



FRANCISCO FERREIRA DE CAMPOS

**ANOMALIAS ANTRÓPICAS DE GADOLÍNIO E DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS
TERRAS RARAS NAS ÁGUAS DO RIO ATIBAIA E RIBEIRÃO ANHUMAS (SP)**

CAMPINAS

2014



NÚMERO: 483/2014
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

FRANCISCO FERREIRA DE CAMPOS

**“ANOMALIAS ANTRÓPICAS DE GADOLÍNIO E DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS
TERRAS RARAS NAS ÁGUAS DO RIO ATIBAIA E RIBEIRÃO ANHUMAS (SP)”**

ORIENTADORA: PROFA. DRA. JACINTA ENZWEILER

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM GEOCIÊNCIAS NA
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA
DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELO ALUNO FRANCISCO FERREIRA
DE CAMPOS E ORIENTADO PELA PROFA. DRA. JACINTA
ENZWEILER**

CAMPINAS

2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Geociências
Cássia Raquel da Silva - CRB 8/5752

C157a Campos, Francisco Ferreira de, 1990-
Anomalias antrópicas de gadolínio e distribuição dos elementos terras raras nas águas do Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas (SP) / Francisco Ferreira de Campos. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Jacinta Enzweiler.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências.

1. Terras raras. 2. Gadolínio. 3. Anomalias. 4. Água (Geoquímica)
. 5. Atibaia, Rio (SP). I. Enzweiler, Jacinta, 1955-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Geociências. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Anthropogenic gadolinium anomalies and distribution of rare earth elements in Atibaia river and Anhumas creek waters (São Paulo, Brazil)

Palavras-chave em inglês:

Rare earths

Gadolinium

Anomalies

Water (Geochemistry)

Atibaia, River (SP)

Área de concentração: Geologia e Recursos Naturais

Titulação: Mestre em Geociências

Banca examinadora:

Jacinta Enzweiler [Orientador]

Wanilson Luiz Silva

Emmanoel Vieira da Silva-Filho

Data de defesa: 23-04-2014

Programa de Pós-Graduação: Geociências



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS NA
ÁREA DE GEOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**

AUTOR: Francisco Ferreira de Campos

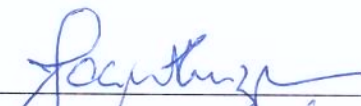
ANOMALIAS ANTRÓPICAS DE GADOLÍNIO E DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS
TERRAS RARAS NAS ÁGUAS DO RIO ATIBAIA E RIBEIRÃO ANHUMAS (SP)

ORIENTADORA: Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

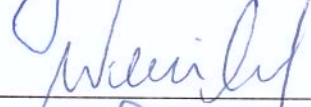
Aprovado em: 23 / 04 / 2014

EXAMINADORES:

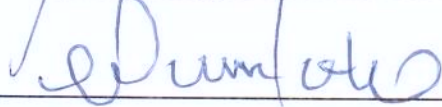
Profa. Dra. Jacinta Enzweiler

 - Presidente

Prof. Dr. Wanilson Luiz Silva



Prof. Dr. Emmanoel Vieira da Silva Filho



Campinas, 23 de abril de 2014

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais, Bernadete e Nivaldo, minha irmã Natália, e minha Vó Nega, que sempre me apoiaram durante toda a realização do mestrado.

Agradeço também a Profa. Jacinta Enzweiler, que me orientou durante esses dois anos, nas conversas em sua sala, no laboratório e nos campos.

Agradeço à Margareth Navarro, que dedicou horas e horas me ensinando os caminhos e temperamentos do ICP-MS e tudo mais sobre o laboratório! À Aparecida, Lúcia e Érica também deixo meus agradecimentos pelo suporte dado às atividades e análises realizadas nos laboratórios.

Agradeço ao Prof. Michael Bau (*Jacobs University*, Bremen, Alemanha) e todo seu grupo por me acolherem no seu laboratório e pelos ensinamentos transmitidos sobre o procedimento analítico para determinar os ETR em amostras de água.

Agradeço meus amigos, que sempre me acompanharam de perto ou de longe.

Por fim, agradeço ao CNPq pela concessão dos três meses iniciais de bolsa e pelo processo nº 2012/02486-5, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) a bolsa referente ao restante do período. As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do autor e não necessariamente refletem a visão da FAPESP.

SÚMULA CURRICULAR

Francisco Ferreira de Campos

É geólogo (2011) pela UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas e trabalha como Pesquisador em Geociências no Serviço Geológico do Brasil – CPRM (2013). Iniciou seu Mestrado no Instituto de Geociências da UNICAMP em 2012 com bolsa CNPq/FAPESP, tendo como tema principal de sua pesquisa a distribuição de elementos terras raras (ETR) naturais e antrópicos nas águas do Rio Atibaia e tributários. Durante o período do mestrado fez uma visita técnica ao laboratório do grupo de pesquisa em ETR em águas na *Jacobs University* em Bremen na Alemanha (2013). Também participou de diversos congressos nacionais e internacionais como o “*Goldschmidt 2013*” em Florença na Itália; o Congresso Brasileiro de Geoquímica (2013); o Congresso Brasileiro de Geologia (2012) e o “*Geoanalysis*” (2012). Ainda durante o mestrado trabalhou como Estagiário PED (Programa de Estágio Docente) da disciplina “Geoquímica Analítica”, no IG/UNICAMP (2012).

Durante a graduação realizou três pesquisas de Iniciação Científica entre 2008 e 2011 às quais resultaram em um artigo publicado na Revista Geociências em 2012. Os temas tratados foram o mapeamento das Áreas de Preservação Permanente (APPs) e seu uso e ocupação no município de Paulínia (SP); o mapeamento dos impactos socioambientais nessas áreas e a análise da relação entre as APPs e a qualidade da água fluvial do município. Ainda nesse período participou na *Universidade de Shanghai Jiaotong*, em Shanghai (China) do curso de verão cujo tema central foi ‘Sustentabilidade’ no âmbito do programa de intercâmbio “Top China” promovido pelo Santander (2010). Também é ganhador dos prêmios *Goldman Sachs Global Leaders Program* (2008) e do “Concurso para Estudantes/UNESCO - Ano Internacional do Planeta Terra”, com um desenho sobre águas subterrâneas, sendo assim escolhido como um dos delegados do Brasil na abertura mundial do Ano Internacional que ocorreu na sede da UNESCO, em Paris na França (2008). Por ter se destacado em primeiro lugar dentre os formandos de 2011 do curso de Geologia da UNICAMP recebeu o “Prêmio CREA-SP de Formação Profissional”.



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

**ANOMALIAS ANTRÓPICAS DE GADOLÍNIO E DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS
TERRAS RARAS NAS ÁGUAS DO RIO ATIBAIA E RIBEIRÃO ANHUMAS (SP)**

RESUMO

Dissertação de Mestrado

Francisco Ferreira de Campos

A composição de águas naturais, que inclui íons principais e muitos constituintes traço, resulta da interação da água com a litosfera, atmosfera e biosfera. Dentre os elementos-traço presentes encontram-se os elementos terras raras (ETR). Na sociedade contemporânea, os ETR possuem uma ampla gama de usos, dentre eles o gadolínio (Gd) em reagentes de contraste usados em exames de imagem de ressonância magnética, e diversos ETR em produtos eletrônicos, dentre outras aplicações. Consequentemente, os ETR vem sendo introduzidos no ambiente sem que se conheça a sua distribuição natural e a sua toxicidade. O objetivo deste trabalho foi caracterizar a distribuição natural e a presença de anomalias antrópicas de ETR dissolvidos nas águas superficiais do Rio Atibaia, Ribeirão Anhumas e alguns tributários, localizados no estado de São Paulo. Esses cursos d'água atravessam áreas com elevada densidade populacional e a região abriga importantes complexos médico-hospitalares e industriais, em especial do ramo petroquímico. O trabalho consistiu de duas etapas: testes laboratoriais de procedimentos descritos de pré-concentração, e trabalho de campo e analítico, onde as águas superficiais da área de estudo foram amostradas e analisadas e determinadas as concentrações de ETR (fração dissolvida e material particulado). Três métodos de pré-concentração de ETR foram testados sob condições variáveis: co-precipitação com $\text{Fe}(\text{OH})_3$, extração em fase sólida com resina Ln-Spec e extração em fase sólida com éster de fosfato adsorvido em cartucho com C_{18} . Com base nos resultados obtidos, a extração em fase sólida com éster de fosfato foi utilizada na análise das amostras de água. Além do Rio Atibaia, do Ribeirão Anhumas e alguns tributários, a amostragem compreendeu os efluentes de duas estações de tratamento de efluentes (ETE) e uma amostra do Rio Jaguari, totalizando 28 amostras. A análise das amostras de água foi realizada por cromatografia de íons (constituintes maiores), titulação acidimétrica (alcalinidade) e ICP-MS (ETR e outros elementos-traço). O material particulado retido nas membranas usadas na filtração das amostras foi digerido e analisado por ICP-MS. Os resultados obtidos para os ETR foram normalizados pelo PAAS (Folhelho Australiano Pós-Arqueano) e a presença de anomalias de Gd antrópico nos padrões das águas foi

constatada nos diagramas e pela extrapolação do Gd *background* (Gd*) usando elementos vizinhos, com razões Gd/Gd* chegando a 87. O Gd antrópico só ocorre na fase dissolvida, e foi mostrado que as amostras com anomalias também podem ser identificadas através do diagrama de correlação entre o Gd e os demais ETR, sem necessidade de normalização. A fonte do Gd antrópico foi atribuída aos efluentes lançados nos rios, principalmente os das ETEs, que contêm quelatos de Gd utilizados em exames médicos. Constatou-se que a distribuição dos ETR nas amostras filtradas está significativamente associada com partículas de tamanho coloidal o que resulta num enriquecimento em ETR leves. A normalização dos resultados de ETR obtidos na água filtrada pelos valores de ETR obtidos no material particulado de cada amostra é proposto como artifício para superar a influência das partículas coloidais na distribuição dos ETR da fração verdadeiramente dissolvida.

Palavras chave: Terras raras; Gadolínio; Anomalias; Água; Atibaia, Rio (SP).



**UNIVERSITY OF CAMPINAS
INSTITUTE OF GEOSCIENCES**

**ANTHROPOGENIC GADOLINIUM ANOMALIES AND DISTRIBUTION OF RARE
EARTH ELEMENTS IN ATIBAIA RIVER AND ANHUMAS CREEK WATERS (SÃO
PAULO, BRAZIL)**

ABSTRACT

Master's Degree

Francisco Ferreira de Campos

The composition of natural water includes majors ions and many trace constituents and results from the interaction of water with the lithosphere, atmosphere, and biosphere. The rare earth elements (REE) are part of the trace elements. In modern society, REE have a wide spectrum of uses, as gadolinium (Gd) in contrast agents used in magnetic resonance imaging, and many REE in electronic products. Due to their use, the REE are being released to the environment before their natural distribution and toxicity are known. The objective of this work was to characterize the natural distribution and anthropogenic anomalies of dissolved REE in the surface waters of Atibaia River, Anhumas Creek and some tributaries, located in the state of São Paulo (Brazil). These water courses flow through areas of high population density and the region has important medical and industrial facilities, including petrochemical units. The work was done in two steps: the laboratorial tests of described REE pre-concentration procedures, and the field and analytical work, where the surface waters of the study area were sampled and analyzed and the REE concentrations determined (in the dissolved fraction and particulate matter). Three REE pre-concentration methods were tested under variable conditions: co-precipitation with $\text{Fe}(\text{OH})_3$, solid phase extraction with Ln-Spec resin, and solid phase extraction with phosphate ester adsorbed on C_{18} cartridge. Based on the obtained results the solid phase extraction with phosphate ester was used to determine the REE in the water samples. Besides Atibaia River, Anhumas Creek, and some tributaries, the sampling comprised the effluents of two wastewater treatment plants (WWTP) and one sample of Jaguari River, in a total of 28 samples. The water samples analysis was accomplished by ion chromatography (major constituents), acidimetric titration (alkalinity), and ICP-MS (REE and other trace elements). The particulate matter retained in the membranes during filtration of water samples was digested and analyzed by ICP-MS. The results obtained for the REE were normalized to PAAS (Post-Archean Australian Shale) and the presence of anthropogenic Gd anomalies in the patterns of the waters was observed in the plots and by extrapolation of background Gd (Gd^*) by neighboring elements, with Gd/Gd^* ratios reaching 87.

The anthropogenic Gd only occurs in the dissolved phase, and it was shown that samples with anomalies can also be identified by correlation plots of Gd and the other REE, without the need of normalization. The source of anthropogenic Gd was attributed to the discharge of effluents in the rivers, mainly from the WWTP, which contains Gd chelates used in medical exams. It was observed that REE distribution in the filtered samples are significantly associated with particles of colloidal size that results in a light REE enrichment. The normalization of the REE results obtained in the filtered water by the REE values obtained for the particulate matter of each sample is proposed as a way to overcome the influence of the colloidal particles in the distribution of the REE in the truly dissolved fraction.

