tempos de regeneração da caatinga.** Dissertação de mestrado, Recife: Universidade Federal Rural de Pernambuco, 2015. 99p.

SILVA, M.F. F. Distribuição de metais pesados na vegetação metalófica de Carajás. **Acta Botanica Brasilica,** v. 6, p. 107-122, 1992.

SILVA NETO, P. C. **Interação solo-vegetação na avaliação de impactos ambientais em fragmento florestal de Mata Atlântica.** Dissertação de mestrado, Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2015, 122 p.

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

SOUSA, T. A.; ALBUQUERQUE, A. L.; SILFA FILHO, E. V.; ROUSSEAU, T. C. C. Anomalias de ocorrência na determinação dos ETR ao longo de um testemunho sedimentar marinho, Bacia de Santos, Brasil. In: **XVI Congresso brasileiro de geoquímica,** Búzios – RJ, 2017. Disponível em: <http://sbgq.org.br/anaisXVIcongresso/2017_04_28_18_02_07.pdf>. Acesso em: 06/01/2018.

STILLE, P.; PIERRET, M. C.; STEINMANN, M.; CHABAUX, F.; BOUTIN, R.; AUBERT, D.; POURCELOT, L.; MORVAN, G. Impact of atmospheric deposition, biogeochemical cycling and water-mineral interaction on REE fractionation in acidic surface soils and soil water (the Strengbach case). **Chemical Geology**, v. 264, p.173-186, 2009.

TAIZ, L.; ZEIGER, E. **Plant Physiology**. 2nd ed. Massachusetts: Sinauer Associates, 1998, 792p.

THOMAS, P.J.; CARPENTER, D.; BOUTIN, C.; ALLISON, J. E. Rare elements (REEs): effects on germination and growth of selected crop and native plant species. **Chemosphere**, v. 96, p.57-66, 2014.

THOMAS, R. **Practical guide to ICP-MS a tutorial for beginners**. 3rd ed. Washington: CRC Press, p.409, 2013.

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

USEPA – United States Environmental Protection Agency. **Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices**– Method 3052 – SW – 846, 1996. Disponível em: <http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf>. Acesso em: 20/10/2016.

VANDECASTEELE, C.; BLOCK, C. **Modern methods for trace element determination**. 1st ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 1997, 330 p.

WANG, L.; HE, J.; XIA, A.; CHENG, M.; YANG, Q.; DU, C.; WEI, H.; HUANG, X.; ZHOU, Q. 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, Y. G.; SUN, J. X.; CHEN, H. M.; GUO, F. Q. Determination of the contents and distribution characteristics of REE in natural plants by NAA. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 219, p. 99-103, 1997.

WESTIN, R. Brasil entre na corrida pelas terras-raras. **Jornal do Senado**, Brasília, 15 abril. 2013. C&T, p. 4-5.

WILDE, E. W.; BERRY, C. J.; GOLI, M. B. Toxicology of gadolinium to some aquatic microbes. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 68, p. 420-427, 2002.

WYTTENBACH, A.; FURRER, V.; SCHLEPPI, P.; TOBLER, L. Rare earth elements in soil and soil-grown plants. **Plant and Soil**, v. 199, p. 267-273, 1998.

