



Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

**ARTUR MORAES DE AMORIM**

*Dissertação de Mestrado*

**Orientador:** Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré  
**Co-orientadora:** Profa. Dra. Poliana Dutra Maia

Agosto de 2018



Universidade de Brasília  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

## **Determinação de Elementos Terras Raras em amostras de água natural**

**ARTUR MORAES DE AMORIM**

Dissertação de Mestrado apresentado como parte dos requisitos  
parciais para a obtenção do título de Mestre em Química

**Orientador:** Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré

**Co-orientadora:** Profa. Dra. Poliana Dutra Maia

**Área de Concentração:** Química Analítica

Brasília, agosto de 2018.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Artur Moraes de Amorim**, matrícula nº **16/0163331**, intitulada "*Determinação de Elementos Terras Raras em amostras de água natural*", apresentada no (a) Auditório Azul do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 10 de agosto de 2018.

Prof. Dr. Fernando Fabriz Sodré  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Roberto Ventura dos Santos  
Membro Titular (IG / UnB)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Fernanda Vasconcelos de Almeida  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof.<sup>a</sup> Dra. Valéria Regina Bellotto  
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 10 de agosto de 2018.

## Agradecimentos

Sem dúvidas esse trabalho deve agradecimentos à inúmeras pessoas.

Devo, primeiramente, agradecer imensamente a minha mãe Lis pela força que teve em me auxiliar durante esses 27 anos e que me serve de inspiração para que cada dia eu venha realizando meu trabalho.

Devo agradecimentos ao meu Pai Newton e ao meu irmão Pedro Henrique que, mesmo com a distância de quase mil quilômetros, nunca deixaram de acreditar em mim quando até eu já havia perdido as esperanças.

Agradeço à minha irmã Clara, ao meu cunhado Federico e ao meu afilhado Daniel (Dany boy) pelo carinho e companheirismo que sempre tiveram a mim.

Agradeço ao Professor Fernando pela amizade e orientação em vários aspectos da vida acadêmica, sem dúvida os valores desse trabalho não passarão despercebidos. Também devo aqui um agradecimento muito especial a Professora Poliana, a “cabeça” desse projeto, que me acolheu em uma situação “atípica” e fez todos os “por ondes” para que esse trabalho fosse concluído. Agradeço aqui também ao Professor Tristan, pela sua paciência e boa vontade em me explicar todos os pormenores da análise de elementos terras raras.

Gostaria também de agradecer aos peritos Élvio e Diana do Instituto de Criminalística da Polícia Federal por ter cedido gentilmente o ICP-MS para realização das análises de ETRs

Agradeço aos meus “parças” Lelê, Paraguai, Brasil, Renato, Frango, Maeda, Ratão, Gabs, Neném, Bigas, Marina, Cló, Grazi e Tales, Thalita. Sem vocês o ensino médio, a universidade e a vida em geral não seriam o mesmo.

Agradeço também à “galera da república”, pelos que vieram e que já saíram, mas mesmo assim recheiam a casa amor e hospitalidade: Dani, Leo, Tulio, Luciana, Gustavo, Gracyelle e Amanda.

Devo também meus agradecimentos ao corpo técnico e acadêmico da sala limpa do Laboratório de Geocronologia, que me ajudaram de vários modos para que esse trabalho fosse realizado: Jeane, André, Carlos, Miller e Daniel

Agradeço também ao povo do AQQUA, que sempre estamos se ajudamos em pequenos e inúmeros gestos, mas não menos importantes: Gabriel, Hadassa, Thiago, Manuella, Damys, Jackeline, Caçula e Nichollas.

## Resumo

A presença de elementos terras raras (ETRs) no ambiente é importante já que tais espécies servem com traçadoras de processos geoquímicos ligados a formação e deposição de rochas sedimentares. Sabe-se também que concentrações anômalas de gadolínio (Gd) em águas naturais urbanas estão relacionadas ao uso do ácido gadopentético como agente de contraste em análises clínicas. Assim, o estudo de ETRs também tem se revestido de importância para as investigações ambientais, já que tais espécies podem ser consideradas contaminantes de interesse emergente. O presente trabalho foi motivado pela carência de estudos dessa natureza no Brasil e baseou-se no desenvolvimento de um método analítico capaz de determinar os níveis de ETRs em águas naturais urbanas. A primeira parte do trabalho foi voltada para a confirmação da eficácia de método analítico disponível na literatura empregando duas abordagens para quantificação de ETRs (com e sem adição de Tm como padrão sub-rogado), além de estudo voltado à remoção de Ba interferente. Assim, cinco réplicas de uma amostra sintética (1 L) contendo ETRs e Ba foram preparadas e submetidas à extração em fase sólida (cartuchos C18 + HDMEP-H<sub>2</sub>DMEP) à 12 mL min<sup>-1</sup>. Os cartuchos foram lavados com HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> e os analitos recuperados em 40 mL de HCl 6 mol L<sup>-1</sup>. Após concentração para 10 mL, os ETRs foram determinados por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A remoção do Ba foi altamente satisfatória (>99%) e a recuperação dos analitos variou de 79±12% (Lu) à 123±16% (La) com uso de Tm, abordagem esta escolhida para quantificação por apresentar maior precisão em comparação ao método sem Tm, com exceção para o Lu. Ensaios de veracidade, empregando material de referência (SLRS-6), também foram realizados revelando recuperações satisfatórias com valores variando de 81±6% a 105±4% (Dy). Amostras do Lago Paranoá e de seus tributários (Córrego Riacho Fundo, Ribeirão Bananal, Ribeirão do Torto e Ribeirão do Gama) foram coletadas com o intuito de compreender a dinâmica de ETRs e estabelecer pontos críticos quanto a presença de Gd antropogênico. Os resultados revelaram maior anomalia de Gd no Lago Paranoá em comparação aos seus tributários. Os maiores aportes de Gd foram identificados nos pontos amostrais localizados próximos às ETES Sul e Norte com 33,6 e 22,1 ng L<sup>-1</sup>, respectivamente. O tributário que apresentou maior nível de Gd antropogênico foi o Córrego Riacho Fundo, com 3,7 ng L<sup>-1</sup>. O método desenvolvido e validado neste trabalho mostrou-se adequado para a determinação de ETRs em águas naturais, revelando que anomalias de Gd podem ser usadas para traçar de atividades antrópicas.

## Abstract

The presence of rare earth elements (REEs) in the environment is important considering that such species may be used as tracers of geochemical processes linked with the formation and deposition of sedimentary rocks. It is also known that anomalous concentrations of gadolinium (Gd) in urban natural waters are related to the use of gadopentetic acid as a contrast agent in clinical analyzes. Thus, the study of REEs has also been of importance for environmental investigations, since such species can be considered contaminants of emerging interest. The present work was motivated by the lack of studies of this nature in Brazil and was based on the development of an analytical method capable of determining the levels of REEs in urban natural waters. The first part of the work aimed to confirm the efficacy of an analytical method available in the literature using two approaches for quantification of REEs (with and without the addition of Tm as surrogate), as well as an investigation regarding the removal of interfering Ba. Thus, five replicates of a synthetic sample (1 L), containing REEs and Ba, were prepared and submitted to solid phase extraction (C18 cartridges+ HDMEP-H<sub>2</sub>DMEP) at 12 mL min<sup>-1</sup>. The cartridges were washed with HCl 0.01 mol L<sup>-1</sup> and the analytes recovered in 40 mL of HCl 6 mol L<sup>-1</sup>. After concentration to 10 mL, the REEs were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The removal of Ba was highly satisfactory (> 99%) and the recovery of the analytes ranged from 79±12% (Lu) to 123±16% (La) with the use of Tm, which was the chosen method for quantification due to higher precision in comparison with the method without Tm, except for Lu. Trueness was assessed using the SLRS-6 certified reference material and results were highly satisfactory with recoveries varying from 81±6 to 105±4% (Dy). Samples of Paranoá Lake and its tributaries (Riacho Fundo Creek, Bananal Creek, Torto Creek and Gama Creek) were collected in order to understand the ETRs dynamics and to establish critical points regarding the presence of anthropogenic Gd. Results revealed higher Gd anomaly in Paranoá Lake compared to its tributaries. The highest Gd inputs were identified at the sampling points located nearby South-wing and North-wing WWTPs with concentrations of 33.6 and 22.1 ng L<sup>-1</sup>, respectively. The tributary that presented the highest level of anthropogenic Gd was Riacho Fundo Creek (3.7 ng L<sup>-1</sup>). The method developed and validated herein was adequate for the determination of REEs in natural waters, revealing that Gd anomalies can be used to trace anthropic activities.

## Sumário

<b>Agradecimentos</b>	III
<b>1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>4</b>
2.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ETRs.	4
2.2 DISTRIBUIÇÃO DOS ETRs NO AMBIENTE.	5
2.3 FRACIONAMENTO E ESPECIAÇÃO DOS ETRs.	6
2.4 ORIGEM ANTROPOGÊNICA DOS ETRs.	8
2.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE ETRs.	10
<b>3 PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>13</b>
3.1 INSTRUMENTAÇÃO, MATERIAIS, REAGENTES E PADRÕES ANALÍTICOS.	13
3.2 LAVAGEM DOS MATERIAIS.	14
3.3 PREPARO E ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS SINTÉTICAS.	15
3.4 PREPARO DOS CARTUCHOS DE EXTRAÇÃO.	17
3.5 SISTEMA E PARÂMETROS DE EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS.	17
3.6 PARÂMETROS INSTRUMENTAIS E DE QUANTIFICAÇÃO DE ETRs POR ICP-MS.	20
3.6.1 Equações de correção.	22
3.6.2 Determinação de ETRs por adição de Tm.	24
3.6.3 Determinação de ETRs anômalos.	24
3.7 ANÁLISE DE AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS.	26
3.7.1 Coleta de amostras.	27
3.7.2 Preparo e armazenamento das amostras.	28
3.8 PARÂMETROS DE MÉRITO ANALÍTICO.	28
3.8.1 Seletividade.	28
3.8.2 Limite de Quantificação e Limite de Detecção.	29
3.8.3 Precisão.	29
3.8.4 Recuperação.	30
3.8.5 Teste Q.	31
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>33</b>
4.1 PARÂMETROS DE MÉTODO ANALÍTICO.	33
4.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS SINTÉTICAS.	34
4.2.1 Eficiência na remoção do Ba interferente.	35
4.2.2 Avaliação da adição de Tm para fins quantitativos.	36
4.3 ANÁLISE DO MATERIAL DE REFERENCIA SLRS-6.	41
4.4 DETERMINAÇÃO DE ETRs NO LAGO PARANOÁ E TRIBUTÁRIOS.	43
	VII

5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	55
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

- DPR – Desvio padrão relativo
- EDXA – Energia Dispersiva de Raio-X
- ETAAS – Espectrômetro de Absorção Atômica Eletrotérmica
- ETE – Estação de Tratamento de Esgoto
- ETR – Elemento Terra Rara
- ETRL – Elementos terras raras leves
- ETRM – Elementos terras raras médios
- ETRP – Elementos terras raras pesados
- Gd-DTPA – Ácido Gadopentético
- HDMEP – Di (2-etilhexil) hidrogenofosfato
- H2DMEP – 2-etilhexil dihidrogenofosfato
- ICP-AES – Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado
- ICP-MS – Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado
- ICP-OES- Espectrômetro de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente
- INAA – Análise de Ativação de Nêutrons Instrumental
- INC – Instituto de criminalística
- LD – Limite de detecção
- MR – Material de referência
- PAAS – *Post Australian Archean Shale*
- PI – Padrão Interno
- RMN – Ressonância Magnética Nuclear
- UnB – Universidade de Brasília
- XRF – Análise de Fluorescência de Raios-X

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Concentrações de ETRs no PAAS, em azul; e o padrão que surge após normalização por PAAS, em vermelho (Adaptado de Piper e Bau, 2013). .....	6
<b>Figura 2.</b> Concentrações de Nd em função do pH em rios de diversas regiões do mundo (Adaptado de Gaillardet et al. (2014) apud Deberdt et al. (2002)). .....	8
<b>Figura 3.</b> Perfis de ETRs normalizado com PAAS do rio Dühnn (adaptado de Bau e Dulski, 1996). .....	10
<b>Figura 4.</b> Sistema de extração das amostras. O sistema é composto por garrafas de PE contendo as amostras (1), tubos <i>Tygon</i> (2), bomba peristáltica (3), cartuchos carregados com agente complexante (4), descarte (5). .....	18
<b>Figura 5.</b> Suporte dos <i>vials</i> de PFA e cartuchos de extração. ....	18
<b>Figura 6.</b> Fluxograma da sequência analítica empregada para determinação de ETRs em amostras aquosas. ....	19
<b>Figura 7.</b> Pontos de amostragem do Lago Paranoá. Adaptado do Google Earth, Inc. 27	
<b>Figura 8.</b> Concentração dos ETRs leves na amostra sintética desconsiderando-se o cálculo por adição de Tm. ....	36
<b>Figura 9.</b> Concentração dos ETRs médios e pesados na amostra sintética desconsiderando-se o cálculo por adição de Tm. ....	37
<b>Figura 10.</b> Concentração dos ETRs leves na amostra sintética considerando-se o cálculo por adição de Tm. ....	38
<b>Figura 11.</b> Concentração dos ETRs médios e pesados na amostra sintética considerando-se o cálculo por adição de Tm. ....	38
<b>Figura 12.</b> Porcentagem de recuperação de ETRs em amostras sintéticas com e sem a adição de Tm. ....	40
<b>Figura 13.</b> Porcentagem de recuperação dos ETRs no MR SRLS-6. Barras de erro indicam o desvio-padrão e a faixa cinza os limites aceitáveis de recuperação. ....	42
<b>Figura 14.</b> Padrões de normalização dos ETRs em relação ao PAAS das amostras coletadas nos tributários do Lago Paranoá. ....	47
<b>Figura 15.</b> Padrões de normalização de ETR em relação ao PAAS das amostras coletadas no Lago Paranoá. ....	48

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Algumas propriedades físico-químicas dos ETRs (adaptado de Shannon, 1976). .....	4
<b>Tabela 2.</b> Concentração dos ETRs na amostra de água sintética.....	16
<b>Tabela 3.</b> Valores de pH das amostras sintéticas e nos brancos. ....	16
<b>Tabela 4.</b> Parâmetros do equipamento ICP-MS. ....	20
<b>Tabela 5.</b> Equações de correção isobárica. ....	22
<b>Tabela 6.</b> Relação de óxidos formados no ICP-MS para análise de amostras sintéticas e respectivas equações de correção.....	23
<b>Tabela 7.</b> Concentração e Desvios Padrão Relativos Percentuais de cada ETR na amostra do MR SLRS-6 (Yeghicheyan et al., 2017).....	30
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros da curva de calibração logarítmica para cada espécie-alvo e seus isótopos. ....	33
<b>Tabela 9.</b> Concentrações individuais e totais de ETRs nas réplicas da amostra sintética, em $\mu\text{g L}^{-1}$ , considerando-se o cálculo pela adição do padrão de Tm.....	34
<b>Tabela 10.</b> Eficiência de remoção de Ba na amostra sintética.....	35
<b>Tabela 11.</b> Valores do desvio padrão relativo para cada ETR comparando os dois métodos de cálculo de ETR na amostra, com e sem adição de Tm.....	39
<b>Tabela 12.</b> Concentrações ( $\text{ng L}^{-1}$ ) de ETRs determinadas no SLRS-6 e os seus respectivos valores de recuperação (%). ....	41
<b>Tabela 13.</b> Parâmetros geográficos e físico-químicos da amostragem de campo. ....	43
<b>Tabela 14.</b> Concentração ( $\text{ng L}^{-1}$ ) de ETRs nas amostras do Lago Paranoá e de seus tributários.....	45
<b>Tabela 15.</b> Comparação dos resultados desse estudo (2017) com o estudo realizado por Merschel et al. (2015) ressaltando os parâmetros físico-químicos avaliados. ....	50
<b>Tabela 16.</b> Concentração de Gd antropogênico nos pontos amostrais do Lago Paranoá e tributários.....	51
<b>Tabela 17.</b> Relação Gd/Gd* encontrada para as amostras analisadas nesse estudo em comparação com os dados de 2013. ....	52
<b>Tabela 18.</b> Relação Ce/Ce** encontrada para as amostras analisadas nesse estudo em comparação com os dados de 2013. ....	53

## **1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

Os elementos terras raras (ETRs) são um grupo da tabela periódica contendo 15 elementos químicos, sendo eles: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu); compreendendo do número atômico 57 até ao número atômico 71. A ocorrência natural desses elementos é influenciada pela alteração e formação de rochas, sendo que sua dispersão no ambiente dependerá de aspectos como solubilidade, partição, alteração hidrotermal e intemperismo. No ambiente livre de atividades humanas os ETRs estão presentes em rochas ou dissolvidos na água natural, geralmente em nível traço ( $< \mu\text{g L}^{-1}$ ), sendo que a solubilidades dos ETRs é determinada por espécies químicas inorgânicas (ânions, oxiânions) (Sholkovitz, 1995).

O avanço tecnológico e a expansão de mineradoras destinadas à extração de ETRs pronunciou-se na segunda metade do século XX, o que levou ao aumento da demanda por ETRs em todas as superpotências do mundo (Fernandez, 2017). Os ETRs são utilizados na confecção de ímãs supercondutores, baterias, catalisadores, fertilizantes e agentes de contraste. O uso intensivo desses elementos levantou questões quanto ao manejo e tratamento de lixo eletrônico e materiais hospitalares que são frequentemente descartados no ambiente (Zhu, 1999).

Um ETR em particular vem ganhando bastante atenção uma vez que pode estar associado ao descarte do esgoto doméstico: o gadolínio (Gd) (Rogowska et al., 2018). Devido à sua utilização como agente de contraste para realização de exames médicos por ressonância magnética nuclear (RMN), este elemento pode ser encontrado no ambiente, já que ao ser administrado via intravenosa no corpo humano, é rapidamente eliminado pela urina em um período de 6 à 12 horas (Lawrence et al., 2009). Conseqüentemente, a dispersão do Gd antropogênico no ambiente inicia-se no sistema de esgotamento sanitário, passando por estações de tratamento de esgoto (ETE), de onde seguem para os corpos aquáticos receptores.

Bau e Dulski (1996) observaram concentrações anômalas de Gd, em comparação a outros ETRs, nos rios Havel, Spree e Wupper, na Alemanha em função do aporte de esgoto de grandes cidades. Um outro estudo reportado no mesmo artigo identificou a presença de anomalia de Gd no Rio Dhun após o seu afluente passar por uma ETE. Esse foi o primeiro estudo a constatar o possível uso do Gd como marcador antrópico e a necessidade de monitoramento de ETRs em águas naturais não apenas como fonte de informação geoquímica, mas também como uma forma de monitorar a qualidade da água de áreas urbanas densamente povoadas e com grande estrutura médico/hospitalar, e identificar fontes de contaminação associadas ao descarte de esgotos. Desde então, diversos estudos foram realizados evidenciando o papel do Gd antropogênico como marcador antrópico em corpos de água localizadas próximos de áreas de alta densidade urbana, no qual se incluem: águas de rios e lagos (Bau et al., 2006; Smith e Liu, 2018; Song et al., 2017), em água subterrânea (Brünjes et al., 2016; Knappe et al., 2005), na água do mar (Elbaz-Poulichet et al., 2002; Kulaksiz and Bau, 2007) e na água para consumo humano (Kulaksiz and Bau, 2011).

