



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS DE DISTRIBUIÇÃO DE
ELEMENTOS TERRAS RARAS EM *SOLANUM LYCOCARPUM*
EM DIFERENTES AMBIENTES TROPICAIS DO BRASIL POR
ATIVACÃO NEUTRÔNICA**

SHEILA PIORINO MARIA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientadora:
Dra. Ana Maria Graciano Figueredo

**São Paulo
2001**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS DE DISTRIBUIÇÃO DE
ELEMENTOS TERRAS RARAS EM *SOLANUM LYCOCARPUM* EM
DIFERENTES AMBIENTES TROPICAIS DO BRASIL POR ATIVAÇÃO
NEUTRÔNICA**

SHEILA PIORINO MARIA



Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para Obtenção do Grau de Mestre em Ciências na
Área de Tecnologia Nuclear-Aplicações.

Orientadora: Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo

São Paulo

2001

AGRADECIMENTOS

Quando me interessei pela química, por volta de meus quinze anos de idade, ao assistir minhas primeiras aulas do colegial, não sabia que poderia aprender tantas lições de vida com as que aprendi até hoje. Ao longo desse caminho conheci pessoas que se tornaram amigos, e que hoje felizmente ainda fazem parte da minha vida. A todas elas, gostaria de dedicar este trabalho, como forma de agradecimento.

À Ana Maria Graciano Figueiredo, pela orientação, dedicação, paciência, e amizade durante estes quatro anos de convivência. À Daniela Coccaro, pela amizade, carinho e incentivo. À Regina Beck Ticianelli, pela amizade e colaboração no trabalho. À todos os amigos da Radioquímica, pelo apoio e carinho em todos estes anos. À minha família, pelas oportunidades, apoio e respeito. Aos meus colegas do Instituto de Química, pelo carinho e apoio. Ao Dalton Hayakawa, pela força, incentivo, e amor.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão da bolsa de mestrado e apoio financeiro à realização deste trabalho (Processo Nº 97/14381-1).

Este trabalho foi realizado em colaboração com o MSc. em Ciências Biológicas Gregório Ceccantini, do Departamento de Botânica da Universidade Federal do Paraná e do Prof. Dr. Joel B. Sígolo do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, a quem gostaria de prestar meus agradecimentos pelo apoio demonstrado.

**ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS DE DISTRIBUIÇÃO DE ELEMENTOS
TERRAS RARAS EM *SOLANUM LYCOCARPUM* EM DIFERENTES AMBIENTES
TROPICAIS DO BRASIL POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA**

SHEILA PIORINO MARIA

RESUMO

Neste trabalho, determinou-se a concentração de oito elementos terras raras (ETR), a saber, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb Yb e Lu, por análise por ativação neutrônica instrumental (AANI), em folhas de plantas da espécie *Solanum lycocarpum*, uma planta típica de cerrado, amplamente distribuída no Brasil.

Os resultados obtidos na análise dos materiais de referência CRM Pine Needles (NIST 1575) e Spruce Needles (BCR 101) comprovaram a exatidão e precisão da AANI para a determinação de ETR em plantas.

Para avaliar a efetividade de absorção dos ETR provenientes do solo, coletaram-se e analisaram-se também amostras do solo onde estas plantas se desenvolveram. As regiões estudadas foram: Salitre, MG, Lagoa da Pampulha e Bairro das Mangabeiras, ambos em Belo Horizonte, MG, Serra do Cipó, MG, e Cerrado de Emas, localizado em Piassununga, SP.

A avaliação dos dados obtidos foi feita através do cálculo dos fatores de transferência solo-planta e de diagramas normalizados para os valores dos condritos, tanto para a planta como para o substrato. Estes resultados apontaram diferentes fatores de transferência dos ETR presentes no solo às plantas, de acordo com as variações de concentração do substrato. Os diagramas de normalização em relação aos condritos apresentaram padrões de distribuição semelhantes para o solo e para a planta em todos os locais estudados, mostrando um enriquecimento dos ETR leves (La a Sm) em relação aos ETR pesados (Eu a Lu), menos absorvidos. Estes resultados indicam que os ETR leves encontram-se disponíveis para a planta nas camadas mais superficiais do solo. A semelhança entre os padrões de distribuição dos ETR para a espécie *Solanum lycocarpum* sugere uma absorção típica dos ETR por esta espécie, apesar das diferenças significativas no substrato.

STUDY OF THE DISTRIBUTION CHARACTERISTICS OF RARE EARTH ELEMENTS IN *SOLANUM LYCOCARPUM* FROM DIFFERENT TROPICAL ENVIRONMENTS IN BRAZIL BY NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS

SHEILA PIORINO MARIA

ABSTRACT

In this work, the concentration of eight rare earth elements (REE), La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb and Lu, was determined by neutron activation analysis (INAA), in plant leaves of *Solanum lycocarpum*. This species is a typical Brazilian “cerrado” plant, widely distributed in Brazil.

The analysis of the plant reference materials CRM Pine Needles (NIST 1575) and Spruce Needles (BCR 101) proved that the methodology applied was sufficiently accurate and precise for the determination of REE in plants .

In order to better evaluate the uptake of the REE from the soil to the plant, the host soil was also analyzed by INAA. The studied areas were Salitre, MG, Serra do Cipó, MG, Lagoa da Pampulha and Mangabeiras, in Belo Horizonte, MG, and Cerrado de Emas, in Pirassununga, SP.

The results were analyzed through the calculation of transfer factors soil-plant and by using diagrams normalized to chondrites. The data obtained showed different transfer factors from soil to plant as the substrate changes. Similar distribution patterns for the soil and the plant were obtained in all the studied sites, presenting an enrichment of the light REE (La to Sm), in contrast to the heavy REE (Eu to Lu), less absorbed. These results indicate that the light REE remain available to the plant in the more superficial soil layers. The similarity between the distribution patterns indicates a typical REE absorption by this species, in spite of the significant differences in the substratum .

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
INTRODUÇÃO.....	1
I.1. OS ELEMENTOS TERRAS RARAS (ETR).....	1
I.2. A IMPORTÂNCIA ECONÔMICA DOS ETR.....	2
I.2.1. <i>Reservas e recursos mundiais</i>	2
I.2.2. <i>Aplicações comuns</i>	3
I.2.2.1. <i>Catalisadores</i>	4
I.2.2.2. <i>Metalurgia</i>	4
I.2.2.3. <i>Compostos para polimento de vidros</i>	5
I.2.2.4. <i>Manufatura de vidro e cerâmicas</i>	5
I.2.2.5. <i>Fósforos</i>	6
I.2.2.6. <i>Perspectivas de mercado para as terras raras</i>	6
I.3. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA (AAN) NA DETERMINAÇÃO DE ETR EM PLANTAS.....	7
I.3.1. <i>Análise por Ativação Neutrônica Instrumental</i>	9
I.3.2. <i>Princípios do método</i>	9
I.3.2.1. <i>Reações Nucleares</i>	10
I.4. ESTUDOS SOBRE O TEOR DE ETR EM PLANTAS.....	13
I.5. ESTE TRABALHO.....	15
I.5.1. <i>Considerações sobre a espécie Solanum lycocarpum</i>	18
I.6. OBJETIVOS.....	18
CAPÍTULO II.....	19
OCORRÊNCIA DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM PLANTAS.....	19
II.1 INTERAÇÕES QUÍMICAS DOS METAIS NO MEIO AMBIENTE.....	20
II.1.1 <i>Principais reações bioquímicas de metais</i>	20
II.2. PROCESSOS DE ABSORÇÃO DE METAIS DO SOLO PELAS PLANTAS.....	21
II.2.1. <i>Principais processos do solo</i>	21
II.3. INTERAÇÕES BIOQUÍMICAS DOS METAIS NAS PLANTAS.....	24
II.3.1. <i>A natureza dos parceiros de reação bioquímica</i>	24
II.3.2. <i>Funções bioquímicas e mecanismos de controle de compostos metálicos</i>	25
II.3.3. <i>Mecanismos de eliminação de metais</i>	25
II.4. DISTRIBUIÇÃO DOS ETR NO MEIO AMBIENTE E EM ORGANISMO VIVOS.....	26
II.4.1. <i>Absorção, acúmulo, e metabolismo em animais e humanos</i>	26
II.4.2. <i>Efeitos em animais e humanos</i>	26
II.4.3. <i>Efeitos bioquímicos miscelâneos</i>	27
II.4.4. <i>Elementos terras raras (ETR) em plantas</i>	28
CAPÍTULO III.....	31
PARTE EXPERIMENTAL.....	31
III.1. REGIÕES ESTUDADAS.....	31
III.2. PROCEDIMENTOS PARA A COLETA DE AMOSTRAS DE PLANTAS E SOLO.....	35
III.2.1. <i>Coleta de amostras de Solanum lycocarpum</i>	35

III.2.2. Coleta de amostras de solo	36
III.2.3. Preparação das amostras de plantas	37
III.2.4. Preparação das amostras de solo	38
III.3. MATERIAIS DE REFERÊNCIA	41
III.4. MEDIDAS DE PH DOS SOLOS ANALISADOS	42
III.5. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA	42
III.5.1. Preparo dos padrões	44
III.5.2. Preparação dos materiais de referência, amostras, e padrões para irradiação	45
III.5.3. Irradiação e Medidas	46
III.5.3.1. Condições Experimentais	46
III.5.3.2. Espectrometria gama	46
III.5.3.3. Interferência dos Produtos de Fissão do Urânio	47
III.6. CÁLCULO DAS CONCENTRAÇÕES	49
CAPÍTULO IV	50
RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
IV.1. ANÁLISE DOS RESULTADOS	50
IV.2. ANÁLISE DOS MATERIAIS DE REFERÊNCIA	51
IV.3 ANÁLISE DE AMOSTRAS DE SOLANUM LYCOCARPUM E SOLO DAS REGIÕES ESTUDADAS	53
IV.4. DIAGRAMAS DE CONCENTRAÇÃO DE ETR NORMALIZADOS EM RELAÇÃO AOS CONDRIOS	61
IV.5 FATORES DE TRANSFERÊNCIA	65
IV.5.1. DIAGRAMAS DE TRANSFERÊNCIA SOLO-PLANTA	65
CAPÍTULO V	68
CONCLUSÕES	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1. Os Elementos Terras Raras (ETR)

Os elementos terras raras, lantânio a lutécio (números atômicos 57-71), são membros do Grupo IIIA da tabela periódica e têm propriedades químicas e físicas bastante semelhantes. Esta uniformidade provém da natureza de suas configurações eletrônicas, que leva a um estado de oxidação 3+ particularmente estável, e a um decréscimo pequeno mas constante do raio iônico com o aumento do número atômico, para determinado número de coordenação. Apesar da similaridade em seu comportamento químico, estes elementos podem ser parcialmente fracionados através de vários processos petrológicos e mineralógicos. A ampla variedade de tipos e tamanhos de estruturas poliédricas para a coordenação de cátions em minerais formadores de rochas fornecem os meios para este fracionamento químico, um fenômeno de relevada importância em geoquímica.

Um crescimento significativo do interesse na geoquímica dos ETR surgiu porque se observou que o grau de fracionamento de ETR medido em uma rocha ou um mineral poderia ser um indicador de sua gênese. Além disso, novas técnicas analíticas possibilitariam a determinação quantitativa dos ETR, tanto como grupo ou individualmente, em análises de rotina.

O elemento mais leve do Grupo IIIA, o escândio, apresenta uma química suficientemente diferente para ser descrito à parte, devido ao pequeno raio de seu íon 3+. O termo lantanídeos é somente aplicado aos catorze elementos que seguem o lantânio na tabela periódica (i.e., La a Lu).

Achou-se conveniente dividir os ETR em dois sub-grupos: de La a Sm (números atômicos e massas menores), os chamados terras raras leves (ETRL), e de Gd a Lu (números atômicos e massas maiores), denominados terras raras pesadas (ETRP).

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

I.1. Os Elementos Terras Raras (ETR)

Os elementos terras raras, lantânio a lutécio (números atômicos 57-71), são membros do Grupo IIIA da tabela periódica e têm propriedades químicas e físicas bastante semelhantes. Esta uniformidade provém da natureza de suas configurações eletrônicas, que leva a um estado de oxidação 3+ particularmente estável, e a um decréscimo pequeno mas constante do raio iônico com o aumento do número atômico, para determinado número de coordenação. Apesar da similaridade em seu comportamento químico, estes elementos podem ser parcialmente fracionados através de vários processos petrológicos e mineralógicos. A ampla variedade de tipos e tamanhos de estruturas poliédricas para a coordenação de cátions em minerais formadores de rochas fornecem os meios para este fracionamento químico, um fenômeno de relevada importância em geoquímica.

Um crescimento significativo do interesse na geoquímica dos ETR surgiu porque se observou que o grau de fracionamento de ETR medido em uma rocha ou um mineral poderia ser um indicador de sua gênese. Além disso, novas técnicas analíticas possibilitariam a determinação quantitativa dos ETR, tanto como grupo ou individualmente, em análises de rotina.

O elemento mais leve do Grupo IIIA, o escândio, apresenta uma química suficientemente diferente para ser descrito à parte, devido ao pequeno raio de seu íon 3+. O termo lantanídeos é somente aplicado aos catorze elementos que seguem o lantânio na tabela periódica (i.e., La a Lu).

Achou-se conveniente dividir os ETR em dois sub-grupos: de La a Sm (números atômicos e massas menores), os chamados terras raras leves (ETRL), e de Gd a Lu (números atômicos e massas maiores), denominados terras raras pesadas (ETRP).

Ocasionalmente o termo terras raras intermediários (ETRI) é empregado para aqueles de Pm a Ho, aproximadamente.

Os ETR, portanto, tendem a ocorrer preferencialmente, em qualquer forma natural, sob a forma de grupo do que sozinhos ou em combinações de apenas alguns deles. Eles são litofílicos, concentrando-se predominantemente no silicato ao invés de fases metálicas ou de sulfetos quando ambos estão presentes. Tendem a estar “dispersos”, uma vez que estão presentes em quantidades traço em muitos minerais, ocorrendo apenas raramente em altas concentrações. Há incerteza em relação às concentrações de ETR nas principais camadas que constituem a Terra (HENDERSON, 1984).

A maioria dos ETR possuem brilho, sendo metais prateados maleáveis, dúcteis, e geralmente macios o suficiente para serem cortados com faca. Alguns lantanídeos como La, Eu, Ce, Nd, e Pr, são altamente reativos, ficando com aspecto de corroído e perdendo o brilho quando em contato com o ar. Outros como Gd, Ho, Tm, e Yb são reativos em ar úmido, mas não em ar seco, enquanto Sm, Tb, Dy, Er, e Lu são geralmente estáveis (MERIAN, 1991).

I.2. A Importância Econômica dos ETR

I.2.1. Reservas e recursos mundiais

As abundâncias de cério, neodímio, e lantânio na crosta terrestre são superiores às de chumbo, estanho e cobalto. Os ETR são constituintes de diversos minerais de rochas ígneas, xisto, e silicatos; entretanto, as duas maiores fontes de produção comercial são monazita (que é um fosfato) e bastnesita (um fluorcarbonato). As reservas mundiais de ETR são abundantes e certamente irão durar além do próximo século. Entretanto, eles não estão igualmente distribuídos nos minerais, o que pode reduzir sua disponibilidade, devido a problemas de extração destes elementos (GUPTA et. al., 1992).

A produção mundial de terras raras é dominada pela produção de bastnesita pela empresa “Mountain Bass”, na Califórnia e pela “Baotou”, na China, como subproduto da mineração do ferro.

A maior parte destas reservas (cerca de 50%) se encontra na China (aproximadamente 43.000 toneladas), seguida pelos Estados Unidos, Austrália e Índia.

Apesar de não contar com as maiores reservas, os Estados Unidos foram os principais processadores e produtores de terras raras, além de maiores exportadores e

consumidores. A produção brasileira de monazita em 1998 foi de 997 toneladas. As reservas estimadas atingem 44.000 toneladas.

Depósitos abundantes de monazita são encontrados em praias na Índia, bacias de areia em rios do Brasil, Austrália, Malásia, e Estados Unidos (sul da Califórnia). A produção anual de óxidos de ETR é da ordem de 25000 ton a 50000 ton . A separação e purificação de ETR constituem processos de alto custo (KACZMARECK, 1980).

A China é rica em recursos de terras raras, tendo feito grande progresso em pesquisa e desenvolvimento dos ETR desde a década de 80. A produção de ETR neste país atingiu posição de liderança mundial, seguindo a tendência de aplicação cada vez mais significativa destes elementos em materiais avançados (WANG et. al., 1996).

Aparentemente outros depósitos de ETR serão descobertos em vários ambientes geológicos. Neste contexto, o carbonatitos constituem um excelente alvo de exploração.

1.2.2. Aplicações comuns

As propriedades e aplicações individuais dos ETR foram intensivamente investigadas entre os anos de 1930 e 1960, especialmente por sua concentração nos resíduos de produção do tório. Surgiram mercados para o lantânio em vidros ópticos, e cério no ramo de polimento.

Conforme a aplicação, os ETR são requeridos em diversos graus de pureza, dependendo dos tipos de propriedades desejadas (de grupo ou individuais). De forma geral, eles são produzidos em três graus de pureza (GREINACHER, 1980). Primeiramente, sem nenhuma separação e em proporções nas quais se encontram naturalmente no mineral (cerca de 53% de Ce, 25% de La, 16% de Nd, 5% de Pr, 2% de outros), ou em resíduos de extração de ETR específicos. O uso de ETR não separados é encontrado em ampla escala na indústria de aço em catálise e em polimento de vidros. Em segundo lugar, uma simples separação química pode resultar em produtos que podem conter de 60-90% do elemento desejado. Neste tipo de produto, os elementos associados são puramente diluentes, não tendo efeito sobre a eficácia do elemento desejado, sendo que o custo é mantido mínimo. Um exemplo deste caso é a produção de ímãs permanentes. Já a dispendiosa preparação de óxidos de ETR extremamente puros (98-99,999%), é reservada a aplicações onde a pureza é realmente essencial, como em fósforos (luminescência) e aplicações eletrônicas.

Aproximadamente 98% dos ETR produzidos são utilizados na forma de misturas em metalurgia, produtos químicos e catalisadores, manufatura de vidros e compostos para polimento. Entretanto, os fósforos são os produtos de aplicação de ETR que possuem o maior valor de mercado (HENDERSON, 1984; MERIAN, 1991).

I.2.2.1. Catalisadores

Entre um quarto e um terço do total da produção total de ETR é utilizada na destilação catalítica na indústria do petróleo. Esta e outras funções catalíticas utilizam preferencialmente misturas de ETR a elementos específicos do grupo. Catalisadores de sílica-alumina amorfos foram utilizados nos processos de destilação até 1964, quando a catálise promovida por zeólitas foi introduzida. As zeólitas contêm uma proporção de aluminossilicatos de terras raras e são substancialmente superiores a catalisadores amorfos em sua atividade e seletividade na produção de gasolina (HENDERSON, 1984).

Cloretos de terras raras são também utilizados na recuperação de cloro do sub-produto ácido hidrocloreto. Fosfato de terras raras, contendo lantânio ou cério, é utilizado como catalisador na produção de cresol e xilenol (MOORE, 1979 *apud* HENDERSON, 1984).

Uma aplicação potencial dos catalisadores de ETR é o controle da poluição da por emissão (exaustão) de gases. Os níveis aceitáveis de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos não queimados e óxidos de nitrogênio (NOx) em gases de exaustão de motores vêm sendo continuamente reduzidos por legislações sucessivas.

O cério é também um componente catalisador eficiente em reações de oxigenação de hidrocarbonetos, como em fornos auto-limpantes, apesar de haver grande competição com compostos de grande área de superfície, como óxidos de metais alcalinos terrosos e metais de transição (ROSS, 1975 *apud* HENDERSON, 1984).

I.2.2.2. Metalurgia

Os usos mais importantes dos ETR em metalurgia do ferro são no controle da quantidade e forma de inclusões de sulfeto na produção de aço ou ferro dúctil. Outras funções são a melhora no funcionamento a quente de super ligas incomuns e na produção de ligas altamente resistentes à oxidação.

Os ETR são utilizados como adições secundárias a ligas de magnésio, sendo as mais importantes, alumínio, bronze, e latão. Micro-adições de ETR ao alumínio e suas ligas aumentam a dureza, força tensora e ductilidade, melhoram a resistência ao calor, vibração e corrosão; e modificam a porosidade do metal fundido e a forma de inclusão não metálica (RAMAN, 1977 *apud* HENDERSON, 1984).