Keywords: Rare earths; Gadolinium; Anomalies; Water; Atibaia, River (SP).

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	vi
SÚMULA CURRICULAR	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xiii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	xvii
LISTA DE TABELAS	xix
LISTA DE SIGLAS	xxi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. ETR em minerais	3
1.2. Depósitos minerais de ETR	4
1.3. Uso antrópico dos ETR	5
1.4. ETR em águas superficiais	6
2. OBJETIVOS	11
3. ÁREA DE ESTUDO	13
3.1. Campanhas exploratórias	16
3.2. Localização dos pontos amostrados	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1. Amostragem de águas superficiais	21
4.2. Determinação da Alcalinidade: titulação acidimétrica e colorimétrica	23
4.3. Determinação de íons maiores por cromatografia de íons	24
4.4. Determinação de carbono	26
4.5. Determinação de elementos-traço por ICP-MS	26
4.6. Digestão do material particulado retido na membrana de filtração	29
4.7. Pré-concentração dos ETR - Testes e escolha do método	30
4.7.1. Co-precipitação com $\text{Fe}(\text{OH})_3$	30
4.7.2. Extração em fase sólida com resina Ln-Spec	31
4.7.3. Extração em fase sólida com cartucho C_{18} condicionado com éster de fosfato	32
5. RESULTADOS	35
5.1. Controle de Qualidade	35

5.2. Resultados dos testes de pré-concentração dos ETR	40
5.2.1. Co-precipitação com $\text{Fe}(\text{OH})_3$	40
5.2.2. Extração em fase sólida com resina Ln-Spec	41
5.2.3. Extração em fase sólida com cartucho C_{18} condicionado com éster de fosfato	42
5.3. Resultados das análises das amostras.....	43
6. DISCUSSÃO	65
6.1. Ocorrência natural e antrópica de ETR nas águas do Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas ...	65
6.2. Pré-concentração do Gd de origem antrópica.....	69
6.3. Correlações entre os ETR e o caráter discordante do Gd.....	70
6.4. Avaliação da influência da fração coloidal nos padrões normalizados de ETR.....	75
7. CONCLUSÕES	81
8. REFERÊNCIAS.....	83

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1 - Padrões de ETR nas águas (fração dissolvida) de alguns rios mundiais, com tendência crescente dos LREE para os HREE [1](GOLDSTEIN; JACOBSEN, 1988) [2] (SHOLKOVITZ, 1995).	9
Figura 3.1 - Localização da bacia do Rio Atibaia e da sub-bacia do Ribeirão Anhumas (adaptado de FRANCISCO, 2006; IRRIGART, 2004).	13
Figura 3.2 - Mapa geológico da área de estudo (com sombreamento do modelo digital de elevação) (Adaptado de PERROTA <i>et al.</i> , 2005).	15
Figura 3.3 - Diagrama dos ETR normalizados pelo PAAS de amostras de rocha que ocorrem na área de estudo (dados de BULIA, 2013) e do material em suspensão do Rio Atibaia (dados de MORTATTI <i>et al.</i> , 2002).	16
Figura 3.4 - Mapa de localização dos pontos das amostragens exploratórias.	17
Figura 3.5 - Mapa de localização dos pontos de amostragem.	18
Figura 4.1 - Fluxograma ilustrando as etapas de preparação da amostra com a pré-concentração dos ETR.	33
Figura 5.1 - Representação gráfica da diferença relativa obtida no balanço de cargas das amostras.....	37
Figura 5.2 - Classificação das amostras de água no diagrama de Piper.	46
Figura 5.3 - Exemplos de padrões de concentrações de ETR, normalizadas em relação ao PAAS de resultados obtidos em amostras do Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas por medida direta no ICP-MS. ...	51
Figura 5.4 - Diagramas dos ETR na fração dissolvida normalizados pelo PAAS do Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas.	54
Figura 5.5 - Diagramas dos ETR no material particulado normalizados pelo PAAS no Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas.	58
Figura 5.6 - Imagens de MEV obtidas por elétrons retroespalhados (A) e (B) e elétrons secundários (C) do material retido na membrana da amostra At 21 (Rio Atibaia) em níveis crescentes de ampliação. Imagens de MEV obtidas por elétrons secundários (D) e retroespalhados (E) de parte de membrana exposta com material depositado ao redor. (F, G, H) Imagens de MEV obtidas por elétrons retroespalhados do material retido na membrana da amostra An 20 (Ribeirão Anhumas) onde vários microrganismos podem ser observados. Nas imagens (B) e (H) estão assinalados os pontos onde foi analisada a composição.	60

Figura 5.7 - Distribuição da ocorrência das classes de tamanho das partículas em uma amostra de água do Rio Atibaia, filtrada com membrana com diâmetro de poro de 0,22 um.	62
Figura 6.1 - Comparação entre os resultados de Gd obtidos pela análise direta por ICP-MS e após a pré-concentração. Os valores obtidos após a pré-concentração são sistematicamente mais baixos.	70
Figura 6.2 - Diagrama de correlação entre Gd e Nd. A linha vermelha representa a correlação natural entre os dois elementos. Os pontos brancos representam as amostras com anomalia de Gd enquanto os pontos pretos as amostras sem anomalia.	72
Figura 6.3 - Diagramas dos ETR nas amostras de água normalizados pelos ETR nas amostras do material particulado de cada ponto.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Isótopos medidos e modo de aquisição utilizado no ICP-MS, em negrito os ETR. .28	28
Tabela 4.2 - Interferentes poliatômicos corrigidos nos isótopos usados na análise.29	29
Tabela 5.1 - Limites de detecção - ICP-MS.....35	35
Tabela 5.2 - Proporção relativa média (n = 4) do branco (%) em relação aos valores obtidos para os respectivos constituintes determinados nas amostras.36	36
Tabela 5.3 - Resultados obtidos (ng/mL) para o material de referência SLRS-5 e valores certificados (NATIONAL RESEARCH COUNCIL CANADA, 2012) ou publicados (HEIMBURGER <i>et al.</i> , 2013).....38	38
Tabela 5.4 - Resultados do material de referência SLRS-4 obtidos para os ETR após a pré-concentração e valores publicados (ng/mL) (LAWRENCE <i>et al.</i> , 2006).39	39
Tabela 5.5 - Recuperação obtida (%) para solução preparada em laboratório com concentrações de ETR similares às esperadas para águas fluviais.41	41
Tabela 5.6 - Parâmetros físico-químicos medidos nos pontos de coleta.44	44
Tabela 5.7 - Resultados para cátions e ânions maiores obtidos por CI e titulação (mg/L).....45	45
Tabela 5.8 - Resultados de carbono inorgânico dissolvido (CID) e carbono orgânico dissolvido (COD) (mg/L).47	47
Tabela 5.9 - Resultados da análise por ICP-MS (excluindo os ETR) para as amostras de água (ng/mL) .49	49
Tabela 5.10 - Resultados de ETR em ng/L. A coluna do Tm indica a recuperação do <i>spike</i> em %... 52	52
Tabela 5.11 - Resultados da análise por ICP-MS (excluindo os ETR) para as amostras de material particulado (µg/g).55	55
Tabela 5.12 - Resultados de ETR para o material particulado (µg/g).....57	57
Tabela 5.13 - Quantificação das anomalias de Gd nas amostras de água e material particulado em suspensão.....59	59
Tabela 6.1 - Matriz de correlação entre os ETR nas amostras de água (n = 28).....71	71
Tabela 6.2 - Matriz de correlação entre os ETR considerando-se somente as amostras do grupo do Rio Atibaia (fundo roxo, n = 14) e somente as amostras do grupo do Ribeirão Anhumas (fundo vermelho, n = 14).74	74
Tabela 6.3 - Matriz de correlação entre os ETR nas amostras de material particulado (n = 24). .75	75

LISTA DE SIGLAS

CCT	<i>Colision Cell Technology</i> (Tecnologia de Cella de Colisão)
CI	Cromatografia de Íons
CID	Carbono Inorgânico Dissolvido
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
CODNP	Carbono Orgânico Dissolvido Não Purgável
DI	Desionizada
DLS	Espalhamento de Luz Dinâmico
Eh	Potencial de oxi-redução em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
ETR	Elementos Terras Raras
FFF	<i>Field Flow Fractionation</i>
GPS	<i>Global Positioning System</i> (Sistema de Posicionamento Global)
HREE	Elementos Terras Raras Pesados
ICP-MS	<i>Inductively coupled plasma mass spectrometry</i> (Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado)
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma optic emission spectrometry</i> (Espectrometria Ótica de Emissão com Plasma Indutivamente Acoplado)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
LD	Limite de Detecção
LDPE	<i>Low-density Polyethylene</i> (Polietileno de Baixa Densidade)
LREE	Elementos Terras Raras Leves
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MR	Material de Referência
MRC	Material de Referência Certificado
MREE	Elementos Terras Raras Médios
NRCC	<i>National Research Council Canada</i> (Conselho Nacional de Pesquisa do Canadá)
OD	Oxigênio Dissolvido
ORP	Potencial de oxi-redução

P.A.	Para Análise
PAAS	<i>Post-Archean Australian Shale</i> (Folhelho Australiano Pós-Arqueano)
PFA	Perfluoralcóxido
pH	Potencial Hidrogeniônico
SPE	<i>Solid Phase Extraction</i> (Extração em Fase Sólida)
USGS	<i>United States Geological Survey</i> (Serviço Geológico dos Estados Unidos)
UTM	Universal Transversa de Mercator

1. INTRODUÇÃO

Os metais terras raras, de acordo com a definição da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), compreendem o escândio, ítrio e os lantanídeos (ou seja, a série do lantânio ao lutécio). Nas geociências o termo mais empregado para designar o grupo é elementos terras raras (ETR), que pode incluir o Y, mas raramente o Sc é considerado, devido ao seu pequeno raio iônico (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012). Esses elementos possuem propriedades químicas muito similares, como a valência +3 e semelhança do raio iônico, que é decrescente com o aumento do número atômico. Ce e Eu são exceções pois em certas condições podem apresentar valências +4 e +2, respectivamente. Os ETR são comumente subdivididos nos subgrupos elementos terras raras leves (LREE), do La ($Z = 57$) ao Eu ($Z = 63$), e os elementos terras raras pesados (HREE) do Gd ($Z = 64$) ao Lu ($Z = 71$) (CASTOR; HEDRICK, 2006). Essa divisão é subjetiva e ocasionalmente o Gd é incluído no grupo dos LREE. Alguns autores também utilizam o termo elementos terras raras médios (MREE) referindo-se aos membros intermediários do grupo (p. ex. Sm – Gd), mas a definição de quais elementos estão incluídos nesse subgrupo é extremamente variada (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012). A subjetividade da divisão decorre de que quando ocorre o fracionamento dos ETR, muitas vezes a proporção dos subgrupos leves/pesados se modifica. Apesar de ter um número atômico menor que o dos lantanídeos, o Y ($Z = 39$), com seu raio iônico semelhante ao do Ho, apresenta comportamento químico semelhante ao dos HREE e geralmente é incluído neste subgrupo (CASTOR; HEDRICK, 2006). Neste trabalho, o termo ETR é usado para designar os lantanídeos.

Em geoquímica, os ETR são classificados como elementos litófilos, o que significa que eles tendem a se concentrar em minerais formadores de rochas da crosta e do manto (ALBARÈDE, 2009). A abundância crustal dos ETR varia amplamente, apesar deles não serem tão raros quanto o nome dado quando eles foram identificados pela primeira vez sugere. Por exemplo, a abundância crustal de La - 31 $\mu\text{g/g}$ e Ce - 63 $\mu\text{g/g}$ é maior ou comparável a de alguns metais comuns como Pb - 17 $\mu\text{g/g}$ e Cu - 27 $\mu\text{g/g}$, e o menos abundante do grupo é o Lu, com 0,31 $\mu\text{g/g}$ na crosta (RUDNICK; GAO, 2003).

Durante o resfriamento de um fundido, a medida da tendência de um elemento a ser incorporado nas fases minerais em formação por cristalização ou de permanecer no fundido é dado pelo coeficiente de partição (D ou K_D). Um elemento é chamado de compatível quando ele está enriquecido no mineral e empobrecido no fundido ($K_D > 1$); quando o contrário ocorre ($K_D <$

1) ele é chamado de incompatível. De acordo com os valores de K_D compilados no banco de dados EarthRef (2012), os ETR são geralmente incompatíveis nos minerais formadores de rochas comuns e compatíveis em algumas fases minerais acessórias como apatita, titanita e monazita. Com a evolução do sistema magmático de empobrecido para enriquecido em sílica, o fundido também se torna progressivamente enriquecido em elementos incompatíveis, e por isso os ETR são mais abundantes em fundidos/rochas de composição félsica (riolítica, andesítica) (BAU, 1996). Os principais minerais de minério de ETR são a bastnasita $\text{REECO}_3(\text{F},\text{OH})$, monazita – $(\text{REE},\text{Th},\text{Ca},\text{Sr})(\text{P},\text{Si},\text{S})\text{O}_4$ e xenotima – $(\text{REE},\text{Zr})(\text{P},\text{Si})\text{O}_4$. Uma lista mais completa de minerais de ETR pode ser encontrada em British Geological Survey (2011) e Chakhmouradian e Wall (2012).