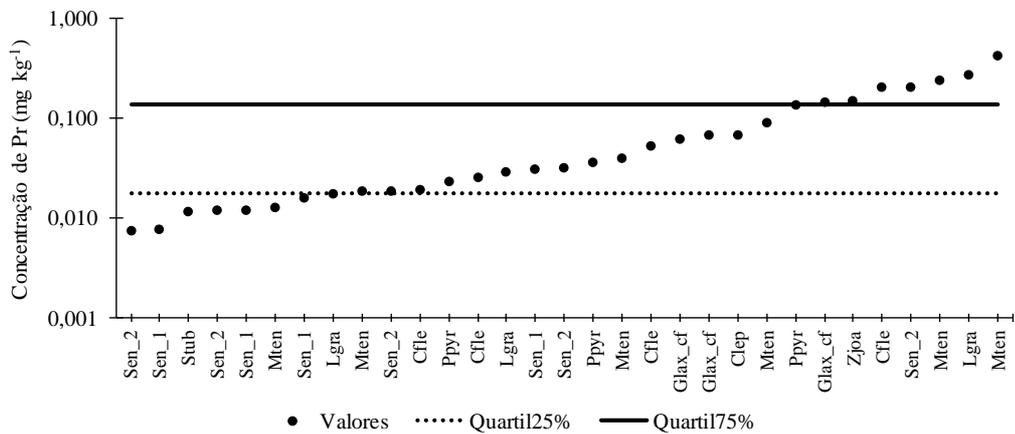
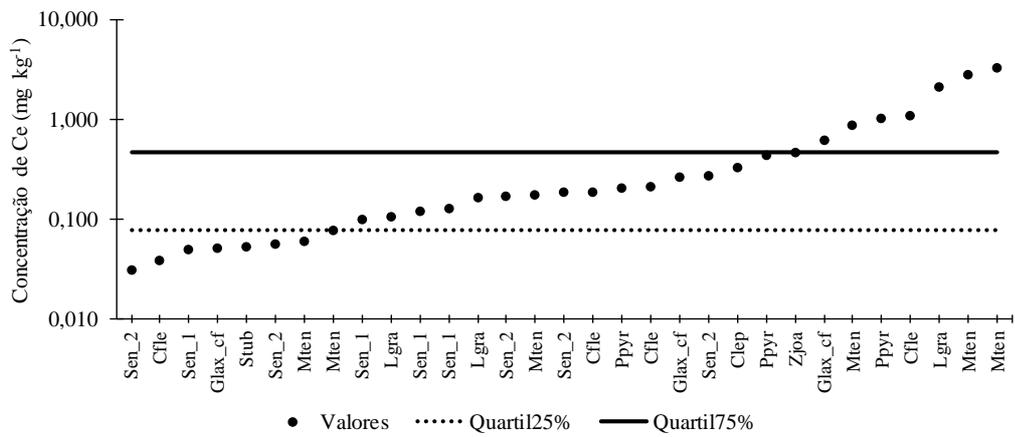
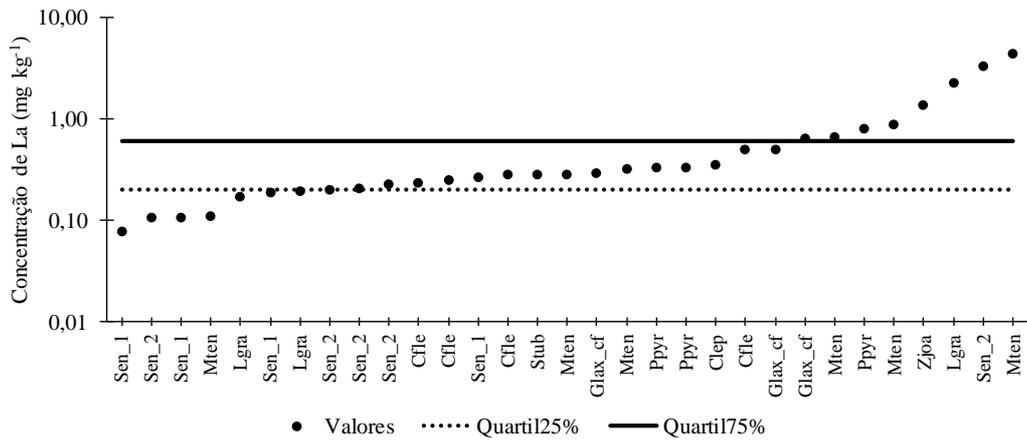
WYTTENBACH, A.; TOBLER, L.; SCHLEPPI, P.; FURRER, V. Variation of the rare earth element concentrations of the soil, the soil extracts and individual plants for the same site. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 231, p. 101-106, 2006.