A presença de pequenas quantidades de ETR aumenta a resistência à oxidação e de superligas de cobalto, níquel, expostas à reação com fumos de exaustão de turbinas a gás. Adições de ETR a ligas de cobre melhoram sua resistência mecânica à baixa temperatura, e sua ductilidade à alta temperatura.

I.2.2.3. Compostos para polimento de vidros

Os compostos de cério praticamente substituíram a zircônia e o óxido de ferro vermelho em polimento de vidros, nos EUA. A maior demanda de polidores de vidros é da indústria oftálmica. Outros mercados são o de placas e face de televisores, espelhos e lâminas de vidro (HENDERSON, 1984).

I.2.2.4. Manufatura de vidro e cerâmicas

Os ETR são utilizados na indústria de vidro também como descolorantes, agentes corantes, ou na produção de vidros especiais. Na indústria de cerâmica, pequenas quantidades de certos óxidos de ETR são utilizados como pigmentos em superfícies vítreas coloridas (HENDERSON, 1984).

1.2.2.5. Fósforos

Fósforos de terras raras para tubos de TV coloridos, telas de intensificação de raios-X, e tubos luminosos fluorescentes são alguns dos usos mais importantes desenvolvidos para os ETR nos últimos anos.

Os setores mais importantes de uso final na década de 90 continuam a ser a manufatura de aços, catálise da destilação de petróleo, e polimento de vidros. Os setores do mercado que podem apresentar grande demanda por ETR, substituindo outros onde esta demanda tende a diminuir, incluem imãs, catalisadores para automóveis, cerâmicas, e supercondutores. O aumento na capacidade de produção dos principais países produtores pode levar a uma redução nos preços de óxidos de terras raras. Um aumento significativo na demanda por ítrio em cerâmicas avançadas e supercondutores, entretanto, pode levar a uma diminuição na capacidade de separação, e conseqüentemente a um aumento nos preços dos ETR comercializados individualmente (SPOONER, 1991).

1.2.2.6. Perspectivas de mercado para as terras raras

A perspectiva para a indústria de terras raras mostra-se animadora, com previsão de expansão contínua. O crescimento mundial tem sido estimado em aproximadamente 2,6% ao ano, e previsões para este ano sugerem uma demanda 2 a 4 vezes maior. O uso dos elementos individuais cada vez mais puros, de compósitos, e a expansão do potencial de aplicação são os fatores que contribuem para o crescimento do mercado.

Na Tabela 1 são apresentados dados sobre o mercado mundial de terras raras em 1992, e dados de projeção para o ano 2000. Como descrito anteriormente, os Estados Unidos são os maiores produtores e consumidores de terras raras, principalmente nas áreas de catálise, vidros, e metalurgia. O Japão tem um importante papel no consumo de vidros e magnetos. Já a China concentra o consumo nas áreas de metalurgia e catálise. Prevê-se que a maior demanda de produtos contendo terras raras seja para imãs, com crescimento estimado em 180 a 360%.

Tabela I.1. Mercado mundial de terras raras em 1992 (em tons. de óxidos de terras raras) (KINGSNORPH, 1994)

Aplicação	EUA	Europa	Japão	China	Outros	Total em 1992	Projeção para 2000 (10 ³ Ton)
Catalisadores	3395	3235	510	2120	1040	10850	12,5-14
Vidros	2210	2175	2900	810	2355	10650	14-20
Metalurgia	1140	685	215	3615	4795	10450	13-16
Magnetos	450	210	1065	315	110	2150	6-10
Cerâmicos	330	455	865	125	75	1850	0,5-2,5
Fosforados	170	325	350	300	155	1300	2-4
Outros	90	95	65	965	35	1250	1-3
Total	8335	7180	5970	8250	8795	38500	50-70

I.3. Análise por Ativação Neutrônica (AAN) na determinação de ETR em plantas

A Análise por Ativação Neutrônica (AAN) tornou-se um importante instrumento de ajuda ao estudo de elementos traço em diversos campos da ciência, como geoquímica e bioquímica, devido às vantagens apresentadas.

A AAN proporciona uma redução significativa dos erros sistemáticos. Os processos físicos envolvidos são bem conhecidos; o crescimento e decaimento radioativo são rigorosamente exponenciais. O número de reações nucleares energeticamente possíveis a partir de um dado nuclídeo é pequeno, podendo ser enumeradas através da simples inspeção de uma tabela de nuclídeos. A espectroscopia gama de alta resolução permite a identificação qualitativa e quantitativa dos nuclídeos presentes. A densidade das linhas dos raios gama num intervalo de energia é pequena comparada à resolução dos detectores modernos. A presença de possíveis interferentes pode ser, de maneira geral, prontamente testada, quando linhas múltiplas de determinada energia são emitidas.

A complementaridade em relação a outros métodos é mais uma característica da AAN. Diversos elementos podem ser quantificados por meio de reações nucleares, sendo os limites de detecção oferecidos por outras técnicas, para determinados elementos, mais baixos. Não menos importantes, os tipos de erros aos quais os métodos nucleares estão sujeitos devem-se aos diferentes fenômenos físicos, e portanto provavelmente proporcionam uma tendência diferente aos resultados.

A ausência do branco analítico e outros problemas relacionados à dissolução representam um das vantagens da AAN. Exceto pelas etapas de preparação da amostra a ser irradiada, não há necessidade de se utilizar um branco analítico. No caso dos outros métodos analíticos, é necessário que o analito esteja em solução, requerendo etapas adicionais de preparação, onde há chance de contaminação do mesmo. Isso se torna muito vantajoso no caso de matrizes de difícil dissolução devido à complexidade química e estrutural. É o caso de rochas, tecidos humanos e também da maioria das plantas.

A incerteza do método também pode ser determinada. O processo aleatório de decaimento radioativo fornece uma estimativa *a priori* da variação a ser esperada entre as amostras. Um simples teste-t consegue mostrar se as estatísticas de contagem são o fator limitante na precisão. A acuidade pode ser comparada à precisão em níveis inferiores a 1%, mesmo para uma fonte radioativa em decaimento.

A espectroscopia gama é um processo analítico multielementar, cujos componentes se adicionam linearmente. O decaimento radioativo adiciona a dimensão tempo, que geralmente pode agir como um separador físico para a resolução de componentes interferentes.

A AAN mostra-se aplicável à análise de muitos elementos em níveis de sub-picograma. A opção de separação química após a irradiação é geralmente possível, com a finalidade de remover a interferência de radionuclídeos.

Os resultados obtidos são independentes do estado químico dos elementos. A AAN baseia-se em fenômenos físicos que ocorrem no núcleo do elemento. Desta forma, o estado químico como é definido pela ligação dos átomos, não tem influência sobre os resultados. Não há efeitos de matriz, como ocorre em outras técnicas analíticas, baseadas em propriedades atômicas e variações das mesmas (IAEA-TECDOC-564, 1990).

1.3.1. Análise por Ativação Neutrônica Instrumental

Com o uso de métodos automáticos para manipulação de amostras, espectrometria gama com detectores sólidos, e processamento de dados por computador, geralmente pode-se medir o sinal de cerca de trinta elementos simultaneamente, sem separação química. Este tipo de aplicação, envolvendo procedimentos exclusivamente instrumentais para a análise de elementos-traço é geralmente denominada Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (AANI).

Dos métodos físicos determinativos, a Análise por Ativação Neutrônica (AAN) é um dos mais sensíveis e versáteis. A Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (AANI) é multielementar, permitindo a determinação de vários elementos em níveis de partes por milhão (ppm) e de alguns em partes por bilhão. Uma das vantagens deste método consiste na não destruição da amostra, sendo portanto desnecessário a sua decomposição, o que pode levar à perda de analito.. Além disso, se a contaminação ocorre após a irradiação da amostra os resultados não serão alterados. Por estes e outros motivos, a AAN é considerada uma das técnicas mais adequadas para a determinação de vários elementos em amostras ambientais, como Au, Co, Sb e ETR.

1.3.2. Princípios do método

Uma combinação de prótons e nêutrons em um núcleo atômico pode ter um excesso de energia, que o torna instável. Neste caso, esta energia será liberada por meio de decaimento radioativo, sob a forma de radiação nuclear. O núcleo instável, emissor de radiação, é denominado radionuclídeo.

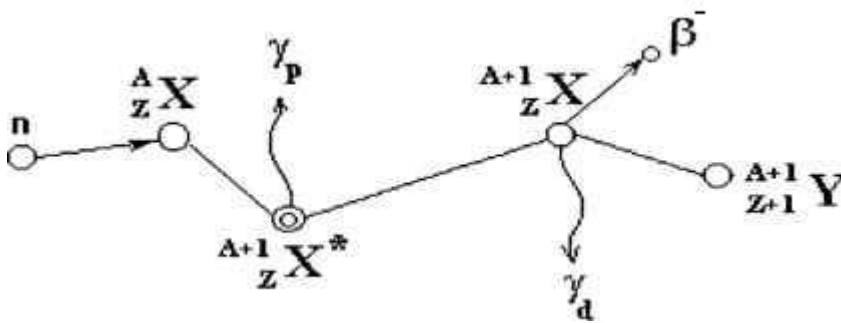
Pode-se distinguir quatro tipos de radiação nuclear: α , β , β^+ , γ . A radiação gama é o tipo escolhido na análise por ativação, por ser monoenergética e característica do núcleo emissor. Seu alto poder de penetração e baixa interação com a matéria permitem que análise seja não destrutiva .

O método de Análise por Ativação Neutrônica baseia-se nas propriedades do núcleo, radioatividade, interação da radiação com a matéria e consiste basicamente na produção de radionuclídeos artificiais a partir de elementos estáveis para análise qualitativa e quantitativa, por meio de medidas das radiações emitidas por estes radionuclídeos.

I.3.2.1. Reações Nucleares

A Análise por Ativação Neutrônica requer a conversão de um núcleo estável em um núcleo radioativo, ou radionuclídeo. Esta conversão é atingida através de uma reação nuclear, resultante da irradiação ou bombardeamento de um núcleo-alvo com nêutrons, partículas energéticas carregadas, e radiação gama.

A Figura I.1 ilustra a seqüência de eventos que ocorre em uma reação nuclear do tipo (n, γ) .



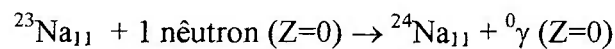
Onde: γ_p – raios gama pronto

γ_d – raios gama de decaimento

Figura I.1. Esquema da seqüência de eventos de uma reação nuclear

Um fluxo de nêutrons interage com um núcleo alvo, através de uma colisão inelástica, dando origem a um núcleo composto de alta energia de excitação. Este núcleo formado é instável e passa rapidamente para uma configuração mais estável. Este processo envolve, geralmente, a emissão de partículas nucleares e raios gama.

Exemplo:



A probabilidade de ocorrer a reação nuclear resultante do bombardeamento do núcleo é expressa pela secção de choque. A secção de choque é definida como a área do

núcleo exposta ao fluxo de nêutrons e depende do núcleo atômico, da reação considerada, do tipo de partícula e de sua energia.

Na maioria dos casos o nuclídeo formado é radioativo e sofre decaimento emitindo raios gama até atingir uma configuração estável. A Análise por Ativação com Nêutrons, utiliza-se das medidas destes raios gama característicos, para identificar os elementos e determinar seu teor na amostra.

A atividade induzida, ou o número de desintegrações por unidade de tempo, é diretamente proporcional à quantidade do isótopo de interesse presente na amostra. Isso possibilita que as medidas das radiações gama de energia característica de um núcleo específico, forneçam as concentrações deste elemento.

Quando uma amostra é irradiada sob um fluxo de nêutrons a atividade induzida em um elemento pode ser expressa pela equação geral da AAN:

$$A_0 = \frac{\phi \sigma N m f [1 - e^{-0,693 \text{ tirr}/t_{1/2}}]}{M} \quad (\text{Equação I.1})$$

No método de Análise por Ativação com Nêutrons comparativo, a concentração de um elemento é obtida pela comparação das taxas de contagens das amostras e padrões, os quais foram irradiados simultaneamente e contados na mesma geometria. Este método elimina incertezas quanto aos parâmetros nucleares, eficiência do detector e reduz a equação para o cálculo da atividade induzida à uma equação mais simplificada.

$$A_{0a} = \frac{z \phi \sigma N m_a f [1 - e^{-0,693 t_{da}/t_{1/2}}]}{M} \quad (\text{Equação I.2})$$

$$A_{0p} = \frac{z \phi \sigma N m_p f [1 - e^{-0,693 t_{dp}/t_{1/2}}]}{M} \quad (\text{Equação I.3})$$

onde: z - coeficiente de detecção

ϕ - fluxo de nêutrons

σ - secção de choque

N - número de Avogadro

m_a - massa do elemento na amostra

m_p - massa do elemento no padrão

f - abundância isotópica do nuclídeo alvo

M - massa atômica do elemento

A_a - atividade da amostra

A_p - atividade do padrão

Quando o tempo de irradiação da amostra é igual ao tempo de irradiação do padrão, a relação entre as duas equações resulta em:

$$\frac{A_a}{A_p} = \frac{m_a}{m_p} \quad (\text{Equação I.4})$$

Em termos de concentração tem-se que:

$$Ca = \frac{m_p \cdot A_a \cdot e^{0,693 \left(\frac{t}{t_{da}} - \frac{t}{t_{dp}} \right) \frac{t}{1/2}}}{A_p \cdot M_a} \quad (\text{Equação I.5})$$

onde os índices a e p se referem a amostra e padrão, respectivamente:

A = taxa de contagens

M_a = massa total de amostra

$t_{1/2}$ = meia vida do radioisótopo

m_p = massa do elemento no padrão

Ca = concentração do elemento na amostra

t_d = tempo de decaimento

O termo $e^{0,693 \left(\frac{t}{t_{da}} - \frac{t}{t_{dp}} \right) \frac{t}{1/2}}$ da relação, permite o cálculo das taxas de contagens da amostra e do padrão para o mesmo tempo de decaimento.

A análise por ativação é um dos métodos mais importantes para a análise de traços, como é o caso dos ETR provavelmente na maioria das espécies de plantas. Uma das principais vantagens dessa técnica é a capacidade de determinação de muitos elementos com alta sensibilidade, mesmo quando estes se encontram em concentrações muito baixas (BODE *et al.*, 1989).

I.4. Estudos sobre o teor de ETR em plantas

Já existem algumas informações a respeito das concentrações de ETR em espécies vegetais. Markert (1987) analisou os ETR em *Vaccinium vitisidaea* e *Pinus sylvestris*, e nos solos onde essas plantas cresceram, demonstrando que esses elementos exibem padrões de distribuição típicos de amostras geológicas, e que o conteúdo total dos ETR nessas espécies parece ser independente da concentração do solo. Apesar de normalmente os teores dos ETR em plantas serem muito baixos, já existem referências de espécies que apresentam teores excepcionalmente elevados. O gênero *Carya* sp., por exemplo, pode apresentar concentração total dos ETR ao redor de 2300 ppm (MARKERT, 1987).

GORBUNOV *et. al.* (1993), num estudo sobre o conteúdo de ETR em diferentes elementos do meio ambiente, incluindo solo e vegetais nativos e introduzidos através da agricultura, afirmaram haver uma possível introdução artificial dos ETR no meio ambiente, por meio da utilização de fertilizantes à base de fosfato. Os altos coeficientes de correlação encontrados levaram os autores a postular que a distribuição de ETR nos vegetais ocorre de acordo com leis específicas para este grupo de elementos.

AIDID (1994) , estudando amostras das espécies *Pelthoporum pterocarpum* e *Impatiem balsamia* e do solo dos locais de amostragem, na Malásia, verificou que a abundância e os padrões de distribuição dos ETR em partes de plantas são governados pelas abundâncias e padrões de distribuição destes elementos no solo. Observou também que o acúmulo de ETR em certas plantas está relacionado à sua idade e que os diferentes órgãos das plantas possuem propriedades acumulativas diferentes.

WITTENBACH *et. al.* (1996), analisando amostras de folhas asciculares de pinheiro e outras árvores da Noruega e os solos da mesma região, verificaram que as variações de concentração entre as amostras de solo eram pequenas. Já entre as árvores, estas variações foram maiores. Observou-se também que há um fracionamento entre as árvores e o solo, e também entre diferentes árvores. Uma anomalia negativa bastante evidente para Ce foi observada para as plantas, em relação ao solo.

TAKADA *et. al.* (1996), determinaram as concentrações dos lantanídeos em amostras de samambaias de diferentes locais no Japão, comparando estes valores com os obtidos para folhas de noqueira-amarga (hicória) e tabaco. A abundância relativa de La e Ce se mostrou bastante semelhante nas três plantas. Já para os outros lantanídeos (Nd, Sm, Gd, Dy, e Lu) os valores foram consideravelmente mais baixos para as folhas de samambaias.

Em 1998, novamente Takada *et. al.*, analisando os teores de ETR em folhas de samambaias coletadas de diferentes pontos no Japão, observaram uma forte correlação entre quaisquer dois ETR considerados, exceto nas relações entre Tb e outros ETR, sugerindo que há uma diferença na disponibilidade destes elementos ou em suas características de absorção pela planta, devido à características particulares do meio ambiente.

WITTENBACH *et. al.* (1998), determinando a concentração de ETR em amostras de seis diferentes espécies de plantas, no solo e no extrato do solo, retirados de um mesmo local, mostraram que a distribuição individual dos ETR na plantas difere daquela

apresentada pelo solo e extrato de solo. Entre as espécies analisadas, não houve, em geral, semelhança no padrão de distribuição. Neste mesmo ano Wittenbach et al., num estudo sobre a distribuição de ETR em plantas de vários tipos, num mesmo sítio de amostragem, em Chanéaz, na Suíça, mostraram que há uma grande variação em relação ao solo, tanto em termos de concentração como padrão de distribuição, sendo a variação entre amostras de plantas de uma mesma espécie bem maior que a variação entre amostras de solo, sugerindo comportamento diferente para cada ETR, em cada indivíduo.

CHUA et. al. (1998) realizaram um estudo demonstrando as vias de acumulação de ETR em cana-de-açúcar, concluindo que uma alta concentração de ETR na atmosfera ou no solo, provocada por uma contaminação do meio ambiente, pode levar a um acúmulo em várias partes da planta, podendo proporcionar um efeito tóxico devido ao consumo de produtos derivados da cana-de-açúcar pelo homem.

A análise por ativação neutrônica foi utilizada para a determinação de ETR e metais pesados em ascículas de pinheiro e no solo de uma região industrial em Murmansk, Península de Kola, Rússia (PERESEDOV *et al.*, 1997). Foram analisados cerca de 40 elementos em agulhas de pinheiro e em solos de diferentes locais e verificou-se a contaminação de vários elementos, inclusive de ETR. Wang *et al.* (1997) determinaram a concentração e as características de distribuição dos ETR em folhas, caule e raízes de 17 plantas naturais, e no solo onde elas cresceram, em uma área de mineração de ETR, no Sul da China, por ativação neutrônica. Os resultados obtidos mostraram altas concentrações de ETR na maioria das plantas analisadas, especialmente nas folhas da samambaia *Dicranopteris dichotoma*, que apresentou altíssimos teores de ETR total (675-3358 $\mu\text{g g}^{-1}$). Observaram também que, em geral, os padrões de distribuição dos ETR em todas as partes da planta eram similares e refletiam as características do solo.

1.5. Este trabalho

Apesar de se encontrarem na literatura estudos sobre a concentração de ETR em plantas, as informações a respeito de espécies tropicais são muito limitadas. No Brasil, até o presente, existem poucos trabalhos que abordam o conteúdo de ETR em plantas. CECCANTINI *et al.* (1996) estudaram o teor de ETR em folhas de várias espécies de plantas do complexo máfico-ultramáfico de Salitre, Minas Gerais, em relação ao conteúdo

do solo e das águas de percolação. LIMA E CUNHA *et al.* (1995) estudaram a espécie *Solanum lycocarpum*, uma planta típica de cerrado amplamente distribuída no Brasil, no complexo alcalino-ultramáfico de Catalão I, Goiás. Esses complexos, devido à mineralogia das rochas originais, apresentam altos teores de ETR no solo.

Como a espécie *Solanum lycocarpum* é uma espécie de ampla distribuição, ocorrendo em diferentes regiões do Brasil, com o objetivo de se estudar os teores de ETR e as relações de concentração planta-solo nessa espécie, e comparar os resultados obtidos em diferentes ambientes tropicais do Brasil, foram analisadas folhas de *Solanum lycocarpum*, conhecida como lobeira ou fruta do lobo, e amostras do solo, em cinco regiões distintas.