No início do século XX, Goldschmidt (1937) já reconheceu que a carga e o raio iônico são as principais propriedades que controlam a distribuição dos elementos em minerais e que portanto, os ETR formam um grupo coerente, o que significa que eles “entram [na estrutura cristalina] dos mesmos minerais mais ou menos no mesmo estágio da cristalização fracionada” (p. 662). Entretanto, o fracionamento dentro do grupo dos ETR é observado em minerais, rochas e sistemas aquosos e Bau (1996) aponta que a coerência do grupo se desfaz em alguns sistemas geológicos quando outras propriedades além da carga e raio iônico se tornam importantes, como a complexação com outros constituintes (cloretos, fluoretos) e a sorção a fases sólidas em ambientes de baixa temperatura.

Como mencionado anteriormente, há uma grande variação da abundância dos ETR nos materiais geológicos e eles também apresentam o efeito Oddo-Harkins, onde elementos com número atômico par são mais abundantes que os seus vizinhos de número atômico ímpar. O gráfico das concentrações de ETR em uma rocha versus o número atômico de cada elemento resulta num padrão serrilhado. Portanto, os dados de ETR são comumente normalizados em relação a uma composição geológica padrão, como o condrito, manto primitivo, *bulk silicate earth* ou rochas sedimentares compostas (folhelhos). A referência de normalização usualmente assemelha-se ao tipo de amostra para qual os dados de ETR foram obtidos. Isso resulta em padrões moderadamente suaves onde anomalias ou o fracionamento relativo podem ser mais facilmente identificados. Na geologia, o uso de ETR é frequente em estudos de modelagem petrogenética e pode ser usado para deduzir processos geoquímicos, fontes e condições redox do ambiente de formação da amostra, entre outros (TAKAHASHI *et al.*, 2002).

1.1. ETR em minerais

Apesar dos ETR serem incompatíveis, durante a formação de fases minerais na cristalização fracionada ou fusão parcial, quantidades traço desses elementos podem ser incorporadas na estrutura cristalina desses minerais por substituição iônica. Processos petrogenéticos ou a formação de certas fases minerais (como plagioclásio e minerais acessórios ricos em ETR) podem causar o fracionamento do grupo, o que pode ser visualizado em diagramas normalizados (ROLLINSON, 1993).

De acordo com Olin e Wolff (2010) já é bem estabelecido que em clinopiroxênios os ETR podem substituir o Ca com número de coordenação oito, com a compatibilidade dos LREE aumentando com o número atômico até o Ho, onde ela se estabiliza até o fim da série (Lu). Isso se dá especialmente em clinopiroxênios ricos em Mg de magmas basálticos, mas em clinopiroxênios ricos em Fe gerados em sistemas mais diferenciados (magmas félsicos), os autores mostram que além da substituição do Ca, os HREE, devido ao seu raio iônico similar, também podem substituir o Fe e Mn com número de coordenação seis, e isso explicaria o enriquecimento de HREE nesses minerais. Os clinopiroxênios são abundantes em rochas de composição basáltica a andesítica (BEST, 2003).

Outro importante mineral formador de rochas de composições basálticas a graníticas é o plagioclásio (BEST, 2003) e os ETR são incompatíveis na sua estrutura. Entretanto, a substituição ocorre em sítios de coordenação seis, com K, Na e Ca. O Eu possui dois estados de oxidação, +2 e +3, e a espécie de valência +2 possui um coeficiente de partição mais alto que os outros ETR pois ele pode substituir o Sr^{2+} . As razões $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ possuem correlação com a fugacidade de oxigênio ($f\text{O}_2$) durante a cristalização (AIGNER-TORRES *et al.*, 2007). No piropo (granada magnésiana – $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$), ETR podem substituir o Mg (HARRISON; WOOD, 1980) e HREE são preferencialmente particionados para a fase mineral (ROLLINSON, 1993), mas sua ocorrência não é tão comum, estando presente em rochas ultramáficas.

Os ETR são compatíveis em alguns minerais acessórios como titanita, monazita e apatita. Mesmo assim o fracionamento do grupo ainda ocorre e apesar delas serem fases acessórios com baixa abundância, a presença de < 1% desses minerais pode influenciar significativamente na assinatura de ETR da rocha.

A titanita é um ortossilicato com fórmula química CaTiSiO_5 . A substituição do Ca ocorre em sítios de coordenação sete, mas como esse mineral se forma em um ambiente rico em

elementos-traço, há muitas outras substituições que ocorrem no mesmo sítio (p. ex. U, Th e Na) e no sítio de coordenação seis do Ti (p. ex. Zr, Hf, Nb, Ta, Al e Fe^{3+}). Há uma predileção para MREE em relação aos ETR leves ou pesados na titanita, mas o comportamento do Y não é condizente com os HREE, o que sugere que outros fatores além da carga e raio iônico podem influenciar no fracionamento especificamente nesse caso (OLIN; WOLFF, 2012). A titanita ocorre desde de rochas de composição basáltica até de composição granítica (BEST, 2003).

A monazita é um ortofosfato com fórmula química $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Nd})\text{PO}_4$, na qual os ETR ocupam um sítio de coordenação de número nove (BOATNER, 2002). Stepanov *et al.* (2012) apontam que os LREE (La – Nd) são preferencialmente particionados para a monazita independentemente das condições de pressão e temperatura de formação do mineral. A partir do Sm, o coeficiente de partição decresce sistematicamente com o aumento do número atômico, de forma que o Lu possui um coeficiente de partição de 9 a 20 vezes menor que o dos LREE. Além disso, os coeficientes de partição do La - Nd na monazita são constantes, apesar de ser esperado que eles deveriam variar de acordo com o decréscimo de raio iônico. Os HREE apresentam esta variação (uma dependência parabólica) e esta diferença de comportamento pode ser explicada porque a monazita é um caso específico onde os LREE são constituintes estruturais essenciais do mineral, e não substituintes traço como é mais usual. A monazita ocorre principalmente em rochas graníticas e metamórficas de baixo grau (BEST, 2003).

A apatita é um mineral fosfático que frequentemente ocorre como uma fase acessória em muitas rochas e possui a fórmula química $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$. A substituição do Ca por ETR ocorre em dois sítios possíveis: de coordenação nove e sete. Os MREE são preferencialmente incorporados na estrutura mineral em detrimento dos LREE e HREE, e os LREE apresentam um coeficiente de partição maior que os HREE. A composição do fundido altera os coeficientes de partição dos ETR, aumentando conforme a polimerização do fundido também aumenta (PROWATKE; KLEMME, 2006).

1.2. Depósitos minerais de ETR

Os ETR ocorrem em uma variedade de depósitos minerais. O início da mineração de ETR se deu em depósitos do tipo *placer* e *paleoplacer*, tendo como fonte a monazita e, mais recentemente, a xenotima. Os ETR também eram extraídos a partir de fosforitas bioclásticas e como subproduto da mineração de urânio em conglomerados. Carbonatitos, rochas silicáticas

peralcalinas, pegmatitos e rochas fosfáticas ricas em óxidos de Fe constituem depósitos de ETR com algum tipo de interação com fluidos, apesar dos últimos dois tipos serem, por enquanto, mineralizações sub-econômicas. Depósitos secundários são muito importantes, pois o intemperismo que gera uma laterita pode enriquecer em uma ordem de magnitude a concentração de ETR presentes na rocha fresca de um carbonatito (CHAKHMOURADIAN; WALL, 2012). Na China, onde hoje se localiza mais de 90% da produção mundial de ETR e que detém 50% das reservas conhecidas, três tipos de depósitos são explorados: mármore dolomítico afetado por fluidos de afinidade carbonatítica, depósitos residuais intemperizados (argilas de adsorção iônica) e carbonatitos (KYNICKY; SMITH; XU, 2012). Os depósitos de argilas de adsorção iônica são fáceis de serem extraídos e processados e, portanto, muito valiosos apesar de seus baixos teores. A produção de ETR a partir dos seus diferentes tipos de depósitos com frequência traz danos ambientais graves em função de processos que usam reagentes agressivos (BRITISH GEOLOGICAL SURVEY, 2011).

No Brasil ocorrem diversos tipos de depósitos de ETR, apesar de atualmente não haver produção desses elementos. Os principais depósitos no Brasil estão associados a *placers* marinhos e fluviais, carbonatitos e rochas alcalinas, escórias de Fe-Nb-(Ta), solos lateríticos resultantes de carbonatitos/ultrabásitos, rochas fosfáticas e pegmatitos, e uma lista completa e detalhada das ocorrências e características de cada um desses depósitos pode ser encontrada em Lapido-Loureiro (2013).

1.3. Uso antrópico dos ETR

Os ETR são utilizados numa ampla variedade de produtos de mercado e, apesar de ser um grupo de elementos geralmente desconhecido do grande público, eles são essenciais para o estilo de vida tecnológico da sociedade atual. Uma revisão detalhada das aplicações dos ETR é apresentada no perfil mineral compilado pelo British Geological Survey (2011). De forma geral o uso de ETR (às vezes em pequenas quantidades) tornam os processos ou produtos mais eficientes, duráveis, lhes conferem alguma propriedade especial ou reduzem a quantidade de outros materiais (como metais nobres) necessária para sua fabricação. Em catalisadores, ETR são usados tanto em conversores catalíticos automotivos (p. ex. carbonato de cério) quanto no processo de refino de petróleo no craqueamento fluído catalítico (La e Ce). Ímãs permanentes que contêm neodímio-ferro-boro são usados em fones de ouvido de alta performance, DVDs e discos

rígidos, em alternadores de turbinas eólicas e motores elétricos para carros híbridos. Como ligas metalúrgicas, um uso tradicional é o material pirofórico *mischmetal*, encontrada em pedras de isqueiro (predominantemente Ce e La mais pequenas quantidades de Nd e Pr). Outros usos incluem superligas para motores de turbina a gás e geradores elétricos (ambientes oxidantes de alta temperatura), armazenamento de hidrogênio em estado sólido e baterias recarregáveis de hidreto de níquel metálico (NiMH). Por causa das propriedades de fosforescência, os ETR são utilizados na maioria de telas (tubo de raios catódicos, cristal líquido ou plasma) para gerar os pixels de cor vermelha (Eu-Y), verde (Tb) e azul (Ce ou Eu) e também em lâmpadas LED, lasers (médicos e dentários) e fibras óticas, onde aumentam a eficiência de transmissão. Os ETR também são utilizados como agentes descolorantes e corantes em vidros, como proteção contra luz ultravioleta em garrafas de vidro e óculos escuros, em lentes fotográficas de baixa sílica e em revestimentos antirreflexo. Outras aplicações dos ETR são em cerâmicas (como capacitores e sensores semicondutores), em reatores nucleares como absorventes de nêutrons, em pigmentos e tintas para reduzir o desbotamento, como contrastes em exames médicos (complexos de Gd) e como fertilizantes.

1.4. ETR em águas superficiais

Os elementos presentes nas águas superficiais vêm de várias fontes como a interação entre água-rochas ou água-particulado atmosférico (incluindo deposição de particulados e mistura com água da chuva), contribuição de tributários, escoamento superficial e descargas antrópicas. Todas as fontes naturais, em algum ponto, tem origem no intemperismo dos minerais, durante o qual muitas fases primárias são instáveis e sua reação com fluídos aquosos resulta na transferência dos elementos para novas fases ou a permanência em solução.

De acordo com Goldstein e Jacobsen (1988), em águas os ETR estão no material particulado em suspensão, nas partículas coloidais e em solução (verdadeiramente dissolvidos). Vários estudos mostram (p. ex. ZHANG *et al.*, 1998), ao comparar resultados de ETR de amostras de águas filtradas e não filtradas, que a maior parte do conteúdo de ETR na água está presente no material particulado e somente uma fração muito pequena encontra-se dissolvida. Para estudar essas três fases, Sholkovitz (1992) considerou como a fase em solução o filtrado que permeia um filtro de membrana com poros de 0,025 μm . A fase coloidal foi obtida pela diferença nos resultados entre o filtrado de filtros de 0,45 ou 0,22 μm e a fase em solução e a fase de

particulado em suspensão correspondeu ao material retido pelos filtros. O estudo revelou que ocorre um fracionamento entre as três fases: os LREE são preferencialmente retidos nas fases sólidas enquanto que os HREE são transportados para a solução, o que resulta em padrões normalizados para os coloides que são enriquecidos em LREE e empobrecidos em HREE, enquanto que o oposto é observado para a fase em solução. Isso seria causado pelas diferentes afinidades de adsorção superficial ou complexação devido à mudança sistemática no raio iônico com a contração lantanídica. Além disso, Sholkovitz (1992) determinou que os LREE estão presentes em coloides estabilizados pela matéria orgânica e com Fe em sua composição. Jiang e Ji (2011) calcularam os coeficientes de partição para as frações dissolvida e em suspensão e concluíram que a fração em suspensão possui uma afinidade maior para MREE, Ce e Eu.