Em um estudo recentemente realizado por Merschel et al. (2015), constatou-se a presença de Gd antropogênico no Lago Paranoá, localizado em Brasília, no Distrito Federal. Neste primeiro estudo sobre ETRs em um lago artificial, observou-se aumento da concentração do Gd antropogênico variando sazonalmente, diminuindo em épocas de chuva e aumentando em épocas de seca. Embora tenha sido um estudo revelador quanto à presença de ETRs e Gd antropogênico no Lago Paranoá, o comportamento e a origem destes elementos na região carece de mais estudos, o que fortalece o interesse para a determinação e monitoramentos dos ETRs, principalmente por ser uma região com alta densidade populacional. O Lago Paranoá, originalmente destinado a usos como recreação e recepção de efluentes, já está sendo utilizado para abastecimento público (Lacerda, 2017).

A determinação de ETRs em amostras de águas naturais vem ganhando importância significativa no meio acadêmico, com repercussões importantes no meio socio-ambiental, porém, a realização de estudos dentro desta temática ainda é escassa no Brasil, notadamente ao considerarmos que muitos dados

referentes a águas brasileiras foram gerados por meio de métodos analíticos implantados em outros países. No estudo feito por Merschel *et al* (2015), no Lago Paranoá a maior parte das etapas de preparo e tratamento da amostra, bem como todas as análises, foram realizadas nos laboratórios da Universidade de Jacobs, na Alemanha. Assim, os objetivos desse trabalho foram traçados para:

- a) Adaptar um método analítico para extração e pré-concentração de ETRs dissolvidos em amostras de águas naturais e para consumo humano.
- b) Desenvolver e/ou adaptar um método analítico para identificação e quantificação de ETRs por Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS).
- c) Identificar pontos críticos quanto à presença de ETR com origem antropogênica.
- d) Criar uma rotina analítica a ser colocada em prática em laboratórios de química ambiental na Universidade de Brasília (UnB) para determinação de ETRs em águas naturais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS ETRs.

Os ETRs são uma classe de elementos químicos no qual se incluem os lantanídeos, além do ítrio (Y) e do escândio (Sc). Os lantanídeos se estendem do número atômico 57 ao 71 (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) e de massas 139 a 175 g mol<sup>-1</sup>. De forma geral, os ETRs são encontrados na natureza contendo um estado de oxidação semelhante (3+), salvo a exceção do Ce<sup>4+</sup> e Eu<sup>2+</sup>. Essa semelhança é explicada pelo fato de os ETRs serem do mesmo período da tabela periódica. Como esperado, o raio atômico diminui conforme aumenta o número atômico devido ao preenchimento de elétrons nos orbitais do subnível “f”. O Y é incluído no grupo dos ETRs, porque possui raio atômico semelhante ao hólmio (Y = 0,900 Å; Ho = 0,901 Å) e, conseqüentemente, propriedades químicas semelhantes. O Pm é radioativo e seu isótopo mais estável (<sup>145</sup>Pm) possui um tempo de meia vida menor que 18 anos (Zhu, 1999), o que o torna praticamente ausente no ambiente e excluído de interpretações baseadas na análise de amostras naturais. A Tabela 1 mostra algumas propriedades periódicas dos ETRs.

**Tabela 1.** Algumas propriedades físico-químicas dos ETRs (adaptado de Shannon, 1976).

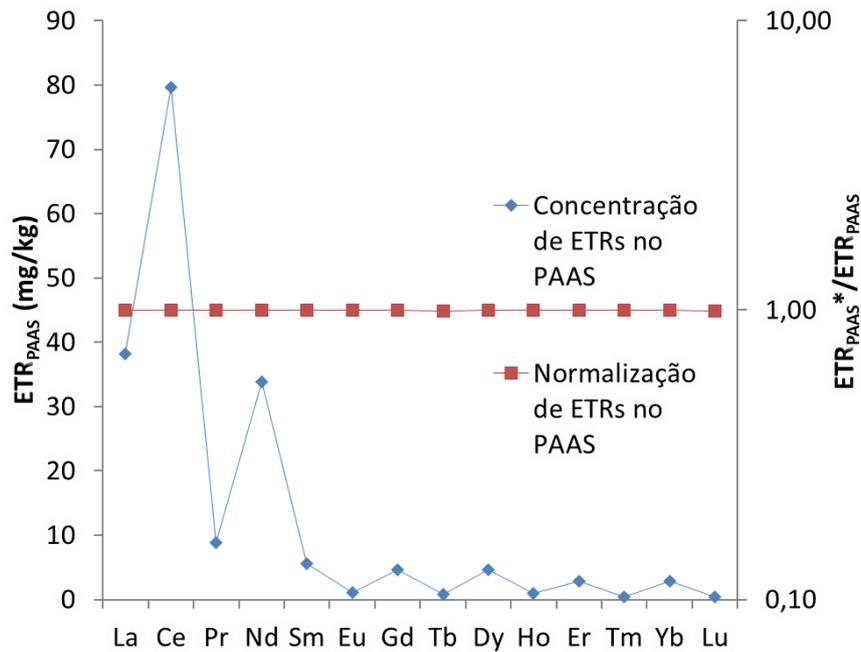
Símbolo	Número Atômico (Z)	Massa Molar	Configuração Eletrônica	Raio iônico ETR <sup>3+</sup> (Å)
La	57	138,905	[Xe]5d <sup>1</sup> , 6s <sup>2</sup>	1,032
Ce	58	140,116	[Xe]4f <sup>1</sup> , 5d <sup>1</sup> , 6s <sup>2</sup>	1,010
Pr	59	140,907	[Xe]4f <sup>3</sup> , 6s <sup>2</sup>	0,990
Nd	60	144,242	[Xe]4f <sup>4</sup> , 6s <sup>2</sup>	0,983
Pm	61	145,000	[Xe]4f <sup>5</sup> , 6s <sup>2</sup>	0,970
Sm	62	150,360	[Xe]4f <sup>6</sup> , 6s <sup>2</sup>	0,958
Eu	63	151,964	[Xe]4f <sup>7</sup> , 6s <sup>2</sup>	0,947
Gd	64	157,250	[Xe]4f <sup>7</sup> , 5d <sup>1</sup> , 6s <sup>2</sup>	0,938
Tb	65	158,925	[Xe]4f <sup>9</sup> , 6s <sup>2</sup>	0,923
Dy	66	162,500	[Xe]4f <sup>10</sup> , 6s <sup>2</sup>	0,912
Ho	67	164,930	[Xe]4f <sup>11</sup> , 6s <sup>2</sup>	0,901

Símbolo	Número Atômico (Z)	Massa Molar	Configuração Eletrônica	Raio iônico ETR <sup>3+</sup> (Å)
Er	68	167,259	[Xe]4f <sup>12</sup> ,6s <sup>2</sup>	0,890
Tm	69	168,934	[Xe]4f <sup>13</sup> ,6s <sup>2</sup>	0,880
Yb	70	173,045	[Xe]4f <sup>14</sup> ,6s <sup>2</sup>	0,868
Lu	71	174,966	[Xe]4f <sup>14</sup> ,5d <sup>1</sup> ,6s <sup>2</sup>	0,861

## 2.2 DISTRIBUIÇÃO DOS ETRs NO AMBIENTE.

Os ETRs se distribuem na natureza de acordo com a regra de Oddo-Harkins (Harkins, 1917), na qual a abundância de elementos químicos com número atômico ímpar é menor entre seus vizinhos pares (Gonzalez et al., 2014). Assim, o mesmo padrão de abundância dos ETRs é observado na natureza. Em estudos geoquímicos, os ETRs são comumente divididos em três grupos de acordo com a massa de cada elemento: os ETRs leves (ETRLs), formado por La, Ce, Pr e Nd; os ETRs médios (ETRMs), formado por Sm, Eu, Gd e Tb; e os ETRs pesados (ETRPs), formado por Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu.

Para a interpretação e análise de dados, as concentrações de ETR geralmente são normalizadas em relação a um padrão de referência (Scott, 1994). Esse tipo de tratamento de dados é muito comum no estudo de rochas, sendo que recentemente, vem sido também utilizado para interpretação de dados provenientes de amostras de águas superficiais. O material de referência mais comum para análise de matrizes aquosas é a amostra composta *Post Archean Australian Shale* (PAAS), que é considerada uma boa aproximação da composição química da crosta continental superior onde se encontram corpos aquáticos continentais (Merschel, 2015). Entretanto, a escolha do material de referência para a normalização dos resultados obtidos para a determinação dos ETRs em uma matriz pode ser arbitrária, desde que seja mantido o mesmo tipo de material para a comparação de todas as amostras em estudo. A Figura 1 mostra a concentração dos ETRs no PAAS e o padrão de distribuição desses elementos após a normalização.



**Figura 1.** Concentrações de ETRs no PAAS, em azul; e o padrão que surge após normalização por PAAS, em vermelho (Adaptado de Piper e Bau, 2013).

Na Figura 1, as linhas em azul mostram a concentração de ETRs no PAAS. É possível observar que os ETRs possuem uma abundância relativa maior do que os ETRMs e ETRPs. O padrão em “zigue-zague” da linha azul é uma consequência do efeito Oddo-Harkins que reflete a distribuição de elementos na crosta e, conseqüentemente, dos ETRs no PAAS. Essa distribuição dificulta a avaliação direta desses elementos em estudos de classificação de rochas e identificação de anomalias. A normalização das concentrações pelo padrão de distribuição do PAAS deve ser realizada para que seja possível observar padrões linearizados da distribuição dos elementos, o que facilita a interpretação de dados.

### 2.3 FRACIONAMENTO E ESPECIAÇÃO DOS ETRs.

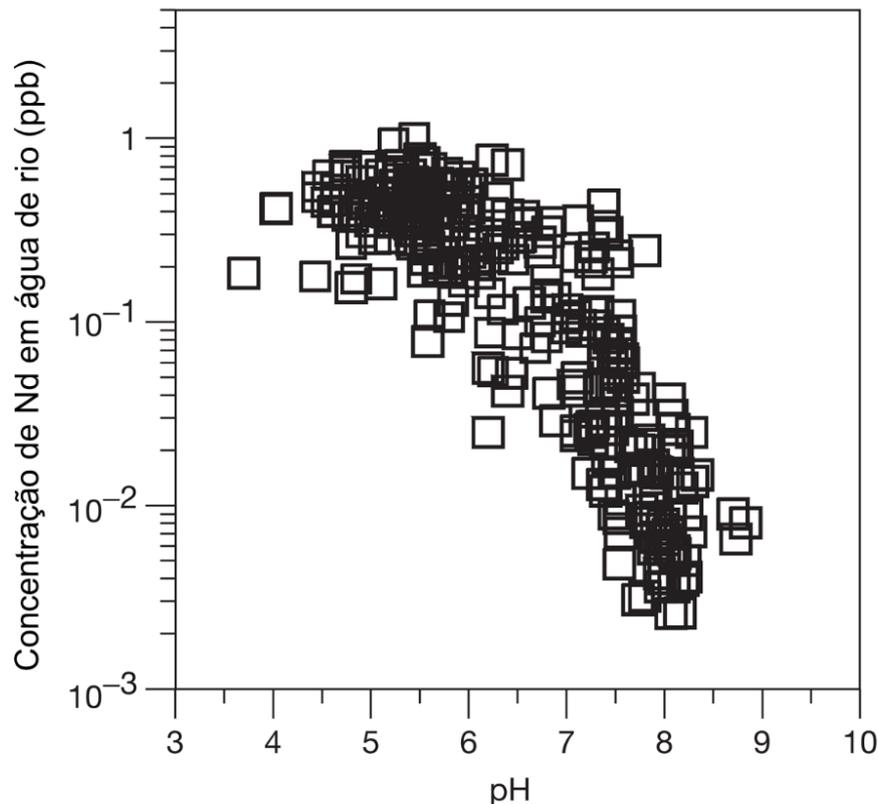
Nos últimos 30 anos, estudos sobre os elementos-traço em ambientes aquáticos vem ganhando destaque na comunidade científica devido à acessibilidade de equipamentos de alta resolução, tal como o ICP-MS (Fisher e Kara, 2016). Com relação aos ETRs, suas baixas concentrações no ambiente são resultado de baixas solubilidades que promovem também uma pequena

mobilidade na superfície terrestre. Muitos desses elementos, que se encontram em nível traço em ambientes aquáticos naturais, podem ser encontrados em concentrações maiores em rochas, solos e outras matrizes (Gaillardet et al., 2013).

A presença de ETRs em águas naturais pode ocorrer em três frações diferentes: associados a partículas em suspensão, associados a coloides e/ou dissolvidos (cátions, óxidos, complexos). As partículas em suspensão são aquelas que possuem um diâmetro maior que 0,2  $\mu\text{m}$  e são facilmente separadas da amostra por sistemas de filtração em membranas com porosidade adequadas. Após essa primeira separação, restam as fases de nanopartículas ou coloides (NPCs), que são menores que 0,2  $\mu\text{m}$ , além da fração dissolvida (Sholkovitz, 1995). Para separar os coloides da fração dissolvida é necessário o uso de técnicas de ultrafiltração, que consegue separar partículas maiores de 0,025  $\mu\text{m}$ . Além desta separação operacional, fatores como o pH e agentes complexantes orgânicos e/ou inorgânicos atuam na especiação de ETRs no meio aquático (Templeton et al., 2000).

A fração dissolvida dos ETRs é constituída por espécies livres na forma de cátions ( $\text{ETR}^{3+}$ ) ou em formas complexadas com ligantes inorgânicos ou ácidos fúlvicos e húmicos. De uma maneira geral, para todos os elementos traço, a especiação em águas naturais pode ser estimada em função da concentração total dos ETRs, do pH, das condições de oxidação, da composição química referente às espécies majoritárias na água e das constantes de formação dos complexos. Acessar a especiação dos ETRs em águas naturais, devido às suas baixas concentrações e à possibilidade de formação de diferentes complexos, é um trabalho relegado primariamente a modelos computacionais de soluções em equilíbrio. Os íons inorgânicos mais comuns para a formação de complexos com os ETRs são o  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Devido a contração dos raios iônico dos lantanídeos, complexos são formados preferencialmente com os ETRs devido a capacidade de acomodar mais espécies ligantes em seus orbitais. Devido às condições oxidantes do meio, cátions como o  $\text{Ce}^{4+}$  podem ser majoritariamente formados o que aumenta a possibilidade de formação de complexos. Portanto, anomalias negativas de Ce são frequentemente encontradas em frações dissolvidas de águas naturais com valores altos de pH (7–9), enquanto anomalias positivas de Ce são frequentemente encontradas sob

condições nas quais as frações em suspensão são mais abundantes. A influência do pH na distribuição de um ETR é mostrada na Figura 2.



**Figura 2.** Concentrações de Nd em função do pH em rios de diversas regiões do mundo (Adaptado de Gaillardet et al. (2014) apud Deberdt et al. (2002)).

Os dados da Figura 2 foram obtidos por Deberdt et al (2002) que investigaram vários rios ao redor do mundo quanto à presença de Nd. Observa-se que as concentrações de Nd na fração dissolvida aumentam à medida o pH das águas dos rios diminui. Isso demonstra como o pH governa a concentração de ETRs dissolvidos ou em suspensão coloidal em águas naturais e potencialmente a sua complexação com íons orgânicos ou inorgânicos.

#### 2.4 ORIGEM ANTROPOGÊNICA DOS ETRS.

Devido à alta presença desses elementos ao longo da crosta continental, a identificação de contaminações de ETRs por atividades humanas só é possível quando comparamos a redistribuição destes elementos no ambiente. As

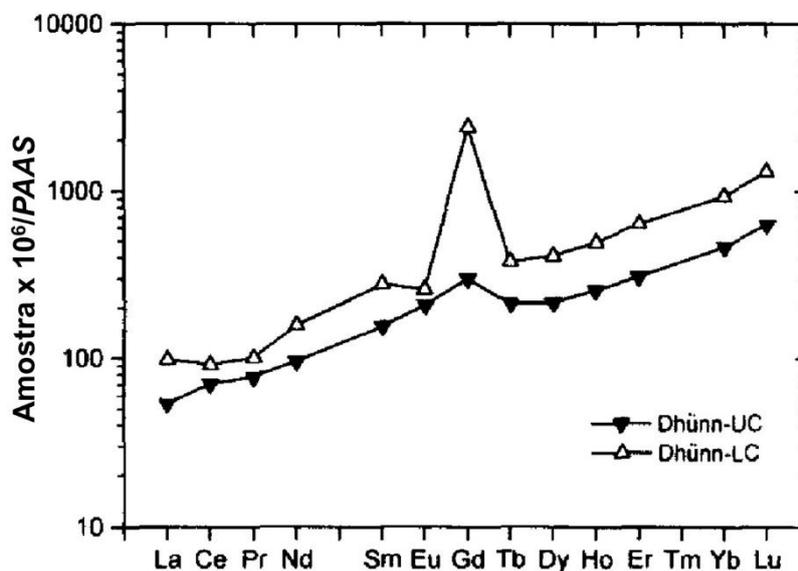
contaminações regionais por ETR acontecem mais frequentemente devido a mineração e ao aporte de resíduos industriais ou domésticos. A utilização de ETRs em processos de craqueamento catalítico fluído em petróleo bruto é uma das causas conhecidas de emissão de ETRs em solos, águas e atmosferas (Ravichandran, 1996). Olmez et al (1991) reportaram aumentos significativos no enriquecimento de ETRLs na Baía de São Pedro, Los Angeles, e sugeriram que a provável fonte seja oriunda de cinzas do produto de combustão de petróleo em estações de energia.

Na agricultura, a utilização de fertilizantes ricos em ETRs chamou a atenção da comunidade científica para a sua toxicidade e bioacumulação nas plantas e no solo (Li et al., 2018; Pagano et al, 2015). Estudos demonstraram que a especiação dos ETRs pode alterar de acordo com o pH e o tipo de solo (Liang et al, 2008). Processos de lixiviação também puderam ser observados. Entretanto, em relação a toxicidade dos ETRs no ambiente, ainda faltam dados substanciais para que se chegue à alguma informação sobre possíveis efeitos. Por enquanto, só se podem prever efeitos a partir de modelos teóricos (Gonzalez et al, 2014).

Em 1996 surgiu o primeiro estudo constatando a presença de ETRs com origem antropogênica. Bau e Dulski (1996) reportaram anomalias positivas de Gd no Rio Rhine, na Alemanha. Naturalmente, variações no perfil normalizados de ETRs ocorrem devido a presença de diferentes ligantes que podem ou não ter preferências para formar complexos com ETRLs, ETRMs ou ETRPs. Entretanto, ao constatar que as altas concentrações de Gd provinham de grandes centros populacionais, começaram a surgir fortes evidências de que as fontes de anomalia de Gd poderiam estar ligadas ao descarte de esgoto tratado. Esse fato se justifica pela utilização do ácido gadopentético (Gd-DTPA) como principal agente de contraste utilizado em exames por RMN, e cujo destino, após a excreção, seriam as estações de tratamento de esgoto (ETE). A principal evidência para se constatar que a fonte primaria da anomalia de Gd é devida ao Gd-DTPA consiste na ausência de Gd anômalo na análise concomitante dos materiais particulados aquáticos. O complexo Gd-DTPA é extremamente estável e, possivelmente, não sofreria degradação na natureza, o que levaria o seu acúmulo na fase dissolvida.