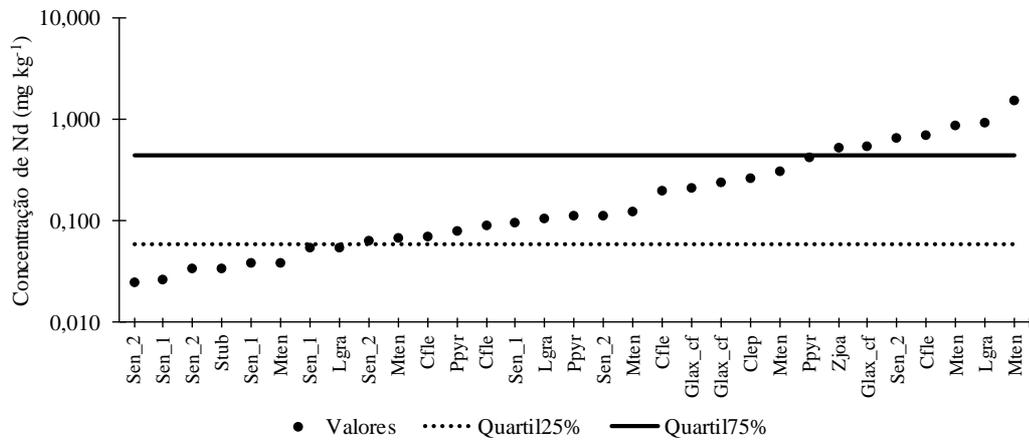
YANG, J.; LIU, Q.; ZHANG, L.; WU, S.; QI, M.; LU, S.; XI, Q.; CAI, Y. Lanthanum chloride impairs memory, decreases pCaMK IV, pMAPK and pCREB expression of hippocampus in rats. **Toxicology Letters**, v. 190, p. 208-214.

ZHANG, C.; LI, Q.; ZHANG, M.; ZHANG, N.; LI, M. Effects of rare elements on growth and metabolism of medicinal plants. **Acta Pharmaceutica Sinica B**, v. 3, p. 2-24, 2013.

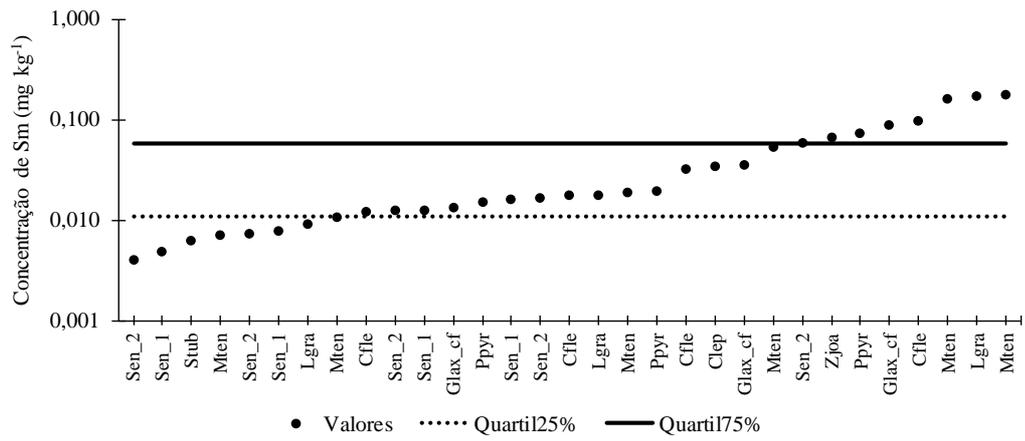
ZHUANG, M.; WANG, L.; WU, G.; WANG, K.; JIANG, X.; LIU, T.; XIAO, P.; YU, L.; JIANG, Y.; SONG, J.; ZHANG, J.; ZHOU, J.; ZHAO, J.; CHU, Z. Health risk assessment of rare earth elements in cereals from mining area in Shandong, China. **Nature Scientific Reports**, v. 7, p. 1-9, 2017.]