O pH, Eh, temperatura e a composição do meio afetam a distribuição dos ETR em águas que resultam no fracionamento observado em diagramas de ETR (GAILLARDET; VIERS; DUPRÉ, 2003). A composição do meio refere-se aos demais elementos presentes, da especiação destes e natureza e quantidade do material em suspensão. Ligantes inorgânicos (CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-} , F^-) e orgânicos complexam os ETR, partículas coloidais (óxi-hidróxidos de ferro e manganês, argilominerais) os adsorvem. Além disso, biofilmes também retêm os ETR (TAKAHASHI *et al.*, 2007). Uma maneira de separar essas partículas muito finas dos constituintes efetivamente dissolvidos é a ultrafiltração com membranas de vários tamanhos de poro (DUPRÉ *et al.*, 1999) ou o fracionamento pela aplicação de um campo em fluxo (*Field-Flow Fractionation*, FFF). Na FFF a eluição se dá em função de um campo aplicado perpendicularmente ao fluxo, o que força os componentes coloidais a difundir laminarmente ao longo de um fino canal (GIDDINGS, 1993). Neste trabalho será chamado de material particulado tudo que fica retido numa membrana de 0,22 μm de diâmetro de poro e de fração dissolvida tudo o que atravessa essa membrana. Partículas coloidais possuem pelo menos uma dimensão entre 10 e 1000 nm. Será chamado de material coloidal a fração que é particulada mas que atravessa a membrana do filtro durante a filtração.

Os ETR são considerados íons ‘duros’ devido a sua valência +3 e raio iônico pequeno. Portanto, de acordo com a regra de Pearson eles deveriam preferencialmente formar ligações iônicas com ligantes ‘duros’ formando os complexos aquosos mais estáveis como F^- , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} . Cloreto, que possui dureza intermediária, forma complexos com estabilidade uma ordem de magnitude menor do que os íons mencionados anteriormente (WILLIAMS-JONES;

MIGDISOV; SAMSON, 2012) e não costumam ocorrer em sistemas de baixa temperatura (WOOD, 1990). Dentro da série dos ETR, como esperado pela regra de Pearson para íons ‘duros’, a solubilidade aumenta do La ao Lu (o mais duro dos ETR trivalentes) para complexos de F^- e CO_3^{2-} , entretanto ela decresce para complexos de Cl^- e permanece quase constante para complexos de SO_4^{2-} , mas a razão por trás desse comportamento ainda precisa ser determinada (LUO; BYRNE, 2001).

A solubilidade dos ETR em águas apresenta uma dependência com o pH, onde concentrações de ETR mais altas estão associadas com valores de pH mais baixos. Entretanto, se ligantes fortes como F^- , CO_3^{2-} e SO_4^{2-} estiverem presentes na água em concentrações excepcionalmente altas eles podem tornar os ETR mais móveis mesmo em condições que não sejam tão favoráveis, como pH próximo ao neutro e baixa temperatura (VAN MIDDLESWORTH; WOOD, 1998). Em rios com valores de pH mais altos, ou seja, parecidos com o da água do mar, o fracionamento do La ao Lu ocorre devido a diferença gradual na afinidade pela sorção em partículas e complexação por ligantes dissolvidos. LREE são preferencialmente adsorvidos enquanto HREE são complexados por carbonato. Anomalias negativas de Ce são frequentes e resultam da sorção preferencial do Ce^{4+} às fases sólidas quando comparado às outras espécies trivalentes do ETR (LEYBOURNE; JOHANNESSON, 2008; NELSON; WOOD; OSIENSKY, 2003). Associação dos ETR com matéria húmica resulta em padrões normalizados com uma concavidade nos MREE (PÉDROT *et al.*, 2008).

Goldstein e Jacobsen (1988) mostraram que para diversos rios grandes a tendência geral dos padrões de ETR normalizados por um folhelho padrão é um enriquecimento dos HREE com relação aos LREE (Figura 1.1). Já para Kulaksiz e Bau (2007) os padrões de ETR em águas de rios remotos podem ser divididos em duas seções: sobem de La a Gd, descem de Gd a Tb e sobem novamente de Tb a Lu. Rios pequenos também apresentam esse mesmo formato geral dos padrões normalizados (ELBAZ-POULICHET; SEIDEL; OTHONIEL, 2002).

Além da componente inorgânica, não se pode desconsiderar a ocorrência de matéria orgânica nas águas de rios, presente na forma de ácidos húmicos e fúlvicos, proteínas, aminoácidos, carboidrato, lignina como partículas de tamanho coloidal (HEDGES *et al.*, 1994). Com relação ao papel da matéria orgânica dissolvida (DOC), Tang e Johannesson (2003) estudaram a especiação dos ETR com ácidos húmicos e fúlvicos em águas naturais. Os resultados desta modelagem indicam a complexação de até 80% dos lantanídeos com ligantes orgânicos em

pH próximo ao neutro. Nessas condições, os íons de carbonato não competem com os ligantes, mesmo quando o DOC é baixo. Os autores também mostraram que o aumento na força iônica da solução causa um decréscimo na complexação dos ETR por compostos húmicos devido ao decréscimo no termo eletrostático.

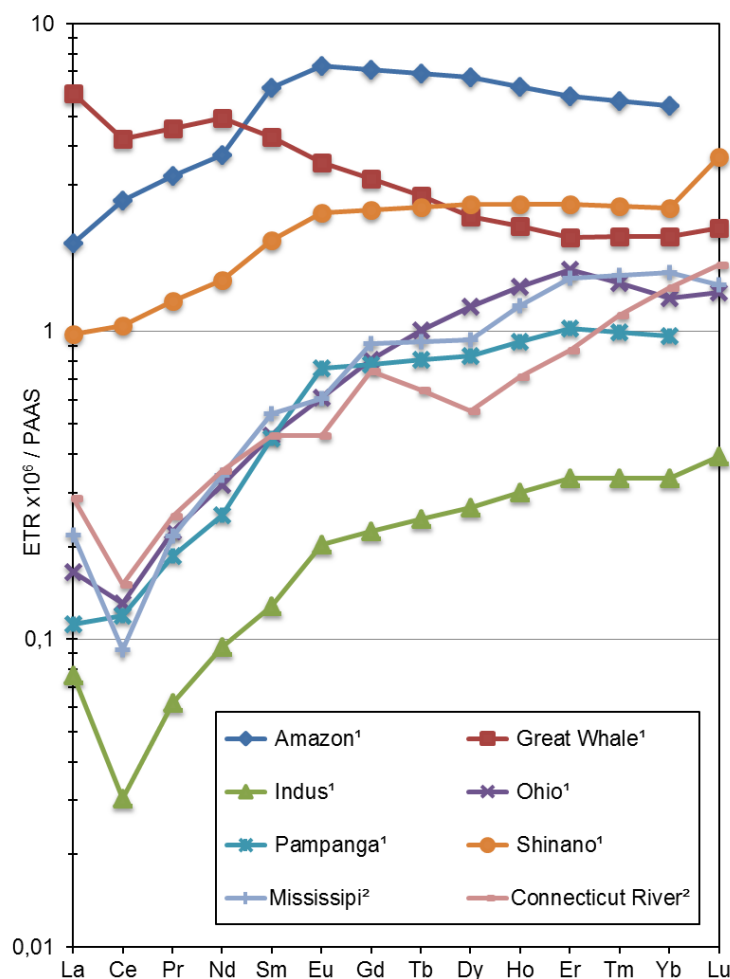


Figura 1.1 - Padrões de ETR nas águas (fração dissolvida) de alguns rios mundiais, com tendência crescente dos LREE para os HREE [1](GOLDSTEIN; JACOBSEN, 1988) [2] (SHOLKOVITZ, 1995).

Além do fracionamento e anomalias naturais, também podem ocorrer anomalias antrópicas de ETR. O Gd possui amplo uso como agente de contraste para realçar o sinal em exames para obter imagens de ressonância magnética. Para este fim, uma vez que o íon livre Gd^{3+} é tóxico, vários quelatos sintéticos estáveis de Gd foram desenvolvidos (ZHOU; LU, 2013). No Brasil, alguns dos quelatos de Gd utilizados são Gd-DTPA (Magnevistan®), Gd-DOTA

(Dotarem[®]), Gd-BOPTA (MultiHance[®]), Gd(DO3A-butrol) (Gadovist[®]), gadoversetamida (Optimark[®]) e gadoxetato dissódico (Primovist[®]). Após a administração aos pacientes a interação metabólica é mínima, sendo o quelato eliminado na urina (RAJU *et al.*, 2010). A elevada estabilidade e solubilidade desses quelatos de Gd resultam na sua permanência nos efluentes mesmo após os processos usuais de tratamento utilizados nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE), que geralmente envolvem a precipitação de metais por meio da formação de óxi-hidróxidos de Fe induzida pela elevação de pH. Dessa forma, anomalias positivas deste elemento foram observadas em diversos rios próximos a áreas populosas onde procedimentos médicos avançados são comuns (BAU; DULSKI, 1996; BAU; KNAPPE; DULSKI, 2006; KULAKSIZ; BAU, 2007; VERPLANCK *et al.*, 2010).

2. OBJETIVOS

O objetivo geral da pesquisa foi caracterizar espacialmente a ocorrência de anomalias de ETR dissolvidos com origem antrópica nas águas superficiais do Rio Atibaia, Ribeirão Anhumas e tributários. Para alcançar o objetivo geral, são definidos os seguintes objetivos específicos:

1. Implantar um procedimento de pré-concentração para determinar as concentrações dos ETR em amostras de águas naturais;
2. Avaliar a concentração de ETR em águas fluviais da área de estudo e a sua relação com outros parâmetros geoquímicos obtidos a partir da amostragem e análise de amostras de água superficiais;
3. Relacionar os resultados de ETR “dissolvidos” com as frações em massa dos ETR no material particulado (retido nos filtros) das amostras coletadas.

3. ÁREA DE ESTUDO

O Rio Atibaia se estende por 230,18 km (IRRIGART, 2004) na região nordeste do estado de São Paulo, e é formado pela confluência dos rios Atibainha e Cachoeira (município de Atibaia/SP). Ele deságua no Reservatório Salto Grande, onde se junta ao Rio Jaguari para formar o Rio Piracicaba (município de Americana/SP). A vazão média do rio Atibaia, registrada entre os anos de 1976 – 1997, foi de 31,38 m³/s (GROPPO *et al.*, 2005). Sua bacia hidrográfica abrange 2.868,74 km² (IRRIGART, 2004) (Figura 3.1) e apresenta uma grande diversidade de usos da terra, heterogeneamente distribuídos, sendo mais da metade com uso rural, aproximadamente um terço com floresta e 12% com uso urbano (DEMANBORO; LAURENTIS; BETTINE, 2013). O regime de chuvas se caracteriza por verões chuvosos e invernos secos (IRRIGART, 2004). Principalmente na parte do curso mais perto de sua foz, o Rio Atibaia atravessa uma região altamente urbanizada, onde sofre influência e recebe aportes do município de Campinas, que possui população de 1.112.050 habitantes (SEADE, 2013), e do município de Paulínia, que possui uma refinaria de petróleo e é um polo de indústrias do ramo petroquímico, em grande parte localizadas nas margens do rio. As águas do rio Atibaia são utilizadas para o abastecimento público de diversos municípios e responde por 93% do abastecimento de Campinas (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS, 2010). O mesmo rio é também receptor direto e indireto dos efluentes (tratados ou não) resultantes da utilização da água nas atividades antrópicas.