Inicialmente, foram analisadas amostras provenientes do complexo alcalino-ultramáfico de Salitre, em Minas Gerais, por ativação neutrônica. Esta região mostrou-se interessante para estudo devido à alta concentração de ETR apresentada pelo solo. Com o propósito de se obter mais informações sobre as características de distribuição dos ETR na espécie *Solanum lycocarpum*, folhas da planta e amostras do solo do “Cerrado de Emas”, Pirassununga, São Paulo, foram analisados por ativação neutrônica. O solo dessa região é originário de rochas básicas, e não apresenta altos teores de ETR. Dando continuidade ao trabalho, foram analisadas amostras de plantas da mesma espécie e do solo coletados na Serra do Cipó, em Minas Gerais, uma região afastada de centros urbanos.

Até esta etapa, haviam sido analisadas plantas coletadas em áreas tropicais distantes de regiões urbanas ou industriais. Entretanto, a importância tecnológica dos ETR tem se tomado cada vez mais significativa, devido à sua crescente utilização na indústria moderna. As maiores aplicações dos ETR são nas áreas de laser de estado sólido e materiais supercondutores. A demanda de ETR para utilizações industriais está crescendo rapidamente, e esses processos industriais podem resultar em emissões desses elementos para o meio ambiente. Alguns ETR em particular podem ser introduzidos preferencialmente no ambiente por atividades antropogênicas. Conseqüentemente, a contaminação ambiental por ETR em amostras biológicas pode se tornar importante. Com o objetivo de se verificar possíveis diferenças nas concentrações e padrões de distribuição de ETR na espécie estudada em regiões urbanas, analisaram-se plantas dessa mesma espécie, assim como o solo onde elas se desenvolveram, coletados em áreas urbanas, por ativação neutrônica. Os locais escolhidos foram as margens da Lagoa da Pampulha, e o

Bairro das Mangabeiras, onde existem populações de *Solanum lycocarpum*. Ambos estão situados na região metropolitana de Belo Horizonte, Minas Gerais.

I.5.1. Considerações sobre a espécie *Solanum lycocarpum*

A *Solanum lycocarpum* é uma espécie da família das *Solanaceae*, originária do Brasil, sendo popularmente conhecida pelos nomes: fruto do lobo, lobeira, baba de boi, jurubeba etc. É uma planta perene, arbustiva, ereta, ramificada, de caule pubescente e armado de acúleos curvos, medindo de 1 a 2 m de altura, com reprodução por sementes. Suas folhas são alternas, pecioladas, profundamente sinuadas e sublobadas, algumas vezes com acúleos sobre a face dorsal da nervura principal.

As inflorescências desta espécie são terminais, em panículas abertas, e suas flores são pequenas, de coloração azulada ou violácea. Seu fruto constitui numa baba globosa, glabra, de coloração branco-esverdeada, de 10 a 12 mm de diâmetro.

É uma planta daninha bastante freqüente, infestando principalmente pastagens, lavouras perenes, pomares, beira de estradas e terrenos baldios. Apresenta nítida preferência por solos arenosos.

Esta planta é muito utilizada na medicina caseira como agente calmante, analgésico, sedativo, diurético e anti-inflamatório. Suas raízes e frutos são amargos, desobstruentes, tônicos e febrífugocolagogos. É indicada em casos de inapetência, atonia gástrica e debilidade. Empregada também nas febres biliosas, implaudismo, afecções hepáticas, icterícia, engorgitamento do fígado e do baço. A infusão da raiz é utilizada contra a hepatite.

É amplamente distribuída no território brasileiro, ocorrendo mais freqüentemente nos cerrados. Sua distribuição geográfica é representada na Figura I.2 (LORENZI, 1991).

I.6. Objetivos

Estabelecer uma metodologia para a determinação de ETR em amostras de plantas e solo por análise por ativação neutrônica.

Com os dados obtidos nos diferentes locais de estudo, poder-se-á conhecer os teores de ETR na espécie *Solanum lycocarpum* em diferentes ambientes tropicais do Brasil, estudar as suas características de distribuição em relação ao substrato e verificar possíveis diferenças de concentração dos ETR entre as áreas estudadas.

CAPÍTULO II

OCORRÊNCIA DE ELEMENTOS QUÍMICOS EM PLANTAS

A maior porcentagem da massa de órgãos vivos de uma planta (os que demonstram metabolismo ativo) são compostos, em média, de 85-90% por água. A matéria seca da maioria das plantas consiste dos seguintes elementos: carbono (44,5%), oxigênio (42,5%), hidrogênio (6,5%), nitrogênio (2,5%), fósforo (0,2%), enxofre (0,3%), e metais alcalinos e alcalinos terrosos; potássio (1,9%), cálcio (1,0%), e magnésio (0,2%). Desta forma, em contraste com a crosta terrestre, a maior parte da massa de vida orgânica é composta principalmente por não-metais. Os nove elementos listados anteriormente são também denominados macroelementos, pois ocorrem na vegetação em quantidades elevadas. Há também os denominados microelementos, os quais estão presentes nas plantas em concentração reduzida, mas que são vitais à maioria das plantas (MARKERT, 1993).

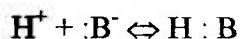
Os macroelementos e microelementos são, para as plantas, nutrientes necessários ao desenvolvimento; sua função não pode ser substituída por nenhum outro elemento. Portanto, são considerados essenciais e também pode ser chamados de macronutrientes e micronutrientes, respectivamente. A divisão da tabela periódica em elementos essenciais e não-essenciais nem sempre parece ser adequada, pois há inúmeras exceções no reino animal, principalmente quando se compara plantas superiores com as demais.

Além dos macronutrientes e micronutrientes, uma outra série de elementos químicos também está presente nas plantas (ADRIANO, 1986). Os elementos lantânio, cério, bário, bromo, e muitos outros também ocorrem em concentrações similares àquelas dos micronutrientes. Assim, no futuro, o uso cada vez mais comum de técnicas multielementares instrumentais, e as novas questões biológicas, pode resultar no aumento do número de elementos considerados essenciais. Por exemplo, os elementos flúor, iodo, níquel, selênio, estanho, e vanádio, já são considerados essenciais em animais (MARKERT, 1993).

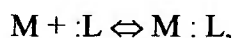
II.1 Interações químicas dos metais no meio ambiente

II.1.1 Principais reações bioquímicas de metais

A estrutura eletrônica de um elemento determina sua reatividade no meio ambiente, tanto fora como dentro de organismos. Uma vez que todas as moléculas e íons tendem a aumentar a estabilidade eletrônica de seus elétrons de valência durante as reações químicas, tem-se que as interações entre bases de Lewis (i.e., doadores de pares de elétrons) e ácidos de Lewis (receptores de pares de elétrons) são também determinadas por este mecanismo. Um exemplo simples do comportamento clássico ácido-base é apresentado a seguir:



De maneira similar, dá-se a formação de complexo metal-ligante em solução:



M representando um metal. Esta reação pode ser considerada como uma troca de par de elétrons ou uma reação ácido de Lewis/ base de Lewis. Mesmo reações heterogêneas, como as do tipo mostrado a seguir, podem ser consideradas da mesma maneira:



Deve-se manter em mente que dois importantes problemas inorgânicos presentes nos sistemas de solo de hoje, chuva ácida e poluição por metais, são ambos manifestações de distúrbios ácido-base antropogênicos num senso mais amplo. A deposição de acidez resulta da produção intensiva de ácidos de Brønsted, como H_2SO_4 e HNO_3 , acabando com a capacidade de neutralização nos ecossistemas. A poluição por metais introduz quantidades excessivas de certos metais ácidos de Lewis aos ecossistemas. A consequência ecológica disto é função dos tipos e quantidades de bases de Lewis, do status redox (pE) e do pH. A chuva ácida, que leva a menores valores de pH na biota, em muitos casos aumenta a solubilidade e a biodisponibilidade de íons metálicos nas soluções de solo.

Ligantes potenciais (bases de Lewis) como parceiros de reação para a quantidade aumentada de ácidos de Lewis incluem ligantes contendo O, N e S, por exemplo, na forma de OH, NH, e SH. Alguns ligantes típicos em soluções de solo contendo o grupo carboxila são ácido fórmico, ácido acético, oxálico, e cítrico (todos presentes entre 0,05-5 mmol/L em soluções de solo). Uma grande variedade de parceiros de reação ligantes incluem aqueles derivados de anéis benzênicos, aos quais grupos carboxila (para formar ácidos carboxílicos benzênicos) ou grupos hidroxila (para formar grupos fenólicos) podem ser ligados em diferentes arranjos (concentrações típicas entre 0,05-0,3 μmol/L). As concentrações de ligantes orgânicos em soluções de solo são entretanto tipicamente altas quando comparadas com as concentrações de metais (menor ou igual a 0,001 μmol/L para elementos traço).

As constantes de estabilidade de complexos em sistemas de solo e de plantas são características importantes. Estas constantes são determinadas pelo tipo de ligante, na matriz no solo e na planta (ácido húmico, ácidos fúlvicos, ácidos orgânicos simples, material orgânico em geral) bem como pH e força iônica.

Muitos íons são absorvidos ou incorporados em componentes orgânicos e inorgânicos não apenas pela sua afinidade com certos ligantes, mas também por causa do tamanho adequado de seu raio iônico para a substituição por outros íons. Através de absorção e mecanismos de substituição, a incorporação de cátions em minerais do solo e de plantas torna-se possível, bem como em sistemas de transporte de proteínas carregadoras. Por exemplo, algumas funções biológicas do Ca^{2+} parecem ser perturbadas pela presença de Y^{3+} , La^{3+} , ou Ce^{3+} (EVANS 1983), os quais possuem raios iônicos similares (aproximadamente 120 ppm).

II.2. Processos de absorção de metais do solo pelas plantas

II.2.1. Principais processos do solo

O solo é um material heterogêneo, contendo fases com ou sem vida, uma fase líquida (ou solução do solo), e uma fase gasosa. As fases sólidas são parte de um sistema de armazenamento e suprimento de metais, que estão em última estância disponíveis à

planta apenas na fase líquida. Esta última age para movimentação dos íons à superfície das raízes.

Os componentes da fase gasosa influenciam também na biodisponibilidade dos metais: (i) A concentração de oxigênio influencia o estado redox e é também importante para a respiração das raízes, que é um pré-requisito para a absorção ativa pela membrana (ii) A concentração de dióxido de carbono influencia no pH da solução do solo e portanto na solubilidade de muitos metais (MARKERT, 1993).

As fases sólidas do solo, inorgânicas ou orgânicas, são negativamente carregadas em sua superfície como consequência de duas categorias principais de reação: 1) partículas inorgânicas como minerais de argila com íons de alumínio e silício (Al^{3+} e Si^{4+}) podem sofrer substituição isomorfa parcial, o que significa que estes cátions tri a tetra-valentes são substituídos por cátions de menor carga, resultando num aumento líquido em unidades de carga negativa; 2) partículas orgânicas geralmente apresentam dissociação dos íon de hidrogênio de ácidos carboxílicos e grupos fenólicos em condições de pH de solo, resultando também em carga negativa adicional. Estas cargas negativas, levando à adsorção de muitos metais, são importantes sistemas de armazenamento dos mesmos, permitindo sua retenção no solo, mesmo em condições extremas de umidade, quando todos os elementos solúveis poderiam ser lixiviados do solo. Estes cátions também podem ser substituídos por outros cátions, um fenômeno denominado troca catiônica. Solos com alta capacidade de troca catiônica irão reter e suprir uma quantidade maior de metais às raízes.

Ânions geralmente não são absorvidos, mas permanecem em solução, já que são repelidos pela carga negativa das superfícies. Eles estão bem mais sujeitos à lixiviação por movimento da água do que os cátions. Entre os ligantes inorgânicos, esta lixiviação é mais pronunciada em cloretos (Cl^-) e nitratos (NO_3^-), enquanto fosfato e sulfato podem se ligar a partículas do solo contendo alumínio ou ferro em troca por íons hidroxila (OH^-).

A absorção de metais do solo por plantas através de suas raízes para suas partes situadas acima do solo ou seus órgãos de armazenagem subterrâneos depende da quantidade total presente no solo, da porção do total que está acessível para as raízes, e da habilidade das plantas de transportar metais através da interface solo-raiz. Estes fatores não são independentes, mas interagem, por exemplo, quando a absorção afeta o crescimento da planta, no caso de deficiência ou de níveis tóxicos de metais presentes.

A quantidade presente no solo deriva-se, primeiramente, de fontes naturais, mas pode ser substancialmente aumentada pelas atividades industriais e agrícolas do homem (MERIAN, 1991)

Como dito anteriormente, a disponibilidade de um elemento às plantas em qualquer tipo de solo é determinada por sua forma química e sua posição no solo. Os elementos mais prontamente disponíveis são aqueles presentes na chamada solução do solo no estado iônico ou como compostos orgânicos solúveis; e os menos disponíveis são aqueles firmemente ligados a estruturas de sólidos, por exemplo, dentro do retículo cristalino de minerais de rochas primárias. Entre estes extremos, estão aqueles associados a sítios carregados em superfícies de partículas bastante pequenas, como argila e silte, e em matéria orgânica, os quais, juntos, formam o que pode ser chamado de complexo de troca. Estes sítios são caracterizados por sua habilidade de realizar troca catiônica.

A interface solo-raiz não se comporta como uma peneira inerte e passiva. A superfície da raiz é uma fronteira ativa com características que variam de espécie para espécie que depende de cada elemento em particular. A capacidade de troca de cátions, é uma propriedade das raízes que pode ser medida com reprodutibilidade e a qual é geralmente maior para dicotiledônias do que para monocotiledônias (MERIAN, 1991). Além disso, o ambiente do solo imediatamente adjacente às raízes pode ser fortemente influenciado pelos exsudatos das mesmas, de maneira que, além dos processos bioquímicos de transferência através de paredes celulares dentro da raiz, processos químicos de dissolução, quelação, e precipitação fora das raízes também ocorrem. A atividade microbiana na rizosfera representa um fator adicional que deve ser levado em consideração. Elementos podem ser acumulados nas raízes de plantas, por exemplo, Al, Cu, e Fe, às vezes sem transferência mensurável aos tecidos localizados acima do solo, mesmo em casos de menor taxa de crescimento (MARKERT, 1993).

II.2.2. Processos de absorção pelas raízes

Para a absorção de moléculas de água não existe mecanismo específico; a água sempre se movimenta em resposta às forças físicas, de compartimentos de alto potencial de água (como o solo e as raízes) para compartimentos de baixo potencial de água (como nas folhas e no ar). Em fenômenos de transporte em massa, tanto no solo como na planta, íons metálicos e não-metálicos podem ser transportados dentro do sistema de água. Se não há

fluxo para transporte, os íons poderão entrar nas células de plantas somente por transporte passivo (difusão) ou por transporte ativo (por proteínas carregadoras em sítios de membranas), sendo a difusão o principal mecanismo de transporte tanto na interface solo-planta como dentro da planta. Sob condições de altas taxas de fluxo de água e altas concentrações de metais na solução do solo, o fluxo na solução do solo tem um papel importante na disponibilidade dos metais para a planta.

A absorção de água pelas raízes ocorre primariamente na região posterior à alongação (prontamente posterior), onde crescem os pelos das raízes. Enquanto o transporte de água no solo e no xilema ocorre primeiramente por transporte de volumes, o transporte dentro da raiz pode ocorrer de diferentes maneiras.

O local exato onde ocorre a absorção de metais pelas raízes é, de certa forma, diferente, dependendo do metal em questão. Alguns metais, em algumas plantas, são absorvidos primariamente na região apical, outros são absorvidos ao longo de toda a superfície da raiz.

Quando a absorção de metais pela raiz é alta e a concentração nutriente de metais no solo é baixa, a absorção de metais é limitada por difusão. Em situações de baixas taxas de difusão (comparadas às taxas de absorção) aparecerá uma zona de depressão de íons metálicos adjacente à superfície da raiz. As raízes depreciariam rapidamente o solo adjacente à sua superfície, se não tivessem uma capacidade de crescimento contínuo. A absorção de metais, e, de forma geral, o suprimento de nutrientes, dependem tanto da capacidade de absorção como das características de crescimento do sistema de raízes.

A absorção de íons metálicos por células da epiderme e do córtex parece acontecer por transporte ativo, pelo menos em alguns casos, como para K^+ e Na^+ e alguns ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-). O transporte para o xilema pode ser passivo ou ativo, uma questão ainda não elucidada, especialmente no caso de outros cátions metálicos. (MARKERT, 1993).

II.3. Interações bioquímicas dos metais nas plantas

II.3.1. A natureza dos parceiros de reação bioquímica

Um acúmulo alto, embora não tóxico, de metais em células vivas de plantas só será possível se as interações metabólicas tóxicas de metais forem bloqueadas. Um armazenamento fisiologicamente controlado em altas concentrações geralmente incluirá a

formação de complexos em compartimentos de células selecionados, ou em alguns casos também pode ocorrer incorporação em partes estruturais da planta ou formação de espécies metálicas voláteis. Os parceiros solúveis ligantes podem ser ácidos orgânicos simples, aminoácidos, peptídeos, fitoquelatina, proteínas ou outras estruturas.

Muitos metais não essenciais podem ser incorporados a moléculas orgânicas e estruturas de plantas como análogos de metais essenciais podendo portanto se tornar prejudiciais, uma vez que eles influenciam no funcionamento correto dos processos bioquímicos. Na literatura, é reportado que alguns metais interagem em certos sítios bioquímicos, como por exemplo, cobalto e níquel, cádmio, zinco e cobre, etc. Os efeitos são diversos para diferentes enzimas.

II.3.2. Funções bioquímicas e mecanismos de controle de compostos metálicos.

Há uma tendência para muitos elementos de um aumento em concentração ao término da estação de crescimento da planta, que difere de acordo com o clima da região (MARKERT, 1993). As razões são diversas. Por um lado a acumulação contínua durante a estação de crescimento deve, na maioria dos casos, levar a concentrações mais altas no final deste período. Uma outra razão é que cada vez mais são depositados aerossóis, levando a uma maior exposição das folhas e portanto ao acúmulo em sua superfície, e em parte até no interior da planta, em consequência da absorção pelas folhas.

II.3.3. Mecanismos de eliminação de metais

A quantidade de metal que em determinado momento foi incorporada a uma planta cormófito estará fortemente ligada ao tecido da planta e será liberado no meio ambiente apenas após a desintegração de toda a planta ou de parte dela. Existem apenas alguns caminhos para a eliminação de metais, geralmente com efeitos moderados. São alguns deles:

- Queda de folhas: O conteúdo de metal de uma planta pode, até certa porcentagem, ser perdido através da queda das folhas ou perda de partes da casca (como em árvores) ou em parte inteiras do broto durante as estações seca ou fria.

- Lixiviação: Os metais podem, até certo ponto, ser lixiviados através da cutícula das plantas, mas a maior parte do conteúdo metálico geralmente estará firmemente preso no interior da planta. É possível que chuvas ácidas ajam em favor deste mecanismo por alteração da estrutura cuticular.

II.4. Distribuição dos ETR no meio ambiente e em organismo vivos

Como mencionado anteriormente, os ETR são amplamente distribuídos e são encontrados em abundância na crosta terrestre, em uma faixa relativamente ampla.

Nas áreas próximas a grandes depósitos de ETR, estudos de caminhos de transporte de quatro destes elementos do solo para as plantas e animais de fazenda demonstraram que a absorção e a abundância no solo decrescem na seguinte ordem: Ce > La > Th > Sm (MERIAN, 1991)

II.4.1. Absorção, acúmulo, e metabolismo em animais e humanos

Os ETR são geralmente absorvidos em quantidades muito pequenas através da mucosa gastrointestinal. No homem, eles tendem a se acumular no fígado e nos ossos, sendo que a exposição ocupacional pode elevar as concentrações em órgãos específicos. Apesar das concentrações no fígado e nos rins serem equivalentes, um acúmulo duas vezes maior foi detectado nos pulmões de operários de fundição de minérios, quando comparado ao controle (MERIAN, 1991). A concentração de La nestes trabalhadores não decresceu com o passar do tempo após a exposição, indicando que estes elementos têm uma meia-vida biológica longa.

II.4.2. Efeitos em animais e humanos

Os ETR possuem várias propriedades biológicas que podem torná-los úteis como agentes terapêuticos em doenças como a artrite. Isto inclui a inibição da ativação de linfócitos, secreção de células mediada por estímulo, e quimiotaxia e agregação neutrofílica, inibição de colagenase, e estabilização de fibrilas de colágeno (EVANS, 1983).