Perfis de anomalia de ETRs antropogênicos são bastante característicos.

A Figura 3 apresenta uma comparação dos perfis de concentração dos ETRs do Rio Dhünn, normalizados em relação ao material de referência PAAS.



**Figura 3.** Perfis de ETRs normalizado com PAAS do rio Dhünn (adaptado de Bau e Dulski, 1996).

No eixo das ordenadas, na Figura, observam-se os valores obtidos após a normalização da concentração individual dos ETRs pelo PAAS. Os valores estão ordenados em função dos ETRLs até os ETRPs. Com a normalização, surge um padrão de distribuição dos ETRs na amostra em que podemos identificar com facilidade a presença de anomalias. A montante do Rio Dhünn (UC) não se observa anomalias positivas de Gd, em contraste com à jusante (LC), na qual o “pico” indica a anomalia positiva para o Gd.

## 2.5 TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA DETERMINAÇÃO DE ETRs.

Por possuir concentrações muito baixas em águas naturais, a determinação de ETRs necessita de um trabalho laborioso cuja maior fonte de erros refere-se ao preparo da amostra. Diversas técnicas de separação, extração e pré-concentração vêm sendo desenvolvidas, sendo a extração em fase sólida (SPE) a técnica mais aplicada (Fisher e Kara, 2016).

A extração em fase sólida consiste na utilização de um material sólido que adsorva ou promova uma ligação de complexação com o(s) analito(s) de

interesse e que por sua vez, possuam uma alta afinidade com material adsorvente, imobilizando-os na fase sólida; removendo-os, assim, da matriz no qual se encontram (geralmente líquida). Essa adsorção ou complexação ocorre, pois, a afinidade do analito com a fase sólida deve ser mais estável do que a afinidade do analito com a matriz. A eficiência dessa técnica é avaliada em função de aspectos como: extração total do analito (recuperação), rapidez de execução da técnica, volume de amostra necessário e utilização de solventes de baixo grau de periculosidade.

Uma dificuldade significativa da SPE é a utilização de materiais quelantes ou adsorventes disponíveis comercialmente que sejam específicos para os analitos de interesse. Muitos desses materiais também necessitam de limpeza e condicionamento específico como o uso de soluções tampão e reagentes adicionais (Shabani et al., 1992). Uma forma de realizar a SPE sem a necessidade de utilizar uma fase sólida específica é imobilizar um agente complexante altamente hidrofóbico nos suportes baseados em silicatos comuns e comercialmente disponíveis. Dessa forma, a extração ocorre pela ação complexante do agente imobilizado com o analito de interesse disponível em sua forma de cátion livre. O complexo hidrofóbico fica então retido na coluna até a passagem de uma solução de um ácido forte para a remoção do analito (Aggarwal et al., 1996).

As técnicas instrumentais para a determinação de ETRs podem variar de acordo com o tipo de amostra e com as concentrações de ETRs nessas amostras. O tipo de informação, qualitativa ou quantitativa, também vai impactar na escolha do instrumento desejado. Gorbatenko e Revina (2015) reportam as principais técnicas instrumentais utilizadas: análise de ativação de nêutrons instrumental (INAA), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), energia dispersiva de raios-X (EDXA), espectrometria por fluorescência de raios-X (XRF) e espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS). O ICP-MS se destaca como um dos equipamentos mais robustos, permitindo a realização de análises multielementar e fornecendo os mais baixos limites de detecção, variando de 0,001 à 0,25 ng L<sup>-1</sup> (Gorbatenko e Revina, 2015). Essas vantagens tornam o ICP-MS a técnica mais utilizada para a determinação de ETRs.

Ainda que seja um equipamento de alta seletividade interferências provenientes de íons moleculares podem ocorrer devido a reações imprevisíveis no interior do plasma. Essas interferências isobáricas são oriundas de óxidos e hidróxidos formados durante a análise que compartilham a mesma massa de um analito de interesse (Aries et al., 2000). Um exemplo típico é a interferência do BaO e BaOH na determinação de Nd, Sm e Eu e da interferência de LaO e CeO na determinação de Gd. Correções das razões de formação dos íons devem ser realizadas para eliminar as interferências de outras espécies. Além disso, outro tipo de interferência que compromete a precisão do método são as interferências isobáricas. Isóbaros do analito de interesse, provenientes de seus elementos vizinhos, podem afetar a medida quantitativa desses analitos. As interferências isobáricas podem ser corrigidas através de uma equação matemática (Thomas, 2002). Essas equações são baseadas nas abundâncias relativas de cada elemento e geralmente já vêm incorporadas em muitos equipamentos ICP-MS. Entretanto, é importante atentar à necessidade da equação específica de correção para cada analito e o respectivo isóbaro interferente.

### 3 PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 INSTRUMENTAÇÃO, MATERIAIS, REAGENTES E PADRÕES ANALÍTICOS.

Os reagentes utilizados nesse trabalho foram de pureza analítica ou superior. Além disso, os ácidos clorídricos e nítrico, ambos da Merck foram destilados duas vezes antes de serem utilizados durante o trabalho. A primeira destilação foi realizada com um purificador de ácidos *sub-boiling* (Distillacid BSB-939-IR, Berghof) enquanto que a segunda foi realizada adaptando-se dois frascos de perfluoroalcoxialcano (PFA) com capacidade de 1 L (Savillex) conectados por um cano ângular (1-2" MNPT, *still elbow*, Savillex), também em sistema *sub-boiling*. Uma solução de água régia (HCl bidestilado:HNO<sub>3</sub> bidestilado:água ultrapura, 6:2:2) foi preparada e utilizada para limpeza de materiais. A destilação dos ácidos foi feita nas dependências da sala limpa do Laboratório de Geocronologia e geoquímica isotópica da Universidade de Brasília.

Padrões analíticos individuais de ETRs (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) foram adquiridos da AccuStandard (New Haven, USA). Os padrões possuem alto grau de pureza analítica e foram preparados diluídos em solução 2% de HNO<sub>3</sub>.

A determinação de parâmetros físico-químicos nas amostras de água foi realizada durante a amostragem utilizando um pHmetro de campo (pH/Cond 340i, WTW) e um condutivímetro de campo (Cond 6 plus, Eutech Instruments). Após a realização da coleta, as amostras foram filtradas à vácuo utilizando um sistema constituído por suportes de filtro reutilizáveis com receptor (ThermoScientific, Nalgene), com capacidade de recolhimento de 500 mL de amostra e membrana de acetato de celulose (Millipore, 47mm, 0,22µm). Uma bomba à vácuo (modelo 121, Primatec) foi acoplada ao sistema de filtração. Um pHmetro de laboratório modelo 8010 (Qualixtron) foi utilizado para aferir o pH de soluções sintéticas, brancos e amostras naturais durante etapas de acidificação.

Cartuchos de extração C18 Sep-Pak foram adquiridos da Waters e o agente complexante fosfato de 2-etilhexilo (HDMEP-H<sub>2</sub>DMEP) da Merck. O sistema de extração em fase sólida foi construído com auxílio de uma bomba

peristáltica L/S (Masterflex) utilizando mangueiras de Tygon S3 E-3603 (Cole Parmer). A recuperação dos analitos após o procedimento de extração em fase sólida foi realizada utilizando *vials* de PFA (interior cônico, Savilex) com capacidade de 60 mL. Tanto o suporte dos cartuchos no momento da extração quanto o suporte dos *vials* de PFA foram construídos no laboratório.

As análises das amostras foram realizadas nas dependências do instituto de criminalística (INC) utilizando um ICP-MS Agilent 7500ce *Octopole Reaction System*. O nebulizador do tipo concêntrico e a bomba peristáltica utilizada para introdução da amostra fazem parte da própria estrutura do equipamento. O gás de argônio (Ar) utilizado como gás de arraste, *Make Up*, auxiliar e plasma foi obtido pela Linde e possui um grau de pureza de 99,999%.

### 3.2 LAVAGEM DOS MATERIAIS.

Todos os materiais que entram em contato direto com amostras e padrões, tais como frascos de polietileno (destinados à coleta e estocagem de amostras e brancos) e balões volumétricos, foram deixados em banho de HNO<sub>3</sub> bidestilado 10% preparado com água ultrapura produzida em equipamento Milli-Q (Academic, Millipore). Após sete dias de banho, a solução ácida foi descartada em recipiente próprio para resíduos e os materiais passaram por um enxague com água ultrapura por três vezes. Os materiais foram então deixados em capela de fluxo laminar para secagem antes de serem transportados para compartimentos onde foram vedados e estocados. Antes do uso, esses materiais foram ambientados com a solução/amostra a ser acondicionada.

Antes do uso, as membranas de acetato de celulose foram deixadas em banho de HNO<sub>3</sub> 10%, em recipiente plástico, por um período de 8 h. Após esse período, foram retiradas do recipiente utilizando uma pinça de teflon e submetidas ao enxágue com água ultrapura com auxílio de uma pisseta. Um papel de tornassol foi utilizado para aferir se ainda restava resíduo ácido nas membranas, encostando-o suavemente na membrana ainda úmida pela lavagem. Na ausência de acidez residual, as membranas foram deixadas sob placas de petri e colocadas em capela de fluxo laminar para secagem por um período de 24 horas. Ao término do processo, as membranas foram guardadas separadamente em sacos plásticos do tipo *zip lock*.

Os sistemas de filtração foram limpos previamente com solução HNO<sub>3</sub> 10% em seu interior. Entretanto, como foram utilizados consecutivamente para diferentes amostras, eles foram enxaguados com água ultrapura por três vezes, visando a retirada do material grosseiro, com 20 mL de ácido clorídrico bidestilado (6 mol L<sup>-1</sup>), para remoção de matéria orgânica e metais eventualmente adsorvidos nas paredes internas do sistema e, posteriormente, com água ultrapura por três vezes, visando eliminar o resíduo ácido. Antes de se iniciar a filtração da amostra, a parte superior do sistema foi ambientada com uma pequena porção da mesma.

Os *vials* de PFA utilizados para eluição e evaporação dos extratos foram submetidos a uma lavagem diferenciada. A lavagem começou com a transferência da solução água régia para cada frasco de PFA até se completar um terço do volume total. Os *vials* foram vedados e colocados sob uma chapa de aquecimento (C4140AN, Jung) à 180 °C por 24 h. Após esse período, a água régia foi descartada e os *vials* foram limpos com água Milli-Q à exaustão. Em seguida, os *vials* receberam água Milli-Q até 1/3 do volume, foram vedados e colocados sobre a chapa de aquecimento durante uma hora. A água Milli-Q foi então descartada e os *vials* foram novamente preenchidos com ácido clorídrico 6 mol L<sup>-1</sup> bidestilado até um terço do volume. Os *vials* foram vedados e colocados novamente sob chapa de aquecimento por 24 h. Após esse período, eles foram retirados, o ácido clorídrico foi descartado e os *vials* foram limpos com água Milli-Q à exaustão. Depois, completou-se com água Milli-Q até um terço do volume dos frascos que foram submetidos ao aquecimento por 1 h. Finalmente, os *vials* foram retirados e a água descartada.

### 3.3 PREPARO E ARMAZENAMENTO DE AMOSTRAS SINTÉTICAS.

Cada amostra sintética foi preparada a partir da adição de uma solução estoque com valores conhecidos de concentração de ETRs e Ba (interferente típico) em um balão volumétrico de vidro de 1L. Após esse processo, o balão foi completado com água Milli-Q. As concentrações finais dos analitos nas amostras sintéticas são apresentadas na Tabela 2. As concentrações finais foram inspiradas nas concentrações de ETRs em águas de rio observadas ao redor do mundo (Gaillardet et al., 2013).

**Tabela 2.** Concentração dos ETRs na amostra de água sintética.

ETR	Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
La	0,1200
Ce	0,2620
Pr	0,0280
Nd	0,1520
Sm	0,3600
Eu	0,0093
Gd	0,0400
Tb	0,0040
Dy	0,0300
Ho	0,0712
Er	0,0370
Tm	0,0033
Yb	0,0170
Lu	0,0024
Total ETRs	1,1363
Ba	23,0

Cinco replicatas da amostra sintética foram feitas com o objetivo de acessar parâmetros analíticos do método. Após o preparo, as replicatas foram armazenadas em garrafas de polietileno (PE). Os brancos foram feitos seguindo-se às mesmas etapas do preparo das soluções de amostra artificial com exceção da etapa de adição da solução estoque com concentrações conhecidas de ETRs. Ambas as soluções, de amostras sintéticas e dos brancos, foram acidificadas com HCl 6 mol L<sup>-1</sup> bidestilado. A acidificação foi realizada gotejando quantidades de solução ácida com auxílio de uma pipeta de Pasteur e o monitoramento do pH foi realizado com auxílio de um pHmetro (Qualixtron). O valor do pH aferido para cada amostra está mostrado na Tabela 3.

**Tabela 3.** Valores de pH das amostras sintéticas e nos brancos.

Amostra	pH
AM1	2
AM2	2,01
AM3	1,8
AM4	1,85
AM5	1,87
B1	1,9
B2	1,91

---

Amostra	pH
B3	1,94

---

### 3.4 PREPARO DOS CARTUCHOS DE EXTRAÇÃO.

Os cartuchos de extração foram previamente limpos para serem, em seguida, carregados com o agente complexante HDMEP-H<sub>2</sub>DMEP. A coluna foi limpa com 10 mL de HCl 6 mol L<sup>-1</sup> sob vazão de 3 mL min<sup>-1</sup>, seguida de 10 mL de H<sub>2</sub>O Milli-Q sob vazão de 3 mL min<sup>-1</sup>. Após essas duas lavagens, 0,375 mL do agente complexante foi adicionado ao cartucho. Uma seringa conectada à extremidade do cartucho foi usada para o preenchimento por sucção. Após a adição do agente complexante, os cartuchos contendo HDMEP-H<sub>2</sub>DMEP foram submetidos à mais uma lavagem, iniciando-se com 10 mL de HCl 6M com um fluxo de 3 mL min<sup>-1</sup>, seguido de 40 mL de H<sub>2</sub>O Milli-Q 12mL min<sup>-1</sup>. Os cartuchos foram então guardados envoltos em filmes plásticos (Parafilm) e deixados sob resfriamento até o uso.

### 3.5 SISTEMA E PARÂMETROS DE EXTRAÇÃO DAS AMOSTRAS.

O sistema de extração das amostras, adaptado de Shabani et al. (1992) foi composto de bomba peristáltica, tubos *Tygon*, sistema de descarte de amostras, *vials* de PFA (para recuperar os analitos) e suporte para os *vials*. As Figuras 4 e 5 mostram os sistemas de extração das amostras e eluição dos extratos. A extração foi realizada nas dependências da sala limpa do Laboratório de Geocronologia e Geoquímica Isotópica do Instituto de Geociências da (UnB).



**Figura 4.** Sistema de extração das amostras. O sistema é composto por garrafas de PE contendo as amostras (1), tubos *Tygon* (2), bomba peristáltica (3), cartuchos carregados com agente complexante (4), descarte (5).



**Figura 5.** Suporte dos *vials* de PFA e cartuchos de extração.

As amostras e os brancos foram submetidos ao processo de pré-concentração diretamente dos frascos de PE no qual foram armazenadas. Tm foi adicionado antes de submeter as amostras à extração de modo a testar um método alternativo para quantificação dos ETRs (Barrat et al., 1996; Bayon et al., 2009; Freslon et al., 2011). A Figura 6 detalha o procedimento de extração realizado.



**Figura 6.** Fluxograma da sequência analítica empregada para determinação de ETRs em amostras aquosas.

O volume total de amostra e branco em cada extração foi realizada com, no máximo 1 L, a depender do volume disponível para extração. Com auxílio de uma bomba peristáltica e tubos do tipo *Tygon*, a vazão da solução da amostra sobre o cartucho (previamente carregado com HDMEP-H<sub>2</sub>DMEP) foi de 12 mL min<sup>-1</sup>. Após a completa passagem da amostra pelo cartucho, 10 mL de uma solução de HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup> bidestilado foi passado pela coluna sob um fluxo de 3 mL min<sup>-1</sup> visando remover o Ba interferente. A etapa de remoção do Ba nas amostras é importante, pois seus isótopos e óxidos são a principal fonte de erros nas análises de ETRs utilizando o ICP-MS, notadamente considerando a alta concentração do Ba em águas naturais.. Após essa etapa, as colunas foram apoiadas no suporte mostrado na Figura 5 para a eluição dos analitos nos *vials* de PFA com 40 mL de uma solução de HCl 6 mol L<sup>-1</sup> bidestilado foi passada pelos cartuchos sob uma vazão de 3 mL min<sup>-1</sup>. A solução foi recolhida diretamente nos *vials*.

Em seguida, os *vials* foram colocados sobre chapa de aquecimento à 180°C

para evaporação da solução e pré-concentração dos analitos. Duas adições de  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (a primeira de 10 mL e a segunda de 20 mL) foram feitas ao atingir uma quantidade aproximada de uma gota de solução no fundo do frasco. Devido à distribuição pouco homogênea do calor na superfície da placa, algumas soluções sofreram evaporação mais rapidamente que outras o que levou à evaporação total da solução e, conseqüentemente, à formação de sólidos no fundo do frasco. Tais sólidos foram redissolvidos com facilidade após a adição de  $\text{HNO}_3$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e aquecimento em chapa. Nos casos em que a redissolução já havia sido realizada, os *vials* foram vedados com suas tampas e colocados sob aquecimento para a completa dissolução do sólido. Após o aquecimento, os *vials* vedados foram deixados em temperatura ambiente até o resfriamento.

A etapa final consistiu na adição de índio (In;  $0,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) como padrão interno com vistas à eliminação de flutuações na resposta do equipamento que possam afetar a acurácia durante a quantificação dos analitos. Os extratos da amostra sintética foram então acondicionados em tubos Falcon (Kasvi) e então levadas ao equipamento de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para análise.

### 3.6 PARÂMETROS INSTRUMENTAIS E DE QUANTIFICAÇÃO DE ETRs POR ICP-MS.

Os parâmetros instrumentais do ICP-MS estão descritos na Tabela 4.

**Tabela 4.** Parâmetros do equipamento ICP-MS.

Parâmetros	Valores
Fluxo do Chiller	$1,5 \text{ L min}^{-1}$
Temperatura do Chiller	$17 \text{ }^\circ\text{C}$
Potência do Plasma	$1200 \text{ W}$
Fluxo do Gás de Arraste	$0,9 \text{ L min}^{-1}$
Gás de <i>MakeUp</i>	$0,15 \text{ L min}^{-1}$
Gás Auxiliar	$0,9 \text{ L min}^{-1}$
Gás do Plasma	$15 \text{ L min}^{-1}$
Pré-Vácuo	$5,14 \times 10^{-4} \text{ Pa}$
Vácuo Final	$2,6 \times 10^2 \text{ Pa}$
Velocidade da Bomba Peristáltica	$0,3 \text{ rps}$

Parâmetros	Valores
Tempo de Uptake	45 segundos
Tempo de Estabilização	45 segundos
Tempo de Integração	100 $\mu$ s

As análises foram realizadas nas dependências do Laboratório de Espectrometria de Massas no Instituto Nacional de Criminalística (INC) da Polícia Federal. Os parâmetros instrumentais adotados já estavam pré-estabelecidos no equipamento e mantiveram-se inalterados durante todas as análises realizadas nesse trabalho de forma a não prejudicar a rotina analítica do INC. Ao manter esses parâmetros a resposta instrumental não foi maximizada. Entretanto, não houve comprometimento na confiabilidade das determinações.