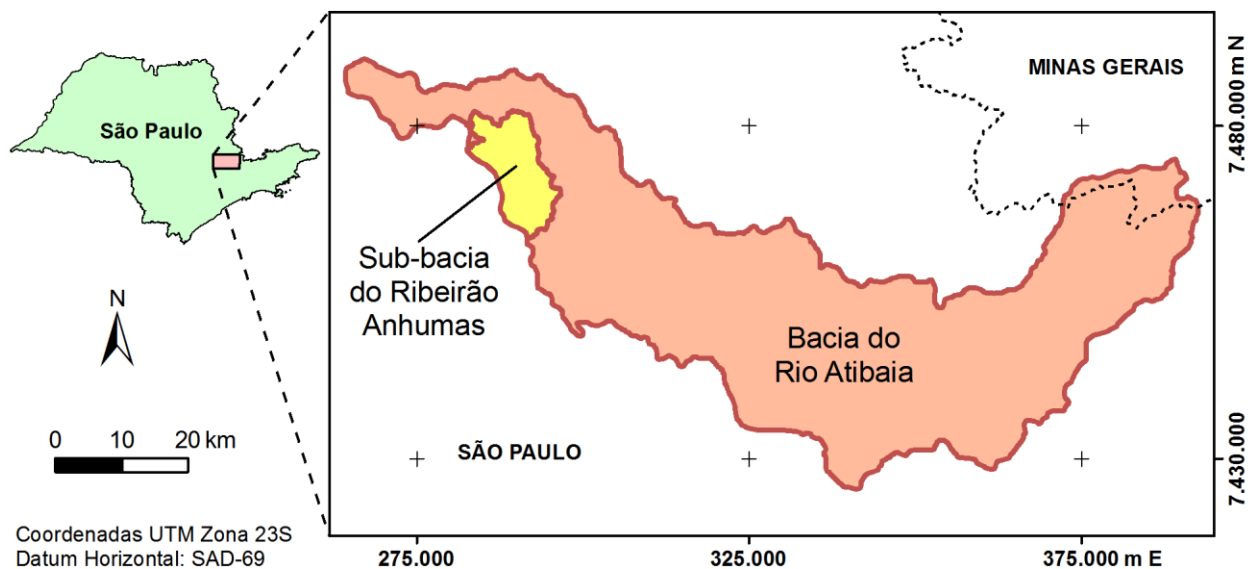


Figura 3.1 - Localização da bacia do Rio Atibaia e da sub-bacia do Ribeirão Anhumas (adaptado de FRANCISCO, 2006; IRRIGART, 2004).

O Ribeirão Anhumas é um curso d'água tributário do Rio Atibaia que se localiza inteiramente na área urbana de Campinas. O ribeirão é pequeno, intensamente afetado pela atividade antrópica, em parte canalizado e possui pouca ou nenhuma mata ciliar. Entretanto, ele é importante pois se caracteriza como um canal de escoamento das águas superficiais advindas da área urbana além de, em seu curso de 27 km, receber os efluentes de quatro ETEs (um deles através de seu tributário Rio das Pedras).

A região se localiza no contato entre a Bacia Sedimentar do Paraná e o Embasamento Cristalino (**Erro! Autoreferência de indicador não válida.**). A ocorrência da primeira está restrita à região oeste da área e é composta principalmente por arenitos, folhelhos e ritmitos do Grupo Itararé (de idade carbonífera), basaltos e diques de diabásio da Formação Serra Geral (de idade cretácea inferior) e arenitos pouco consolidados e lamitos da Formação Rio Claro (de idade cenozoica). Já toda a região leste é dominada por granitos (Complexo Jaguariúna, Complexo Socorro, Complexo granítico Morungaba, granito Atibaia, granito Jarinu) e gnaisses graníticos, gnaisses tonalíticos, migmatitos, paragnaisses, mica xistos e biotita gnaisses do Complexo Varginha Guaxupé, de idade neoproterozóica (PERROTA *et al.*, 2005).

Bulia (2013, dados inéditos) apresentam os resultados da composição de ETR de algumas rochas amostradas na região de Campinas (SP) e que são representativas dos principais litotipos existentes na bacia do Rio Atibaia e do Ribeirão Anhumas (Figura 3.3). O diabásio e o arenito (com uma película escura não caracterizada) possuem padrões normalizados em relação ao PAAS (MCLENNAN, 1989) crescentes nos LREE e levemente decrescentes nos HREE. O arenito (parte clara) possui um padrão praticamente plano. O gnaiss e o granito possuem padrões levemente decrescentes até o Gd e o empobrecimento se acentua até os últimos HREE, especialmente para o granito.

Mortatti *et al.* (2002) analisou os sedimentos em suspensão em dois pontos do Rio Atibaia e encontrou padrões ETR normalizados enriquecidos em LREE com relação aos HREE (Figura 3.3). Por meio de experimentos de extração sequencial seletiva, os autores determinaram que os ETR estão associados às frações de óxidos de Fe, solúveis em ácido (ligados a fases carbonáticas) e matéria orgânica.

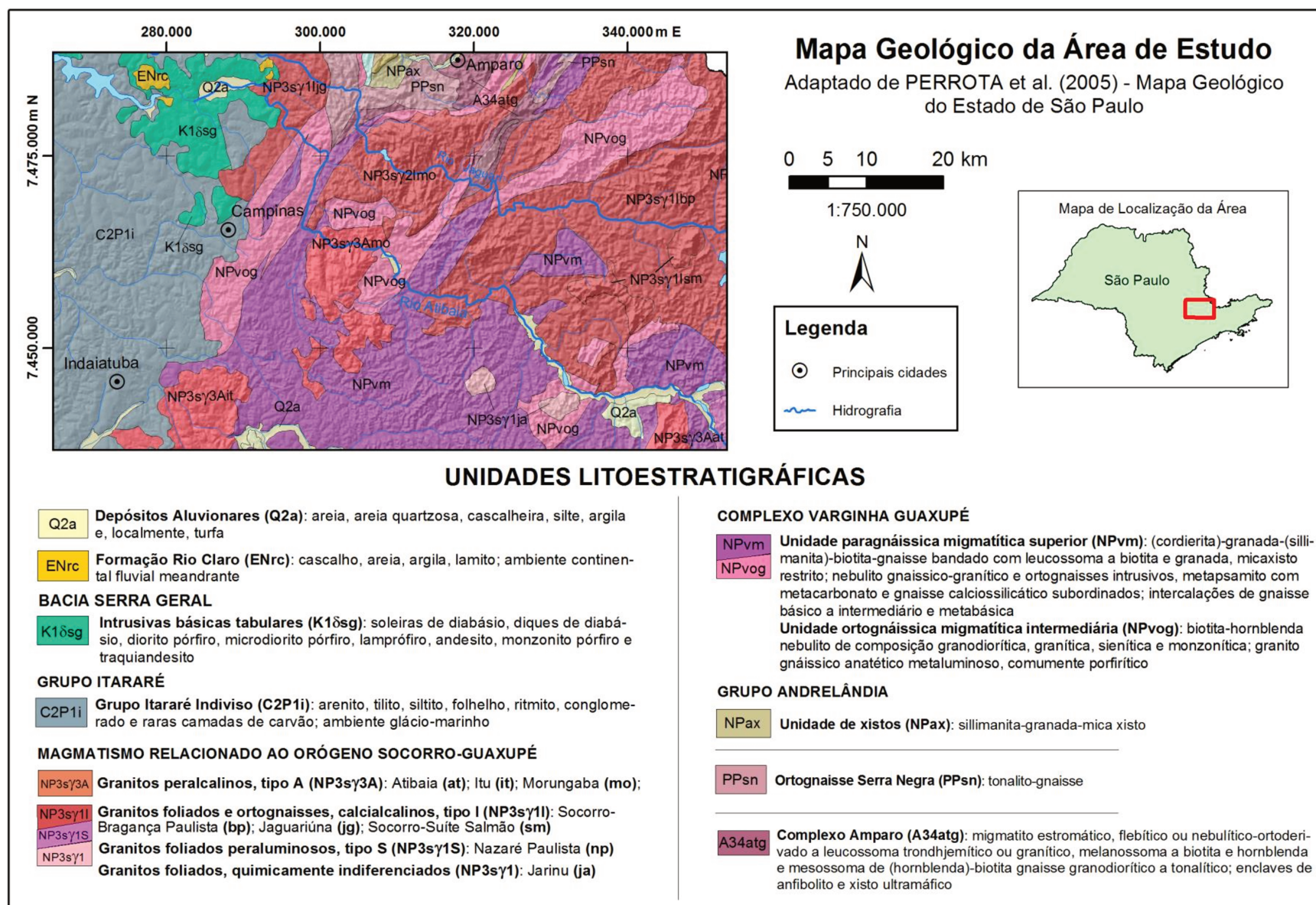


Figura 3.2 - Mapa geológico da área de estudo (com sombreamento do modelo digital de elevação) (Adaptado de PERROTA *et al.*, 2005).

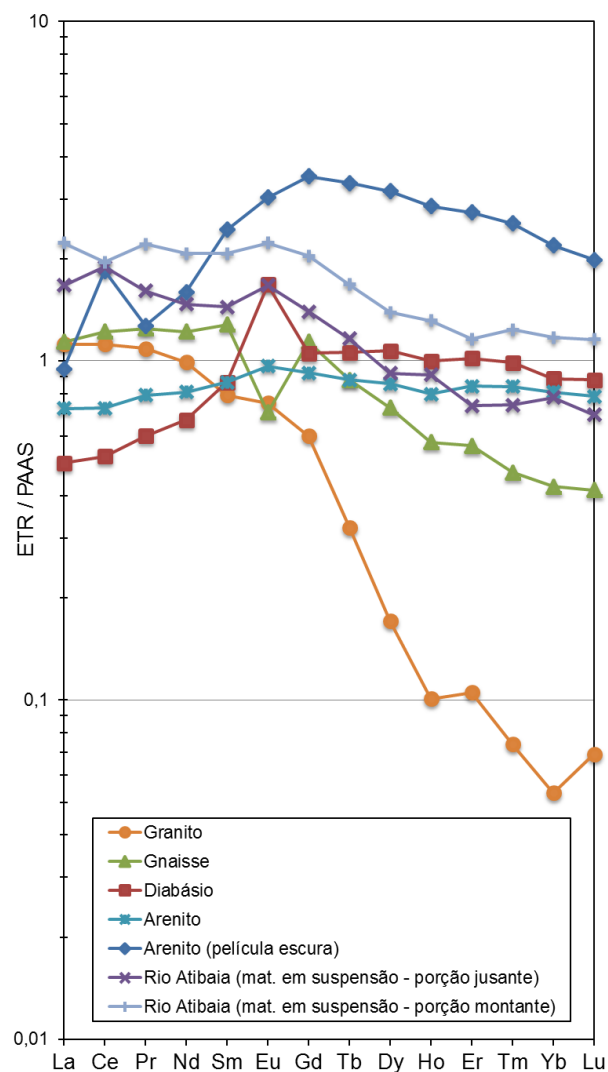


Figura 3.3 - Diagrama dos ETR normalizados pelo PAAS de amostras de rocha que ocorrem na área de estudo (dados de BULIA, 2013) e do material em suspensão do Rio Atibaia (dados de MORTATTI *et al.*, 2002).

3.1. Campanhas exploratórias

Com exceção do trabalho de Campos (2011), não existem outros trabalhos que tenham quantificado os ETR nas águas do Rio Atibaia, do Ribeirão Anhumas ou de outros cursos d'água da bacia. Desta forma, as etapas iniciais desta pesquisa incluíram algumas campanhas exploratórias para se obter dados da distribuição e/ou da presença de anomalias de ETR nas águas. As principais diferenças entre as amostragens exploratórias e final referem-se ao rigor na limpeza dos materiais e nas medidas diretas dos ETR nas amostras de água por ICP-MS, isto é, sem a etapa de pré-concentração na primeira fase do estudo. A partir dos pontos exploratórios

(Figura 3.4) e com base nos resultados obtidos é que foram definidos os pontos a serem amostrados e constatou-se a necessidade real de pré-concentração dos ETR nas amostras para obtenção de resultados de boa qualidade. Pôde-se separar quatro áreas distintas de amostragem (1) o Rio Atibaia na região de Paulínia, (2) o Rio Atibaia a montante de Paulínia até próximo a sua nascente (siglas At), (3) o Ribeirão Anhumas (sigla An) e (4) o fio d'água tributário do Rio Atibaia próximo à Rodovia Anhanguera (sigla Is). As campanhas exploratórias também foram importantes para consolidar o método prático de amostragem em campo. Por terem servido principalmente para estas funções, os resultados obtidos nas amostragens exploratórias serão omitidos.