II.4.3. Efeitos bioquímicos miscelâneos

Por causa de seu tamanho e densidade de carga, postulou-se que os lantanídeos devem ter uma alta afinidade eletrostática por qualquer sítio negativo de ligação de Ca^{2+} (MERIAN, 1991). Seguindo esta tendência, o La pode competir com ou substituir o Ca^{2+} de seu sítio de ligação, agindo como um antagonista biológico.

Nenhum ETR é conhecido por ser nutricionalmente essencial ao homem ou aos animais; entretanto, muitos podem substituir cálcio em vários processos biológicos mediados por este elemento, um fator que, de acordo com Evans (1983) pode trazer risco a várias destas funções. Os ETR possuem propriedades químicas e espectroscópicas únicas, que os tornam ferramentas poderosas para examinar propriedades bioquímicas, como a estrutura e função de sítios de ligação de cálcio em proteínas, enzimas, transportadores de membranas biológicas, e respostas de estímulo-excitação cálcio-acopladas em células (EVANS, 1983).

Enquanto a toxicidade da maioria dos ETR é considerada geralmente baixa, tecnologias novas e em desenvolvimento podem aumentar o nível de vários destes elementos no meio ambiente e, conseqüentemente, o nível de exposição dos trabalhadores (MERIAN, 1991).

II.4.4. Elementos terras raras (ETR) em plantas

Os elementos terras raras (ETR) são conhecidos como o grupo de elementos mais adequados para a compreensão da evolução química da crosta terrestre. Assim, muitos trabalhos são encontrados na literatura sobre a distribuição e abundância dos ETR do ponto de vista geoquímico e mineralógico (HENDERSON, 1984). Entretanto, pouco se conhece sobre seus teores, seu comportamento e absorção pelas plantas a partir do solo (MARKERT, 1987; KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1984). Isso se deve, principalmente, à dificuldade analítica para sua determinação, especialmente em plantas, onde se apresentam em muitas vezes em concentrações na faixa de partes por bilhão e até partes por trilhão (MARKERT *et al.*, 1989). Com o uso de metodologias analíticas sensíveis, como o ICP-MS (MARKERT & DE LI, 1991) e Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (AANI) (CAPLAN *et al.*, 1987), tem sido possível aprofundar os estudos nessa área.

A técnica ICP-MS, surgida a partir da junção do ICP à espectrometria de massa, apresenta grande sensibilidade. Entretanto, por causa dos limites de detecção extremamente baixos, exige-se mais da etapa de preparação das amostras. Por outro lado, uma vez preparadas as amostras, é possível fazer várias determinações em um curto espaço de tempo, reduzindo a demanda de tempo, com conseqüente aumento do potencial de análise. Esta técnica vem sendo aplicada amplamente nos últimos anos, como citado nos parágrafos a seguir.

Trabalhos recentes, envolvendo ICP-AES, também mostram o estudo da relação entre as concentrações dos ETR em plantas com a sua variação no solo. ICHIHASHI *et al.* (1992) estudaram os teores de ETR em folhas de plantas e no solo da cidade de Matsuyama, no Japão. Esses autores observaram que algumas plantas parecem ter uma alta capacidade de acumular ETR, e que essa capacidade varia com o teor de ETR no solo. Essa característica indica a possibilidade de uso de determinadas espécies de plantas como monitores de possíveis contaminações do ambiente, inclusive em áreas urbanas.

SUMMERTON (1992), analisando a espécie *Halosarcia halocnemoides* de, planta com alta tolerância a sal, em uma área onde funcionou uma instalação de tratamento de urânio e monazita, verificou, através do cálculo das taxas de concentração dos ETR nas plantas em relação ao solo, que haviam diferenças significativas em relação às mesmas

taxas de concentração em ambiente naturais, com incorporação aparentemente preferencial para os ETRL

FU *et al.* (1998) determinaram todos os lantanídeos em uma espécie de samambaia (*Matteuccia*), e no solo adjacente, por ICP-MS. As amostras de solo foram divididas em duas partes: solúvel em HCl e HNO₃ e outra, solúvel em HF. Os resultados deste estudo sugerem que os ETR presentes nessa espécie são provenientes dos silicatos do solo.

Atualmente existem poucos trabalhos que se referem especificamente aos mecanismos de acúmulo de ETR em plantas. Trabalhos realizados no Japão (ICHIHASHI *et al.*, 1992) e na China (CHUA *et al.*, 1998) sugerem que certas espécies sejam acumuladores naturais destes elementos, podendo talvez ser utilizadas como bioindicadores.

Concentrações de ETR individuais em plantas terrestres se encontram entre 0,0001 e 140 mg·kg⁻¹ em peso seco. Os ETR, em altas concentrações, podem inibir o crescimento das plantas. O lantânio pode interferir no metabolismo do cálcio e magnésio nas plantas. Evans (1983) sugere que os ETR aumentam os níveis de absorção e transporte de fosfatos. Na China, fertilizantes contendo lantanídeos são utilizados como forma de obter-se colheitas melhores.

É importante destacar que os ETR, bem como outros metais, estão disponíveis às plantas principalmente na forma de íons livres, provenientes da solução do solo. Por outro lado, alguns estudos mostram que certos ETR podem ser absorvidos sob a forma de quelatos. Estes dados indicam que as relações entre plantas e ETR são complexas, e dependem de diversos fatores relacionados às plantas e ao solo. Por exemplo, a biodisponibilidade dos ETR está relacionada também ao pH do solo ou da solução do solo (ICHIHASHI *et al.*).

Pouco se conhece a respeito do comportamento das espécies tropicais. LIMA E CUNHA *et al.* (1993) abordaram alguns aspectos relativos ao comportamento biogeoquímico dos elementos terras raras, no que se refere aos processos de absorção e concentração destes elementos na espécie *Solanum lycocarpum*, no complexo alcalino de Catalão I, em Goiás. Através do cálculo do Coeficiente Biológico de Absorção (BAC) (LIMA E CUNHA *et al.*, 1995), representado pela razão entre o conteúdo do elemento nas cinzas de plantas e o conteúdo do elemento no solo, rocha ou crosta terrestre, os autores obtiveram um valor igual a 11,5 para os ETRL e 0,38 para os ETRP, evidenciando uma forte absorção dos primeiros. Propôs-se que essa absorção preferencial seja decorrente de

processos semelhantes aos que ocorrem em materiais biogênicos, onde os ETRL são incorporados mais prontamente que os ETRP, devido ao seu número de coordenação maior, que predomina sobre o efeito de polarização, que aumenta com o número atômico.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Regiões estudadas

O complexo alcalino-carbonatítico de Salitre está situado nas proximidades da cidade de Patrocínio a NNE de Araxá, Minas Gerais, na região do Alto Parnaíba. As coordenadas gráficas são 19°00'S e 46°45'W. Próximo à borda leste ocorre uma depressão de características pantanosas, denominada Lagoa Campestre. O sítio de amostragem de *Solanum lycocarpum* e do solo está localizado na borda sudeste dessa depressão.

Devido à mineralogia das rochas originais, que contêm perovskita, apatita e calzirtita, esses alteritos apresentam altos teores de ETR (até 5% Σ ETR₂O₃). O desgaste destas rochas originaram uma cobertura laterítica espessa. Os solos resultantes da meteorização das rochas do complexo, de acordo com (APATI, 1997) são constituídos por grãos angulares e arredondados de magnetita-ilmenita, goethita, perovskita, anatásio, leucóxênio (mistura de óxidos de titânio criptocristalinos), apatita, barita, pirocloro, rutilo, caulinita, titanita e quartzo imerso em matriz argilosa contendo finas plaquetas de vermiculitas.

Mariano e Marchetto (*apud* APATI, 1997) relatam acumulação relativa de magnetita ilmenita residual e altas quantidades de anatásio associado a Nb, Sr, e ETR nos solos residuais de Salitre.

Os complexos de Salitre I, Catalão I, (mencionado anteriormente), Serra Negra etc., constituem excelentes laboratórios naturais para investigação da influência das variações climáticas sobre o ciclo floresta – savana e os ritmos de alteração do substrato. São bacias endorréicas, desenvolvidas sobre rochas alcalinas-carbonatíticas, que num contexto geomorfológico de relativa simplicidade, oferecem condições para o estudo da fase residual da alteração lateritizante, enriquecida em fósforo, nióbio, titânio e terras raras.

Nestes estudos, pode-se caracterizar o ciclo geoquímico de elementos de interesse econômico, tais como Nb, Ti, ETR, P, etc., que normalmente ocorrem nas rochas formadoras da crosta terrestre em quantidades de traços, mas que nestes complexos alcalinos aparecem formando importantes concentrações.

O clima predominante na região é tropical subquente semi-úmido com 4 meses secos, com temperatura média anual de 20°C. A temperatura máxima de 36°C é alcançada nos meses de outubro, novembro ou dezembro e a temperatura mínima às vezes chega próxima a 0°C nos meses de junho ou julho. A precipitação média anual é de 1700 mm, com chuvas concentradas nos meses de dezembro a fevereiro e seca nos meses de maio a agosto (APATI,1977).

Sobre os solos lateríticos, ocorrem diversas fisionomias de cerrado (cerrado “sensu stricto”, campo sujo, campo cerrado), onde é comum a presença de arbustos de *Solanum lycocarpum*. Estas fisionomias estão distribuídas, principalmente, na borda da lagoa, circundando-a parcialmente, e nos espaços resultantes da remoção da mata.

A maior parte da região encontra-se recoberta por vegetação típica de cerrado, a qual apresenta-se com diversos graus de perturbação. As principais perturbações detectadas são: fogo, em frequência excessiva, pastoreio e aragem do solo.

Considerando o posicionamento da vegetação remanescente na mata, a uniformidade dos solos e a aparência jovem das coberturas de cerrado, conclui-se que, provavelmente, a cobertura vegetal predominante, num passado relativamente recente (alguns séculos), seja a fisionomia florestal do cerrado, o cerradão ou mata estacional semi-decídua.

Foram coletados e analisados dez indivíduos de uma mesma população de plantas da espécie *Solanum lycocarpum*, e amostras de solo de diferentes profundidades, a saber, de 0 a 85cm.

O Cerrado de Emas está localizado nas proximidade do município de Pirassununga, no estado de São Paulo, sudoeste do Brasil. O solo desta região é composto por latossolo vermelho, com 40-60% de argila, originária de rochas básicas. A vegetação é típica de cerrado. Foram coletados e analisados dez indivíduos, e amostras de solo de diferentes profundidades (0 a 100cm).

A Lagoa da Pampulha localiza-se em Belo Horizonte, Minas Gerais. O solo desta região é originado de rochas ácidas, quartzo feldspáticas. Os dois primeiros metros pertencem a aterro de origem desconhecida, uma vez que a lagoa foi artificialmente urbanizada. O restante do perfil pode ser definido como latossolo amarelo claro. As plantas da espécie *Solanum lycocarpum* coletadas neste local se encontravam sob a forma de árvores de pequeno e médio porte. Foram coletados e analisados três indivíduos de uma mesma população, e amostras de solo de diferentes profundidades (0 a 320cm).

O Bairro das Mangabeiras localiza-se também em Belo Horizonte, Minas Gerais. O solo é originado de rochas itabiríticas, de coloração vermelho escuro. A vegetação encontrada era constituída por árvores de pequeno porte. Foram coletados e analisados três indivíduos de uma mesma população, e amostras de solo de diferentes profundidades (0 a 60cm).

A Serra do Cipó se encontra a aproximadamente cem quilômetros de Belo Horizonte, Minas Gerais. O solo coletado é residual de rochas quartzíticas, de coloração amarelo claro. Argila de coloração clara encontra-se entremeada com areia fina a grossa, de composição quartzoza. Foram coletados e analisados quatro indivíduos de uma mesma população, e amostras de solo de diferentes profundidades (0 a 70cm).

As fisionomias de *Solanum lycocarpum* encontradas nos pontos de coleta são apresentadas na Figura III.1



Figura III.1.b. Árvore.



Figura III.1.c. Arbusto.



Figura III.1.c. *Solanum lycocarpum* do Cerrado de Emas, Pirassununga, São Paulo.



Figura III.1.d. *Solanum lycocarpum* da Serra do Cipó, Minas Gerais.

III.2.2. Coleta de amostras de solo

As amostras de solo foram coletadas em quatro das cinco regiões estudadas: Cerrado de Emas (Pirassununga, SP), Lagoa da Pampulha e Bairro das Mangabeiras (Belo Horizonte, MG), e Serra do Cipó (MG). Posteriormente foram obtidas amostras de Salitre, MG, coletadas durante a realização do Projeto Temático “Transferências Geoquímicas entre Ambientes de Alteração Intempérica e de Sedimentação: Estudo do complexo alcalino-carbonatítico de Salitre I (MG)” (Processo FAPESP No. 91/3518-0).

No Cerrado de Emas foram coletadas amostras de dois perfis diferentes, que já existiam por ocasião da coleta. Este ponto foi considerado ideal para a coletas devido à proximidade do local de amostragem dos indivíduos de *Solanum lycocarpum*, à possibilidade de coletar-se uma quantidade boa de amostras, e à facilidade proporcionada, uma vez que os perfis já haviam sido delineados. Obteve-se cinco amostras de cada perfil, em profundidades de 0, 25, 45, 85, e 100 cm. Este procedimento é representado na Figura III.2.

Nas coletas realizadas em Belo Horizonte e na Serra do Cipó, foi utilizado um trado para perfurar o solo e coletá-lo, sempre em pontos próximos aos locais de amostragem das plantas. Foram coletadas dezesseis amostras na Lagoa da Pampulha, em profundidades de 0 a 320cm, tomando-se amostras em intervalos de 20 cm. No Bairro das Mangabeiras foram coletadas três amostras, em profundidades de 0 a 60 cm, novamente tomando-se amostras em intervalos de 20cm. Finalmente, na Serra do Cipó, coletaram-se quatro amostras, em profundidades de 0 a 70cm, em intervalos de 20 e 10cm. Este último ponto mostrou-se mais difícil para a coleta, devido à inclinação do terreno onde se encontravam os arbustos da planta.



Figura III.3. Perfil do solo coletado no Cerrado de Emas, Pirassununga, São Paulo.

III.2.3. Preparação das amostras de plantas

As folhas, previamente acondicionadas em sacos de papel, foram secas em estufa a 50°C e então lavadas repetidas vezes com água desionizada para a remoção de partículas sólidas provenientes do solo ou acumuladas nas folhas. No caso das amostras coletadas na região de Belo Horizonte, Minas Gerais, dividiu-se certa quantidade de amostras em duas partes, sendo uma lavada com água desionizada e outra com detergente comum, com o objetivo de testar a eficiência da lavagem em relação à remoção de eventuais resíduos de solo aderidos às folhas. Nesse caso, as folhas foram lavadas separadamente com detergente e enxaguadas até a remoção total do produto. O procedimento de lavagem com detergente não foi adotado no trabalho, uma vez que as amostras de plantas lavadas com detergente não apresentaram diferenças representativas de concentração na determinação dos ETR. Estes resultados serão discutidos no capítulo dedicado a resultados e discussões.

O material foi armazenado em sacos de papel e novamente seco, moído em liquidificador doméstico com lâmina de titânio, e outras partes metálicas revestidas de teflon. Foi utilizado um liquidificador doméstico modificado, com o intuito de se evitar a contaminação das amostras por outros elementos provenientes do aço inoxidável da lâmina comum (que não o titânio), principalmente no caso das amostras de Belo Horizonte, onde foram determinados outros elementos, além dos ETR, que poderiam indicar contaminação

do solo daquela área. As folhas trituradas foram então colocadas em cápsulas de porcelana, secas a 105°C por 24h e levadas a cinzas em uma mufla a 450°C por 12h (BROOKS, 1972).

III.2.4. Preparação das amostras de solo

As amostras de solo foram peneiradas, e as frações maiores que 2 mm foram descartadas. As frações menores que 2 mm foram secas em estufa (105°C, 24h), e posteriormente trituradas e homogeneizadas em almofariz de ágata.

As etapas descritas acima são representadas nas Figuras III.4, III.5, e III.6.



Figura III.4. Preparação das amostras de plantas em laboratório.

Figura III.5. Fluxograma de preparação das amostras de plantas para análise por AANI.

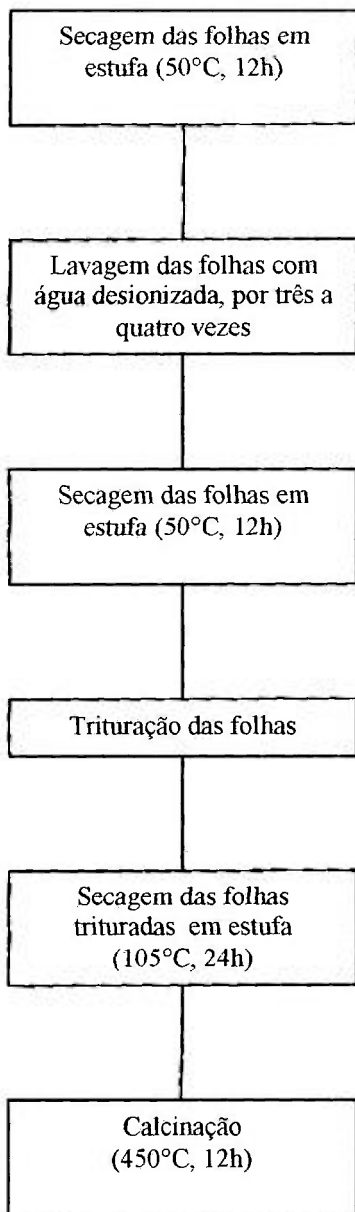
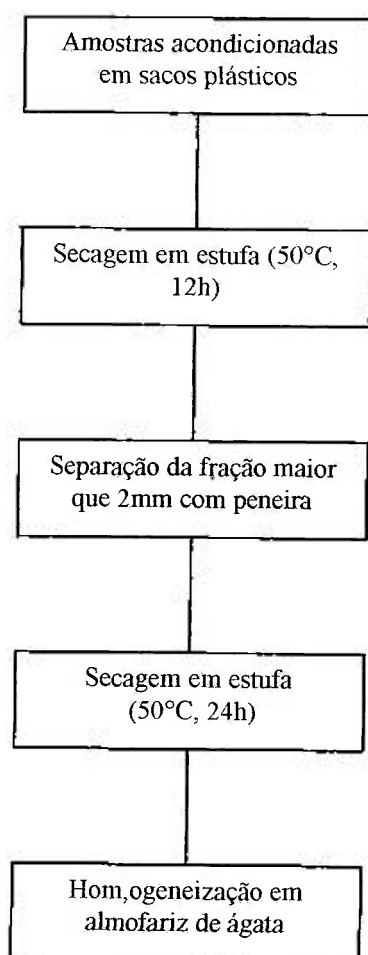


Figura III.6. Fluxograma de preparação das amostras de solo para análise por AANI



III.3. Materiais de Referência

Materiais de Referência são materiais bem caracterizados, estáveis e homogêneos que possuem uma ou mais propriedades químicas ou físicas determinadas com seus respectivos valores de incerteza. Estas propriedades são suficientemente bem conhecidas para serem utilizadas na calibração de um aparelho ou na avaliação de um método de medida (OKAMOTO, 1982).

Através da análise do material de referência pode-se avaliar a precisão e exatidão do método analítico empregado. Muitos materiais de referência são preparados em laboratório por diversas organizações em todo o mundo, utilizando grandes quantidades de materiais provenientes da natureza, como amostras de plantas e solo, de modo a obter um volume grande de dados. Essas amostras são exaustivamente analisadas por vários laboratórios e os resultados são então avaliados e intercomparados entre estas organizações em estudos promovidos pelas mesmas. Finalmente são publicados valores certificados dos materiais de referência (*Certified Reference Material - CRM*) para compostos orgânicos, inorgânicos e elementos presentes nos mesmos. Outros dados, tanto para valores certificados quanto para valores não certificados vêm sendo obtidos e publicados por analistas em diversas partes do mundo, e estão disponíveis na literatura científica (GLADNEY *et al.*, 1987).

A Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (AANI) é uma das diversas técnicas analíticas utilizadas na certificação de materiais de referência padrão (*Standard Reference Material - SRM*), como os preparados e certificados pelo National Institute of Standards and Technology (NIST), envolvendo diversos laboratórios do mundo.