Curvas analíticas, empregando Índio (In) como padrão interno (PI), foram preparadas de acordo com o ajuste por regressão linear simples das razões dos sinais obtidos (Sinal/PI) após a medida individual de cada um dos padrões analíticos. Devido à ampla faixa de trabalho do ICP-MS, optou-se por construir a curva analítica em formato de *Log*, utilizando-se a equação 1 descrita a seguir:

$$\log y = b \times (\log x) + a \quad (1)$$

Sendo  $y$  a intensidade do sinal analítico,  $b$  a inclinação da curva,  $x$  a concentração do analito e  $a$  a intersecção da curva analítica no eixo das abscissas.

Para a quantificação dos analitos, os seguintes isótopos foram escolhidos:  $^{135}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{145}\text{Nd}$ ,  $^{149}\text{Sm}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{158}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{166}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ . As abundâncias relativas de cada isótopo foram descritas por Rosman e Taylor (1998). Os íons monoatômicos correspondentes ao La, Ce, Pr, Tb, Ho, Tm e Lu foram escolhidos por sua elevada abundância em relação aos outros isótopos ou por que são os únicos isótopos presentes. O  $^{145}\text{Nd}$  e o  $^{149}\text{Sm}$  foram escolhidos por serem os isótopos com nenhum interferente isobárico. O  $^{153}\text{Eu}$  foi escolhido por, além de não possuir nenhum interferente isobárico, ser mais abundante que o seu isótopo  $^{151}\text{Eu}$ , além de sofrer menos interferência de óxido de Ba. O  $^{158}\text{Gd}$  foi escolhido por ser o isótopo mais

abundante do Gd e que possui poucos interferentes isobáricos apesar de sofrer interferência do óxido de Pr. O  $^{163}\text{Dy}$  foi escolhido por não possuir nenhum interferente isobárico entre os seus isótopos. O  $^{166}\text{Er}$  foi escolhido por ser o isótopo mais abundante que não possui nenhum interferente isobárico. O  $^{172}\text{Yb}$  foi escolhido por ser o segundo isótopo mais abundante e que não possui interferência isobárica, além de sofrer uma menor interferência de óxidos de Gd.

### 3.6.1 Equações de correção.

Devido à abundância natural dos isótopos dos elementos analisados, algumas massas específicas de ETRs podem sofrer interferências de outros elementos, pois os seus isótopos possuem massas coincidentes que o espectrômetro não distingue. Essas massas coincidentes acarretam em interferências do sinal analítico, o que compromete a exatidão e precisão dos resultados.

Para contornar esse efeito são necessárias equações que corrigem a intensidade do sinal analítico para os isóbaros em questão. Essas equações são formuladas de acordo com a abundância relativa do analito de interesse e do isóbaro interferente. As equações de correção isobárica fazem parte do tratamento de dados e são aplicadas pelo próprio software do equipamento.

A Tabela 5 apresenta as equações de correção utilizadas nesse estudo.

**Tabela 5.** Equações de correção isobárica.

Analito	Massa	Interferentes	Equação de correção
<b>Gd</b>	155,992	Dy	$^{156}\text{Gd} = \text{CPS}^{156} - 0,002410 \times ^{163}\text{Dy}$
<b>Gd</b>	157,924	Dy	$^{158}\text{Gd} = \text{CPS}^{158} - 0,004016 \times ^{163}\text{Dy}$
<b>Gd</b>	159,927	Dy	$^{160}\text{Gd} = \text{CPS}^{160} - 0,093976 \times ^{163}\text{Dy}$
<b>Dy</b>	161,927	Er	$^{162}\text{Dy} = \text{CPS}^{162} - 0,004165 \times ^{166}\text{Er}$
<b>Dy</b>	163,929	Er	$^{164}\text{Dy} = \text{CPS}^{164} - 0,047902 \times ^{166}\text{Er}$
<b>Er</b>	167,932	Yb	$^{168}\text{Er} = \text{CPS}^{168} - 0,005955 \times ^{172}\text{Yb}$
<b>Yb</b>	173,939	Hf	$^{174}\text{Yb} = \text{CPS}^{174} - 0,005865 \times ^{178}\text{Hf}$
<b>Ba</b>	137,905	La, Ce	$^{138}\text{Ba} = \text{CPS}^{138} - 0,000901 \times ^{139}\text{La} - 0,002838 \times ^{140}\text{Ce}$
<b>Ba</b>	135,904	Ce, Xe	$^{136}\text{Ba} = \text{CPS}^{136} - 0,002092 \times ^{140}\text{Ce} - 0,335477 \times ^{136}\text{Xe}$
<b>Nd</b>	141,908	Ce	$^{142}\text{Nd} = \text{CPS}^{142} - 0,125653 \times ^{140}\text{Ce}$
<b>Nd</b>	143,91	Sm	$^{144}\text{Nd} = \text{CPS}^{144} - 0,204803 \times ^{147}\text{Sm}$

<b>Sm</b>	151,92	Gd	$^{152}\text{Sm} = \text{CPS}^{152} - 0,012780 \times ^{157}\text{Gd}$
<b>Sm</b>	153,922	Gd	$^{154}\text{Gd} = \text{CPS}^{154} - 0,139297 \times ^{157}\text{Gd}$

A possibilidade de produção de óxidos no interior do plasma é um fator importante a ser considerado, sendo que equações de correção proporcionais à formação desses óxidos devem ser empregadas para a correção do sinal analítico. A correção é feita descontando-se a porcentagem da intensidade do sinal obtido do analito de interesse em relação ao óxido formado por uma leitura preliminar das soluções contendo apenas as espécies que virão a formar esses óxidos interferentes. Para esse fim, foram utilizadas duas soluções: uma contendo 10 µg L<sup>-1</sup> de La, Ce, Pr, Nd, Sm em HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup> e outra de 10 µg L<sup>-1</sup> de Eu, Gd e Tb em HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

As soluções de monitoramento de óxidos foram aferidas no equipamento antes das amostras sintéticas. As formulas utilizadas para a correção do sinal analítico entre o óxido formado interferente no analito de interesse está demonstrada na Tabela 6.

**Tabela 6.** Relação de óxidos formados no ICP-MS para análise de amostras sintéticas e respectivas equações de correção.

Interferente	Equação de correção
<sup>135</sup> BaO	%BaO = $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O} / ^{135}\text{Ba}$
<sup>137</sup> BaO	%BaO = $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O} / ^{137}\text{Ba}$
<sup>139</sup> LaO	%LaO = $^{139}\text{La}^{16}\text{O} / ^{139}\text{La}$
<sup>140</sup> CeO	%CeO = $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O} / ^{140}\text{Ce}$
<sup>141</sup> PrO	%PrO = $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O} / ^{141}\text{Pr}$
<sup>143</sup> NdO	%NdO = $^{143}\text{Nd}^{16}\text{O} / ^{143}\text{Nd}$
<sup>146</sup> NdO	%NdO = $^{146}\text{Nd}^{16}\text{O} / ^{146}\text{Nd}$
<sup>147</sup> SmO	%SmO = $^{147}\text{Sm}^{16}\text{O} / ^{147}\text{Sm}$
<sup>151</sup> EuO	%EuO = $^{151}\text{Eu}^{16}\text{O} / ^{151}\text{Eu}$
<sup>153</sup> EuO	%EuO = $^{153}\text{Eu}^{16}\text{O} / ^{153}\text{Eu}$
<sup>157</sup> GdO	%GdO = $^{157}\text{Gd}^{16}\text{O} / ^{157}\text{Gd}$
<sup>159</sup> TbO	%TbO = $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O} / ^{159}\text{Tb}$

### 3.6.2 Determinação de ETRs por adição de Tm.

A equação 2, empregada para quantificar ETRs por adição de Tm, foi adaptada do modelo apresentado por Bayon et al. (2009) para a análise de amostras em água.

$$C_{ETR}^{corr} = \frac{C_{ETR} \times C_{Tm}^{teórico}}{C_{Tm}} \quad (2)$$

A concentração corrigida de ETR é representada por  $C_{ETR}^{corr}$ .  $C_{ETR}$  é a concentração bruta do ETR na amostra calculada por curvas analíticas com padronização interna (In),  $C_{Tm}^{teórico}$  é a concentração de Tm adicionada na amostra e  $C_{Tm}$  a concentração de Tm calculado pela curva analítica.

### 3.6.3 Determinação de ETRs anômalos.

As concentrações naturais de um ETR podem ser estimadas pela interpolação dos ETRs vizinhos no gráfico de normalização com o PAAS (Merschel et al., 2015). Nesse trabalho, o Gd e o Tm foram julgados como anômalos. O Gd pela sua função como indicador de atividade antrópica e o Tm determinado por ser adicionado às amostras para quantificação de ETRs (equação 2).

A equação 3 utilizada para calcular o Tm natural está descrita a seguir:

$$C_{Tm}^{natural} = 0,02561 \times \sqrt{\left(\frac{C_{Er}}{0,166}\right) \left(\frac{C_{Yb}}{0,1651}\right)} \quad (3)$$

onde,  $C_{Er}$  e  $C_{Yb}$  são as concentrações de Er e Yb determinadas na amostra, respectivamente.

A determinação do Gd natural é necessária para a quantificação do Gd antropogênico na amostra. As equações empregadas para este fim dependem do valor do ETR da normalização. As equações a seguir são descritas por Merschel et al. (2015). Primeiramente calcula-se o valor do logaritmo de Gd natural normalizado pelo PAAS conforme a equação 4:

$$\log Gd_{SN}^* = \frac{(4 \times \log Eu_{SN} - \log Nd_{SN})}{3} \quad (4)$$

onde  $Eu_{SN}$  e  $Nd_{SN}$  são valores do Eu e Nd, respectivamente, normalizados pelo PAAS, ou seja, xisto normalizado ( $SN$ , do inglês *shale normalized*.) Com o valor de  $Gd_{SN}^*$ , é possível obter a concentração de Gd natural na amostra ( $Gd^*$ ), conforme a equação 5:

$$Gd^* = Gd_{SN}^* \times Gd_{PAAS} \quad (5)$$

onde  $Gd_{PAAS}$  é a concentração de referência do Gd no PAAS. Em seguida, é possível então estimar a concentração de Gd antropogênico ( $Gd_{ant}$ ) descontando o valor de Gd determinado na amostra do valor de  $Gd^*$ , conforme a equação 6.

$$Gd_{ant} = Gd - Gd^* \quad (6)$$

O comportamento anômalo de ETRs antropogênicos é expresso em termos do seu valor total e do valor estimado do ETR após a normalização pelo PAAS. Podemos estimar esse comportamento anômalo pela relação  $Gd/Gd^*$ .

Para investigarmos anomalias de Ce, partimos de um princípio semelhante ao do Gd, com a exceção de utilizarmos outra relação para calcularmos o  $\log Ce_{SN}^*$ , como demonstrado a seguir pela equação 7:

$$\log Ce_{SN}^* = \frac{(\log La_{SN} - \log Pr_{SN})}{2} \quad (7)$$

Aplicando-se o mesmo raciocínio utilizado nas equações anteriores chegamos aos valores de Ce natural utilizando a equação 8:

$$Ce^* = Ce_{SN}^* \times Ce_{PAAS} \quad (8)$$

Com base no valor de  $Ce^*$  podemos calcular a relação de  $Ce/Ce^*$  que é um

parâmetro para avaliarmos a anomalia das concentrações de Ce na amostra.

### 3.7 ANÁLISE DE AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS.

Pontos de amostragem no Lago Paranoá foram escolhidos procurando obter informações sobre a origem e a presença de Gd antropogênico em contraste com a concentração dos outros ETRs. Nesse sentido, foi imprescindível a escolha de pontos próximos às estações de tratamento de esgoto (ETE) Sul e ETE Norte, as duas estações que lançam seus efluentes no Lago Paranoá.

O entorno do DF é uma região densamente povoada onde também pode existir descarte de esgoto não tratado nos tributários do Lago Paranoá. Assim, outros braços do Lago Paranoá, bem como alguns dos principais tributários do lago, a saber Ribeirão Bananal, Ribeirão do Torto, Riacho Fundo e Córrego Gama, também foram escolhidos neste estudo.

Buscando-se paralelos com o estudo realizado por Merschel et al. (2015), os pontos no Lago Paranoá da barragem, da entrada do braço do Torto e do braço do Torto foram escolhidos por apresentarem, previamente, a presença de Gd antropogênico. O Braço do Torto é uma região importante de monitoramento da qualidade da água, pois é onde já está em operação, em caráter emergencial, uma estação de captação de água para abastecimento público. A barragem e a entrada do Braço do Torto são pontos de interesse, pois podem ajudar na compreensão da dinâmica dos ETRs no Lago Paranoá. A Figura 7 mostra a localização dos pontos amostrais.



**Figura 7.** Pontos de amostragem do Lago Paranoá. Adaptado do Google Earth, Inc.

### 3.7.1 Coleta de amostras.

As coletas foram realizadas no dia 12 de setembro de 2017, fim do período de estiagem. Em todas as coletas, parâmetros físico-químicos da amostra foram obtidos com auxílio de pHmetro e condutímetro de campo. As coordenadas geográficas foram registradas com auxílio de um aplicativo de GPS.

Os pontos Ribeirão Bananal, Ribeirão do Torto, ETE Sul, Riacho Fundo e Córrego Gama puderam ser acessados via terrestre. Neste caso, as coletas foram realizadas com auxílio de um balde de PE preso a uma corda. O processo foi realizado duas vezes, um visando primeiramente ambientar o balde e, em seguida, coletar a amostra. As amostras foram recolhidas em frascos de PE e guardadas em sacos plásticos para evitar contaminação externa e cruzada. Os frascos foram mantidos sob resfriamento em uma caixa de isopor contendo bolsas térmicas até a chegada ao laboratório para então serem mantidos em geladeira até a filtração. O início da campanha de amostragem foi às 8 h e se estendeu até as 17 h da tarde.

Os pontos ETE Norte, Braço do Torto, Entrada do Braço do Torto e

Barragem foram obtidas com apoio de uma embarcação motorizada. Neste caso, o frasco de PE foi mergulhado, com as mãos protegidas por luvas de nitrilo, diretamente dentro do lago, retirando a amostra. O procedimento foi realizado duas vezes, um visando ambientar o frasco de PE e, em seguida, coletar a amostra.

Antes de cada amostragem, o pH e a condutância foram medidos retirando alíquotas da água do lago com auxílio de um béquer de vidro limpo. A medição foi realizada diretamente do próprio béquer.

### 3.7.2 *Preparo e armazenamento das amostras.*

A filtração das amostras foi realizada dois dias após a coleta. Um sistema de filtração de polycarbonato (Nalgene) foi conectado à bomba de vácuo (Prismatec) e o procedimento foi realizado com uma membrana de acetato de celulose de 0,2  $\mu\text{m}$  de tamanho de poro e 47 mm de diâmetro (Millipore). A quantidade de amostra filtrada para cada amostragem foi de 1L.

Após o processo, as amostras foram guardadas em frascos de PE e, em seguida, acidificadas com HCl 6 mol L<sup>-1</sup> bidestilado com auxílio de uma pipeta de Pasteur de plástico até pH menor que 2, aferido com auxílio de um pHmetro Qualixtron.

## 3.8 PARÂMETROS DE MÉRITO ANALÍTICO.

Parâmetros de mérito analítico foram acessados, pois foi a primeira vez que o método previamente desenvolvido foi executado nas dependências da sala limpa do Laboratório de Geocronologia da UnB. Para tanto, foram determinadas a seletividade, a precisão e a exatidão.

### 3.8.1 *Seletividade.*

A seletividade refere-se à capacidade do método analítico fornecer uma resposta livre de interferências por outras espécies contidas na matriz da amostra. Mesmo que a técnica de ICP-MS seja específica ao identificar a massa/carga de cada analito de interesse, o equipamento não é capaz de

separar isóbaros dos elementos, o que torna necessário o uso das equações para correção de interferência isobárica listadas na Tabela 6. Outra questão fundamental são as interferências por óxidos dos próprios elementos, formados no plasma. As equações de correção dos óxidos interferentes listadas na Tabela 3, também são necessárias para correção do sinal analítico.

### 3.8.2 Limite de Quantificação e Limite de Detecção.

O limite de quantificação instrumental (LQI) foi definido como o menor ponto da curva analítica. Esse parâmetro é válido, pois, as curvas analíticas com a padronização interna apresentaram resultados satisfatórios quanto a linearidade e as concentrações de ETRs das amostras analisadas ficaram acima do menor ponto estabelecido. O limite de quantificação do método (LQM) foi incorporado aos fatores de concentração em cada etapa da extração dos ETRs. Considerando-se um fator de diluição de 100 vezes, o limite de quantificação para todos os ETR foi de 10,0 pg L<sup>-1</sup>.

### 3.8.3 Precisão.

A precisão descreve a concordância entre vários valores obtidos de uma mesma amostra após serem submetidos ao mesmo método analítico ou à mesma técnica de detecção. É comum, para expressar essa grandeza, o uso do desvio padrão relativo do porcentual (DPR%) ou do coeficiente de variação (CV). Ambos os valores são equivalentes e compreendem o intervalo no qual os dados variam entre si. A equação utilizada para descrever o coeficiente de variação está descrita a seguir:

$$CV = DPR\% = \frac{s}{\bar{x}_i} \times 100\% \quad (9)$$

onde  $s$  é a estimativa do desvio padrão e  $\bar{x}_i$  a concentração média determinada para  $i$  réplicas.

### 3.8.4 Recuperação.

A recuperação é um parâmetro utilizado para avaliar a exatidão do método, tais como possíveis perdas do analito durante a execução da sequência analítica. Neste trabalho, ensaios de recuperação foram realizados nas amostras sintéticas enriquecidas com os analitos de interesse e com o Material de Referência (MR) SLRS-6. A recuperação foi calculada conforme a equação 8.

$$\text{Recuperação}(\%) = \frac{\text{valor determinado}}{\text{valor adicionado ou de referência}} \times 100\% \quad (10)$$

O preparo das amostras sintéticas foi descrito anteriormente e as concentrações de ETRs e Ba foram descritas na Tabela 2. Neste ensaio de recuperação, cinco réplicas de 1 litro da amostra sintética foram submetidas ao protocolo apresentado na Figura 6. O volume final para análise da amostra sintética no ICP-MS foi de 10 mL indicando uma pré-concentração de 100 vezes em relação ao material diluído. A recuperação foi obtida utilizando-se o valor determinado da amostra, ou seja, o valor da concentração de ETRs obtido na análise pelo equipamento após a pré-concentração e o valor adicionado de cada ETR individual, descrito na Tabela 2.