APÊNDICE A - Valores de ETR ordenados e quartis 25% e 75% para a identificação de árvores bioacumuladoras da Caatinga

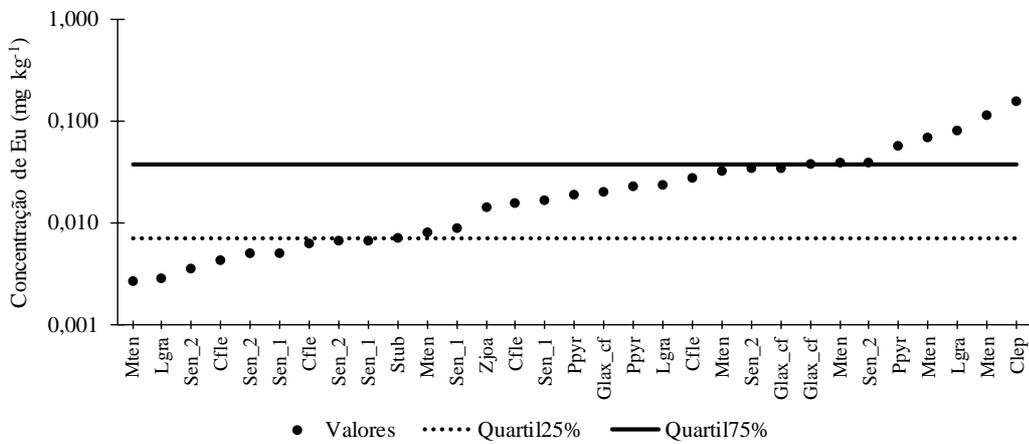




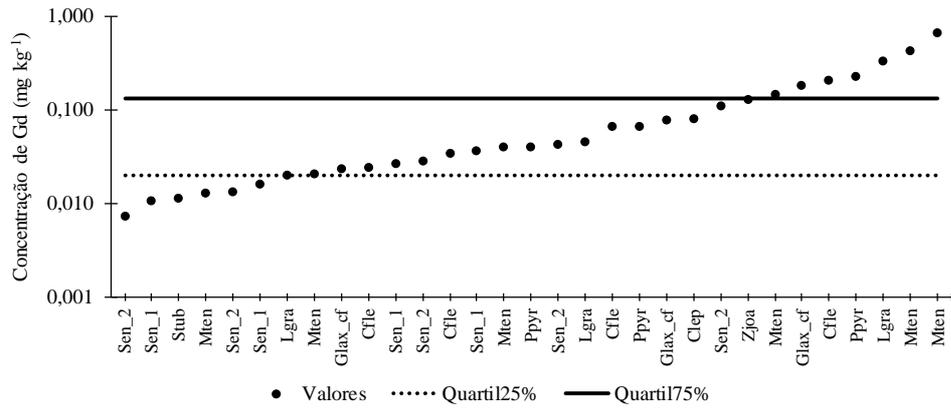
Fonte: O autor.