A utilidade do material de referência dependerá do tipo de matriz, do número de elementos certificados, e dos valores de concentração calculados com suas respectivas incertezas.

Com o objetivo de determinar a precisão, exatidão e outros parâmetros experimentais (quantidade de amostra a ser utilizada, tempo de irradiação, etc), analisaram-se os materiais de referência CRM Pine Needles (NIST 1575) e Spruce Needles (BCR 101), cujos valores de concentração para a maioria dos ETR determinados estão em concordância com os valores apresentados para as plantas. Além dos ETR, foram determinadas as concentrações de outros elementos, com o objetivo de fornecer valores

de informação. Para tais determinações, utilizou-se os materiais ANRT-Diorite DR-N e Granite GS-N como padrão.

Uma das maneiras de se efetuar a análise do material de referência com o emprego da AANI é irradiar-se o material de referência com padrões preparados em laboratório, a partir de soluções de concentração conhecida dos elementos que se deseja determinar, ou seja, utilizando-se o método de Análise por Ativação comparativa.

III.4. Medidas de pH dos solos analisados

Sabe-se que o pH tem um efeito significativo na biodisponibilidade de íons solúveis das plantas. Em geral, os solos tropicais são ácidos.

Um decréscimo do pH favorecerá a solubilização dos ETR e seu transporte tanto sob a forma de complexos como íons livres. Já o aumento do pH pode levar à formação de precipitados de ETR (HENDERSON, 1984).

O procedimento utilizado para a determinação do pH do solo coletado neste trabalho consistiu em tomar-se porções iguais de solo e água destilada, agitar-se por 15 minutos (agitador mecânico), aguardar a decantação por cerca de 30 minutos e medir-se o pH com o auxílio de um pHmetro. Para a calibração do pHmetro utilizado (marca Cohem Cadet), utilizou-se soluções-tampão de pH 4,0 e 7,0, preparadas em laboratório. Neste experimento, tomou-se 5g de solo de cada amostra coletada para efetuar-se a medida de pH (FASSBENDER *et al.*, 1987).

III.5. Análise por Ativação Neutrônica

A análise por ativação neutrônica se mostra particularmente vantajosa em determinações do tipo da realizada neste trabalho, como comentado anteriormente. Caso ocorra algum tipo de contaminação da amostra após a irradiação, isso não comprometerá a confiabilidade dos resultados, já que só será medida a atividade de radioisótopos provindos de elementos originalmente presentes na amostra. Por estas e outras vantagens, a AAN é um dos métodos mais adequados para a determinação de certos elementos em análises de amostras orgânicas ambientais (por exemplo, os ETR, Co e Rb). Para a análise de ETR,

conta-se ainda com a vantagem de que a secção de choque (σ) destes elementos é altamente favorável à ativação neutrônica.

Neste trabalho foi utilizada a Análise por Ativação neutrônica comparativa. A preparação dos padrões utilizados e amostras analisadas está descrita a seguir.

III.5.1. Preparo dos padrões

Os óxidos de ETR (ETR_2O_3) de pureza espectroscópica (Johnson Matthey) foram individualmente calcinados em mufla, a 800°C , por duas horas, para a eliminação do carbonato formado pela reação com o CO_2 do ar atmosférico.

Para se obter uma concentração elementar adequada nos padrões, próximo do valor médio de concentração para cada elemento na plantas (MARKERT, 1993) pesou-se uma quantidade conveniente para cada um dos óxidos, previamente calcinados, em balança analítica. As massas dos óxidos e concentrações na solução são apresentadas na Tabela III.2. Esta massa de óxido foi então transferida quantitativamente para um béquer, onde adicionou-se HNO_3 diluído (0,1 M). Aqueceu-se brandamente esta solução em chapa elétrica até que todo o óxido fosse dissolvido. Esta solução foi então transferida para um balão volumétrico de 50 mL, e então tomou-se uma alíquota de 1 mL, que foi novamente diluída até 25 mL. Para o padrão de cério, utilizou-se uma solução concentrada SPEX (10 mg/mL de cério em 10% de HNO_3), obtendo-se uma solução de cério de concentração 7,5 $\mu\text{g/mL}$. As soluções obtidas foram finalmente homogeneizadas e transferidas para um recipiente plástico previamente limpo, de volume adequado, para evitar perdas por adsorção.

Tabela III.2. Concentrações das soluções padrão de ETR.

Composto utilizado	Massa (mg)	Concentração da solução (mg/mL)
La_2O_3	4,9	9,3
Sm_2O_3	4,7	10,9
Nd_2O_3	10,9	9,4
Eu_2O_3	9,5	16,3
Tb_4O_7	11,0	1,9
Yb_2O_3	16,8	0,3
Lu_2O_3	9,9	0,2

Para algumas análises, utilizou-se uma solução multielementar de ETR, preparada comercialmente, da marca SPEX, que foi diluída até a concentração adequada (1 mg/mL).

Na etapa seguinte, pipetou-se 50 μL das soluções padrão dos elementos, contendo um ou mais elementos, sobre tiras de papel de filtro Whatmann® nº 40, de aproximadamente 1,5 cm de largura por 5 cm de comprimento. Depois de secos com o auxílio de uma lâmpada de raios infravermelho, as tiras de papel foram dobradas e colocadas em envelopes de polietileno de cerca de 1cm², a serem irradiados juntamente com as amostras no recipiente de irradiação.

III.5.2. Preparação dos materiais de referência, amostras, e padrões para irradiação

100 mg dos materiais biológicos de referência CRM Pine Needles (NIST 1575) e Spruce Needles (BCR 101) e 50 mg do material de referência geológico ANRT Diorite DR-N foram pesados acuradamente em balança analítica e acondicionados em invólucros de polietileno, selados a quente, ou com seladora por ultrassom, para cada irradiação.

Cerca de 150 mg de amostras de plantas, preparadas como descrito no item (III.2.4), e cerca de 100 mg de amostras de solo, previamente preparadas foram pesados acuradamente e colocados em invólucros de polietileno, de aproximadamente 1 cm².

Tanto no caso das amostras como para os padrões e materiais de referência, os invólucros de plástico foram envolvidos individualmente em papel alumínio e todas as irradiações foram feitas em duplicata, com o objetivo de verificar a precisão obtidas nas condições experimentais correspondentes. Para que a variação no fluxo de nêutrons que atinge amostras e padrões no recipiente de irradiação pudesse ser desconsiderado, os mesmos foram arranjados de maneira a ficarem o mais próximo possível uns dos outros. Para tanto, estes eram envolvidos juntos em papel alumínio.

As amostras assim preparadas foram inseridas em recipientes de alumínio (“coelhos”), próprios para irradiação no reator IEA-R1 do IPEN.

No caso da análise dos materiais de referência (Pine Needles e Spruce Needles), cada coelho continha os próprios materiais e padrões.

Para as amostras de plantas, além das amostras e padrões, sempre colocou-se os materiais de referência Pine Needles e DR-N, para o controle da qualidade dos resultados.

No caso das amostras de solo, os coelhos continham as amostras, padrões, e o material de referência GS-N, com o mesmo objetivo.

III.5.3. Irradiação e Medidas

Os recipientes contendo amostras e padrões para irradiação foram fechados com uma tampa de alumínio soldada em uma das extremidades do cilindro, e enviados para irradiação no reator de pesquisa IEA-R1 do IPEN/CNEN-SP por 16 horas, em um fluxo de 10^{12} n/cm².s. Após a irradiação esperou-se um tempo de decaimento de aproximadamente cinco dias para a primeira contagem, e dez dias para a segunda contagem. Na primeira contagem determinaram-se os elementos lantânio, neodímio e samário, e, na segunda, európio, térbio, itérbio, e lutécio.

III.5.3.1. Condições Experimentais

Além das condições experimentais apresentadas na metodologia analítica utilizada, alguns outros fatores devem ser considerados.

Por ocasião da reforma no reator nuclear IEA-R1, em setembro de 1997, a potência de operação foi elevada de 2 MW para 5 MW, elevando de 10^{12} para 10^{13} o fluxo de nêutrons no reator. No período de setembro de 1997 a julho de 1998, o reator operou com valores de potência de 2MW a 5 MW. Neste período, devido ao maior do fluxo, o tempo de irradiação foi reduzido para 10 horas.

A partir de julho de 1998 o reator voltou a operar com potência de 2MW, por motivo de economia de combustível, reduzindo o fluxo de nêutrons para novamente 10^{12} n . cm⁻² . s⁻¹. O tempo de irradiação foi novamente alterado para 16 horas.

III.5.3.2. Espectrometria gama

Para a realização das medidas de radiação gama, as amostras foram retiradas do “coelho” sob a monitoração e cuidados de proteção radiológica, e, no laboratório, cada amostra e padrão foram colocados um a um em discos de aço inoxidável, de aproximadamente 2 cm de diâmetro, e fixados com papel e fita crepe. Estes discos foram inseridos em suportes de acrílico adequados ao equipamento de medição.

As medidas de radiação gama induzida foram realizadas em um espectrômetro de raios gama constituído por um detector de Ge hiperpuro GMX 2020 CANBERRA, ligado a

uma placa multicanal 8192 CANBERRA S-100 e a um microcomputador. A resolução (FWHM) do sistema foi de 1,90 keV para o pico de 1332 keV ^{60}Co .

Os radioisótopos considerados na análise e suas principais características nucleares estão apresentados na Tabela III.3. Devido às características nucleares e interferências espectrais encontradas empregando-se a metodologia adotada, não foram determinados outros elementos terras raras.

Para a análise dos espectros de raios gama obtidos utilizou-se os programas VISPECT, desenvolvido na divisão de Radioquímica do IPEN (PICCOT, 1989), e SAMPO 90. Estes programas localizam os fopicos, calculam a área sob cada um deles e a energia dos raios gama.

II.5.3.3. Interferência dos Produtos de Fissão do Urânio.

Os fatores de interferência devido à contribuição dos produtos de fissão do urânio nas determinações de La, Ce, Nd e Sm foram determinados experimentalmente, a partir da concentração de U presente, e essa interferência foi considerada desprezível (MACHADO *et al.*, 1998).

Tabela III.3. Características nucleares dos radioisótopos utilizados e condições de medida (STOCKMAN, 1983).

Elemento	Radioisótopo	Energia (keV)	Meia-vida
La	¹⁴⁰ La	328,6; 1595,4	40,27 h
Ce	¹⁴¹ Ce	145,4	32,5 d
Nd	¹⁴⁷ Nd	91,4; 531,0	11,06 d
Sm	¹⁵³ Sm	103,0	47,1 h
Eu	¹⁵² Eu	121,8; 1407,5	12,2 a
Tb	¹⁶⁰ Tb	879,4	73,0 d
Yb	¹⁶⁹ Yb	177,0	30,6 d
	¹⁷⁵ Yb	197,8; 396,1	101 h
Lu	¹⁷⁷ Lu	208,4	6,75 d
Sc	⁴⁶ Sc	889,3	83,81 d
Cr	⁵¹ Cr	320	27,8 d
Hf	¹⁸¹ Hf	482,2	44,6 d
Ba	¹³¹ Ba	496	11,5 d
Cs	¹³⁴ Cs	796	2,07 a
Sc	⁴⁶ Sc	889,1120	83,9 d
Rb	⁸⁶ Rb	1076	18,66 d
Ca	⁴⁷ Ca	159,1296	4,7 d
Co	⁶⁰ Co	1332	5,24 a
Fe	⁵⁹ Fe	1098,6	45,1 d

III.6. Cálculo das concentrações

Os cálculos das concentrações elementares dos ETR presentes nas amostras analisadas (plantas e solo) foram feitos com o auxílio do programa ESPECTRO, desenvolvido na Supervisão de Radioquímica do IPEN. Neste programa, fornecendo como dados de entrada data, horário e tempo de irradiação (considerando o tempo morto) para cada amostra e padrão analisados, obtém-se, como dados de saída, as concentrações elementares.

Uma vez que as medidas de amostras, materiais de referência, e padrões não são efetuadas simultaneamente; fornecendo-se o tempo exato de cada medida, o programa corrige automaticamente o tempo de decaimento de cada radioisótopo correspondente ao elemento que se deseja determinar.

Como amostras e padrões são irradiados juntos, conhecendo-se a concentração, atividade, e massa do padrão, através da expressão 5.

$$C_a = \frac{m_p \cdot A_a \cdot e^{0.693(t_{da} - t_{dp})t^{1/2}}}{A_p \cdot M_a} \quad (\text{Eq. I.5})$$

Onde:

A = taxa de contagens;

M_a = massa total de amostra

$t^{1/2}$ = meia vida do radioisótopo

m_p = massa do elemento no padrão

C_a = concentração do elemento na amostra

t_d = tempo de decaimento

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Análise dos Resultados

Métodos como espectroscopia de absorção atômica (AAS), espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP/MS), análise por ativação neutrônica instrumental (INAA), utilizada neste trabalho, e Radioquímica (RNAA), entre outros métodos mais específicos, têm provado sua eficiência na análise de amostras ambientais.

Estes, bem como outros métodos, variam consideravelmente quanto a seus limites de detecção para elementos individuais ou grupos de elementos. Cada método se distingue de outros por um grupo de elementos para qual o mesmo é particularmente adequado.

No entanto, mesmo com os vários métodos disponíveis, deve-se atentar para o fato de que a qualidade dos dados analíticos deve ser avaliada pelo aspecto da dependência da concentração, e verificada quanto à precisão e exatidão dos resultados obtidos.

Devido ao constante aumento da demanda por dados analíticos e a mudança contínua dos problemas encontrados em análises na faixa de concentração de traço e ultra- traço (até onde é possível do ponto de vista técnico), a qualidade dos resultados em relação à ocorrência, distribuição, e enriquecimento de elementos individuais ainda necessita de melhorias.

Para tanto, utilizam-se recursos como análises interlaboratoriais, empregando-se métodos analíticos independentes, e análise de materiais de referência, que pode ser utilizada para verificar a exatidão e precisão dos dados obtidos.

O desenvolvimento e manufatura de materiais de referência, amostras comerciais cuja composição é relativamente bem conhecida, e a realização de análises interlaboratoriais têm sido bastante úteis aos laboratórios, permitindo que estes analisem criticamente seus resultados e procedimentos analíticos.

Entretanto, no que se refere aos elementos terras raras (ETR), pouco se conhece a respeito de seus valores de concentração em materiais biológicos de referência, principalmente de plantas. Desta forma, como maneira de avaliar a precisão e exatidão dos

resultados obtidos na análise de amostras de *Solanum lycocarpum*, foram analisados os materiais de referência CRM Pine Needles (NIST 1575) e Spruce Needles (BCR 101), para os elementos terras raras (ETR).

IV.2. Análise dos Materiais de Referência

Os resultados obtidos para os ETR nos materiais de referência CRM Pine Needles (NIST 1575) e Spruce Needles (BCR 101) estão apresentados na Tabela IV.1, juntamente com os valores informativos fornecidos pelo NIST e os valores apresentados por Markert e DeLi (MARKERT *et al.*, 1991), e os limites de detecção calculados conforme a definição da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), apresentada por (MARKERT, 1993). Este limite expressa a menor concentração do elemento que pode ser detectada, que difere estatisticamente do branco analítico. No caso de medidas de radioatividade este valor corresponde a três vezes o desvio padrão da área medida para a radiação de fundo na região de interesse no espectro de raios gama.

Os resultados obtidos para Pine Needles estão em concordância com os valores de referência (informativos ou de literatura). A precisão dos resultados se encontra dentro dos limites esperados para análise dos elementos-traço. O desvio padrão relativo dos resultados variou, de modo geral, entre 4,8% e 15,0%. A precisão não foi tão satisfatória para os elementos Eu, Yb, e Lu, devido aos baixos valores de concentração para estes elementos nas amostras. Recentemente, Wang *et al.* (1997) reportaram valores de concentração de ETR no material de referência Pine Needles, onde uma grande discrepância entre os dados pode ser observada. Para o Tb, as concentrações variaram de 2 a $31 \mu\text{g Kg}^{-1}$, o que demonstra as dificuldades analíticas para a determinação destes elementos. Neste trabalho, o Tb não foi detectado no material de referência Spruce Needles, e um número menor de determinações foi feito para Nd, Yb, e Lu. Em alguns casos, a concentração destes elementos não foi calculada devido aos altos erros de estatística de contagem dos picos de raios gama dos radioisótopos considerados na análise.

A determinação de ETR em materiais biológicos por AANI sofre a interferência de alguns radionuclídeos como ^{82}Br , ^{24}Na , e ^{32}P , obtidos após a irradiação - suas altas atividades mascaram as atividades dos radionuclídeos de menor atividade, como é o caso dos produzidos pelos ETR. Algumas interferências espectrais, como as produzidas pelo pico de raios gama de energia 889 keV do ^{46}Sc sobre o pico de 879 keV do ^{160}Tb ; ou dos

fotopicos do radioisótopo de ^{182}Ta nos fotopicos do ^{169}Yb também devem ser consideradas, devido às baixas concentrações de térbio e itérbio no tipo de matriz analisada. Um método analítico destrutivo poderia ser aplicado quando a determinação de todos os ETR for necessária e o problema de interferência se tornar sério.

A interferência dos produtos de fissão do urânio, ^{140}La , ^{141}Ce , ^{147}Nd , e ^{153}Sm , depende da relação entre as concentrações de urânio e dos lantanídeos, bem como das condições de irradiação, e, no caso específico do lantânio, do tempo de decaimento. Nas amostras analisadas, a contribuição dos produtos de fissão na análise de La, Ce, Nd, e Sm foi desprezível.

Os resultados obtidos indicam a viabilidade de utilização da AANI para a determinação dos elementos La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, e Sc em materiais biológicos de referência.

Tabela IV.1. Concentração dos ETR nos materiais biológicos de referência Pine Needles e Spruce Needles, valores de referência e limites de detecção ($\mu\text{g g}^{-1}$) (MACHADO *et al.*, 1998).

Elemento	Pine Needles		Referência (NIST, 1993)	Spruce Needles		Limites de detecção ($10^{-2} \mu\text{g g}^{-1}$) Pine Needles
	Média + <i>sd</i>	<i>N</i>		Média + <i>sd</i>	<i>N</i>	
La	0,176±0,019	15	(0,2)	0,092±0,012	11	3 ng/g
Ce	0,367±0,018	13	(0,4)	0,203±0,029	9	5,0
Nd	0,135±0,021	6	0,17	0,188±0,041	4	0,08
Sm	0,026±0,002	13	0,030	0,011±0,001	11	0,5
Eu, $\mu\text{g/Kg}$	6,3±0,8	8	(6)	Não detectado		0,02
Tb, $\mu\text{g/Kg}$	3,2±0,2	8	5	11,9±2,2	7	0,06
Yb, $\mu\text{g/Kg}$	11,5±2,4	9	12	1,1±0,2	4	0,03
Lu, $\mu\text{g/Kg}$	2,1±0,3	8	2	0,023,1±0,00 3	6	0,07
Sc	0,038±0,002	13	(0,03)	0,023±0,003		0,06

Os valores entre parênteses correspondem a valores informativos fornecidos pelo NIST.
sd – desvio padrão
n – número de determinações

IV.3 Análise de amostras de *Solanum lycocarpum* e solo das regiões estudadas

Como proposto no objetivo deste trabalho, apresentam-se os resultados referentes aos teores de ETR, seu comportamento e absorção pelas plantas da espécie *Solanum lycocarpum* a partir do solo, em cinco regiões estudadas: a saber, complexo alcalino-ultramáfico de Salitre, Minas Gerais; Cerrado de Emas, Pirassununga, São Paulo; Bairro da Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais; Serra do Cipó, Minas Gerais; e Serra do Curral, Bairro das Mangabeiras, Belo Horizonte, Minas Gerais.

Nas Tabelas IV.2 a IV.6 são apresentados os níveis de ETR em amostras de *Solanum lycocarpum*, assim como os teores médios de ETR no solo onde elas se desenvolveram, para os cinco locais de coleta, e os valores de referência para os ETR em plantas (Markert, 1991). Pelo fato de a AANI ser uma técnica multielementar, pôde-se determinar outros elementos, cujos valores de concentração obtidos estão apresentados também nas Tabelas de 10 a 14. Os resultados apresentados representam a faixa de

concentração obtida na análise de indivíduos de uma mesma população. A reprodutibilidade do método foi verificada por análises em duplicata, e o desvio entre as réplicas foi menor que 15%. Esse procedimento foi adotado para permitir uma melhor avaliação da variação entre diferentes indivíduos.