O MR SLRS-6 foi disponibilizado pelo *National Research Council* (NRC) do Canadá e tem sido utilizado mundialmente como um parâmetro de qualidade durante a determinação de elementos traço em águas naturais. As concentrações dos ETRs no material de referencia SLRS-6 ainda não foram certificadas pelos fabricantes mas é acessar seus valores de concentração por meio dos resultados gerados em uma calibração interlaboratorial envolvendo nove laboratórios internacionais (Yeghicheyan et al.,2017). As concentrações dos ETRs no material SLRS-6 foram divulgadas na Conferência *Goldschmidt* organizada em 2017 pela Associação Europeia de Geoquímica e pela Sociedade de Geoquímica. Essas concentrações estão dispostas na Tabela 7:

**Tabela 7.** Concentração e Desvios Padrão Relativos Percentuais de cada ETR na amostra do MR SLRS-6 (Yeghicheyan et al., 2017).

ETR	Concentração (ng L <sup>-1</sup> )	DPR (%)
La	248,3	4,9

<b>Ce</b>	292,7	5,1
<b>Pr</b>	59,1	3,2
<b>Nd</b>	227,8	4,1
<b>Sm</b>	39,5	4,3
<b>Eu</b>	7,3	4,9
<b>Gd</b>	31,6	8,0
<b>Tb</b>	4,1	6,5
<b>Dy</b>	21,9	5,1
<b>Ho</b>	4,3	6,4
<b>Er</b>	12,4	5,7
<b>Tm</b>	1,8	9,8
<b>Yb</b>	11,2	6,5
<b>Lu</b>	1,9	12,0

Nesse estudo, foram cedidos 25 mL do SLRS-6 ao Laboratório de Geocronologia da Universidade de Brasília para realização das análises. Por apresentar um volume baixo quando comparado aos volumes necessários para realização do método, optou-se por diluir o MR em água ultrapura de modo permitir que o material fosse submetido às etapas de extração descritas na Figura 6. Esta abordagem foi empregada com sucesso por Campos e Enzweiler (2016) em MRs semelhantes e foi também adotada neste trabalho. Optou-se então por diluir 10 mL da SLRS-6 em 500 mL de água ultrapura para então realizar o processo de extração detalhado na Figura 6. O volume final para análise do MR no ICP-MS foi de 5 mL indicando uma pré-concentração de cem vezes em relação ao material diluído e de duas vezes em relação ao material original sem nenhum tratamento. Para avaliar a exatidão do método foi realizada a análise do MR SLRS-6, em duplicata ( $n = 2$ ).

### 3.8.5 Teste Q.

O teste Q foi utilizado para auxiliar amparar decisões quanto a necessidade de se desconsiderar dados quando há suspeita de anomalias analíticas (outliers). Pelo cálculo, também é possível eliminar dados oriundos de erros grosseiros ou manter resultados pertencentes ao conjunto de dados. A equação do teste Q está mostrada a seguir:

$$Q_{calc} = \frac{|x_q - x_p|}{f} \quad (11)$$

onde,  $x_q$  é o valor absoluto do resultado questionável,  $x_p$  o valor vizinho mais próximo do valor questionável e  $f$  a faixa de valores do conjunto de dados. O valor da grandeza  $Q_{calc}$  é então comparado aos valores tabelados de rejeição  $Q_{crit}$  para 90% de confiança. Se  $Q_{crit} > Q_{calc}$ , então o valor deve ser rejeitado.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PARÂMETROS DE MÉTODO ANALÍTICO.

Os parâmetros de método analítico, tal como a inclinação ( $b$ ), intersecção ( $a$ ), linearidade ( $r^2$ ) e limites de quantificação instrumental (LQI) e do método (LQM), e limites de detecção instrumental (LDI) e do método (LDM), estão apresentados na Tabela 8. A curva de calibração para o Ba foi a única que não foi utilizada em formato logarítmico pois a sua faixa de trabalho foi menor do que em relação aos ETRs.

**Tabela 8.** Parâmetros da curva de calibração logarítmica para cada espécie-alvo e seus isótopos.

ETR	Faixa de trabalho ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$b$ (inclinação)	$a$ (intersecção)	$r^2$	LQI ( $\text{ng L}^{-1}$ )	LQM ( $\text{pg L}^{-1}$ )	LDI ( $\text{ng L}^{-1}$ )	LDM ( $\text{pg L}^{-1}$ )
Ba 135*	0,1 – 10,0	0,34	0,13	0,998	100,0 $\pm$ 28,2	1000,0 $\pm$ 282,0	30,3 $\pm$ 8,5	303,0 $\pm$ 85,5
Ba 136*	0,1 – 10,0	0,41	0,16	0,998	100,0 $\pm$ 30,7	1000,0 $\pm$ 300,0	30,3 $\pm$ 9,3	303,0 $\pm$ 93,0
Ba 137*	0,1 – 10,0	0,71	0,06	0,918	100,0 $\pm$ 10,1	1000,0 $\pm$ 100,0	30,3 $\pm$ 3,0	303,0 $\pm$ 30,1
La 139	0,001 – 25,0	0,99	0,79	0,999	1,0 $\pm$ 0,1	10,0 $\pm$ 1,8	0,3 $\pm$ 0,05	3,0 $\pm$ 0,5
Ce 140	0,001 – 25,0	1,04	0,76	0,997	1,0 $\pm$ 0,5	10,0 $\pm$ 5,4	0,3 $\pm$ 0,16	3,0 $\pm$ 1,6
Pr 141	0,001 – 25,0	0,99	0,85	0,999	1,0 $\pm$ 0,03	10,0 $\pm$ 0,3	0,3 $\pm$ 0,01	3,0 $\pm$ 0,1
Nd 143	0,001 – 25,0	0,97	-0,29	0,986	1,0 $\pm$ 0,2	10,0 $\pm$ 2,4	0,3 $\pm$ 0,07	3,0 $\pm$ 0,7
Nd 145	0,001 – 25,0	0,98	-0,24	0,999	1,0 $\pm$ 0,1	10,0 $\pm$ 0,9	0,3 $\pm$ 0,03	3,0 $\pm$ 0,3
Nd 146	0,001 – 25,0	0,98	0,07	0,999	1,0 $\pm$ 0,2	10,0 $\pm$ 2,7	0,3 $\pm$ 0,08	3,0 $\pm$ 0,8
Sm 147	0,001 – 25,0	1,02	-0,01	0,998	1,0 $\pm$ 0,1	10,0 $\pm$ 1,7	0,3 $\pm$ 0,05	3,0 $\pm$ 0,5
Sm 149	0,001 – 25,0	0,99	-0,02	0,999	1,0 $\pm$ 0,2	10,0 $\pm$ 2,3	0,3 $\pm$ 0,07	3,0 $\pm$ 0,7
Eu 151	0,001 – 25,0	1,00	0,51	0,999	1,0 $\pm$ 0,1	10,0 $\pm$ 1,5	0,3 $\pm$ 0,04	3,0 $\pm$ 0,4
Sm 152	0,001 – 25,0	1,00	0,26	0,998	1,0 $\pm$ 0,1	10,0 $\pm$ 0,9	0,3 $\pm$ 0,02	3,0 $\pm$ 0,2
Eu 153	0,001 – 25,0	1,00	0,56	0,999	1,0 $\pm$ 0,01	10,0 $\pm$ 0,2	0,3 $\pm$ 0,01	3,0 $\pm$ 0,5
Sm 154	0,001 – 25,0	1,02	0,18	0,997	1,0 $\pm$ 0,06	10,0 $\pm$ 0,6	0,3 $\pm$ 0,01	3,0 $\pm$ 0,2
Gd 155	0,001 – 25,0	1,12	-0,06	0,974	1,0 $\pm$ 0,2	10,0 $\pm$ 2,5	0,3 $\pm$ 0,08	3,0 $\pm$ 0,8
Gd 156	0,001 – 25,0	0,99	0,12	0,999	1,0 $\pm$ 0,3	10,0 $\pm$ 3,1	0,3 $\pm$ 0,09	3,0 $\pm$ 0,9
Gd 157	0,001 – 25,0	1,09	-0,004	0,988	1,0 $\pm$ 0,1	10,0 $\pm$ 1,5	0,3 $\pm$ 0,04	3,0 $\pm$ 0,4
Gd 158	0,001 – 25,0	0,99	0,22	0,999	1,0 $\pm$ 0,1	10,0 $\pm$ 1,5	0,3 $\pm$ 0,04	3,0 $\pm$ 0,4
Tb 159	0,001 – 25,0	1,00	0,85	0,999	1,0 $\pm$ 0,05	10,0 $\pm$ 0,5	0,3 $\pm$ 0,01	3,0 $\pm$ 0,1
Gd 160	0,001 – 25,0	0,98	0,14	0,996	1,0 $\pm$ 0,2	10,0 $\pm$ 2,4	0,3 $\pm$ 0,07	3,0 $\pm$ 0,7
Dy 162	0,001 – 25,0	1,00	0,22	0,998	1,0 $\pm$ 0,1	10,0 $\pm$ 0,9	0,3 $\pm$ 0,02	3,0 $\pm$ 0,2
Dy 163	0,001 – 25,0	0,99	0,22	0,999	1,0 $\pm$ 0,04	10,0 $\pm$ 0,4	0,3 $\pm$ 0,01	3,0 $\pm$ 0,1
Dy 164	0,001 – 25,0	0,97	0,29	0,999	1,0 $\pm$ 0,1	10,0 $\pm$ 1,2	0,3 $\pm$ 0,03	3,0 $\pm$ 0,3

ETR	Faixa de trabalho ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	<i>b</i> (inclinação)	<i>a</i> (intersecção)	$r^2$	LQI ( $\text{ng L}^{-1}$ )	LQM ( $\text{pg L}^{-1}$ )	LDI ( $\text{ng L}^{-1}$ )	LDM ( $\text{pg L}^{-1}$ )
Ho 165	0,001 – 25,0	1,00	0,84	0,999	1,0 $\pm$ 0,08	10,0 $\pm$ 0,8	0,3 $\pm$ 0,02	3,0 $\pm$ 0,2
Er 166	0,001 – 25,0	0,99	0,36	0,999	1,0 $\pm$ 0,07	10,0 $\pm$ 0,8	0,3 $\pm$ 0,02	3,0 $\pm$ 0,2
Er 167	0,001 – 25,0	1,04	0,15	0,997	1,0 $\pm$ 0,1	10,0 $\pm$ 1,6	0,3 $\pm$ 0,04	3,0 $\pm$ 0,5
Er 168	0,001 – 25,0	0,99	0,26	0,999	1,0 $\pm$ 0,1	10,0 $\pm$ 0,9	0,3 $\pm$ 0,03	3,0 $\pm$ 0,3
Tm 169	0,001 – 25,0	1,00	0,86	0,999	1,0 $\pm$ 0,2	10,0 $\pm$ 1,9	0,3 $\pm$ 0,05	3,0 $\pm$ 0,5
Yb 171	0,001 – 25,0	0,98	0,002	0,999	1,0 $\pm$ 0,3	10,0 $\pm$ 3,9	0,3 $\pm$ 0,1	3,0 $\pm$ 1,2
Yb 172	0,001 – 25,0	0,98	0,18	0,999	1,0 $\pm$ 0,1	10,0 $\pm$ 1,7	0,3 $\pm$ 0,05	3,0 $\pm$ 0,5
Yb 173	0,001 – 25,0	1,02	0,03	0,999	1,0 $\pm$ 0,06	10,0 $\pm$ 0,6	0,3 $\pm$ 0,2	3,0 $\pm$ 0,2
Yb 174	0,001 – 25,0	0,98	0,37	0,999	1,0 $\pm$ 0,1	10,0 $\pm$ 1,5	0,3 $\pm$ 0,04	3,0 $\pm$ 0,4
Lu 175	0,001 – 25,0	1,16	0,77	0,980	1,0 $\pm$ 0,04	10,0 $\pm$ 0,4	0,3 $\pm$ 0,01	3,0 $\pm$ 0,1

\*Curvas analítica para do Ba produzidas em formato linear  $\log(y) = b \times \log(x) + a$ .

Na Tabela 9, observam-se curvas analíticas com linearidades altamente satisfatórias ( $R^2$  entre 0,97 e 0,99) para todos os íons monoatômicos de interesse, exceto o Ba 137, que apresentou um  $r^2$  de 0,91. O limite de quantificação instrumental foi definido como o menor ponto da curva analítica.

#### 4.2 ANÁLISE DAS AMOSTRAS SINTÉTICAS.

A concentração individual e total dos ETRs nas cinco amostras sintéticas está disponível na Tabela 9, junto aos valores médios obtidos e seus respectivos desvios-padrão.

**Tabela 9.** Concentrações individuais e totais de ETRs nas réplicas da amostra sintética, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , considerando-se o cálculo pela adição do padrão de Tm.

ETR	AM1	AM2	AM3	AM4	AM5	Média	S
La	0,772*	0,1695	0,1477	0,1204	0,1228	0,1401	0,02
Ce	0,2325	0,2439	0,2492	0,2426	0,2470	0,2430	0,006
Pr	0,0215	0,0226	0,0232	0,0225	0,0229	0,0225	0,0006
Nd	0,1397	0,1473	0,1521	0,1462	0,1494	0,1470	0,004
Sm	0,3317	0,3505	0,3631	0,3489	0,3583	0,3505	0,01
Eu	0,0081	0,0086	0,0089	0,0085	0,0088	0,0086	0,0003
Gd	0,0397	0,0415	0,0432	0,0409	0,0426	0,0416	0,001
Tb	0,0031	0,0033	0,0034	0,0032	0,0034	0,0033	0,0001
Dy	0,0274	0,0291	0,0300	0,0286	0,0295	0,0289	0,0009
Ho	0,0603*	0,0696	0,0721	0,0686	0,0702	0,0701	0,001
Er	0,0350	0,0369	0,0386	0,0367	0,0378	0,0370	0,001

ETR	AM1	AM2	AM3	AM4	AM5	Média	S
Tm**	0,0037	0,0039	0,0041	0,0039	0,0040	0,0040	0,0001
Yb	0,0157	0,0167	0,0175	0,0166	0,0172	0,0167	0,0006
Lu	0,0001*	0,0132*	0,0017	0,0019	0,0021	0,0019	0,0002
<b>Total</b>	<b>1,7959*</b>	<b>1,1565*</b>	<b>1,1551</b>	<b>1,0896</b>	<b>1,1161</b>	<b>1,1203</b>	<b>0,03</b>

\* Valores considerados outliers com base na equação 11.

\*\* Valores calculados com base na equação 5.

Os valores mostrados na Tabela 9 referem-se aos resultados calculados a partir da correção dos dados mediante adição do padrão de Tm. A aplicação do teste Q (equação 11) em que  $Q < 0,642$  revelou valores *outliers* nas amostras AM1 e AM2, referentes ao La, Ho e Lu (AM1) e Lu (AM2). Estes valores não foram considerados no cálculo dos valores médios e dos desvios-padrão. O dado referente ao total de ETRs na amostra sintética foi obtido pela soma de todas as concentrações dos ETRs em cada réplica. Os *outliers* também foram desconsiderados neste cálculo.

#### 4.2.1 Eficiência na remoção do Ba interferente.

Para avaliar a eficiência da remoção do Ba considerou-se a sua concentração inicial adicionada e a concentração final determinada por ICP-MS, após a aplicação do método de extração. Esse procedimento é importante já que amostras naturais tendem a possuir níveis de concentração de Ba de 100 à 1000 vezes maiores do que em relação à quantidade de ETRs. A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos para a remoção do Ba nas amostras sintéticas.

**Tabela 10.** Eficiência de remoção de Ba na amostra sintética.

Amostra	Concentração de Ba na amostra sintética bruta ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Concentração de Ba na amostra após o método de extração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	% Ba removido
AM1	23,00	0,004	>99%
AM2	23,00	0,001	>99%
AM3	23,00	0,003	>99%
AM4	23,00	ND	>99%
AM5	23,00	0,009	>99%
<b>Média</b>	<b>23,00</b>	<b>0,003</b>	<b>&gt;99%</b>

ND = Não detectado.

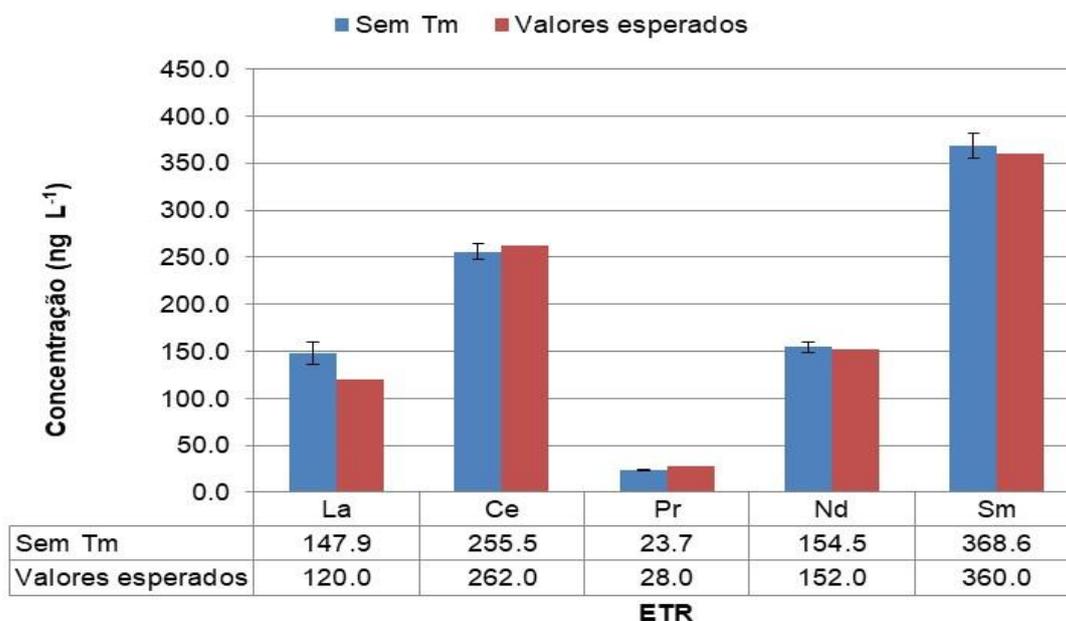
Os resultados da Tabela 10 indicam que o método se mostrou bastante

eficiente para a remoção de Ba (>99%) em todas as amostras sintéticas.

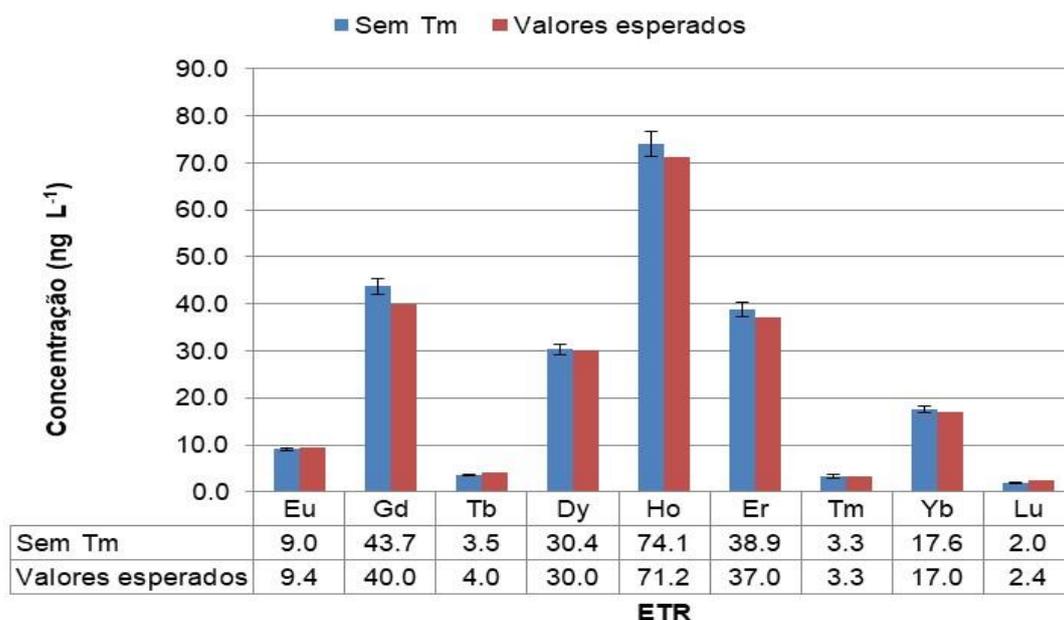
#### 4.2.2 Avaliação da adição de Tm para fins quantitativos.