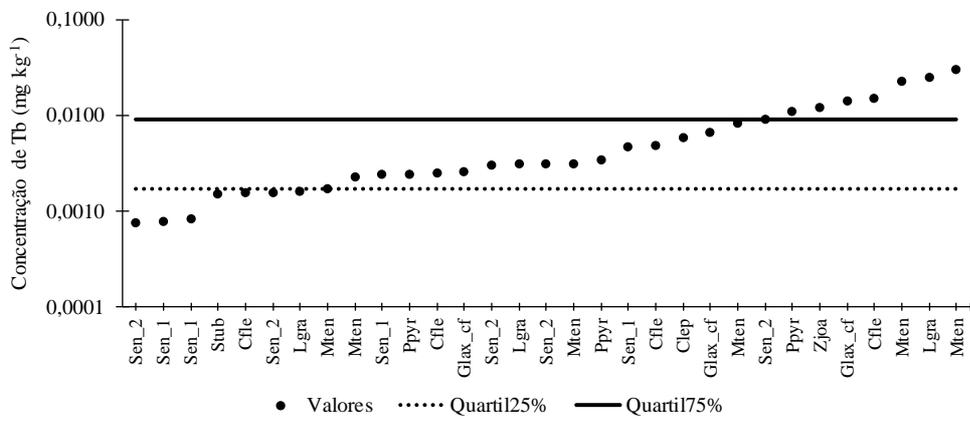
Fonte: O autor.



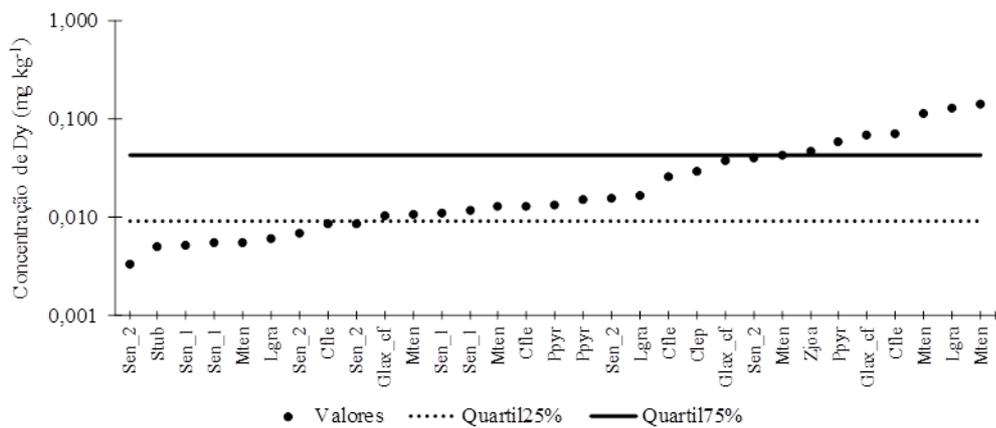
Fonte: O autor.



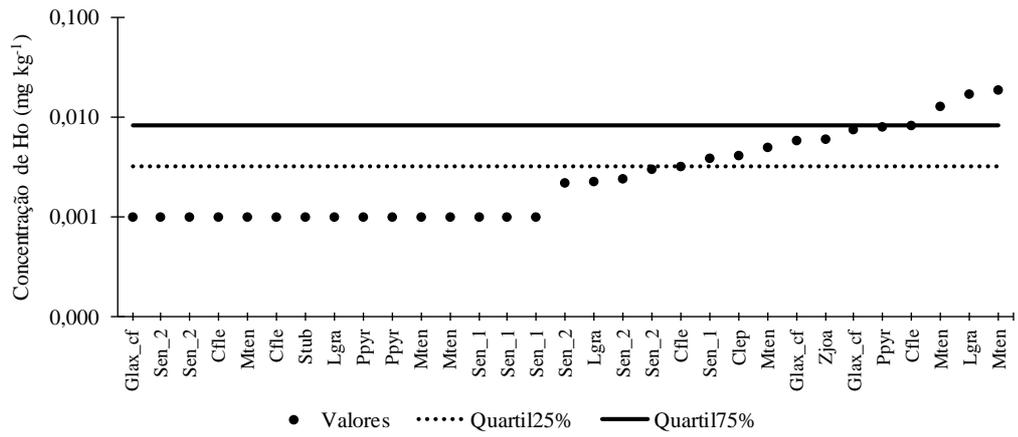
Fonte: O autor.