Tabela IV.2. Concentração dos ETR e outros elementos em folhas de *Solanum lycocarpum* ($\mu\text{g/g}$) e valores médios do solo da região ($\mu\text{g g}^{-1}$), complexo alcalino-carbonatítico de Salitre

Elemento	Faixa de teores nas cinzas	Valores médios	Base seca	Teores médios no solo (0-85cm)	Valores de referência (Markert, 1991)
La	14,3-26,7	$19,7 \pm 6,4$	1,024	879	0,15-0,25
Ce	23-44	31 ± 11	1,612	1613	0,25-0,55
Nd	10-14	12 ± 2	0,624	555	0,1-0,25
Sm	3,0-3,2	$3,1 \pm 0,1$	0,161	96,2	0,02-0,04
Eu	0,39-0,57	$0,54 \pm 0,14$	0,028	25,5	0,005-0,015
Tb	0,15-0,31	$0,22 \pm 0,08$	0,011	5,8	0,005-0,015
Yb	0,20-0,31	$0,25 \pm 0,06$	0,013	8,3	0,015-0,030
Lu	0,05-0,099	$0,075 \pm 0,035$	0,0039	1,2	0,0025-0,005
Cr	52-84	70 ± 12	3,39	—	0,2-1
Hf	0,86-1,2	$1,3 \pm 0,8$	0,063	47	0,001-1
Ba	668-1060	860 ± 196	41,6	2234	10-100
Cs	3,1-6	$4,1 \pm 1$	—	—	0,03-0,44

Tabela IV.3. Concentração de ETR e outros elementos em folhas da espécie *Solanum lycocarpum* do complexo de Emas, Pirassununga, SP, ($\mu\text{g g}^{-1}$ de cinzas)

Elemento	Faixa de concentração	Valores médios (N=10)	Teores médios no solo (0-100cm)	Base seca	Valores de referência
La	5,3-19,6	14 \pm 4	7,47 \pm 0,09	0,936	0,15-0,25
Ce	12-26	20 \pm 4	31 \pm 2	1,34	0,25-0,55
Nd	1,5-9,0	6 \pm 2	4,3 \pm 0,2	0,40	0,1-0,25
Sm	0,31-0,95	0,7 \pm 0,2	0,92 \pm 0,01	0,05	0,02-0,04
Eu	0,03-0,17	0,13 \pm 0,04	0,16 \pm 0,01	0,0087	0,005-0,015
Tb	0,03-0,08	0,05 \pm 0,02	0,14 \pm 0,02	0,0033	0,005-0,015
Yb	0,08-0,25	0,18 \pm 0,05	0,96 \pm 0,05	0,012	0,015-0,030
Lu	0,023-0,044	0,033 \pm 0,008	0,14 \pm 0,01	0,0022	0,0025-0,005
Cr	21-40	32 \pm 3	35 \pm 2	2,1	0,2-1
Hf	0,7-1,20	1,0 \pm 0,2	8 \pm 1	0,07	0,001-1
Ba	93-294	208 \pm 54	21,2 \pm 0,6	13,9	10-100
Cs	5,6-10,2	8 \pm 2	0,33 \pm 0,03	0,53	0,03-0,44
Sc	1,07-2,18	1,6 \pm 0,3	7,9 \pm 0,5	0,11	0,01-0,2
Rb	297-628	449 \pm 107	0,9 \pm 0,1	30	—
Ca (%)	8-19	14 \pm 3	11,9 \pm 0,8	0,94	1%
Co	0,6-2,3	1,6 \pm 0,6	1,70 \pm 0,08	0,038	0,1-3

N = número de determinações

Tabela IV.4. Concentração dos ETR e outros elementos em folhas de *Solanum lycocarpum* ($\mu\text{g g}^{-1}$) e valores médios do solo da região ($\mu\text{g g}^{-1}$), Lagoa da Pampulha, Bairro da Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais

Elemento	Faixa de teores nas cinzas	Valores médios	Base seca	Teores médios no solo	Valores de referência (Markert, 1991)
La	67,2-147	107±31	6,97	24±11	0,15-0,25
Ce	84-140	108±21	7,02	123±52	0,25-0,55
Nd	45-71	58±9	3,8	16±6	0,1-0,25
Sm	5,3-9,8	8±2	0,5	2,8±0,9	0,02-0,04
Eu	1,1-2,5	1,8±0,6	0,12	0,8±0,4	0,005-0,015
Tb	0,20-0,48	0,3±0,1	0,02	0,23±0,09	0,005-0,015
Yb	0,18-0,80	0,4±0,2	0,03	0,5±0,1	0,015-0,030
Lu	0,029-0,070	0,05±0,01	0,003	0,09±0,03	0,0025-0,005
Cr	15,3-41	26±7	1,68	—	0,2-1
Hf	0,20-1	0,5±0,2	0,03	6,0±0,9	0,001-1
Ba	4643-6798	5138±632	333	367±196	10-100
Cs	0,20-0,83	0,5±0,2	0,03	2,0±0,5	0,03-0,44
Sc	0,39-0,84	0,6±0,2	0,039	4,1±0,6	0,01-0,2
Rb	93-166	126±23	8,15	—	—
Ca (%)	19,5-37	26±6	1,67	0,5±0,2	1%
Co	4,00-12,26	8±3	0,5	—	0,1-3

Tabela IV.5. Concentração dos ETR e outros elementos em folhas de *Solanum lycocarpum* ($\mu\text{g g}^{-1}$) e valores médios do solo da região ($\mu\text{g g}^{-1}$), Bairro das Mangabeiras, Belo Horizonte, Minas Gerais

Elemento	Faixa de teores nas cinzas	Valores médios	Base seca	Teores médios no solo	Valores de referência (Markert, 1991)
La	3,6-6,2	5,3 \pm 0,9	0,30	7 \pm 2	0,15-0,25
Ce	8-12	10	0,55	13 \pm 5	0,25-0,55
Nd	2,1-6	4 \pm 1	0,3	6 \pm 1	0,1-0,25
Sm	0,44-0,84	0,6 \pm 0,1	0,03	1,2 \pm 0,3	0,02-0,04
Eu	0,10-0,17	0,14 \pm 0,02	0,0076	0,27 \pm 0,07	0,005-0,015
Tb	0,070-0,13	0,081 \pm 0,009	0,0045	0,116 \pm 0,001	0,005-0,015
Yb	0,15-0,35	0,25 \pm 0,06	0,014	0,43 \pm 0,09	0,015-0,030
Lu	0,031-0,060	0,047 \pm 0,008	0,0026	0,07 \pm 0,02	0,0025-0,005
Cr	51-76,4	58 \pm 9	3,27	16 \pm 4	0,2-1
Hf	0,42-1,3	0,7 \pm 0,3	0,04	0,5 \pm 0,2	0,001-1
Ba	298-792	526 \pm 198	30	58 \pm 23	10-100
Cs	0,81-2,14	1,5 \pm 0,6	0,086	0,689 \pm 0,001	0,03-0,44
Sc	0,65-1,25	1,0 \pm 0,2	0,056	2,8 \pm 0,8	0,01-0,2
Rb	7-14	11 \pm 3	0,59	10 \pm 4	—
Ca (%)	17-30	24 \pm 4	1,3	0,14 \pm 0,05	1%
Co	2,6-4,8	3,7 \pm 0,9	0,21	5,3 \pm 0,4	0,1-3

Tabela IV.6. Concentração dos ETR e outros elementos em folhas de *Solanum lycocarpum* ($\mu\text{g g}^{-1}$) e valores médios do solo da região ($\mu\text{g g}^{-1}$), Serra do Cipó, Minas Gerais

Elemento	Faixa de teores nas cinzas	Valores médios	Base seca	Teores médios no solo	Valores de referência (Markert, 1991)
La	10-29	18±6	1,09	12±7	0,15-0,25
Ce	31,9-59	46±11	2,82	47±27	0,25-0,55
Nd	6-18	13±5	0,78	14±9	0,1-0,25
Sm	1,2-3,2	2,1±0,8	0,13	2,3±0,3	0,02-0,04
Eu	0,27-0,65	0,5±0,2	0,03	0,66±0,07	0,005-0,015
Tb	0,16-0,143	0,3±0,1	0,016	0,37±0,04	0,005-0,015
Yb	0,37-1,5	0,7±0,4	0,045	1,32±0,05	0,015-0,030
Lu	0,06-0,25	0,12±0,08	0,0071	0,3±0,1	0,0025-0,005
Cr	29,2-69,1	51±20	3,1	96±48	0,2-1
Hf	0,49-4,5	1,9±1,7	0,12	7±4	0,001-1
Ba	956-5718	2983±2053	183	245±152	10-100
Cs	0,84-1,5	18±5	0,067	3±1	0,03-0,44
Sc	3,3-9,1	6±2	0,34	42±20	0,01-0,2
Rb	17-53	34±12	2,07	33±7	—
Ca (%)	9-22	18±5	1,08	1,8±0,8	1%
Co	1,67-9,2	7±3	0,44	11±5	0,1-3
Fe	0,24-0,76	0,5±0,2	0,029	6±3	5-200

Na Tabela IV.2 são apresentados os níveis de ETR em *Solanum lycocarpum* e no solo onde elas cresceram, no complexo alcalino-ultramáfico de Salitre, em Minas Gerais. Pode-se observar que os valores obtidos para os ETR leves (La a Sm) encontram-se bem acima dos valores de referência para os teores de ETR em plantas. Já os valores obtidos para os ETR intermediários e pesados (Eu a Lu) foram concordantes com os valores de referência.

Na Tabela IV.3, encontram-se os resultados obtidos para o Cerrado de Emas. Nota-se que para as terras raras leves, La, Ce, Sm, e Nd, os valores obtidos são superiores aos valores de referência, e para as demais terras raras, Eu a Lu, os valores obtidos concordam com os valores de referência. No estudo da concentração de ETR no complexo alcalino-ultramáfico de Salitre, MG (PIORINO-MARIA *et al.*, 1997), obtiveram-se valores maiores de concentração. Tais resultados condizem com o esperado, uma vez que a concentração de ETR no substrato daquela região é, na verdade, menor.

Os resultados obtidos para a Lagoa da Pampulha são apresentados na Tabela IV.4. Tanto para as terras raras leves (La, Ce, Nd, e Sm) como para Eu e Tb, os valores obtidos

são superiores aos valores de referência, e para Yb e Lu, há concordância com os valores de referência. No estudo da concentração de ETR nesta mesma espécie, no complexo alcalino-ultramáfico de Salitre, MG (MARIA *et al.*, 2000), obteve-se níveis mais baixos de concentração para os ETR de La a Eu, embora a concentração de ETR no substrato daquela área analisada seja maior.

Os resultados obtidos para a concentração de ETR em folhas de plantas da espécie *Solanum lycocarpum* coletadas no Bairro das Mangabeiras em Belo Horizonte, Minas Gerais, estão apresentados na Tabela IV.5. Nota-se que para todas as terras raras os valores obtidos concordam com os valores de referência. Os teores de ETR encontrados para este local de coleta são inferiores aos encontrados para a Lagoa da Pampulha, também situada na região metropolitana de Belo Horizonte, exceto para Yb e Lu, cujos valores foram concordantes com aqueles. Em geral, os valores obtidos para o Bairro das Mangabeiras são próximos aos obtidos para o Cerrado de Emas, em Pirassununga, tanto para a planta como para o solo.

Os resultados obtidos para a concentração de ETR em folhas de plantas da espécie *Solanum lycocarpum* coletadas na Serra do Cipó estão apresentados na Tabela IV.6. Verifica-se que, para as terras raras de La a Eu, os valores obtidos se encontram acima dos valores de referência, e para Tb, Yb, e Lu, são concordantes com os mesmos. Os teores de ETR obtidos para as amostras de folhas de *Solanum lycocarpum* coletadas neste local são inferiores aos obtidos para a Lagoa da Pampulha, e superiores aos obtidos para o Bairro das Mangabeiras, o que se deve provavelmente as diferenças nos teores de ETR nos respectivos substratos.

Os valores obtidos para os outros elementos determinados (que não os ETR), foram, em geral, concordantes com os valores de referência. Observa-se diferenças para alguns elementos, como Cr, cujos valores obtidos para todas as regiões estudadas se encontram pouco acima do valor de referência, Ba, que para a Lagoa da Pampulha e para a Serra do Cipó apresenta valores acima do valor de referência, e Fe, que, para a Lagoa da Pampulha, Bairro das Mangabeiras, e Serra do Cipó mostrou concentrações abaixo do valor de referência. Entretanto, como não há, até o momento, estudos tratando da determinação destes elementos nessa espécie, não é possível comparar os resultados obtidos, a não ser os valores de referência, os quais constituem uma estimativa feita para o ecossistema natural de uma floresta (MARKERT & DE LI, 1991).

Para quatro das cinco regiões analisadas, exceto a Lagoa da Pampulha, os teores obtidos são inferiores aos observados para o complexo alcalino-ultramáfico de Salitre. Isso

era esperado, uma vez que as concentrações de ETR no substrato daquela região são bastante superiores. Observou-se, entretanto, uma grande discrepância com os teores reportados por Lima e Cunha *et al.* (1993), que encontraram, para a mesma espécie, no complexo alcalino ultramáfico de Catalão I, uma concentração de ETRs total de 600 a 6000 $\mu\text{g g}^{-1}$ nas cinzas, muito acima, portanto, da obtida neste trabalho (de cerca de 30 a 300 $\mu\text{g g}^{-1}$). Estes resultados sugerem uma diferença na absorção dos ETR pela espécie *Solanum lycocarpum*, no solo de Catalão I.

Em todas as regiões estudadas, observou-se teores de concentração maiores para os ETR leves (La a Sm), o que pode indicar uma maior disponibilidade das terras raras leves em camadas superficiais do solo, onde se encontram as raízes das plantas da espécie estudada.

Observaram-se diferenças consideráveis nos teores dos indivíduos analisados, o que reforça a idéia de que, para a comparação entre os complexos alcalinos, será necessário o estudo de um grande grupo de amostras. Lima e Cunha (1993) já mencionaram a ocorrência desse tipo de diferenças, relacionando-as às variações nos substratos. Como a maioria dos indivíduos coletados se encontravam agrupados em uma mesma população (exceto para a Serra do Cipó), as diferenças podem ser atribuídas a diferenças metabólicas individuais ou de expansão das raízes, uma vez que há uniformidade no substrato em questão.

Sabe-se que o pH é um fator significativo para a disponibilidade de íons solúveis a plantas. Em geral, solos tropicais, como os estudados neste trabalho, são ácidos.

Um decréscimo no pH favorece a solução dos ETR, e conseqüentemente seu transporte sob a forma de complexos ou íons livres. Um aumento de pH pode resultar principalmente na precipitação de ETR (HENDERSON, 1984). O solo de Pirassununga apresentou um pH de 4,5, inferior ao de Salitre (5,0) e da Lagoa da Pampulha (5,5). Este fato pode explicar a similaridade de concentração dos ETR entra as folhas de *Solanum lycocarpum* de Salitre e Pirassununga, indicando uma absorção em relação ao solo mais efetiva no caso de Pirassununga.

IV.4. Diagramas de concentração de ETR normalizados em relação aos condritos

Alguns autores já demonstraram que o padrão de distribuição do teor dos ETR em solos (MARKERT *et al.*, 1989) e em plantas (Markert, 1987) segue a lei de Oddo-Harkins. É freqüente a utilização do diagrama de Masuda-Coryell, que consiste na normalização da concentração dos ETR com a concentração dos ETR nos condritos, em estudos geológicos e geoquímicos (MASUDA, 1962).

Nas Figuras IV.1 a IV.5, são apresentados os diagramas de ETR normalizados para os condritos na espécie *Solanum lycocarpum* e no solo das cinco regiões estudadas. Os diagramas obtidos para a espécie *Solanum lycocarpum* nas regiões consideradas apresentam um padrão de distribuição de ETR muito semelhante ao do substrato correspondente, mostrando valores mais altos para as terras raras leves (do La ao Sm), o que também foi observado para essa espécie em Catalão I (LIMA E CUNHA *et al.*, 1993), indicando uma maior disponibilidade desses elementos na camada superficial do solo.

Somente para o Cerrado de Emas, em Pirassununga, São Paulo, pode-se observar que, no diagrama do solo, existe uma anomalia positiva para o Ce, a qual não foi observada para o diagrama das plantas. Esta anomalia se deve provavelmente ao fato de que o cério é encontrado principalmente como Ce^{4+} , na forma de um composto insolúvel, não disponível à planta. Conseqüentemente, o Ce se mantém solúvel apenas no solo, como Ce^{3+} , mantendo sua abundância entre os ETR disponíveis, em atmosfera redutora (LIMA E CUNHA *et al.*, 1993).

No caso da Serra do Cipó, observa-se uma menor diferença na absorção entre os ETR leves e pesados, tanto para a planta quanto para o substrato.

A conclusão mais importante que se deriva desse estudo é que o padrão de distribuição dos ETR na planta reflete o padrão de distribuição destes elementos no solo.

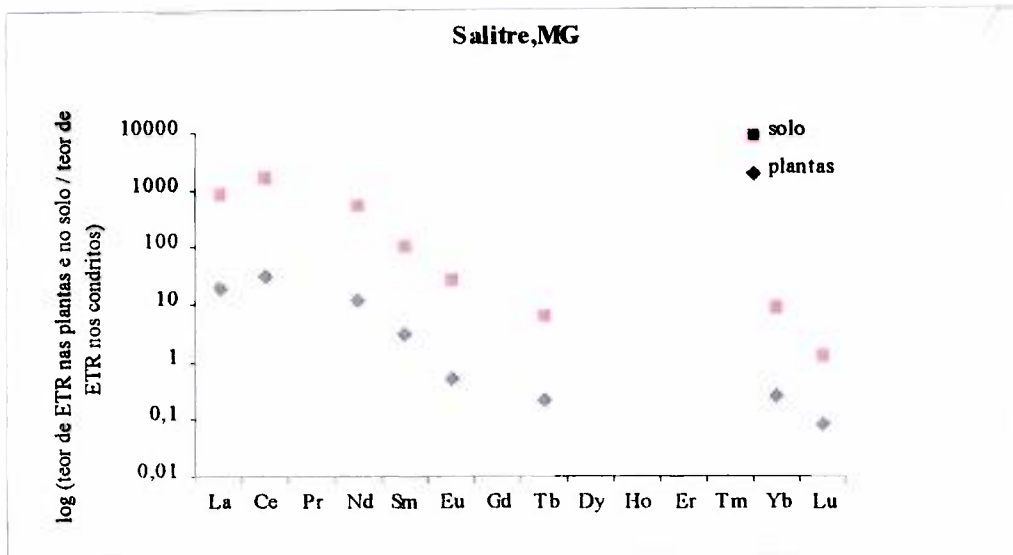


Figura IV.1. Teores de ETR normalizados para os condritos na espécie *Solanum lycocarpum* e no solo de Salitre, MG

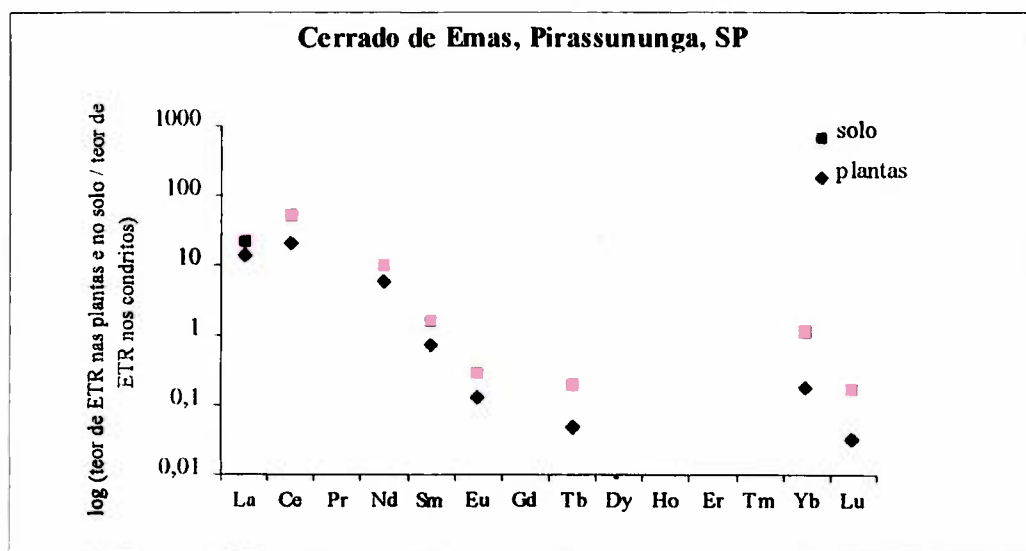


Figura IV.2. Teores de ETR normalizados para os condritos na espécie *Solanum lycocarpum* e no solo do Cerrado de Emas, Pirassununga, SP