A adição de Tm foi feita nas amostras sintéticas brutas (concentração final de 0,01  $\mu\text{gL}^{-1}$ ) antes do procedimento de extração dos ETRs. Com a concentração de Tm alterada, dois métodos foram utilizados para quantificar o Tm nas amostras sintéticas. O primeiro consistiu em descontar o resultado da concentração do Tm obtido nos brancos daquele obtido nas amostras sintéticas. O segundo baseou-se na estimativa da concentração de Tm através da interpolação das concentrações de Tm no PAAS utilizando os elementos vizinhos. Este segundo método é especialmente indicado para amostras naturais (Barrat et al., 1996).

As Figuras 8 e 9 apresentam as concentrações dos ETRs leves, médios e pesados na amostra sintética calculados sem o uso do padrão de Tm. O desvio padrão foi calculado considerando-se as cinco réplicas autênticas submetidas à extração, desconsiderado os resultados eliminados pelo teste Q, quando necessário.



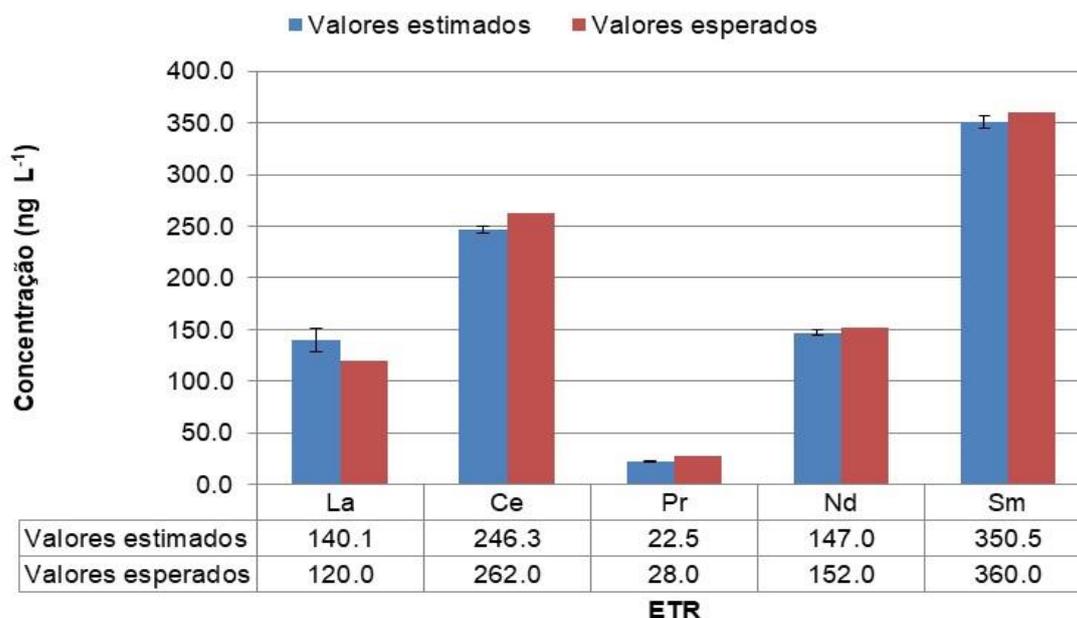
**Figura 8.** Concentração dos ETRs leves na amostra sintética desconsiderando-se o cálculo por adição de Tm.



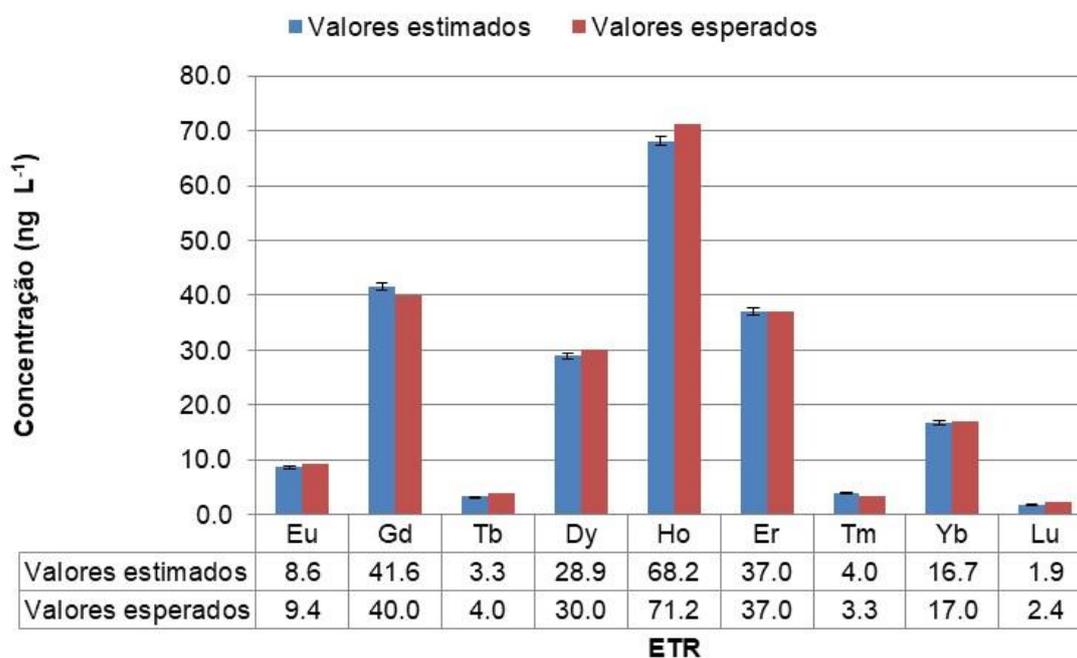
**Figura 9.** Concentração dos ETRs médios e pesados na amostra sintética desconsiderando-se o cálculo por adição de Tm.

Os resultados obtidos foram satisfatórios para a maioria dos ETRs investigados com exceção de alguns resultados como o do La, por exemplo, que mesmo eliminando-se outliers, apresentou valores levemente acima do esperado, mesmo considerando os valores máximos e mínimos impostos pela estimativa dos desvio-padrão. O mesmo foi observado para os ETRs Pr, Gd, Tb, Yb e Lu.

As Figuras 10 e 11 apresentam resultados obtidos para a determinação dos ETRs leves, médios e pesados nas amostras sintéticas empregando-se o padrão de Tm para cálculo das concentrações conforme equações 1 e 2.



**Figura 10.** Concentração dos ETRs leves na amostra sintética considerando-se o cálculo por adição de Tm.



**Figura 11.** Concentração dos ETRs médios e pesados na amostra sintética considerando-se o cálculo por adição de Tm.

Novamente, foram observados resultados satisfatórios para vários ETRs, entretanto alguns resultados apresentaram menor exatidão como, por exemplo,

o La, Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho e Lu.

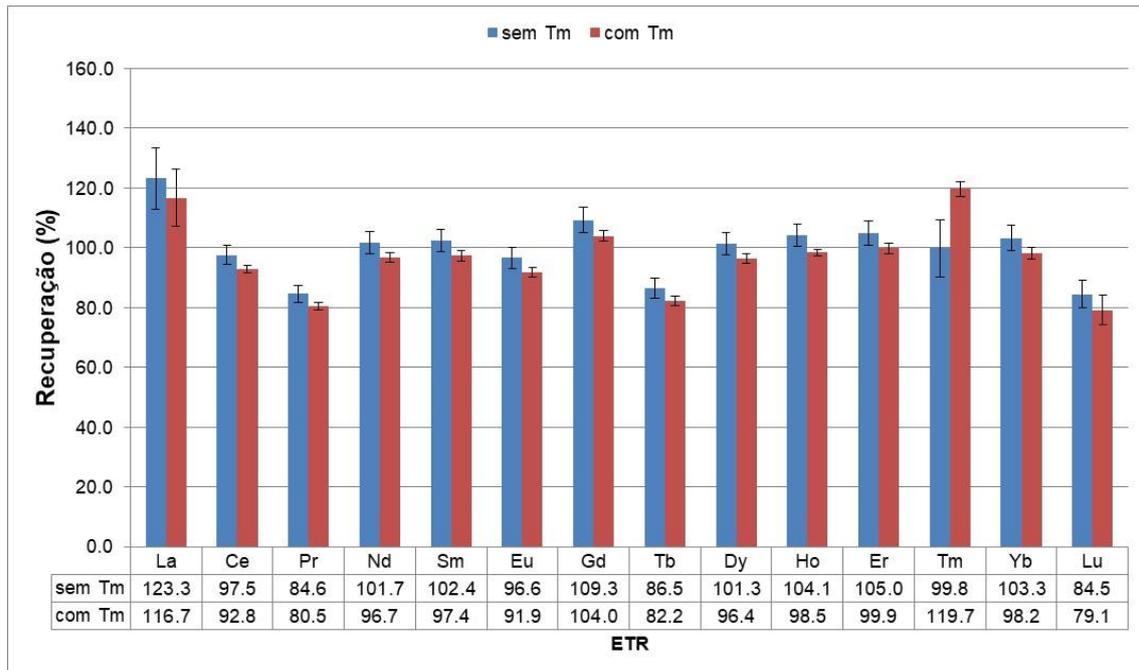
Comparando as Figuras 8 a 11 observa-se uma diminuição das barras de desvio-padrão nas concentrações de ETRs. Esse detalhamento pode ser observado na Tabela 11 quando se observa os desvios padrão relativos entre os métodos de cálculo de ETR em amostra sintética com e sem adição do padrão de Tm.

**Tabela 11.** Valores do desvio padrão relativo para cada ETR comparando os dois métodos de cálculo de ETR na amostra, com e sem adição de Tm.

ETR	Cálculo da concentração dos ETRs sem adição de Tm	Considerando-se o cálculo da concentração de ETRs por adição de Tm
La	16,75%	16,52%
Ce	6,58%	2,64%
Pr	6,86%	2,90%
Nd	7,16%	3,15%
Sm	7,40%	3,42%
Eu	7,47%	3,47%
Gd	7,55%	3,32%
Tb	7,66%	3,64%
Dy	7,40%	3,37%
Ho	7,13%	2,09%
Er	7,85%	3,70%
Tm	19,41%	4,49%
Yb	8,29%	4,24%
Lu	11,05%	12,63%

De acordo com os resultados da Tabela 11, nota-se a melhora significativa da precisão quando o cálculo da concentração dos ETRs é feito mediante o uso de Tm. O Lu e o La foram os únicos ETR que não apresentaram melhora nos valores de desvio padrão relativo porcentual. Os resultados gerados implicam que, apesar de um pouco menos exatos, os resultados empregando Tm para quantificação foram mais precisos, o que torna o método proposto igualmente passível de uso.

O ensaio de recuperação para cada analito foi realizado para avaliarmos a acurácia e a perda de analito nas etapas do preparo de amostra. O valor da recuperação média de cada ensaio está disponível na Figura 12. Esses valores referem-se ao método de quantificação de ETR com e sem a adição de padrão de Tm.



**Figura 12.** Porcentagem de recuperação de ETRs em amostras sintéticas com e sem a adição de Tm.

Os resultados evidenciaram bons valores de recuperação (80%-120%) para a maioria dos ETRs, exceto o Lu empregando o Tm para quantificação. Em alguns casos, houve melhorias na recuperação quando se utilizou o cálculo da concentração por adição de Tm, como é revelado para o La, Gd, Ho, Er e Yb. Entretanto, o método de cálculo sem a adição de Tm apresentou melhores resultados de recuperação para Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm e Lu.

A grande discrepância (~20%) na recuperação do Tm quando comparamos os dois métodos é explicada pelo fato da concentração de Er (ETR vizinho ao Tm) na amostra sintética ser superior à concentração de Er referenciada por Gaillardet et al. (2013) o que indicaria em anomalia positiva da concentração de Er em referência à média mundial. Esse efeito serve para demonstrar que o cálculo de um ETR de interesse que apresenta valores anômalos em uma amostra pode ser impreciso se os ETRs vizinhos utilizados para calcular o ETR de interesse também apresentarem valores anômalos.

Com base nesses resultados obtidos, utilizou-se o método de adição de Tm como padrão interno para a determinação de ETRs em amostras de águas naturais do Lago Paranoá.

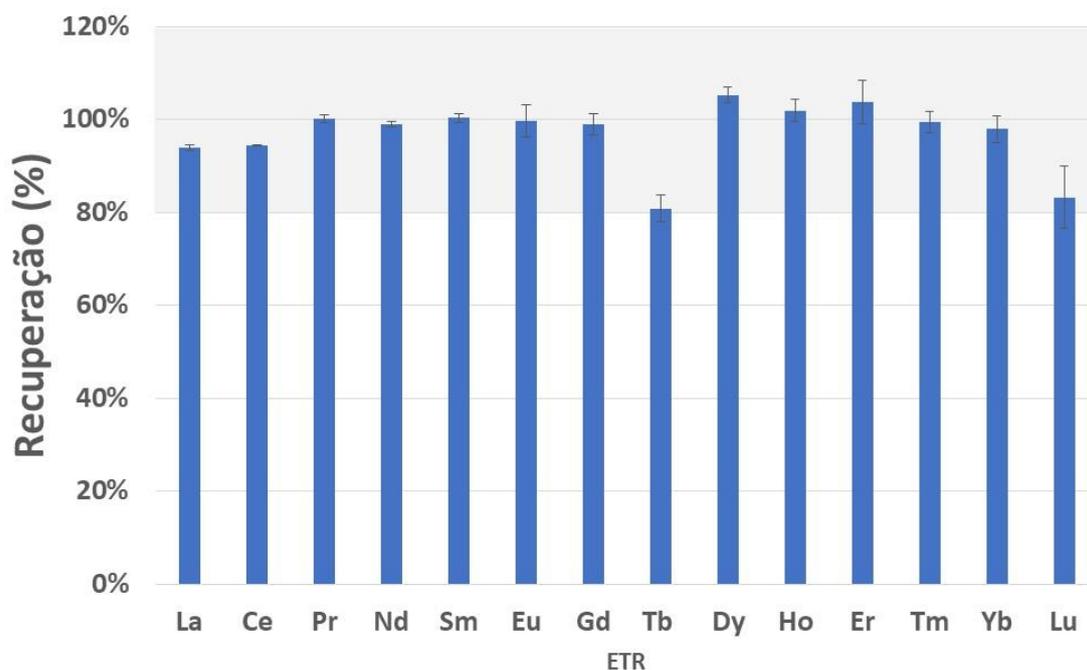
#### 4.3 ANÁLISE DO MATERIAL DE REFERENCIA SLRS-6.

A análise da amostra SLRS-6 é necessária para avaliarmos a eficácia e robustez do método. A comparação entre os resultados obtidos na análise e os valores de referência do SLRS-6 apresentados na Tabela 8 se baseou na equação 10 para a recuperação dos analitos. Na Tabela 12 estão presentes os resultados da análise da SLRS-6 e o percentual de recuperação:

**Tabela 12.** Concentrações (ng L<sup>-1</sup>) de ETRs determinadas no SLRS-6 e os seus respectivos valores de recuperação (%).

ETR	Concentração	Recuperação
La	233,3 ± 3,2	94,0% ± 1,4%
Ce	276,50 ± 0,98	94,0% ± 0,4%
Pr	59,2 ± 1,0	100,0% ± 1,8%
Nd	225,6 ± 2,9	99,0% ± 1,3%
Sm	39,6 ± 0,8	100,0% ± 2,0%
Eu	7,3 ± 0,5	100,0% ± 6,9%
Gd	31,3 ± 1,5	99,0% ± 4,7%
Tb	3,3 ± 0,2	81,0% ± 5,6%
Dy	23,1 ± 0,8	105,0% ± 3,5%
Ho	4,4 ± 0,2	102,0% ± 4,9%
Er	12,9 ± 1,2	104,0% ± 9,2%
Tm	1,8 ± 0,1	99,0% ± 4,7%
Yb	11,0 ± 0,6	98,0% ± 5,8%
Lu	1,6 ± 0,2	83,0% ± 13,6%

Os resultados apresentados sugerem que a recuperação dos analitos foi eficiente. A Figura 13 apresenta os valores de recuperação de cada ETR com a faixa de seu desvio padrão:



**Figura 13.** Porcentagem de recuperação dos ETRs no MR SRLS-6. Barras de erro indicam o desvio-padrão e a faixa cinza os limites aceitáveis de recuperação.

A Figura 13 ressalta que os ETRs apresentaram boas faixas de recuperação (80%-120%) sendo o Tb o ETR que apresentou o menor valor de recuperação (81%) e o Dy apresentou o maior valor (105%). Pelo gráfico, notamos também que o Lu apresentou um maior desvio padrão de seus valores de recuperação (13,6%). Esse fato é justificado pois o Lu possui uma menor concentração na amostra quando comparado aos outros ETRs.

Ao observarmos o valor de recuperação do Tb e Lu do SLRS-6, nota-se um comportamento semelhante ao observado nos ensaios de recuperação realizados nas amostras sintéticas. Em ambos os casos, esses ETRs foram os que apresentaram as menores recuperações. Para os ETRs La, Pr, Eu, Gd e Tm, as porcentagens de recuperação foram melhores quando comparadas também às amostras sintéticas; sendo que, em alguns casos, obtemos uma melhor precisão para alguns analitos, como é o caso do La em que obtivemos um desvio padrão de 1,4%, e uma pequena diminuição da precisão para os demais ETRs. Esse fato, entretanto, é compreensível tendo em vista que as amostras sintéticas possuíam uma maior concentração de ETRs em relação aos SLRS-6 diluído. A diluição do SLRS-6 em água ultrapura não afetou a robustez das análises, fornecendo valores robustos, que sustentam a integridade do

método analítico aplicado.

#### 4.4 DETERMINAÇÃO DE ETRs NO LAGO PARANOÁ E TRIBUTÁRIOS.

A Tabela 13 apresenta os valores de pH e condutividade obtidos em cada amostra, bem como as coordenadas geográficas decimais onde foram coletados.