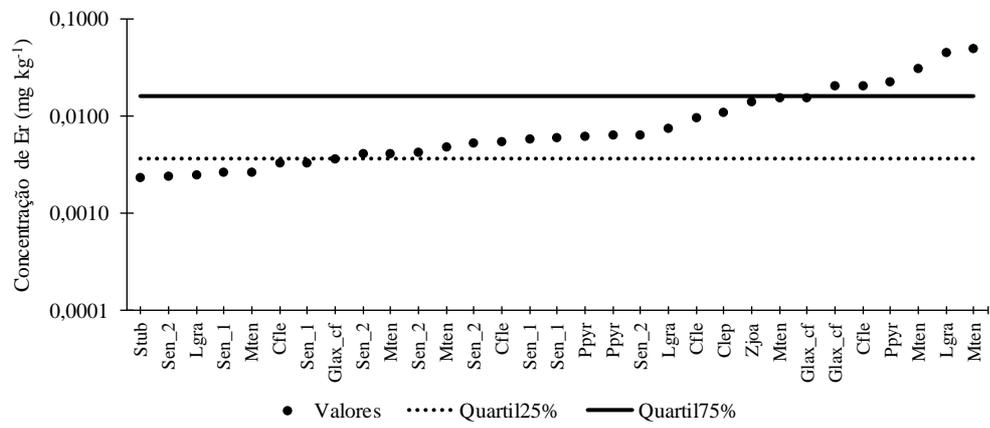
Fonte: O autor.



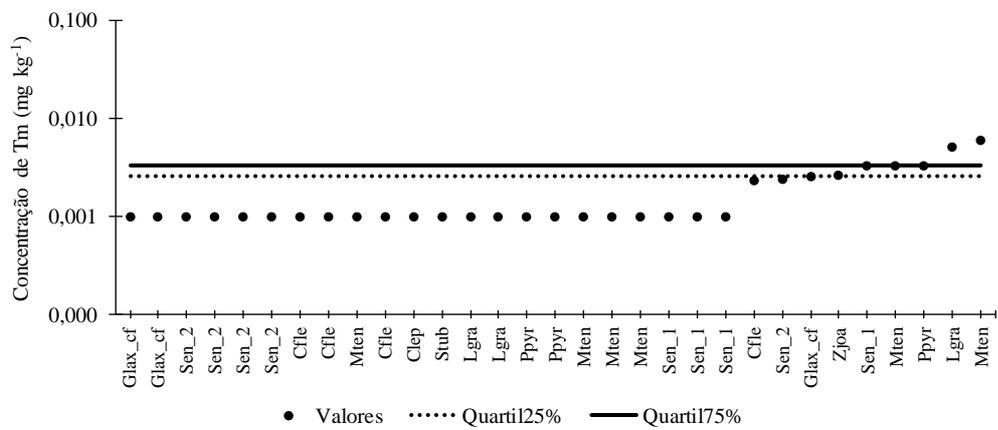
Fonte: O autor.



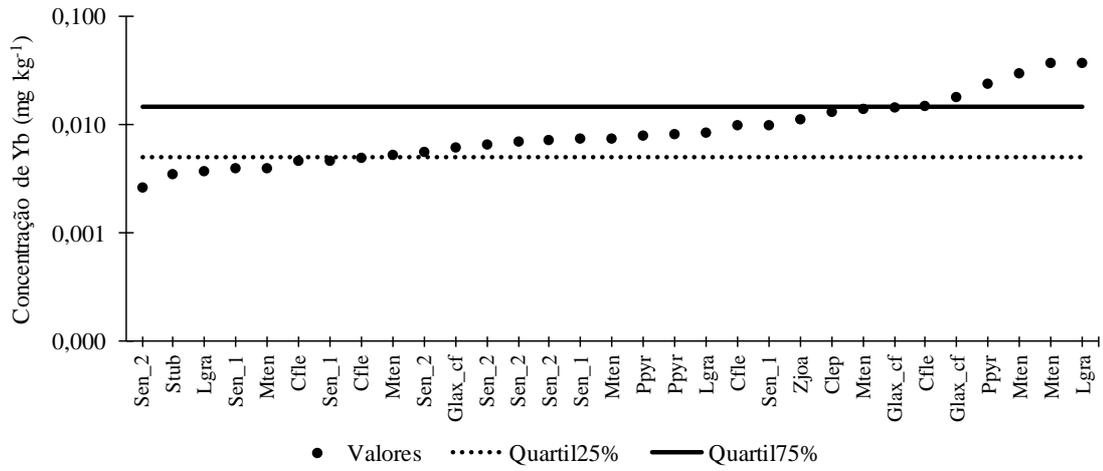
Fonte: O autor.