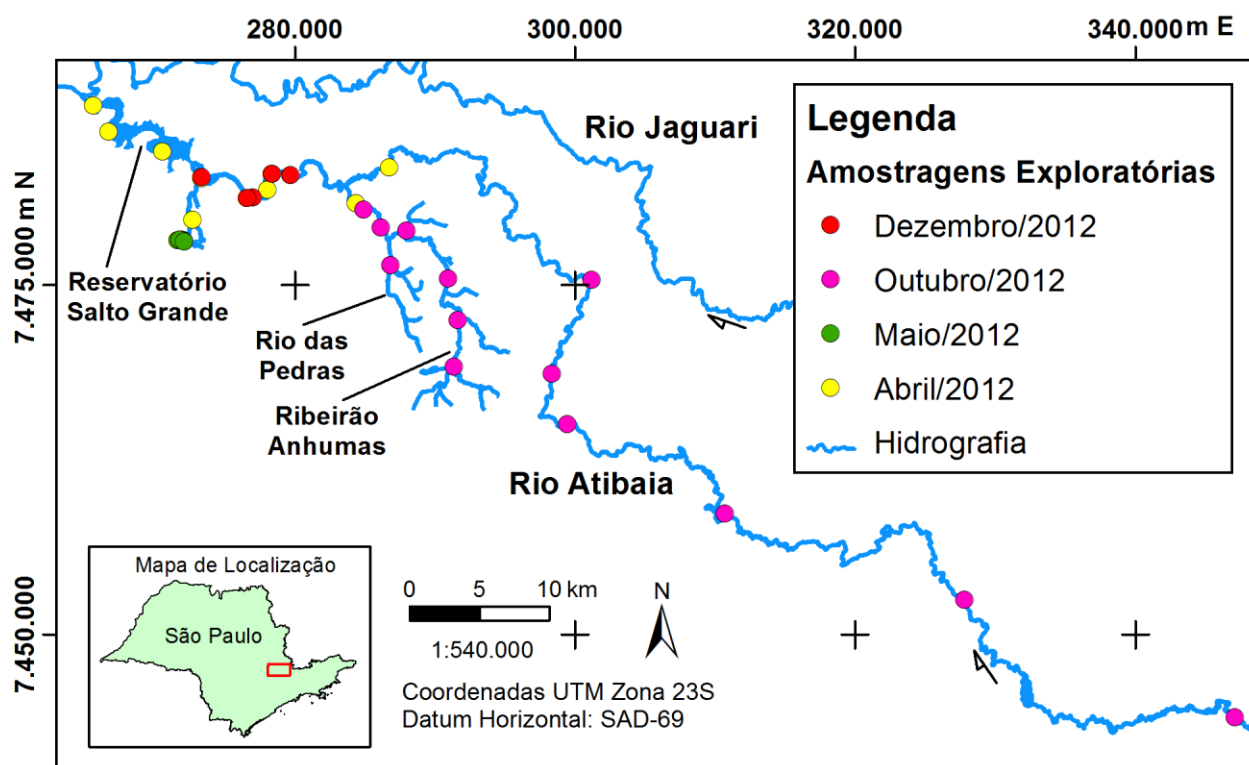


Figura 3.4 - Mapa de localização dos pontos das amostragens exploratórias.

3.2. Localização dos pontos amostrados

A Figura 3.5 apresenta a localização dos pontos amostrados. No Rio Atibaia foram coletadas 13 amostras (At 11 - At 21), sendo duas duplicatas, desde o ponto mais a montante, no município de Atibaia (SP), até o ponto mais a jusante, no início do Reservatório Salto Grande em Paulínia (SP). Uma amostra foi coletada no Rio Jaguari (Jg 11), no município de Pedreira (SP), a

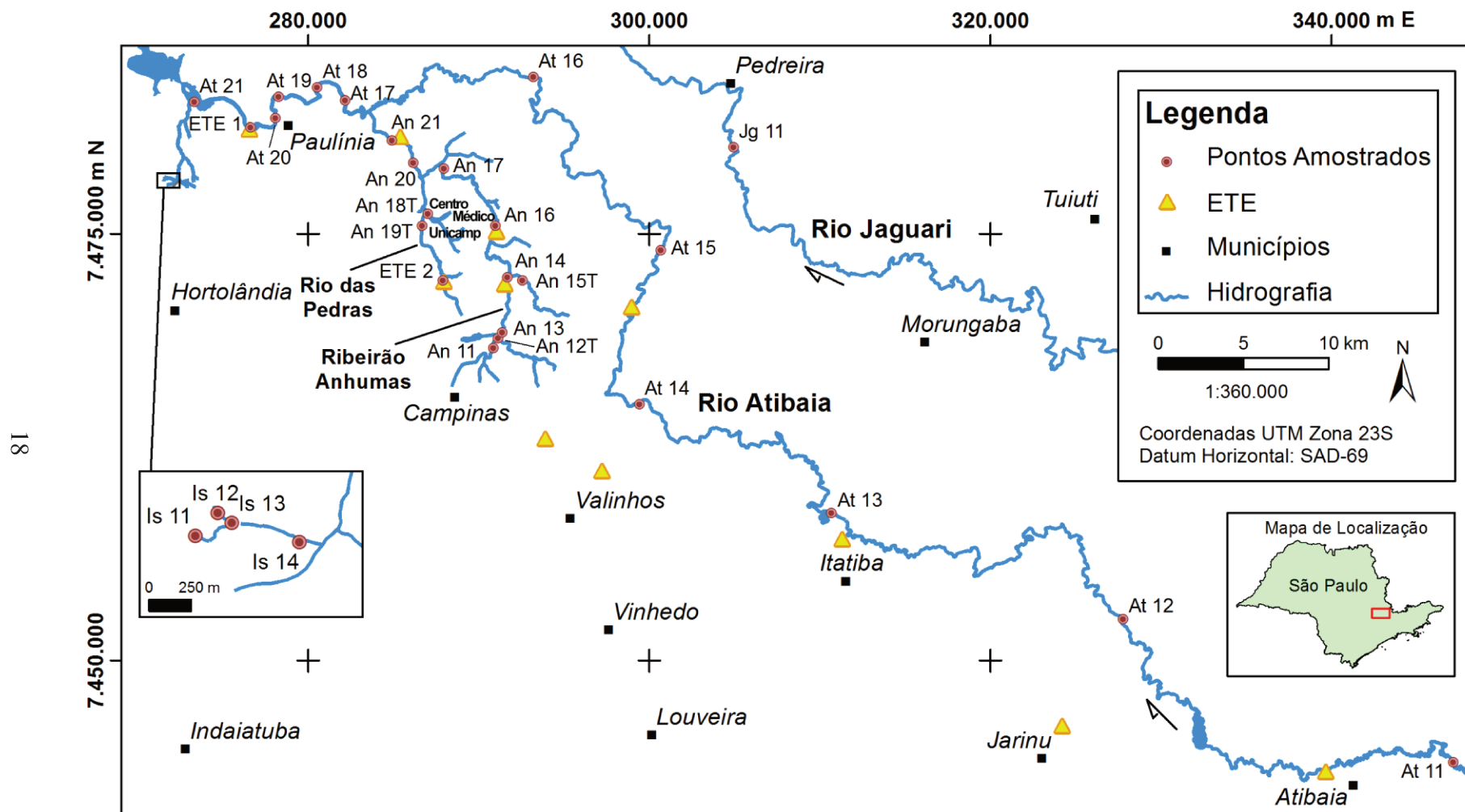


Figura 3.5 - Mapa de localização dos pontos de amostragem.

título de comparação com as amostras do Rio Atibaia, pois ambos os rios passam por terrenos com similaridade geológica a montante de Campinas, mas não necessariamente com uso do solo similar. Doze amostras foram coletadas na bacia do Ribeirão Anhumas (An 11 - An 21), das quais seis correspondem a amostras do próprio ribeirão, enquanto que as demais são de tributários (identificadas pela letra T ao final do nome). Os pontos do Ribeirão Anhumas foram distribuídos principalmente de forma a identificar as influências dos lançamentos de efluentes no curso d'água. As amostras do Rio Atibaia e do Ribeirão Anhumas foram coletadas entre os meses de setembro e novembro de 2013. Duas amostras de efluentes tratados foram coletadas, na ETE do município de Sumaré (SP), mas que fica localizada em Paulínia e lança seus efluentes no Rio Atibaia (ETE 1), e na ETE do Shopping Dom Pedro, localizado em Campinas (SP) e que lança seus efluentes no Rio das Pedras, tributário do Ribeirão Anhumas (ETE 2). Esse tributário é especialmente interessante pois também drena a região onde estão localizados os complexos médicos da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) e do Centro Médico. No fio d'água tributário do Rio Atibaia próximo à Rodovia Anhanguera foram coletadas quatro amostras (Is 11 - Is 14), sendo uma delas em um pequeno açude.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostragem de águas superficiais

Métodos de amostragem e análise de águas descritos na literatura foram revisados para adequação aos objetivos e especificidades da presente pesquisa. Foram definidos os materiais e equipamentos necessários a serem levados a campo, utilizados na preparação das amostras e também para as análises.

O manual de campo do USGS (2006, p. 14) alerta que “a qualidade dos resultados analíticos não será melhor que a qualidade da amostra na qual as análises foram feitas” e, portanto, deve-se ter muito cuidado e rigor na etapa da amostragem que é a mais propensa a erros e contaminações, especialmente quando se trata da determinação de elementos-traço. As duas principais fontes de contaminação de amostras são equipamentos e materiais inadequada e/ou insuficientemente limpos e contaminações atmosféricas (como poeiras do veículo de campo e do ambiente onde a amostragem está sendo realizada) (HOROWITZ *et al.*, 1994). É fundamental realizar os procedimentos de controle de qualidade para assegurar a confiabilidade dos dados obtidos. A preparação de brancos na etapa de amostragem e de laboratório e a coleta sistemática de replicatas são procedimentos convencionais de controle de qualidade.

As amostras coletadas devem ser representativas do curso d’água sendo amostrado. Para isso, algumas diretrizes são apresentadas pelo USGS (2006), como, p. ex., realizar a coleta:

- Em trechos retos do curso d’água, em locais onde ele apresente um fluxo uniforme e seus constituintes estejam homogeneamente misturados;
- Longe da confluência entre dois fluxos, pois neste ponto os constituintes podem não estar bem misturados;
- À montante de pontes e outras estruturas, a fim de evitar a contaminação proveniente da estrutura ou da estrada;
- Se possível, em locais que estarão acessíveis durante todo o período do estudo.

Todos os materiais que entrarem em contato com a amostra para análises dos elementos-traço devem ser incolores ou brancos e feitos de polipropileno, polietileno, Teflon ou outro material não-metálico apropriado (HOROWITZ *et al.*, 1994). A limpeza dos recipientes utilizados na amostragem foi realizada conforme os procedimentos adaptados de Bau e Dulski (1996). Frascos de 1 L de polietileno de baixa densidade (LDPE) foram preenchidos com uma

mistura de ácido nítrico 0,5 M + ácido fluorídrico 0,01 M (P.A.) e mantidos em estufa à 55 °C por dois dias, no primeiro em posição normal e o segundo de ponta cabeça. Em seguida, os frascos foram retirados da estufa, enxaguados com água desionizada (18 MΩ.cm, Milli-Q, Millipore) por três vezes e preenchidos com água desionizada por mais dois dias, o primeiro em posição normal e o segundo de ponta cabeça. Por fim, os frascos foram novamente enxaguados por três vezes com água desionizada e colocados em sacos plásticos individuais duplos e mantidos em caixa plástica isolada até o momento da coleta. Frascos de polipropileno de 500 mL foram limpos por enxague com água deionizada e detergente Extran[®] MA 02 (Merck Millipore). Outros materiais que entraram em contato com a amostra foram limpos com ácido nítrico P.A. 10%.

O procedimento para a coleta de amostras consistiu das seguintes etapas:

- Registro das coordenadas UTM do local, obtidas através de receptor GPS Garmin;
- Observação das características fisiográficas do ponto e outros elementos considerados relevantes;
- Medição dos parâmetros físico-químicos da água (temperatura, pH, turbidez, oxigênio dissolvido, condutividade elétrica e potencial de oxi-redução) com um equipamento multissensor Horiba U-52 previamente calibrado. Estas medidas foram feitas mergulhando-se o multissensor diretamente no corpo d'água ou numa amostra coletada em um balde, caso necessário;
- Coleta sequencial de duas amostras (A e B) de água em cada ponto (todos os frascos foram ambientados com a própria amostra antes da coleta, inclusive o balde):
 - a amostra A foi coletada num frasco de polietileno de 1 L para a determinação dos ETR (KULAKSIZ; BAU, 2011a), de outros elementos-traço, íons maiores e carbono dissolvido;
 - a amostra B foi coletada num frasco de polietileno de 500 mL (USGS, 2006), para determinação de alcalinidade;
- Acondicionamento individual dos frascos com as amostras A e B em sacos plásticos duplos e simples, respectivamente, e armazenamento em local apropriado (bolsa térmica refrigerada) para preservar suas características geoquímicas durante o transporte até o laboratório no final da amostragem;

- Para controle de qualidade (USGS, 2006), em alguns pontos, as amostras foram coletadas em duplicata e foram preparados brancos de campo a partir de água desionizada.

Todas etapas de amostragem acima bem como os procedimentos de laboratório foram realizadas com proteção de luvas do tipo nitrílica descartável sem amido (Volk). No mesmo dia, no laboratório, a amostra A de cada ponto foi filtrada com auxílio de uma bomba à vácuo num sistema de filtração (Millipore) com membrana de ésteres de celulose mistos com diâmetro de poro de 0,22 μm .