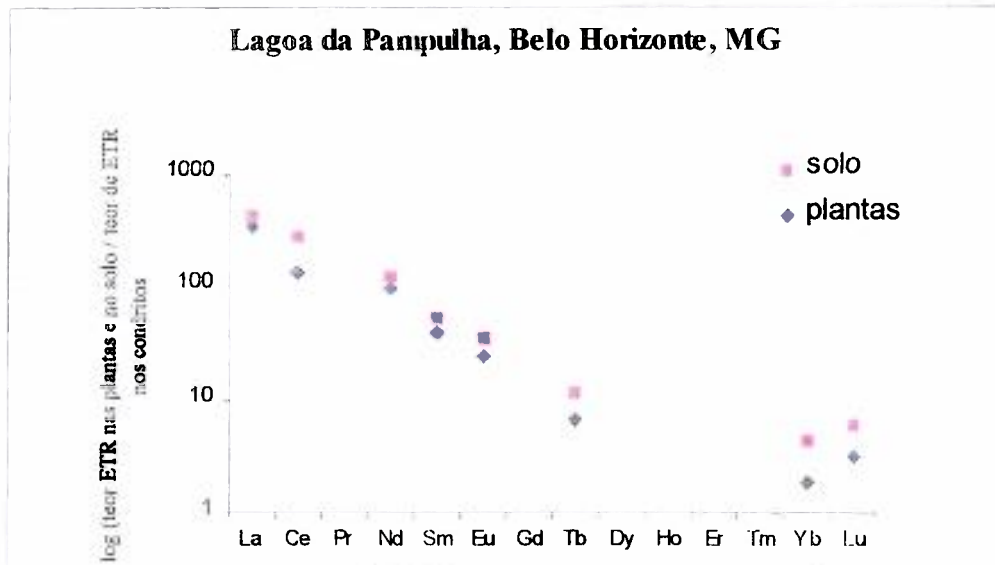


Figura IV.3. Teores de ETR normalizados para os condritos na espécie *Solanum lycocarpum* e no solo da Lagoa da Pampulha, Belo Horizonte, MG

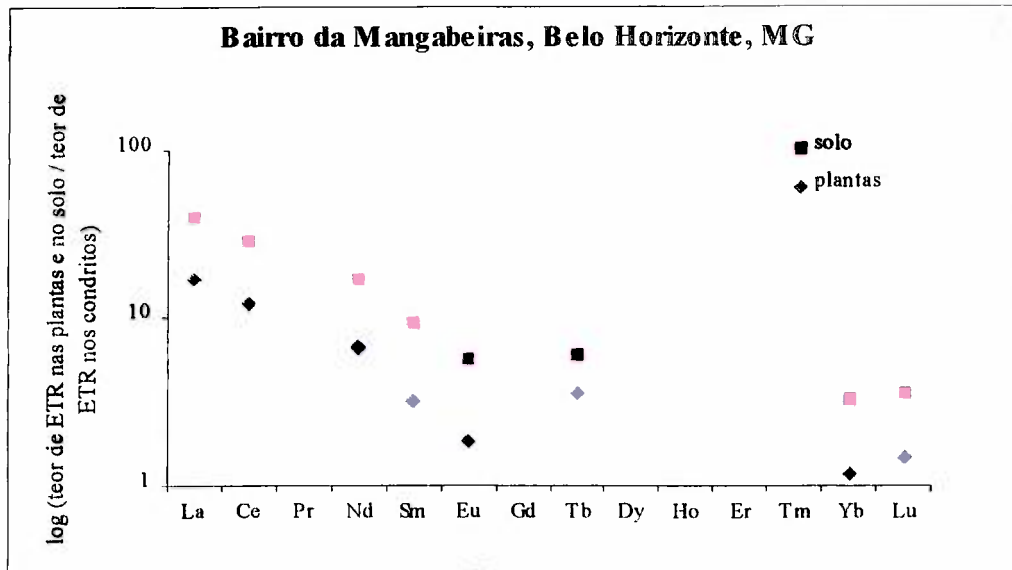


Figura IV.4. Teores de ETR normalizados para os condritos na espécie *Solanum lycocarpum* e no solo do Bairro das Mangabeiras, Belo Horizonte, MG.

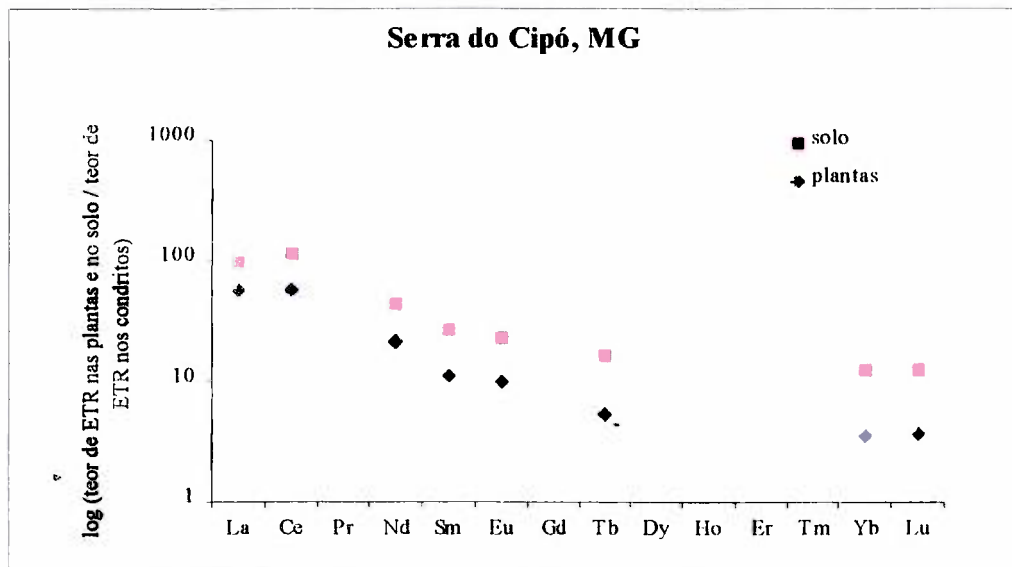


Figura IV.5. Teores de ETR normalizados para os condritos na espécie *Solanum lycocarpum* e no solo da Serra do Cipó, MG

IV.5 Fatores de transferência

Os fatores de transferência para os ETR do solo para a planta foram calculados dividindo-se a concentração dos ETR na planta pela concentração no solo.

Para a região de Salitre, os fatores obtidos variaram de 0,0011 a 0,003, sendo no mínimo dez vezes menores que os reportados na literatura, que se encontram na faixa de 0,041 a 0,088 (MARKERT & DE LI, 1991). Isso se deve ao fato de que a concentração de ETR no solo de Salitre é muito mais elevada que as concentrações encontradas normalmente. Esses valores parecem confirmar a hipótese de Markert (1987) de que o teor de ETR nas plantas independe da concentração do solo. Desta maneira, o alto nível de ETR no solo da região do complexo alcalino-ultramáfico de Salitre pode induzir baixos fatores de transferência para estes elementos nas plantas.

Para o Cerrado de Emas, os fatores obtidos variam de 0,004 a 0,061, encontrando-se abaixo daqueles reportados por Markert e De Li (MARKERT & DE LI, 1991) para o ecossistema natural de uma floresta (0,041-0,088).

Já para a Lagoa da Pampulha, como os níveis de ETR encontrados foram maiores que os encontrados para as outras regiões, os fatores de transferência variam de 0,61 a 5,02, bem acima daquele reportados na literatura (MARKERT & DE LI, 1991). O mesmo foi observado para o Bairro das Mangabeiras, em Belo Horizonte, e para a Serra do Cipó, onde os fatores variam de 1,3 a 2, e de 0,006 a 1,9, respectivamente. Isto deve-se provavelmente a uma maior biodisponibilidade dos ETR presentes no solo para a planta; ou seja, as condições químicas e físicas do solo (pH, porosidade etc.) podem alterar a natureza e/ou a mobilidade dos compostos que contém os ETR, alterando assim sua disponibilidade à planta.

IV.5.1. Diagramas de transferência solo-planta

Os diagramas de transferência solo-planta foram obtidos dividindo-se os valores de concentração de ETR e outros elementos determinados nas plantas pelos teores presentes no solo das respectivas regiões estudadas. Na Figura IV.6, tem-se uma comparação entre essas regiões. Nota-se que há semelhança entre estes diagramas, indicando uma tendência de absorção destes elementos, principalmente os ETR pelas folha de planta da espécie

Solanum lycocarpum. Para alguns dos outros elementos determinados observam-se diferenças para algumas das regiões estudadas, como no caso do Cs (para as cinco regiões), e Ba, Ca, e Rb (para a Lagoa da Pampulha, Serra do Cipó, e Bairro das Mangabeiras). Entretanto, estas diferenças não podem ser atribuídas a razões específicas devido à escassez de informações a respeito do teor destes elementos na espécie estudada. As variações nas relações de ETR nas plantas com ETR no solo devem-se às diferenças de valores de concentração no substrato, ou à diferenças nos valores de pH de cada substrato (MARKERT, 1993a). No caso do complexo alcalino-ultramáfico de Salitre, verifica-se um fator de transferência maior para as terras raras pesadas Tb, Yb, e Lu do que para as terras raras leves (La a Sm) e Eu. Isto se deve ao fato de a relação entre a concentração dos ETR leves e pesados ser muito mais significativa para o solo do que para a planta.

Os valores de pH obtidos para as cinco regiões estudadas estão apresentados na Tabela IV.7.

Tabela III.1. Valores de pH obtidos para o solo das regiões estudadas.

Regiões Estudadas	Valores médios de pH (Nº de determinações = 3)
Salitre	5,0
Cerrado de Emas	4,5
Lagoa da Pampulha	5,5
Bairro das Mangabeiras	6,3
Serra do Cipó	4,5

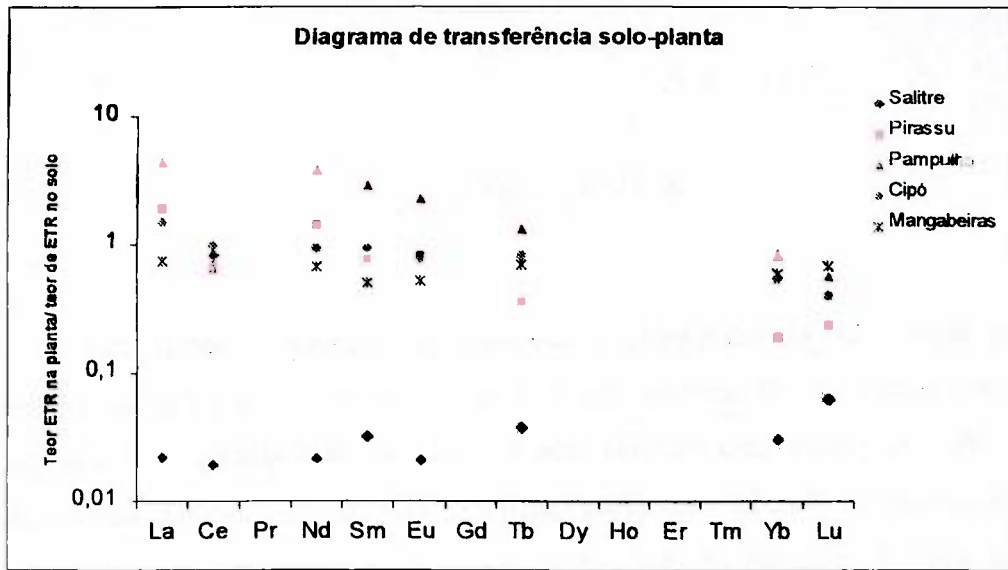


Figura IV.6. Diagramas de transferência de teores de ETR e outros elementos do solo para as plantas coletadas nas cinco regiões estudadas

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Este trabalho possibilitou constatar a potencialidade da análise por ativação instrumental para a determinação dos ETR em plantas. Os resultados obtidos para os materiais de referência Pine Needles e Spruce Needles mostraram que a técnica é exata e precisa para determinação de ETR em plantas, em uma faixa de concentração de $\mu\text{g g}^{-1}$ a ng g^{-1} . Os dados de concentração apresentados para os materiais de referência são uma contribuição ao conhecimento do teor dos ETR que não possuem valor certificado.

Os fatores de transferência solo-planta, assim como os diagramas de transferência e de normalização em relação aos condritos obtidos, reforçam a idéia de que o padrão de distribuição de ETR para as plantas da espécie analisada segue o padrão de ETR apresentado pelo substrato, indicando que não há um fracionamento na bio-absorção destes elementos por esta espécie, ou seja, que não há uma absorção típica de ETR pela espécie estudada e que tal padrão de distribuição se deve unicamente ao solo. Entretanto, um estudo mais aprofundado da morfologia do substrato e uma comparação entre os padrões de distribuição de ETR para esta mesma espécie em diferentes tipos de solos seriam necessários para um parecer mais definitivo a este respeito.

Como os padrões de distribuição de ETR para as folhas de planta de *Solanum lycocarpum*, de relativa abundância no Brasil, se mantêm semelhantes para as diferentes regiões estudadas, é possível que seu emprego seja adequado como bio-geoindicador na prospecção de ETR ou na indicação de prováveis contaminações do solo por estes elementos. Em trabalhos futuros, de aplicação ambiental, deve-se rever a metodologia de preparação das amostras, considerando-se, por exemplo, a eliminação da etapa de lavagem das folhas de plantas coletadas, em determinações de elementos que possam indicar poluição atmosférica.

Este trabalho contribuiu para a aquisição de dados sobre o acúmulo dos ETR em *Solanum lycocarpum*, de modo a acrescentar dados a futuros estudos a respeito do comportamento biogeoquímico destes elementos nesta espécie ou em outras espécies de plantas.

APÊNDICE 1 – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS ANALISADAS

Concentração dos ETR e outros elementos em folhas de *Solanum lycocarpum* da região de Salitre, Minas Gerais ($\mu\text{g g}^{-1}$ de cinzas).

Elemento	Indivíduos								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
La	26,7±0,47	14,3±0,1	18±1	20,2±2	14±1	30,7±0,6	36,1±0,4	14,9±0,9	13±1
Ce	25±1	23,2±0,9	44±3	37,3±0,6	32±3	62±3	42,9±0,7	32±2	37±1
Nd	—	12±2	—	20,3±0,4	17,1±0,7	25,5±07	17,7±0,4	14±1	19,2±0,06
Sm	3,2±0,2	3,0±0,1	3,2±0,2	2,38±0,01	2,22±0,1	4,2±0,5	—	2,2±0,3	3,06±0,04
Eu	0,67±0,01	0,39±0,15	0,58±0,04	0,49±0,07	0,46	0,96±0,08	0,55±0,04	0,415±0,007	0,56±0,02
Tb	0,31±0,05	0,15±0,01	0,19±0,04	0,17±0,01	0,18±0,04	0,39±0,04	0,22±0,04	0,150±0,007	0,22±0,03
Yb	—	0,20±0,01	0,23±0,02	0,28±0,06	0,23±0,05	0,56±0,02	0,4±0,2	0,4±0,2	0,315±0,007
Lu	—	668±53	0,05±0,01	—	0,04±0,01	0,095±0,007	0,043±0,01	0,175±0,007	0,03
Ba	—	57±2	—	—	—	—	—	850±26	1060±102
Cr	—	4,6±0,5	52±1	—	—	72±1	84±2	—	—
Cs	—	0,86±0,09	4,6±0,5	3,3±0,3	6±2	3,1	3,1±0,1	—	—
Hf	—	—	—	1,20±0,01	1,2±0,2	3,1±0,6	0,99±0,06	1,06±0,04	0,95±0,05
Rb	—	574±38	466±4	329±8	—	441±13	766±25	—	—

APÊNDICE 1 (continuação) – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS ANALISADAS

Concentração dos ETR e outros elementos em folhas de *Solanum lycocarpum* ($\mu\text{g g}^{-1}$ de cinzas) da região de Salitre, Minas Gerais.

Elemento	Faixa de concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valores médio 1º coleta ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valores médio 2º coleta ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Valores médios (N = 10)
La	5,3-19,6	9±5	14±4	14±4
Ce	12-26	15±4	21±4	20±4
Nd	1,5-9,0	3±1	6±2	6±2
Sm	0,31-0,95	0,4±0,1	0,7±0,2	0,7±0,2
Eu	0,03-0,17	0,06±0,02	0,15±0,02	0,13±0,04
Tb	0,03-0,08	0,026±0,001	0,06±0,02	0,05±0,02
Yb	0,08-0,25	0,14±0,04	0,18±0,05	0,18±0,05
Lu	0,23-0,044	—	0,033±0,008	0,033±0,008
Cr	21-40	31±7	32±3	32±3
Hf	0,7-1,20	0,9±0,1	1,0±0,2	1,0±0,2
Ba	93-294	135±30	223±45	208±54
Cs	5,6-10,2	6,5±0,7	8±2	8±2
Sc	1,07-2,18	1,4±0,5	1,6±0,4	1,6±0,3
Rb	297-628	373±56	525±111	449±107
Ca	8-19	12±3	14±3	14±3
Co	0,6-2,3	0,64±0,09	1,8±0,6	1,6±0,6

N = numero de determinações

APÊNDICE 1 (continuação)– VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS ANALISADAS

Conteúdo de ETR em amostras de solo de diferentes profundidades , coletadas no Cerrado de Emas, Pirassununga, São Paulo ($\mu\text{g g}^{-1}$ de cinzas).

Elemento	0-25 cm	25-45 cm	45-85 cm	85-100 cm
La	7,6 \pm 0,5	7,5 \pm 0,9	7,5 \pm 0,9	7,3 \pm 0,3
Ce	29 \pm 3	30 \pm 3	32 \pm 3	33 \pm 1
Nd	4,3 \pm 0,7	4,1 \pm 0,9	4,1 \pm 1,0	4,5 \pm 0,6
Sm	0,93 \pm 0,04	0,9 \pm 0,1	0,9 \pm 0,1	0,91 \pm 0,03
Eu	0,15 \pm 0,02	0,15 \pm 0,02	0,17 \pm 0,02	0,17 \pm 0,01
Tb	0,14 \pm 0,04	0,14 \pm 0,04	0,16 \pm 0,04	0,12 \pm 0,06
Yb	0,9 \pm 0,3	0,9 \pm 0,2	1,0 \pm 0,2	1,0 \pm 0,1
Lu	0,14 \pm 0,01	0,14 \pm 0,02	0,15 \pm 0,02	0,15 \pm 0,01

Concentração dos ETR e outros elementos em folhas de *Solanum lycocarpum* da Lagoa da Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais ($\mu\text{g g}^{-1}$ de cinzas).

Elemento	Indivíduo 1	Indivíduo 2	Indivíduo 3
La	72,5 \pm 0,5	108 \pm 2	143 \pm 5
Ce	85 \pm 1	98 \pm 6	118 \pm 1
Nd	49 \pm 2	51 \pm 9	67 \pm 5
Sm	5,6 \pm 0,2	8	8,6 \pm 0,6
Eu	1,15 \pm 0,05	1,9 \pm 0,2	2
Tb	0,25 \pm 0,01	0,35 \pm 0,07	0,46 \pm 0,02
Yb	0,21 \pm 0,01	0,23 \pm 0,03	0,45 \pm 0,05
Lu	0,04	0,06	0,05
Sc	0,700	0,76 \pm 0,02	0,77 \pm 0,08
Cs	0,4	0,62 \pm 0,01	0,76 \pm 0,07
Cr	0,43 \pm 0,03	26	29 \pm 1
Hf	22 \pm 1	0,5 \pm 0,1	0,35 \pm 0,02
Ba	0,38 \pm 0,03	—	6897 \pm 473
Ca	5470 \pm 88	21 \pm 5	22,5 \pm 0,5
Rb	19,55 \pm 0,05	121 \pm 6	123 \pm 30
Co	126,5 \pm 0,1	8 \pm 2	9,2 \pm 0,2

APÊNDICE 1 (continuação) – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS ANALISADAS

Conteúdo de ETR e outros elementos em amostras de solo de diferentes profundidades, coletadas na Lagoa da Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais ($\mu\text{g g}^{-1}$ de cinzas).