**Tabela 13.** Parâmetros geográficos e físico-químicos da amostragem de campo.

Local	Coordenadas	pH	Condutividade ( $\mu\text{S.cm}^{-1}$ )
<b>Tributários do Lago Paranoá</b>			
Ribeirão do Torto	-15,714598;-47,877219	6,44	69,9
Córrego Bananal	-15,728676;-47,909465	6,3	52,2
Córrego Gama	-15,858183;-47,874695	6,53	39,9
Riacho Fundo	-15,851255;-47,932434	6,63	135,2
<b>No Lago Paranoá</b>			
Braço do Torto	-15,744047;-47,835238	6,24	115,4
Barragem	-15,791092;-47,800852	6,73	151,2
ETE Norte	-15,740659;-47,878645	6,25	165,0
ETE Sul	-15,839894;-47,898329	6,7	165,3
Entrada - Braço do Torto	-15,763840;-47,824760	6,81	120,8

Os parâmetros apresentados representam alguns aspectos da condição do meio em que as amostras foram coletadas. A princípio, o pH das amostras apresenta valores menores do que 7, o que sugere uma tênue acidez que pode afetar a distribuição e concentração dos ETRs disponíveis na fase dissolvida da amostra. O pH é um parâmetro mais passível de variações devido à complexidade do sistema ambiental.

A condutividade é um parâmetro que varia significativamente entre algumas amostras pois valores altos podem indicar contaminação pelo aporte de esgoto. Os valores de condutividade das amostras do Ribeirão Bananal, Ribeirão do Torto e Córrego Gama foram os menores quando comparados às outras demais amostras. Essa variação pode ser decorrente do aporte de esgoto tratado que é lançado diretamente ao Lago Paranoá e um indício de contaminação das águas do tributário Riacho Fundo.

Os parâmetros físico-químicos analisados podem influenciar na

concentração de ETRs nas amostras coletadas no corpo do Lago Paranoá e nos tributários. A Tabela 14 apresenta os valores de concentração de ETRs nas amostras coletadas.

Tabela 14. Concentração (ng L<sup>-1</sup>) de ETRs nas amostras do Lago Paranoá e de seus tributários.

Local	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm*	Yb	Lu
<b>Tributários do Lago Paranoá</b>														
<b>Ribeirão do Torto</b>	4,28±0,04	9,92±0,05	0,80±0,01	3,27±0,06	0,56±0,02	0,110±0,007	0,52±0,04	0,050±0,003	0,26±0,02	0,070±0,001	0,230±0,005	0,040±0,002	0,33±0,02	0,130±0,009
<b>Ribeirão Bananal</b>	7,76±0,04	12,78±0,05	1,77±0,02	7,7±0,2	1,60±0,03	0,38±0,01	2,07±0,09	0,24±0,01	1,37±0,02	0,320±0,005	0,88±0,02	0,130±0,003	0,72±0,02	0,260±0,004
<b>Ribeirão do Gama</b>	43,1±0,1	83,96±0,07	9,60±0,04	36,9±0,1	6,1±0,1	1,17±0,02	5,0±0,1	0,54±0,01	2,52±0,05	0,500±0,006	1,48±0,02	0,220±0,002	1,36±0,03	0,410±0,008
<b>Córrego Riacho Fundo</b>	38,1±0,1	74,47±0,42	8,56±0,07	34,4±0,2	6,54±0,09	1,29±0,01	9,54±0,10	0,68±0,02	3,62±0,04	0,730±0,009	2,20±0,04	0,350±0,001	2,21±0,03	0,690±0,005
<b>No Lago Paranoá</b>														
<b>Braço do Torto Barragem</b>	5,00±0,07	19,36±0,02	1,08±0,01	4,30±0,04	0,83±0,05	0,19±0,02	10,0±0,1	0,080±0,001	0,40±0,02	0,070±0,004	0,24±0,01	0,050±0,002	0,40±0,02	0,150±0,003
<b>ETE Norte</b>	3,82±0,01	6,06±0,06	0,38±0,01	1,65±0,06	0,38±0,02	0,090±0,003	9,5±0,1	0,050±0,004	0,23±0,01	0,050±0,005	0,160±0,003	0,040±0,001	0,32±0,014	0,130±0,004
<b>ETE Sul</b>	1,73±0,01	2,00±0,01	0,21±0,01	0,94±0,03	0,23±0,02	0,060±0,005	22,40±0,04	0,030±0,004	0,20±0,02	0,050±0,001	0,150±0,005	0,040±0,001	0,44±0,02	0,140±0,004
<b>Entrada do Braço do Torto</b>	4,53±0,01	10,19±0,09	0,98±0,01	4,12±0,16	0,86±0,03	0,17±0,01	34,4±0,1	0,100±0,003	0,57±0,01	0,130±0,005	0,41±0,01	0,09±0,02	0,80±0,01	0,260±0,009
<b>Entrada do Braço do Torto</b>	1,1±0,1	1,3±0,2	0,16±0,02	0,84±0,15	0,36±0,01	0,060±0,006	9,15±0,08	0,030±0,003	0,19±0,01	0,110±0,007	0,180±0,003	0,040±0,001	0,330±0,006	0,130±0,003

\*O cálculo do Tm foi realizado com base na equação (4).

De uma maneira geral, nas amostras investigadas os analitos apresentaram concentrações inferiores às reportadas por Gaillardet et al. (2013) referentes à média mundial. Mesmo com todas as amostras apresentando pH levemente ácido, o que pode favorecer a presença de ETRs dissolvidos em níveis maiores em comparação ao pH básico, ainda assim as amostras apresentaram valores de concentração baixos.

Dentre os tributários estudados, o Ribeirão do Gama e o Córrego Riacho Fundo apresentaram os maiores valores de concentração de ETRs dissolvidos, sendo o Ce o ETR com maior destaque, com valores de concentração de  $83,96 \pm 0,07 \text{ ng L}^{-1}$  e  $74,47 \pm 0,42 \text{ ng L}^{-1}$ , respectivamente. O Ribeirão do Torto e o Ribeirão Bananal apresentam-se como os tributários com os menores valores de concentração de ETRs determinados. O Ce foi o ETR que apresentou a maior concentração em relação aos demais ETRs para todos os tributários, ainda assim, as suas concentrações encontram-se menores do que os valores documentados por Gaillardet et al. (2013) no qual o Ce apresenta concentrações médias de  $262 \text{ ng L}^{-1}$  em média.

Nas amostras coletadas no interior do lago, o Gd apresentou a maior concentração dentre os demais ETRs com exceção da amostra coletada no Braço do Torto. A amostra coletada próxima à ETE SUL apresentou uma concentração de Gd de  $34,4 \pm 0,1 \text{ ng L}^{-1}$ . A amostra coletada no Braço do Torto foi a única que apresentou o valor de concentração de Ce ( $19,36 \pm 0,02 \text{ ng L}^{-1}$ ) maior do que de Gd ( $10,0 \pm 0,1$ ). Essas concentrações, entretanto, fogem do padrão de distribuição de ETR em águas naturais, o que pode sugerir a presença de ETRs em concentrações anômalas.

Para avaliar a presença de anomalias, as concentrações dos ETRs foram normalizadas com os valores da abundância do PAAS. Conforme já mencionado, esta normalização fornece padrões de distribuição de ETRs que podem auxiliar na interpretação de fenômenos geoquímicos e antrópicos que atuam sobre a distribuição de ETRs nas águas naturais. A Figura 14 apresenta os padrões de normalização pelo PAAS dos ETRs nas amostras nos tributários e a Figura 15 o padrão de normalização pelo PAAS dos ETRs nas amostras do Lago Paranoá.

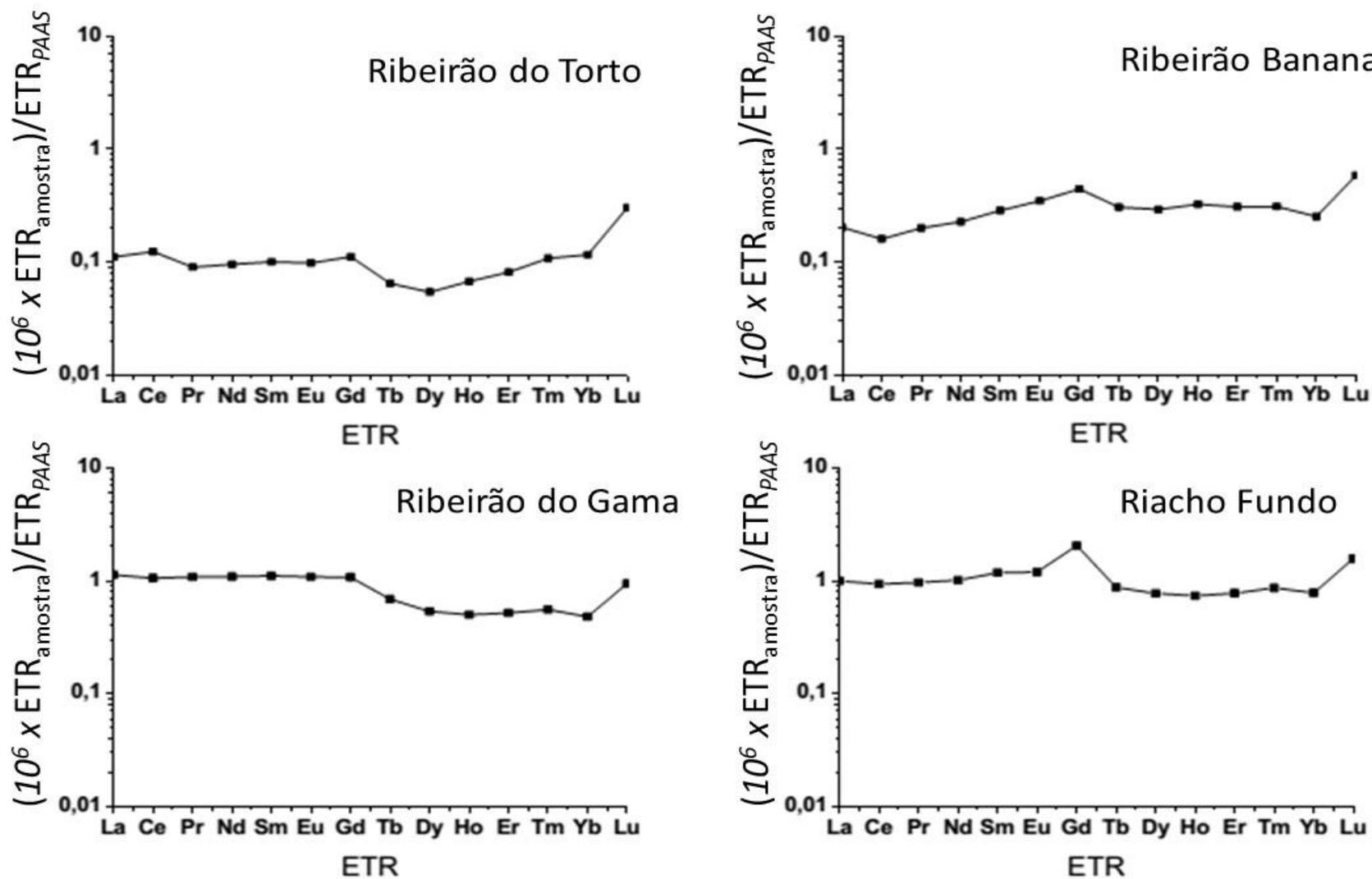


Figura 14. Padrões de normalização dos ETRs em relação ao PAAS das amostras coletadas nos tributários do Lago Paranoá.

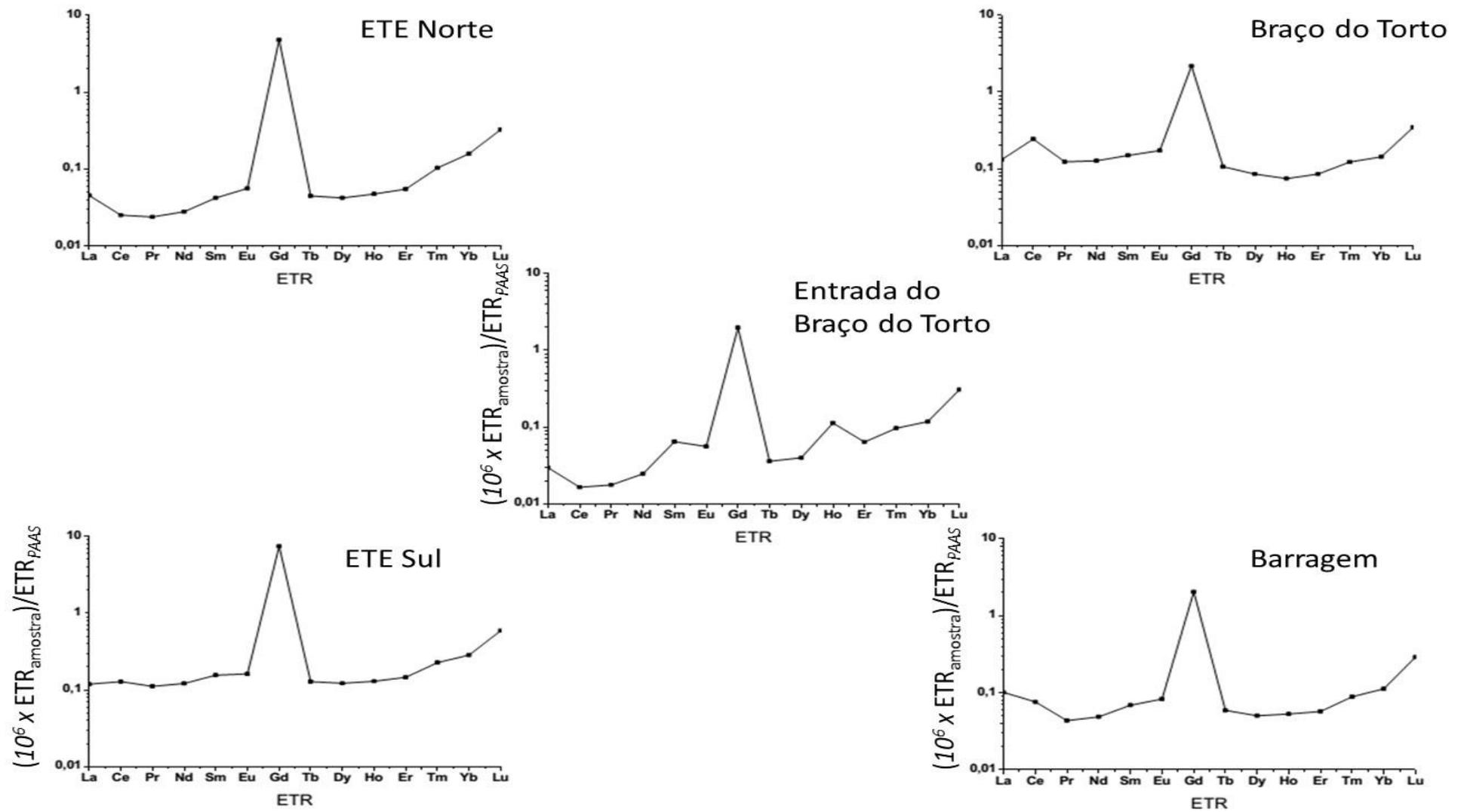


Figura 15. Padrões de normalização de ETR em relação ao PAAS das amostras coletadas no Lago Paranoá.

De acordo com a Figura 14 observa-se ausência de anomalias de ETR para as amostras coletadas nos tributários, exceto para o Ribeirão do Riacho Fundo onde se observa uma possível anomalia de Gd. Essa anomalia, mesmo que pouco pronunciada, evidencia possível contaminação antrópica via descarte de esgoto. Os tributários apresentam um perfil aproximadamente linear da distribuição de ETR, o que indica que não há diferença dessa distribuição tanto na fração dissolvida quanto na coloidal. A amostra coletada no Ribeirão do Gama foi a única que apresentou padrão de distribuição de ETRs com enriquecimento de ETRLs em relação aos ETRPs. Ainda em relação à Figura 14, é interessante notar os valores de distribuição de ETRs normalizados com o PAAS para os tributários Ribeirão Riacho Fundo e Ribeirão do Gama ( $ETR_{amostra}/ETR_{PAAS} \sim 1$ ), resultados que apresentam os maiores valores de concentração de ETRs no gráfico em comparação com os tributários Ribeirão do Torto e Ribeirão Bananal. Essa diferença entre os valores de concentração de ETRs entre os tributários localizados na porção sul e na porção norte de Brasília pode estar relacionada a condições litológicas da região do Planalto Central.

De acordo com a Figura 15, nas amostras coletadas no Lago Paranoá, a anomalia de Gd revela-se mais pronunciada para todas as amostras evidenciando a contaminação antrópica ou por parte do descarte esgoto bruto. Além disso, é importante notar que essa anomalia também é notada nas amostras situadas distantes das ETEs, tal como a Entrada do Braço do Torto, Braço do Torto e Barragem. As amostras do interior do Lago apresentaram perfis de distribuição de ETRs variados. Na ETE Sul, Entrada do Braço do Torto e ETE Norte nota-se uma depleção dos ETRLs em comparação aos ETRMs e ETRPs. Essa depleção indica o favorecimento da formação de complexos estáveis dos ETRs leves com os ácidos orgânicos associados a partículas com diâmetro maior que 0,2  $\mu\text{m}$  presentes na fase em suspensão das águas naturais, removendo os ETRs da fase dissolvida composta pela fração de espécies dissolvidas, colóides e nanopartículas (Sholkovitz, 1992). As amostras do Braço do Torto e Barragem apresentaram um comportamento aproximadamente linear, ou seja, com pouca preferência de complexação de ETRLs com os componentes da fase em suspensão na amostra de água.

Os dados obtidos neste trabalho também foram comparados com o estudo realizado por Merschel et al. (2015) que coletaram amostras em julho de 2013,

seguindo protocolo de preparo de amostra semelhante ao desse trabalho. A Tabela 15 mostra a comparação dos resultados obtidos para os parâmetros físico-químicos e de concentrações de ETRs totais neste trabalho e no trabalho de Merschel et al. (2015).

**Tabela 15.** Comparação dos resultados desse estudo (2017) com o estudo realizado por Merschel et al. (2015) ressaltando os parâmetros físico-químicos avaliados.

Local	Ano	pH	Condutividade ( $\mu\text{s cm}^{-1}$ )	ETR total ( $\text{ng L}^{-1}$ )
ETE Norte	2017	6,25	165	28,68
	2013	7,17	88,5	29,03
Braço do Torto	2017	6,24	115,4	42,20
	2013	7,45	83,4	18,59
Entrada Braço do Torto	2017	6,81	120,8	14,03
	2013	7,35	85,4	13,58
Barragem	2017	6,73	151,2	22,94
	2013	7,41	89,96	12,5
ETE Sul	2017	6,7	165,3	57,70
	2013	7,04	120,4	57,60
Ribeirão Bananal	2017	6,3	52,2	38,02
Ribeirão do Gama	2017	6,53	39,9	193,01
Ribeirão do Torto	2017	6,44	69,9	20,59
Riacho fundo	2017	6,63	135,2	183,42

De acordo com os dados apresentados da Tabela 15 observa-se maiores valores de ETRs obtidos no estudo atual. Essa diferença nos valores está relacionada com as mudanças de pH inferiores que 7, enquanto que em 2013 esses valores estiveram acima de 7. Estudos feitos por Goldstein e Jacobsen (1988) demonstraram que o pH é um dos fatores chave que governam a distribuição e fracionamento de ETRs em águas naturais. Em condições de pH baixo, águas de rio apresentam maiores concentrações de ETRs e menores depleções de ETR leves. Assim, os resultados do estudo atual (2017) corroboram com o efeito do pH sobre as concentrações de ETRs exceto para a amostra da ETE Norte, no qual a concentração de ETRs totais é maior para o estudo realizado em 2013. As amostras do ano de 2017 apresentaram maiores valores de concentração de ETRs totais do que as coletadas em 2013, sendo as duas coletadas em períodos próximos no período de estiagem (julho de 2013 e setembro de 2017). As diferenças mais discrepantes estão representadas nas amostras do Braço do Torto e Barragem. Entretanto, essa discrepância

aparentemente tem uma forte influência do Gd presente nas amostras localizadas próximo à região das ETEs. Por esse motivo, e a fim de verificar as principais fontes do aporte de Gd antropogênico no Lago Paranoá, a quantificação das concentrações anômalas foi realizada.