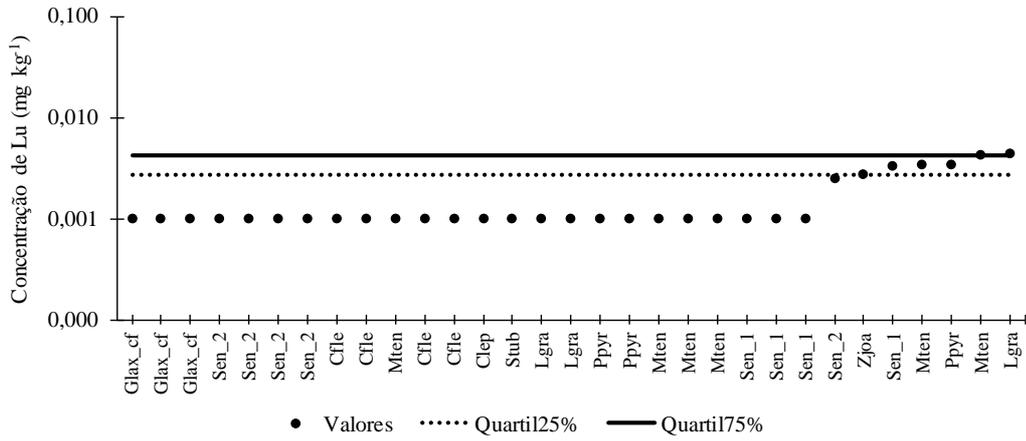
Fonte: O autor.



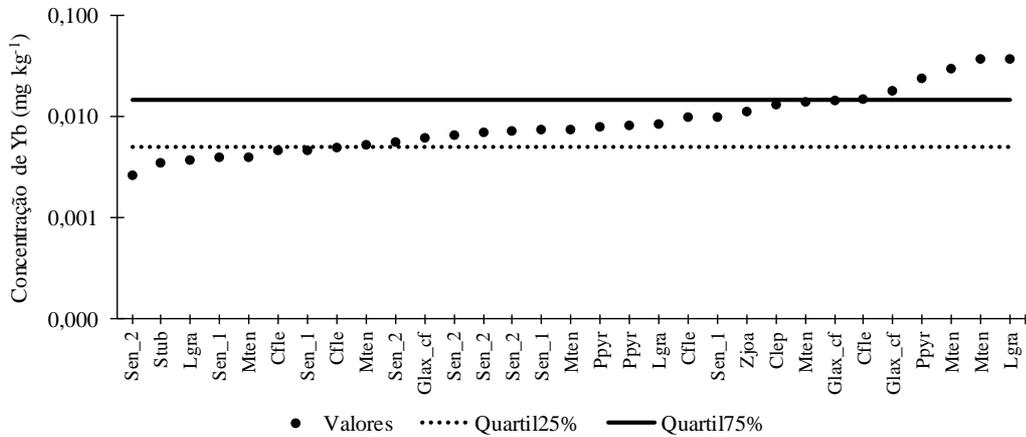
Fonte: O autor.



Fonte: O autor.



Fonte: O autor.



Fonte: O autor.