4.2. Determinação da Alcalinidade: titulação acidimétrica e colorimétrica

A alcalinidade de uma amostra de água é um conceito operacional e corresponde a sua capacidade de neutralizar ácidos. A determinação de alcalinidade de amostras de água, segundo USGS (2006), deve ser realizada na amostra B em alíquota filtrada, por meio da análise dos dados de titulação acidimétrica, o mais breve possível após a coleta. A filtração remove o material particulado, o qual pode contribuir significativamente na capacidade de neutralização de ácidos da água (USGS, 2006). Entretanto, em testes realizados com amostras deste trabalho observou-se que não havia diferença significativa entre a alcalinidade medida em alíquotas filtradas e não filtradas e, portanto, optou-se por realizar a titulação em alíquotas não filtradas.

Utilizou-se o titulador automático G20 Compact (Mettler Toledo) para realizar a titulação acidimétrica da alcalinidade. Nessa titulação, o equipamento realiza a adição incremental de solução padronizada de ácido forte diluído (HCl 0,01 M) à amostra concomitantemente com a homogeneização e a medição do pH resultante desta adição, por meio de sensor de pH previamente calibrado. Os dados do volume de ácido adicionado plotados versus o pH resultante gera uma curva de $\delta(\text{volume})/\delta(\text{pH})$. No ponto final da titulação a brusca mudança do pH é registrada por meio de uma inflexão no gráfico de titulação, e este valor corresponde à alcalinidade da amostra. Nas amostras em que não foi possível realizar a titulação acidimétrica, a alcalinidade foi determinada pela titulação colorimétrica.

Na maior parte das águas naturais superficiais, o sistema carbonático é o principal responsável pela alcalinidade e esta pode ser expressa em termos da concentração das espécies carbonáticas. Na titulação colorimétrica, aproximadamente 50 mL de amostra são transferidos para um frasco cônico. A alíquota é pesada e sua massa anotada, o que possibilita expressar o

resultado final com maior precisão. Se o pH da amostra é $> 8,3$ a titulação é feita em duas etapas, com indicadores para os pontos finais em pH 8,3 e 4,5. Esses valores de pH correspondem às reações de H^+ com CO_3^{2-} e que resulta em HCO_3^- e deste com H^+ para produzir H_2CO_3 , respectivamente. Se a amostra possuir pH $> 8,3$, são adicionadas três gotas do indicador fenolftaleína de forma que a solução adquira uma coloração rosada. A titulação é realizada até que a solução fique incolor (pH = 8,3) e o volume de ácido utilizado é anotado. A titulação com fenolftaleína corresponde à concentração da espécie CO_3^{2-} e a titulação com o indicador misto verde de bromocresol e vermelho de metila à concentração de HCO_3^- . Em amostras com pH entre 8,3 e 4,5 são adicionadas três gotas do indicador misto, de forma que a solução adquira uma coloração azulada. Com uma bureta digital a amostra é titulada com solução de ácido clorídrico (HCl) 0,01 M, padronizada no laboratório pela titulação com solução-padrão de Na_2CO_3 , até que fique incolor (ou seja, pH = 4,5). O volume empregado é anotado (caso haja excesso de HCl a coloração torna-se rosa). O procedimento é repetido em três alíquotas de cada amostra sendo analisada. Os volumes de ácido gastos são transformados em concentração utilizando-se as relações estequiométricas das reações entre o ácido e as espécies carbonáticas. O resultado final corresponde a média dos valores obtidos para as três alíquotas (RADOJEVIĆ; BASHKIN, 2005).

4.3. Determinação de íons maiores por cromatografia de íons

Da amostra A filtrada foi retirada uma alíquota de 50 mL e acondicionada em um tubo de centrífuga para determinação dos íons maiores por cromatografia de íons. Os ânions F^- , Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} e os cátions Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} foram determinados em cromatógrafo de íons (Dionex ICS 2500).

O princípio da cromatografia consiste na separação, identificação e quantificação dos principais íons dissolvidos na amostra (RADOJEVIĆ; BASHKIN, 2005). A separação dos íons ocorre ao passar a amostra numa coluna preenchida com uma resina de troca iônica. Esta resina polimérica é constituída por partículas micrométricas de poliestireno com divinilbenzeno, que são recobertas com partículas nanométricas de látex às quais encontram-se ligados os grupos funcionais de troca aniônica $[-N(CH_3)_3]^+OH$ ou catiônica $-SO_3H$ (ENZWEILER, 2012). O eluente utilizado para a determinação de ânions foi uma solução KOH gerada eletroliticamente, enquanto na determinação dos cátions o eluente foi uma solução de ácido metil sulfônico. Portanto, a determinação de ânions e cátions foi realizada separadamente.

Para realizar as análises no sistema cromatográfico, o equipamento foi previamente calibrado com soluções-padrão de concentrações conhecidas dos íons (ânions ou cátions) sob determinação, gerando uma curva de calibração para cada um. Para a identificação dos íons deve-se conhecer os tempos de retenção de cada íon no método de rotina em uso. Estes tempos são variáveis de acordo com o tipo de coluna e eluente utilizados, a concentração do eluente, que pode ser constante (isocrática) ou variável (em gradiente) e outras condições empregadas.

As soluções-padrão, a solução de controle e as amostras foram injetadas no equipamento com o auxílio de uma seringa e agulha. Foram introduzidos 1 mL de solução, da qual somente 25 µL retidos em um *loop* foram utilizados na análise, enquanto o restante foi descartado, após cumprir a função de lavar o tubo com a própria amostra para evitar contaminações cruzadas entre amostras analisadas sequencialmente. No momento apropriado ocorre a passagem do eluente pelo *loop* que transporta a amostra até a coluna de resina de troca iônica já condicionada com o eluente e responsável pela separação dos íons devido às diferentes velocidades de passagem pela resina. Essas velocidades estão associadas à carga e ao tamanho dos íons: quanto maior a carga e tamanho, maior será a afinidade com os grupos funcionais da resina e portanto mais lenta será a passagem pela coluna. Por exemplo, em uma coluna para ânions condicionada pelo eluente, todos os grupos funcionais estão ligados com OH^- . Quando uma amostra é injetada os ânions da amostra (F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , ...) substituem o OH^- que estavam ligados a esses grupos funcionais, porém com a contínua entrada de eluente (solução de KOH com concentração definida), íons OH^- promovem a troca com os ânions da amostra, deslocando-os em direção à saída da coluna. Quanto menor a afinidade do ânion com o grupo funcional da resina da coluna, mais facilmente a hidroxila removerá o ânion e este se deslocará mais rapidamente pela coluna e vice-versa. A solução eluída passa por uma etapa de supressão das concentrações dos íons do eluente e dos contra íons com objetivo de diminuir o *background* durante a medição da condutividade elétrica da solução.

Um condutivímetro acoplado no final da coluna é responsável por detectar a mudança na condutividade elétrica devido aos íons que saem, gerando um cromatograma de condutividade x tempo. Pela comparação das áreas dos picos neste cromatograma combinados com a informação da curva de calibração, obtém-se a concentração de cada íon presente na amostra. O limite de detecção desta técnica está na ordem de 0,001 a 0,050 mg/L, mostrando-se, portanto, adequada na determinação dos íons maiores presentes em águas.

4.4. Determinação de carbono

Uma alíquota de aproximadamente 15 mL, transferida para um frasquinho de vidro com bocal protegido com folha de alumínio, foi utilizado para determinar o carbono inorgânico dissolvido (CID), o carbono orgânico dissolvido (COD) e carbono orgânico dissolvido não purgável (CODNP) com equipamento analisador de carbono Multi N/C 2100 (Analytik Jena).

4.5. Determinação de elementos-traço por ICP-MS

Uma alíquota de 25 mL da amostra A foi acidificada ($\text{pH} < 2$) com ácido nítrico destilado (DuoPUR, Milestone) para a determinação dos constituintes traço por ICP-MS (COTTA; ENZWEILER, 2009) e o restante da amostra foi utilizado para o procedimento de pré-concentração de ETR (KULAKSIZ; BAU, 2011a).

A sigla ICP-MS (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) corresponde ao nome da técnica de espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado, cujo princípio para identificação dos constituintes de uma amostra é a razão entre massa atômica e carga dos íons sendo analisados. A massa atômica é constituída pela soma da massa dos prótons e dos nêutrons de um elemento. Entretanto, um mesmo elemento pode possuir uma quantidade variável de nêutrons e portanto diversas massas atômicas, sendo chamados de isótopos. Os isótopos existentes e a proporção de ocorrência na natureza são características já bem conhecidas.

As amostras, geralmente líquidas e em meio ácido, são aspiradas por um capilar por meio de uma bomba peristáltica e são introduzidas no primeiro componente do ICP-MS, o nebulizador. A função do nebulizador é transformar a amostra líquida em um aerossol composto por gotas e gotículas. Em seguida este aerossol passa pela câmara de nebulização onde as gotas maiores coalescem restando somente as gotículas menores de tamanho mais homogêneo (o que representa somente de 1-2% da quantidade original de amostra) (THOMAS, 2008). Essas gotículas seguem para a tocha, onde está localizado o plasma. A interação entre um fluxo de gás argônio e um intenso campo eletromagnético (gerado por radiofrequência atravessando uma bobina) causa a ionização do gás, que quando excitado por uma descarga de alta voltagem gera o plasma cuja zona analítica apresenta temperatura de ~ 6.000 K. Quando as gotículas entram no plasma elas sofrem diversas mudanças físicas: dessolvatação, vaporização, atomização e, por fim, a ionização (THOMAS, 2008). O objetivo do plasma é formar íons monovalentes dos isótopos presentes na amostra. Como a energia de ionização do argônio é 15,8 eV, o plasma possui energia

suficiente para ionizar com carga +1 quase todos os elementos. Os íons gerados em pressão atmosférica passam por um cone amostrador e atravessam uma região de vácuo intermediário até o cone *skimmer*. Ao passar por este segundo cone, o feixe de íons entra na região de alto vácuo do equipamento, onde se encontram as lentes eletrostáticas que focalizam o feixe. Nesta etapa o feixe sofre um desvio em seu caminho com o objetivo de eliminar os fótons também gerados no plasma. É fundamental que os fótons não atinjam o detector pois isso aumentaria muito o ruído do sinal.

No ICP-MS utilizado (X Series 2, Thermo), os íons com diferentes razões massa atômica/carga (m/z) são separados num quadrupolo. De acordo com a tensão aplicada ao quadrupolo somente uma m/z é selecionada. Os íons com esta razão, chamados ressonantes, são direcionados para o detector. Este é um multiplicador de elétrons que gera o sinal. O sinal é convertido para concentração comparando-se as contagens obtidas com a curva de calibração construída a partir da análise de soluções-padrão. O instrumento utilizado é equipado com uma cela de colisão (CCT – *Collision Cell Technology*), posicionada antes do quadruplo e cuja finalidade é diminuir interferências poliatômicas na faixa intermediária do espectro de massas. A cela contém uma mistura de gases leves (H_2+He , 1:9) em baixa pressão. No plasma, além de íons monovalentes também são gerados alguns íons bivalentes e espécies moleculares, como óxidos e dímeros (p. ex. ArO^+ , Ar_2^+). É indesejado que estas espécies cheguem ao quadrupolo e detector, pois possuem razão massa atômica/carga que se equivalem a de outros íons monovalentes e, portanto, eles serão contados como sendo esses íons. O princípio de funcionamento da cela baseia-se em que as espécies moleculares são maiores que os íons monoelementares e, portanto, possuem maior probabilidade de colidirem com os átomos do gás que está na cela. Ao colidirem elas perdem energia cinética e são desaceleradas com relação aos outros constituintes do feixe e excluídas em função da sua energia. O uso da cela causa uma perda na intensidade do sinal, portanto o feixe de íons só passa por ela quando estão sendo determinados elementos que sofrem interferências devido a formação das espécies moleculares.

Nas análises realizadas por ICP-MS foram determinados 57 elementos. Os isótopos medidos e os respectivos modos de aquisição encontram-se na Tabela 4.1. O tempo de contagem para os ETR foi aumentado do valor usual para 50 ms para melhorar o resultado para este grupo.

Tabela 4.1 - Isótopos medidos e modo de aquisição utilizado no ICP-MS, em negrito os ETR.