A Tabela 16 mostra a concentração de Gd antropogênico estimado a partir dos valores anômalos observados em função do comportamento normal do PAAS.

**Tabela 16.** Concentração de Gd antropogênico nos pontos amostrais do Lago Paranoá e tributários.

Amostra	Gd antropogênico (ng L <sup>-1</sup> )*
<b>Tributários do Lago Paranoá</b>	
Ribeirão do Torto	0,060 ± 0,001
Ribeirão Bananal	0,20 ± 0,01
Ribeirão do Gama	ND
Riacho Fundo	3,70 ± 0,04
<b>No Lago Paranoá</b>	
Braço do Torto	9,2 ± 0,2
Barragem	9,0 ± 0,2
ETE Norte	22,1 ± 0,1
ETE Sul	33,6 ± 0,1
Entrada Braço do Torto	8,8 ± 0,1

\*Calculados com base na equação 6.

Pelos dados da Tabela 16 é possível inferir que a maior fonte de Gd antropogênico no Lago Paranoá são as ETEs Sul e Norte. O tributário Riacho Fundo se destaca como sendo o tributário que mais contribui com o aporte de Gd antropogênico, muito embora sua contribuição seja menos expressiva do que o das próprias ETEs. Valores de condutividade altos corroboram com a hipótese de este ser o tributário mais poluído. Dentro do lago, a concentração de Gd antropogênico variou muito pouco, indicando certa homogeneidade em sua distribuição, com exceção dos pontos referentes às ETE Sul e Norte.

O comportamento anômalo do Gd pode ser expresso na relação obtida pela Equação 6, onde é possível ter uma idéia da magnitude do aporte de Gd na região estudada. A Tabela 17 apresenta os valores de  $Gd/Gd^*$  em comparação os valores encontrados por Merschel et al (2015).

**Tabela 17.** Relação Gd/Gd\* encontrada para as amostras analisadas nesse estudo em comparação com os dados de 2013.

<b>Local</b>	<b>Ano</b>	<b>Gd/Gd*</b>
<b>ETE Norte</b>	2017	68,37
	2013	30,04
<b>Braço do Torto</b>	2017	11,35
	2013	18,51
<b>Entrada Braço do Torto</b>	2017	26,80
	2013	39,08
<b>Barragem</b>	2017	20,62
	2013	40,87
<b>ETE Sul</b>	2017	41,68
	2013	39,6
<b>Ribeirão Bananal</b>	2017	1,10
<b>Ribeirão do Gama</b>	2017	ND
<b>Ribeirão do Torto</b>	2017	1,12
<b>Riacho fundo</b>	2017	1,63

Valores de Gd\* calculados com base na equação 5.

Pelos dados da Tabela 17, observamos que os maiores valores para  $Gd/Gd^*$  foram obtidos para as amostras do interior do Lago Paranoá em contraste com os tributários. O maior valor de  $Gd/Gd^*$  foi encontrado para a amostra ETE Norte. Os tributários apresentaram os menores valores de  $Gd/Gd^*$ , o que implica em um aporte de Gd antropogênico mínimo quando comparado com o restante do Lago.

Os dados indicam que a distribuição do Gd antropogênico no Lago Paranoá pode variar consideravelmente, ao contrário das observações feitas por Merschel et al (2015). Comparando os resultados obtidos neste trabalho com os realizados em 2013, notamos o expressivo aumento do comportamento anômalo do Gd no intervalo de 4 anos para a amostra coletadas próximo à ETE Norte. Para a amostra coletada próximo à ETE Sul, houve um aumento da relação  $Gd/Gd^*$ , entretanto, pouco expressivo. As demais regiões apresentaram uma diminuição do comportamento anômalo positivo do Gd. Explicações para esse fenômeno sugerem que o comportamento do Gd no meio ambiente pode sofrer diversas influências devido à complexidade do sistema. Os tributários apresentaram uma baixa influência do Gd anômalo, mesmo que no tributário do Riacho Fundo seja observada uma maior concentração de Gd antropogênico.

Anomalias de Ce também foram mensuradas e comparadas com os dados de 2013. A Tabela 18 apresenta os resultados comparados.

**Tabela 18.** Relação Ce/Ce\*\* encontrada para as amostras analisadas nesse estudo em comparação com os dados de 2013.

Local	Ano	Ce/Ce*
ETE Norte	2017	0,76
	2013	1,06
Braço do Torto	2017	1,92
	2013	0,84
Entrada Braço do Torto	2017	0,71
	2013	0,78
Barragem	2017	1,14
	2013	0,64
ETE Sul	2017	1,14
	2013	0,96
Ribeirão Bananal	2017	0,79
Ribeirão do Gama	2017	0,95
Ribeirão do Torto	2017	1,23
Riacho fundo	2017	0,95

Valores de Ce\* calculados com base na equação 8.

Os dados apresentados na Tabela 18 demonstram que as anomalias de Ce variam entre anomalias positivas e negativas. As anomalias positivas apresentam uma relação de  $Ce/Ce^* > 1$ , as anomalias negativas apresentam uma relação de  $Ce/Ce^* < 1$  e a ausência de anomalia é notada quando  $Ce/Ce^* \sim 1$ . As anomalias de Ce são causadas pela formação do  $Ce^{4+}$ , o que pode nos oferecer informações geoquímicas do ambiente no qual os ETRs se encontram.

As amostras que possuem resultados de  $Ce/Ce^* \sim 1$  são os tributários Riacho Fundo e Ribeirão do Gama. Essa informação sugere que a distribuição de Ce não se encontra particionada e que o ambiente não possui uma característica oxidante para a formação de  $Ce^{4+}$  que se encontra coordenado preferencialmente à matéria orgânica coloidal. As amostras que apresentaram  $Ce/Ce^* < 1$  são o Ribeirão Bananal, Entrada do Braço do Torto e ETE Norte. Essa informação sugere que o Ce se encontra no estado de oxidação  $Ce^{4+}$  o que afeta a partição do Ce na amostra. As amostras que apresentaram um índice de  $Ce/Ce^* > 1$  foram Braço do Torto, Barragem, ETE Sul e Ribeirão do Torto. Esse resultado sugere que há uma formação preferencial de  $Ce^{3+}$  na fase dissolvida. Esses resultados, entretanto, ainda carecem de estudos posteriores relativos ao teor de carbono orgânico total e de análises da fase coloidal, disponível nas membranas utilizadas para filtração das amostras. Assim, podemos avaliar e

corroborar a distribuição de ETR nas amostras com a fase coloidal.

Os resultados obtidos neste trabalho foram, de uma maneira geral, satisfatórios servindo para descrever a dinâmica dos ETRs e oferecer um novo parâmetro para avaliação de qualidade da água em nível regional e, quiçá, nacional. O Gd antropogênico se revelou como um potencial contaminante emergente, entretanto, são muito poucas as referências encontradas na literatura que constata a presença de Gd antropogênico em bacias hidrográficas brasileiras (de Campos e Enzweiler, 2016; Merschel et al., 2015). Para suprir esta demanda por informações, faz-se necessária a realização de mais estudos que busquem determinar Gd antropogênico em corpos aquáticos e em amostras de interesse ambiental.

## **5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS**

No presente trabalho foi possível determinar ETRs, incluindo Gd antropogênico, em amostras de água da Bacia do Lago Paranoá. Para tanto, foi necessário implementar um método nas dependências do Laboratório de Geocronologia da UnB e validá-lo de modo que seja possível expandir a linha de pesquisa e possibilitar estudos futuros de determinação de ETR em águas naturais. A precisão do método variou de 2,09% para o Ho a 16,52% para o La, valores aceitáveis para esse tipo de matriz, empregando Tm para cálculo dos ETRs. Os ensaios de recuperação também demonstraram resultados satisfatórios, variando de 79% para o Lu a 117% para o La, valores considerados bons quando consideramos a faixa de concentração sub-traço dos analitos nas amostras.

A análise do MR SLRS-6 satisfaz as exigências do método analítico para sua validação, oferecendo valores recuperação ainda melhores do que os obtidos para as amostras sintéticas e demonstra que o método conseguiu diminuir os erros provenientes do efeito de matriz. Os valores de recuperação variaram de 81% para o Tb e 105% para o Dy.

Através das determinações realizadas, foi constatado que a maior fonte de entrada de Gd antropogênico no Lago Paranoá advém das ETEs Sul e Norte, com concentrações encontradas de  $33,6 \pm 0,1 \text{ ng L}^{-1}$  e  $22,1 \pm 0,1 \text{ ng L}^{-1}$ , respectivamente, nas proximidades de cada uma das ETEs. O tributário que mais contribui para o aporte de Gd antropogênico no Lago Paranoá foi o Riacho Fundo com  $3,70 \pm 0,04 \text{ ng L}^{-1}$ , fator que pode estar associado ao descarte de esgoto nessa região.

As perspectivas futuras do trabalho visam comparar os resultados obtidos com valores encontrados em outros ambientes aquáticos, correlacionar os valores de ETRs com parâmetros de qualidade da água e, se possível, realizar novas campanhas amostrais na Bacia do Lago Paranoá e em outros corpos aquáticos do Distrito Federal.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aggarwal, J.K., Shabani, M.B., Palmer, M.R., Ragnarsdottir, K.V., 1996. Determination of the Rare Earth Elements in Aqueous Samples at Sub-ppt Levels by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry and Flow Injection ICPMS. *Anal. Chem.* 68, 4418–4423. <https://doi.org/10.1021/ac9602074>
- Aries, S., Valladon, M., Polvé, M., Dupré, B., 2000. A routine method for oxide and hydroxide interference corrections in ICP-MS chemical analysis of environmental and geological samples. *Geostand. Newsl.* 24, 19–31. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2000.tb00583.x>
- Barrat, J.-A., Keller, F., Amossé, J., Taylor, R. n., Nesbitt, R. w., Hirata, T., 1996. Determination of Rare Earth Elements in Sixteen Silicate Reference Samples by Icp-Ms After Tm Addition and Ion Exchange Separation. *Geostand. Newsl.* 20, 133–139. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1996.tb00177.x>
- Bau, M., Dulski, P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 143, 245–255. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(96\)00127-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00127-6)
- Bau, M., Knappe, A., Dulski, P., 2006. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. *Chemie der Erde - Geochemistry* 66, 143–152. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2006.01.002>
- Bayon, G., Barrat, J.A., Etoubleau, J., Benoit, M., Bollinger, C., Révillon, S., 2009. Determination of rare earth elements, Sc, Y, Zr, Ba, Hf and Th in geological samples by ICP-MS after Tm addition and alkaline fusion. *Geostand. Geoanalytical Res.* 33, 51–62. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2008.00880.x>
- Brünjes, R., Bichler, A., Hoehn, P., Lange, F.T., Brauch, H.J., Hofmann, T., 2016. Anthropogenic gadolinium as a transient tracer for investigating river bank filtration. *Sci. Total Environ.* 571, 1432–1440. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.06.105>
- Campos, F.F., Enzweiler, J., 2016. Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia River and Anhumas Creek, Southeast Brazil. *Environ. Monit. Assess.* 188. <https://doi.org/10.1007/s10661-016-5282-7>
- Deberdt, S., Viers, J., Dupré, B., 2002. New insights about the rare earth elements (REE) mobility in river waters. *Bull. la Société Géologique Fr.* 173, 147–160. <https://doi.org/10.2113/173.2.147>
- Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.L., Othoniel, C., 2002. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Res.* 36, 1102–1105. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00370-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00370-0)
- Fernandez, V., 2017. Rare-earth elements market: A historical and financial perspective. *Resour. Policy* 53, 26–45. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.05.010>
- Fisher, A., Kara, D., 2016. Determination of rare earth elements in natural water samples – A review of sample separation, preconcentration and direct methodologies. *Anal. Chim. Acta* 935, 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.05.052>
- Freslon, N., Bayon, G., Birot, D., Bollinger, C., Barrat, J.A., 2011. Determination of rare

- earth elements and other trace elements (Y, Mn, Co, Cr) in seawater using Tm addition and Mg(OH)<sub>2</sub> co-precipitation. *Talanta* 85, 582–587. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.04.023>
- Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., 2013. Trace Elements in River Waters, in: *Treatise on Geochemistry: Second Edition*. pp. 195–235. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00507-6>
- Goldstein, S.J., Jacobsen, S.B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* 89, 35–47. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(88\)90031-3](https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90031-3)
- Gonzalez, V., Vignati, D.A.L., Leyval, C., Giamberini, L., 2014. Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry? *Environ. Int.* 71, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.06.019>
- Gorbatenko, A.A., Revina, E.I., 2015. A review of instrumental methods for determination of rare earth elements. *Inorg. Mater.* 51, 1375–1388. <https://doi.org/10.1134/S0020168515140058>
- Harkins, W.D., 1917. The evolution of the elements and the stability of complex atoms. I. A new periodic system which shows a relation between the abundance of the elements and the structure of the nuclei of atoms. *J. Am. Chem. Soc.* 39, 856–879. <https://doi.org/10.1021/ja02250a002>
- Knappe, A., Möller, P., Dulski, P., Pekdeger, A., 2005. Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Chemie der Erde - Geochemistry* 65, 167–189. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2004.08.004>
- Kulaksiz, S., Bau, M., 2011. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. *Appl. Geochemistry* 26, 1877–1885. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.011>
- Kulaksiz, S., Bau, M., 2007. Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* 260, 361–371. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.06.016>
- Lacerda, M., 2017. Caesb começa a captar água do Lago Paranoá [WWW Document]. Caesb começa a captar água do Lago Paranoá. URL <https://www.agenciabrasilia.df.gov.br/2017/10/02/caesb-comeca-a-captar-agua-do-lago-paranoa/> (accesado 3.16.17).
- Lawrence, M.G., Ort, C., Keller, J., 2009. Detection of anthropogenic gadolinium in treated wastewater in South East Queensland, Australia. *Water Res.* 43, 3534–3540. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.04.033>
- Li, J., Verweij, R.A., van Gestel, C.A.M., 2018. Lanthanum toxicity to five different species of soil invertebrates in relation to availability in soil. *Chemosphere* 193, 412–420. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.040>
- LIANG, T., DING, S., SONG, W., CHONG, Z., ZHANG, C., LI, H., 2008. A review of fractionations of rare earth elements in plants. *J. Rare Earths* 26, 7–15. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60027-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60027-7)
- Merschel, G., 2015. Trace Element and Isotope Geochemistry of Particle- Reactive Elements in River Waters of the Amazon River Basin Doctor of Philosophy in Geosciences Department of Physics and Earth Sciences.
- Merschel, G., Bau, M., Baldewein, L., Dantas, E.L., Walde, D., Bühn, B., 2015. Tracing and tracking wastewater-derived substances in freshwater lakes and reservoirs: Anthropogenic gadolinium and geogenic REEs in Lake Paranoá, Brasilia. *Comptes Rendus - Geosci.* 347, 284–293.

- <https://doi.org/10.1016/j.crte.2015.01.004>
- Olmez, I., Sholkovitz, E.R., Hermann, D., Eganhouse, R.P., 1991. Rare Earth Elements in Sediments off Southern California: A New Anthropogenic Indicator. *Environ. Sci. Technol.* 25, 310–316. <https://doi.org/10.1021/es00014a015>
- Pagano, G., Guida, M., Tommasi, F., Oral, R., 2015. Health effects and toxicity mechanisms of rare earth elements-Knowledge gaps and research prospects. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 115, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.01.030>
- Piper, D.Z., Bau, M., 2013. Normalized Rare Earth Elements in Water, Sediments, and Wine: Identifying Sources and Environmental Redox Conditions. *Am. J. Anal. Chem.* 04, 69–83. <https://doi.org/10.4236/ajac.2013.410A1009>
- Ravichandran, M., 1996. Distribution of rare earth elements in sediment cores of Sabine-Neches Estuary. *Mar. Pollut. Bull.* 32, 719–726. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(96\)00032-X](https://doi.org/10.1016/0025-326X(96)00032-X)
- Rogowska, J., Olkowska, E., Ratajczyk, W., Wolska, L., 2018. Gadolinium as a New Emerging Contaminant of Aquatic Environment. *Environ. Toxicol. Chem.* 37, 1523–1534. <https://doi.org/10.1002/etc.4116>
- Rosman, K.J.R., Taylor, P.D.P., 1998. COMMISSION ON ATOMIC WEIGHTS AND ISOTOPIC ABUNDANCES \* ISOTOPIC COMPOSITIONS OF THE ELEMENTS 1997 Isotopic compositions of the elements 1997 ( Technical Report ).
- Scott M, M., 1994. Rare earth element geochemistry and the tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2025–2033.
- Shabani, M.B., Akagi, T., Masuda, A., 1992. Preconcentration of Trace Rare-Earth Elements in Seawater by Complexation with Bis ( 2-ethylhexyl ) Hydrogen Phosphate and 2-Ethylhexyl Dihydrogen Phosphate Adsorbed on a C , 8 Cartridge and Determination by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Society* 743, 737–743.
- Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A* 32, 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Sholkovitz, E.R., 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquat. Geochemistry* 1, 1–34. <https://doi.org/10.1007/BF01025229>
- Sholkovitz, E.R., 1992. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet. Sci. Lett.* 114, 77–84. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(92\)90152-L](https://doi.org/10.1016/0012-821X(92)90152-L)
- Smith, C., Liu, X.M., 2018. Spatial and temporal distribution of rare earth elements in the Neuse River, North Carolina. *Chem. Geol.* 488, 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.04.003>
- Song, H., Shin, W.J., Ryu, J.S., Shin, H.S., Chung, H., Lee, K.S., 2017. Anthropogenic rare earth elements and their spatial distributions in the Han River, South Korea. *Chemosphere* 172, 155–165. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.135>
- Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.-G., Muntau, H., van Leeuwen, H.P., Lobinski, R., 2000. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). *Pure Appl. Chem.* 72, 1453–1470. <https://doi.org/10.1351/pac200072081453>
- Thomas, R., 2002. TUTOR IAL A Beginner ' s Guide to ICP-MS - Part XI: Peak Measurement Protocol. *Spectroscopy* 17, 28–35.

- Yeghicheyan Delphine, Aubert Dominique, Bouhnik-Le Coz Martine, Chmeleff Jérôme, Djouraev Irina, Freydier Rémi, Granier Guy, Lacan Francois, Piro Jean-Luc, Rousseau Tristan, C.C., 2017. A new compilation of element concentrations in the Natural River Water Standard SLRS-6 (NRC-CNRC), in: Goldschmidt Conference 2017. Goldschmidt Conference 2017, Paris, France.
- Zhu, W., 1999. Advanced Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry Analysis of Rare Earth Elements: Environmental Applications.