Elemento	0,00-0,20m	0,20-0,40m	0,40-0,60m	0,60-0,80m	0,80-1,00m	1,00-1,20m	1,20-1,40m	1,40-1,60m	1,60-1,80m	1,80-2,00m
La	28,5±0,5	27±4	31,7±0,1	23,8±0,2	12,6±	13,7	16,4±0,6	17,5±0,1	20	18,28
Ce	83±3	95±5	59±1	87	102	112±5	127±2	235,5±0,5	173,3±0,8	131±1
Nd	19±1	19±1	20	14,7±0,3	8,25±0,05	7,7±0,7	9,5±0,5	10,9±0,1	13,5±0,5	13,8±0,2
Sm	3,05±0,05	2,9±1	3,45±0,05	2,33±0,03	1,8±0,3	1,9	1,9	1,90±0,02	3,0±0,2	3,2±0,4
Eu	0,90	0,8±0,1	0,92±0,02	0,68±0,01	0,4	0,41±0,01	0,51±0,01	0,51±0,05	0,57±0,02	0,67±0,01
Tb	0,28±0,01	0,26±0,05	0,31±0,01	0,21	0,12	0,13±0,02	0,13±0,01	0,14±0,01	0,21±0,03	0,21±0,03
Yb	0,60	0,6±0,1	0,7	0,48±0,02	0,34±0,01	0,28±0,03	0,42±0,01	0,37±0,02	0,45±0,01	0,49±0,01
Lu	0,10±0,01	0,092±0,02	0,09±0,01	0,06	0,05	0,07	0,09±0,01	0,07	0,08	0,095±0,005
Sc	4,2±0,2	4,2±0,7	4,33±0,02	4,85±0,05	3,5±0,1	3,32±0,08	3,71±0,09	3,58±0,03	3,46±0,01	5,39±0,01
Cs	1,8±0,2	1,65±0,08	1,55±0,05	1,87±0,02	1,56±0,02	1,65±0,05	2,15±0,05	1,79±0,01	1,9	2,49±0,01
Cr	18,5±0,5	20±1	19±1	24,2±0,2	16±3	12,4±0,9	12,3±0,4	13,8±0,2	9,6±0,5	14,7±0,3
Hf	7,2±0,3	7,2±0,3	6,2±0,2	6,14±0,06	5,0±0,1	5,0	6,7±0,2	5,0±0,3	5,8±0,2	6,3±0,1
Ba	335±13	246±32	238±8	229±2	231,8±0,3	211±29	268±6	511±7	341±2	300
Ca	0,44±0,04	0,6±0,2	0,5	0,57±0,01	—	—	—	0,63±0,05	0,54±0,04	0,33±0,01
Rb	102±3	93±10	—	76	45±3	44	69±9	—	68	87
Co	7,0±0,5	7,3±0,3	7,4	7,65±0,02	8,4±0,1	5,77±0,03	5,63±0,03	24,2±0,8	3,55±0,05	3,54±0,04

APÊNDICE 1 (continuação)– VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS ANALISADAS

Concentração dos ETR e outros elementos em folhas de *Solanum lycocarpum* da Serra do Cipó, Minas Gerais ($\mu\text{g g}^{-1}$ de cinzas).

Elemento	Indivíduo 1	Indivíduo 2	Indivíduo 3	Indivíduo 4	Indivíduo 5	Indivíduo 6
La	20	11±1	25±6	13,8	164±6	86±11
Ce	56±2	32,1±0,2	57±4	40±1	192,5±0,7	75±1
Nd	15±2	7±1	17±1	12±6	164±	75±4
Sm	3,1±0,1	1,25±0,07	2,7±0,4	1,5±0,3	25±1	16,5±0,7
Eu	0,64±0,01	0,275±0,007	0,65±0,07	0,32±0,01	8±1	6,35±0,07
Tb	0,42±0,02	0,19±0,01	0,26±0,01	0,165±0,007	3,85±0,07	3,35±0,07
Yb	1,45±0,07	0,6	0,5	0,37	4,1±0,1	4,75±0,07
Lu	0,24±0,01	0,095±0,007	0,065±0,007	0,067±0,009	0,6	0,7
Sc	9,1	6	3,1±0,3	4,15±0,07	4,9	2,18±0,03
Cs	1,5	0,85±0,02	1,14±0,02	0,895±0,007	1,8	0,9±0,1
Cr	70±2	68±2	30±1	35,5±0,7	56±5	27±3
Hf	4,45±0,07	2	0,515±0,04	0,83±0,03	1	0,35250,1±
Ba	1362±34	960±5	5634±120	3981±146	4521±32	5108±95
Ca	9	21,5±0,7	19,5±0,7	20,5±0,7	22,5±0,7	20±2
Rb	35±4	36	49±6	16±1	374±3	285±21
Co	8,95±0,07	1,68±0,01	9,2	8,7±0,2	63±3	27±1

APÊNDICE 1 (continuação) – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS ANALISADAS

Conteúdo de ETR e outros elementos em amostras de solo de diferentes profundidades, coletadas na Serra do Cipó, Minas Gerais ($\mu\text{g g}^{-1}$ de cinzas).

Elemento	0,00-0,20m	0,20-0,40m	0,40-0,60m	0,60-0,70m
La	9,4 \pm 0,2	23 \pm 2	10 \pm 2	8 \pm 1
Ce	33,3 \pm 0,3	87,1 \pm 0,6	36 \pm 4	31 \pm 6
Nd	10,1 \pm 0,1	28 \pm 3	9 \pm 4	9 \pm 2
Sm	2,5 \pm 0,2	5,6 \pm 0,9	2,4 \pm 0,4	2,0 \pm 0,4
Eu	0,69 \pm 0,03	1,79 \pm 0,01	0,70 \pm 0,01	0,6 \pm 0,1
Tb	0,4 \pm 0,1	0,9 \pm 0,2	0,40 \pm 0,08	0,32 \pm 0,09
Yb	1,36 \pm 0,04	3,3 \pm 0,1	1,33 \pm 0,05	1,3 \pm 0,3
Lu	0,2076 \pm 0,0005	0,50 \pm 0,03	0,201 \pm 0,009	0,24 \pm 0,04
Sc	25,30 \pm 0,08	72,3 \pm 0,4	34 \pm 1	35 \pm 7
Cs	1,9 \pm 0,1	5,0 \pm 0,3	2,4 \pm 0,2	2,0 \pm 0,4
Cr	57,6 \pm 0,1	5,0 \pm 0,3	73 \pm 8	87 \pm 17
Hf	5,5 \pm 0,6	165,5 \pm 0,4	5,1 \pm 0,1	4,5 \pm 0,5
Ba	178 \pm 29	12 \pm 1	177 \pm 25	152 \pm 22
Ca	1,4 \pm 0,3	472 \pm 42	1,4 \pm 0,6	1,4 \pm 0,3
Rb	32,4	3,0 \pm 0,3	30,0 \pm 0,9	27 \pm 4
Co	8 \pm 1	18 \pm 2	9,1 \pm 0,2	10 \pm 2

APÊNDICE 1 (continuação) – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS ANALISADAS

Concentração dos ETR e outros elementos em folhas de *Solanum lycocarpum* do Bairro das Mangabeiras, Belo Horizonte, Minas Gerais ($\mu\text{g g}^{-1}$ de cinzas).

Elemento	Indivíduo 1	Indivíduo 2	Indivíduo 3	Indivíduo 4	Indivíduo 5	Indivíduo 6
La	5,4±0,4	5,3±0,2	5,1±0,2	5,8±0,6	5,35±0,4	6,3±0,4
Ce	11,2±0,3	10±2	9,8±0,8	11,5±0,7	8,2±0,5	8,7±0,4
Nd	5	6±1	4,1±0,9	3,5±0,3	3,6±0,5	3,9±0,6
Sm	0,78±0,09	0,69±0,06	0,66±0,03	0,59±0,02	0,51±0,04	0,54±0,06
Eu	0,155±0,007	0,17±0,02	0,14±0,02	0,13±0,01	0,115±0,007	0,13
Tb	0,07	0,9±0,1	0,088±0,001	0,078±0,009	0,080±0,005	0,089±0,003
Yb	0,31±0,06	0,28±0,04	0,28±0,05	0,26±0,02	0,19±0,01	0,225±0,007
Lu	0,055±0,007	0,050±0,006	0,05±0,01	0,049±0,001	0,045±0,006	0,045±0,007
Sc	1,2±0,1	1,09±0,07	1,21±0,08	1,22	0,740±0,007	0,815±0,007
Cs	2	2,14±0,06	1,7±0,2	2,09±0,02	0,88±0,03	0,904±0,005
Cr	67±13	—	61±2	54±4	56±2	48
Hf	1,1±0,4	792±115	1,0±0,1	0,55±0,06	0,47±0,01	0,502±0,003
Ba	637±9	23±1	298±60	735±54	357±6	367±7
Ca	23	11±1	21±1	17,5±0,7	28,5±0,7	29,7±0,4
Rb	11±5	4,2±0,3	10±1	—	—	—
Co	3,9±0,8	0,78±0,01	2,9±0,2	4,5±0,7	3,8±0,1	4±1

APÊNDICE 1 (continuação) – VALORES DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS PARA AS AMOSTRAS ANALISADAS

Conteúdo de ETR e outros elementos em amostras de solo de diferentes profundidades , coletadas no Bairro das Mangabeiras, Belo Horizonte, Minas Gerais ($\mu\text{g g}^{-1}$ de cinzas).

Elemento	0,00-0,20m	0,20-0,40m	0,40-0,60m
La	9,5±0,3	7±1	5,0±0,3
Ce	18,3±0,4	11,7±0,6	8,8±0,1
Nd	6,9±0,9	6,8±0,2	5,14±0,08
Sm	1,479±0,005	1,09±0,07	0,96±0,04
Eu	0,35±0,01	0,24±0,02	0,22
Tb	0,12	—	—
Yb	0,03	0,41±0,01	0,347±0,004
Lu	0,54±0,05	0,06±0,01	0,06±0,01
Sc	0,087±0,005	2,71±0,07	2,03±0,02
Cs	3,70±0,02	14,3±0,2	—
Cr	0,7±0,3	0,43±0,02	13,3±0,1
Hf	20,45±0,05	51±7	0,31±0,01
Ba	0,66±0,01	0,13±0,02	39±8
Ca	84±5	—	0,090±0,008
Rb	0,189±0,006	5,4±0,1	7
Co	12,5±0,7	—	5,5±0,2

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIANO, D. C.; *Trace Elements in the Terrestrial Environment*. New York, N.Y.: Springer Verlag, 1986.
- AIDID, S. B. Rare-earth element abundances and distribution patterns in plant materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.183, n 2, p. 351-358, 1994.
- APATI, S. *Mineralogia, micromorfologia e distribuição granulométrica dos materiais alterados de uma toposseqüência da Lagoa Campestre, Complexo Alcalino Carbonático de Salitre II, Minas Gerais*. São Paulo: 1997. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.
- BODE, P., DE BRUIN, M. (1989). Routine neutron activation analysis of environmental samples. In: ELEMENT CONCENTRATION CADASTERS IN ECOSYSTEMS, March 13-15, 1989, Osnabrück. Proceedings... Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, D-6940, 1989.
- BROOKS R.R. *Geobotany and Biogeochemistry in Mineral Exploration*. New York, N.Y.: Harper & Row Pub., 1972.
- CAPLAN, J., LOBERSLI, E., NAEUMANN, R., STEINNES, E. A neutron activation study of trace element contents in plants growing on soils of different acidity. *J. Radioanal. Chem., Articles*, v. 114, p. 13-19, 1987.
- CECCANTINI G., FIGUEIREDO A.M.G., SONDAG F., SOUBIÉS F. (1996) Rare earth elements and titanium in plants, soils and groundwaters in the alkaline-ultramafic complex of Salitre, MG, Brazil. In: THIRD INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BIOGEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS, 1995, Paris. Proceedings, 1997.
- CHUA, H., ZHAO, Y. G., KWANG, Y.H., LIU, Q. Y., LIU, X. H. Accumulation of environmental residues of rare earth elements in sugarcane. *Environment International*, v.24, n. 3, p. 287-291, 1998.

EVANS, C.H. Interesting and useful biochemical properties of lanthanides. *Trends Biochem. Sci.*, v.8, p.445-449, 1983.

FASSBENDER, H. W., BORNEMISZA, E. *Química de suelos com ênfasis em suelos de América Latina*, SanJosé, Costa Rica: Servivio Editorial IICA, 1987.

FORTESCUE, J. A. C. *Environmental Geochemistry. A Holistic Approach*. New York, N. Y.: Springer Verlag, 1980.

FU, F.F., AKAGI, T., SHINOTSUKA, K. Distribution pattern for rare earth elements in fern – Implication for intake of fresh silicate particles by plants. *Biol. Trace Element Res.*, v.64, n.3, p.13-26, 1998.

GLADNEY, E.S., O'MALLEY, B. T., ROELANDS, I., GILLS, T. E. *Compilation of elemental concentration data for NIST clinical, biological, geological, and environmental standard reference materials*. Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology, 1987, NIST Special Publication , nº 260.

GORBUNOV, A.V., ONISCHENKO, T. L., GUNDORINA, S. F., FRONTASYEVA, M.V. Peculiarities of rare-earth element distribution in environmental objects. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v.163, n.2, p. 399-412, 1993.

GREINACHER, E. Overview – history of RE application, RE market today. *Am. Chem. Soc. Meet.*, San Francisco, CA.,1980 (pré-impressão).

GUPTA, C.K., KRIISHNAMURTY, N. (1992). Extractive metallurgy of rare earths. *International Material Reviews*, 37: (5) 197-248.

HENDERSON, P. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In: HENDERSON, P. (Ed.). *Rare earth elements geochemistry*, Amsterdam: Elsevier, 1984, p.1-32.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY *Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory*, Vienna, 1990.

ICHIHASHI, H., MORITA, H., TATSUKAWA, R. Rare earth elements in (REEs) in naturally grown plants in relation to their variation in soils. *Environ. Pollu.*, v 76, p. 157-162, 1992.

KABATA-PENDIAS, A., PENDIAS, H. *Trace elements in soils and plants*. Florida: CRC Press, 1984.

KACZMARECK, J. Rare earths: discovery and comercial separations. *Am. Chem. Soc. Meet.*, San Francisco, C.A., 1980 (pré-impressão).

KINGSNORPH, D.J. & HARRIES-REES, K. Chinese rare earths – The dragon has entered. *Ind. Min.*, v. 45, n. 9, p. 49, 1993.

LIMA E CUNHA , M.C., FORMOSO, M.L.L., PEREIRA, V. Estudos biogeoquímicos no complexo alcalino-ultramáfico de Catalão I, Goiás. *Geochim. Brasil.*, v. 7, n. 2, p. 101-111, 1993.

LIMA E CUNHA , M.C., FORMOSO, M.L.L., PEREIRA, V. Mobilidade dos elementos residuais sob a óptica da biogeoquímica no complexo alcalino de Catalão I, Goiás. *Geochim. Brasil.* V. 9, n. 2, p.129-140, 1995.

LORENZI, H. *Plantas daninhas do Brasil terrestres, aquáticas, parasitas, tóxicas, e medicinais*. Brasil: Plantarum, 1991.

MACHADO Jr., C. N., MARIA, S. P., SAIKI, M., FIGUEIREDO, A.M.G. Determination of rare earth elements in the biological reference materials Pine Needles and spruce Needles by neutron activation analysis. *J.Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 233, n 1-2, p. 59-61, 1998.

MARIA, S.; FIGUEIREDO, A. M. G.; CECCANTINI, G. (2000). Determination of the contents and distribution characteristics of rare earth elements in *Solanum lycocarpum* from tropical ecosystems in Brazil by INAA. *J.Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 244, n.2, p.303-306, 2000.

MARIANO, A. N., MARCHETTO, M. (1991). Serra Negra e Salitre – Carbonatite alkaline igneous complex. In: FIFTH INTL. KIMBERLITE CONFERENCE, 1991, Araxá. Proceedings... Field Guide Book, Brasília, CPRM, 1991, p. 75-79.

MARKERT B. The pattern of distribution of lanthanide elements in soils and plants. *Phytochemistry*, v. 26, p.3167-3170, 1987.

MARKERT B., PIEHLER, H., LIETH H., SUGIMAE A. Normalization and calculation of lanthanide element concentration in environmental samples. *Radiat. Environ. Biophys.*, v. 28, p.213-221, 1989.

MARKERT, B., DE LI, Z. Natural background concentrations of rare-earth elements in a forest ecosystem. *Sci. Total Environ.*, v.103, p. 27-35, 1991.

MARKERT, B (Ed.). *Plants as Biomonitors - Indicators of heavy Metals in the Terrestrial Environment*. Weinheim: VCH-Publisher, p. 65, 1993.

MASUDA A. Regularities in variation of relative abundances of lanthanide elements and an attempt to analyse separation-index patterns of some minerals. *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, v.10, p.173-187, 1962.

MERIAN, E (ed). *Metals and their compounds in the environment*. Weinheim: VCH, 1991.

MINDRISZ, A. C. (1991), **Panorama Atual das Terras Raras no Mundo e no Brasil**. Simpósio sobre Elementos Terras Raras, Departamento de Engenharia Química, IPEN.

MOORE, C. M. (1979) Rare earth elements and yttrium. Miner Commo. Profile, U. S. Bur. Mines. In: HENDERSON, P. *Rare earth elements geochemistry*, Amsterdam: Elsevier, 1984, p.16-24.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY (NIST). **Certificate of Analysis of Standard Reference Material – 1575 Pine Needles**, NIST, Gaithersburg, W.A., 1993.

OKAMOTO, K. **Preparation, Analysis and Certification of Pond Sediment Certified Reference Material**. Japan: Division of Chemistry and Physics, The National Institute for Environmental Studies , 1982, Research Report nº 38.

PERESEDOV, V.F.; GUNDORINA, S.F.; OSTROVNAYA, T.M. Rare-earth elements in soil and pine needle from northern terrestrial ecosystems. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 219, n.1, p.105-110, 1997.

PICCOT, D. Comunicação pessoal (1989).

PIORINO-MARIA. S., FIGUEIREDO, A. M. G., CECCANTINI, G. Elementos terras raras em *Solanum lycocarpum* no complexo alcalino-ultramáfico de Salitre, MG, Brasil. In: X SEMANA DE GEOQUÍMICA, IV CONGRESSO DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA, Portugal, 1997, Actas, 495-498.

RAMAN, A. Uses of rare earth metals and alloys in metalurgy, I. Applications in nonferrous materials. In: *Rare earth elements geochemistry*, Amsterdam: Elsevier, 1984, p.163-171.

ROSS, I.N. The growing industrial role of the rare earth metals. In: *Rare earth elements geochemistry*, Amsterdam: Elsevier, 1984, p.42-45.

SPOONER, J., GRACE, K. A., ROBJOHNS, N. The Economics of Rare-Earth Elements. *CIM Bulletin*, v. 84, n. 947, p.125-131, 1991.

STOCKMAN, H. W. Neutron activation determination of noble metals in rocks: a rapid radiochemical separation based on tellurium coprecipitation. *J. Radioanal. Chem.*, v, 78, n. 2, p. 307-317.

SUMMERTON, A. P. (1992). Incorporation of natural radionuclides and rare-earth elements into a salt tolerant plant. **J. Radioanal. Nucl. Chem.** 161 (2): 421-428.

TAKADA, J., SUMINO, T., NISHIMURA, K., TANAKA, Y., AKABOSHI, M. Determination of rare earth elements in fern leaves using instrumental neutron activation analysis. **J. Radioanal. Nucl. Chem, Letters**, v. 214, n. 2, p.103-116, 1996.

TAKADA, J., SUMINO, T., NISHIMURA, K., TANAKA, Y., AKABOSHI, M. Correlation between terbium and the other rare earth element contents in fern leaves. **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, v. 236, n.1-2, p. 35-38, 1998.

WANG, D. Z., WAN, Q., YANG, Y.C. Research and development of rare earth advanced materials in China. **Journal of Rare Earths**, v.14, n.3, p. 223-230, 1996.

WANG, Y. Q., SUN, J. X., CHEN, H. M., GUO, F. Q. (1997). Determination of the contents and distribution characteristics of REE in natural plants by NAA. **J. Radioanal. Nucl. Chem.** v.219, n.1, p. 99-103, 1997.

WYTTENBACH, A., TOBLER, L., FURRER V. The concentration of rare earth elements in plants and in the adjacent soils. **J. Radioanal. Nucl. Chem**, v. 204, n. 4, p. 401-413, 1996.