Modo de aquisição convencional						Modo de aquisição com CCT		
⁷ Li	⁸⁹ Y	¹³³ Cs	¹⁵⁷Gd	¹⁸⁰ Hf	²³⁸ U	²⁷ Al	⁵⁴ Fe	⁷⁵ As
⁹ Be	⁹⁰ Zr	¹³⁷ Ba	¹⁵⁹Tb	¹⁸¹ Ta		²⁹ Si	⁵⁵ Mn	⁷⁸ Se
¹¹ B	⁹³ Nb	¹³⁹La	¹⁶³Dy	¹⁸² W		³⁹ K	⁵⁶ Fe	¹¹⁴ Cd
²³ Na	⁹⁵ Mo	¹⁴⁰Ce	¹⁶⁵Ho	¹⁸⁵ Re		⁴³ Ca	⁵⁹ Co	¹¹⁵ In
²⁵ Mg	⁹⁸ Mo	¹⁴¹Pr	¹⁶⁶Er	²⁰⁵ Tl		⁴⁵ Sc	⁶⁰ Ni	¹¹⁸ Sn
⁷¹ Ga	¹⁰⁷ Ag	¹⁴³Nd	¹⁶⁹Tm	²⁰⁸ Pb		⁴⁹ Ti	⁶³ Cu	
⁸⁵ Rb	¹²¹ Sb	¹⁴⁷Sm	¹⁷²Yb	²⁰⁹ Bi		⁵¹ V	⁶⁶ Zn	
⁸⁸ Sr	¹²⁵ Te	¹⁵¹Eu	¹⁷⁵Lu	²³² Th		⁵² Cr	⁷⁴ Ge	

Para calibrar o instrumento utilizou-se uma solução multielementar preparada a partir de diluições de soluções-padrão monoelementares de concentração 10 µg/mL (High-Purity Standards, USA) ou 100 µg/mL (AccuStandards, USA). A curva de calibração de cada elemento foi feita a partir do ajuste da reta através do ponto zero (branco) mais quatro concentrações crescentes, obtendo-se sempre um coeficiente de correlação maior que 0,999. Para controle de qualidade analítico nas medições de ICP-MS foram analisados os materiais de referência certificados de águas SLRS-4 e SLRS-5 (NRC-Canadá).

Em grande parte dos isótopos medidos, inclusive no grupo dos ETR, ocorrem interferências isobáricas, de espécies poliatômicas (moleculares) e de íons bivalentes, todos com razão m/z equivalentes ou muito próximas ao m/z do isótopo que se deseja medir. Esse tipo de interferência é minimizada pela escolha de isótopos livres de sobreposição isobárica, com o uso parâmetros de operação do instrumento para diminuir a formação de óxidos e íons bivalentes e, também, com equações matemáticas considerando-se os possíveis interferentes. Para os ETR, as principais correções são de Nd e Gd nos HREE e do Ba no Eu. As correções de espécies poliatômicas consideradas para os lantanídeos estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Interferentes poliatômicos corrigidos nos isótopos usados na análise.

Isótopo de interesse	Espécie(s) interferente(s)
^{151}Eu	$^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}$
^{157}Gd	$^{140}\text{Ce}^{16}\text{OH}$, $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}$
^{159}Tb	$^{142}\text{Nd}^{16}\text{OH}$
^{163}Dy	$^{146}\text{Nd}^{16}\text{OH}$
^{165}Ho	$^{148}\text{Nd}^{16}\text{OH}$
^{166}Er	$^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}$
^{172}Yb	$^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}$
^{175}Lu	$^{158}\text{Gd}^{16}\text{OH}$, $^{159}\text{Tb}^{16}\text{O}$

4.6. Digestão do material particulado retido na membrana de filtração

As membranas já estavam ambientadas à sala limpa do Laboratório de Geologia Isotópica do IG/Unicamp (condições de temperatura e umidade constantes), identificadas e pesadas em balança analítica. Após a filtração das amostras, uma membrana referente ao material retido de cada amostra foi guardada e deixada novamente exposta ao ambiente da sala limpa para que secasse completamente e a massa final foi medida de forma a calcular a massa do material particulado depositado sobre a membrana.

O procedimento utilizado para digestão das membranas é o de rotina no laboratório. As membranas foram colocadas em potes de PFA (Saville, USA) de 60 mL e foram adicionados 3 mL de HNO_3 destilado. Os potes foram aquecidos em chapa elétrica à 80 °C em sistema aberto até se observar a dissolução completa da membrana. Em seguida, a temperatura foi aumentada para 110 °C e foi feita a evaporação até a obtenção de uma massa úmida. À essa massa foram adicionados 3 mL de HNO_3 destilado + 1 mL de HF destilado, e os frascos foram mantidos fechados e aquecidos a 120 °C por uma noite. Por fim, os frascos foram abertos e o líquido foi evaporado. Após a adição de 0,5 mL de HNO_3 destilado, foi feita nova evaporação. O resíduo foi retomado em 0,1 mL de HNO_3 destilado e 3 mL de água desionizada (DI) e foi avolumado para 10 g em balança. A calibração do instrumento foi realizada conforme o método de rotina do laboratório (COTTA; ENZWEILER, 2009) e para controle de qualidade foi analisado o MRC SLRS-5.

4.7. Pré-concentração dos ETR - Testes e escolha do método

Os ETR ocorrem em baixíssimas concentrações na fração dissolvida da água, e por isso é necessário pré-concentrar esses elementos, mesmo quando analisados por técnicas bastante sensíveis como ICP-MS. A principal dificuldade de aplicação da pré-concentração é a alta susceptibilidade de contaminação da amostra durante a realização do procedimento. Portanto, uma preocupação constante é a limpeza dos materiais e a pureza dos reagentes. Todos os materiais foram limpos segundo o método apresentado anteriormente e os ácidos utilizados foram destilados por sub-ebulição.

Para a aplicação desejada, vários métodos de pré-concentração já foram descritos. Dentre eles o de Bau e Dulski (1996) emprega a extração em fase sólida (SPE) ou o descrito por Bayon *et al.* (2011), o qual co-precipita os ETR com hidróxidos de ferro. Esses métodos e outro baseado na resina Ln-Spec (GIOIA; PIMENTEL, 2000) foram testados e adaptados para verificar sua viabilidade e aplicabilidade neste estudo.

4.7.1. Co-precipitação com $Fe(OH)_3$

O primeiro método testado foi o de Bayon *et al.* (2011). Foram preparadas duas soluções testes com ETR em diversas concentrações, uma solução do material de referência de rocha basáltica BRP-1 diluída para atingir valores baixos de ETR, duas amostras reais de água fluvial, duas amostras reais de água subterrânea e dois brancos. A solução de Fe foi obtida por dissolução do óxido (Fe_2O_3 99,999%, Alfa Aesar). A solução obtida continha diversos ETR especialmente La e Ce. Estes contaminantes foram removidos por troca catiônica com a resina (AG 50W-X8 Bio-Rad), acondicionada numa coluna.

A amostra (100 mL) foi transferida para um pote de PFA (Savillex, USA) e em seguida foram adicionados 1 ng de Tm (*spike*) e 600 µg de Fe a partir de uma solução com 10.000 µg/mL. O conteúdo do pote foi agitado magneticamente, após inserir uma barra magnética pequena no líquido. Com o agitador ligado, gotejou-se uma solução de hidróxido de amônio de alta pureza até iniciar-se a precipitação dos hidróxidos de ferro (pH entre 8-8,5). O pote com a suspensão foi transferido para uma chapa quente à 140 °C, onde foi mantido por 3 horas para auxiliar na coagulação do precipitado. O conteúdo foi transferido para um tubo de centrifuga. Após a centrifugação a 3000 rpm por 5 minutos, o sobrenadante foi descartado. Água DI foi adicionada ao resíduo e após centrifugação o sobrenadante foi novamente descartado. Este

procedimento foi repetido por mais duas vezes, de forma a eliminar os elementos da matriz. Ao descartar o sobrenadante, algum material do precipitado também é perdido, pois ele é muito fino e não fica totalmente depositado no fundo mesmo após a centrifugação. A função do *spike* de Tm é monitorar e corrigir essas perdas. O precipitado foi redissolvido em HCl 6 M e levado de volta a chapa quente onde foi evaporado até a secura. Em seguida, foi retomado em 300 µL de HNO₃ 3 M e diluído com água DI para 3 g em balança analítica, o que resulta num fator de pré-concentração de ~ 33 vezes.

4.7.2. Extração em fase sólida com resina Ln-Spec

O segundo método testado foi uma adaptação do método descrito por Gioia e Pimentel (2000) que utiliza a resina comercial Ln-Spec (Eichrom Industries Inc.). Essa resina consiste em esferas de Teflon[®] recobertas com o ácido di(2-etilhexil) fosfórico (HDEHP), que é o agente ligante com os ETR. Gioia e Pimentel (2000) utilizam o procedimento para a separação de Sm-Nd em soluções resultantes da dissolução de amostras de rocha com o objetivo de realizar medidas isotópicas de Sm e Nd. O procedimento usado foi inspirado nesse artigo, mas alterações baseadas nos trabalhos de Bau e Dulski (1996) e González *et al.* (2005) foram incorporadas. Em uma coluna de perfluoralcóxido (PFA) com diâmetro interno de 6 mm foram empacotados ~ 100 mg de resina (~ 2 cm na coluna). A saída da coluna foi conectada a uma mangueira de Tygon[®] ligada a uma bomba peristáltica. O primeiro teste foi realizado com HCl como meio ácido de condicionamento e eluição e uma solução teste produzida em laboratório com volume de 1 L e concentrações de ETR parecidas com as esperadas para águas fluviais. A resina foi condicionada com 20 mL de 0,01 M HCl com velocidade de 3 mL/min. Em seguida, com o auxílio da bomba peristáltica, a solução teste acidificada para 0,01 M HCl foi sugada até o topo da coluna e passada pela resina à 15 mL/min. A matriz foi removida com 15 mL de 0,01 M HCl à 3 mL/min e os ETR foram eluídos para um tubo de centrífuga por 40 mL de HCl 6 M à 3 mL/min. A resina foi limpa e recuperada por 5 mL de HCl 6 M + 20 mL de HCl 0,01 M à 3 mL/min. A solução eluída foi transferida para potes de PFA (Savillex, USA) de 120 mL e evaporadas em chapa quente à 175 °C até restar somente uma gota de solução, sendo retomada por duas vezes em 10 mL de HNO₃ 1% e, por fim, diluída com HNO₃ 1% para 10 g em balança analítica, o que resulta em um fator de pré-concentração de ~ 100 vezes. O procedimento de evaporação é bastante demorado, levando cerca de um dia e meio para ser completado. O segundo teste foi realizado com HNO₃

como meio ácido de condicionamento e eluição. Todo o procedimento foi igual, com exceção da eluição onde a solução eluída foi coletada em oito frações de 5 mL (totalizando 40 mL) diretamente nos potes Savillex de 120 mL para verificar a fração de volume em que os ETR estavam sendo eluídos. Após a evaporação em chapa quente a 175 °C até restar somente uma gota de solução, a amostra foi diluída com HNO₃ 1% para 10 g em balança analítica, resultando em um fator de pré-concentração de ~ 100 vezes.

Testes adicionais visaram aumentar a recuperação do Tm, Yb e Lu (últimos três elementos do grupo) alterando-se a concentração do HNO₃ para 7 M e 8 M e utilizando a mesma solução teste do experimento anterior e uma amostra do material de referência de rocha BRP-1 diluída para atingir concentrações de ETR próximas às esperadas para águas fluviais. Um último teste foi feito utilizando-se uma eluição em gradiente com 10 mL de HNO₃ 6 M + 10 mL de HNO₃ 8 M e uma solução com concentração de ETR igual a dos experimentos anteriores mas com matriz de água da torneira.

4.7.3. Extração em fase sólida com cartucho C₁₈ condicionado com éster de fosfato

O terceiro método testado foi uma adaptação do descrito por Bau e Dulski (1996) (Figura 4.1). Utilizando uma bomba peristáltica e mangueiras de Tygon[®], o cartucho C₁₈ (com esferas de sílica, Waters) é primeiramente limpo com 10 mL de HCl 6 M e, em seguida, enxaguado com 7 mL de água DI, ambos à 3 mL/min. Depois, o cartucho é condicionado transferindo o éster 2-etilhexil fosfato com uma pipeta de Pasteur até preenchê-lo completamente (visível pela cor amarelada). Por fim o cartucho é lavado novamente com 10 mL de HCl 6 M à 3 mL/min e 40 mL de água DI à 10 mL/min para remover contaminantes e o excesso de éster de fosfato. Duas soluções teste com concentrações de ETR similares às esperadas para águas fluviais foram acidificadas com HCl para que o pH ficasse com valor de 1,8 (ou entre 1,7 e 2,0), que é o pH necessário para que a separação dos ETR no cartucho seja eficiente. Foi adicionado um *spike* de Tm à solução (100 µL de Tm 1000 ng/mL), de forma que resultasse em uma concentração de 100 ng/L de Tm para monitorar a recuperação após a pré-concentração. Usando a bomba peristáltica, a solução foi passada através do cartucho condicionado com fluxo de 15 mL/min sendo coletada em um frasco. O frasco foi pesado para determinar a massa de amostra efetivamente utilizada para pré-concentração. A matriz foi removida com 10 mL de HCl 0,01 M e em seguida os ETR foram eluídos com HCl 6 M, ambos à 3 mL/min. Neste primeiro teste o eluato foi coletado em

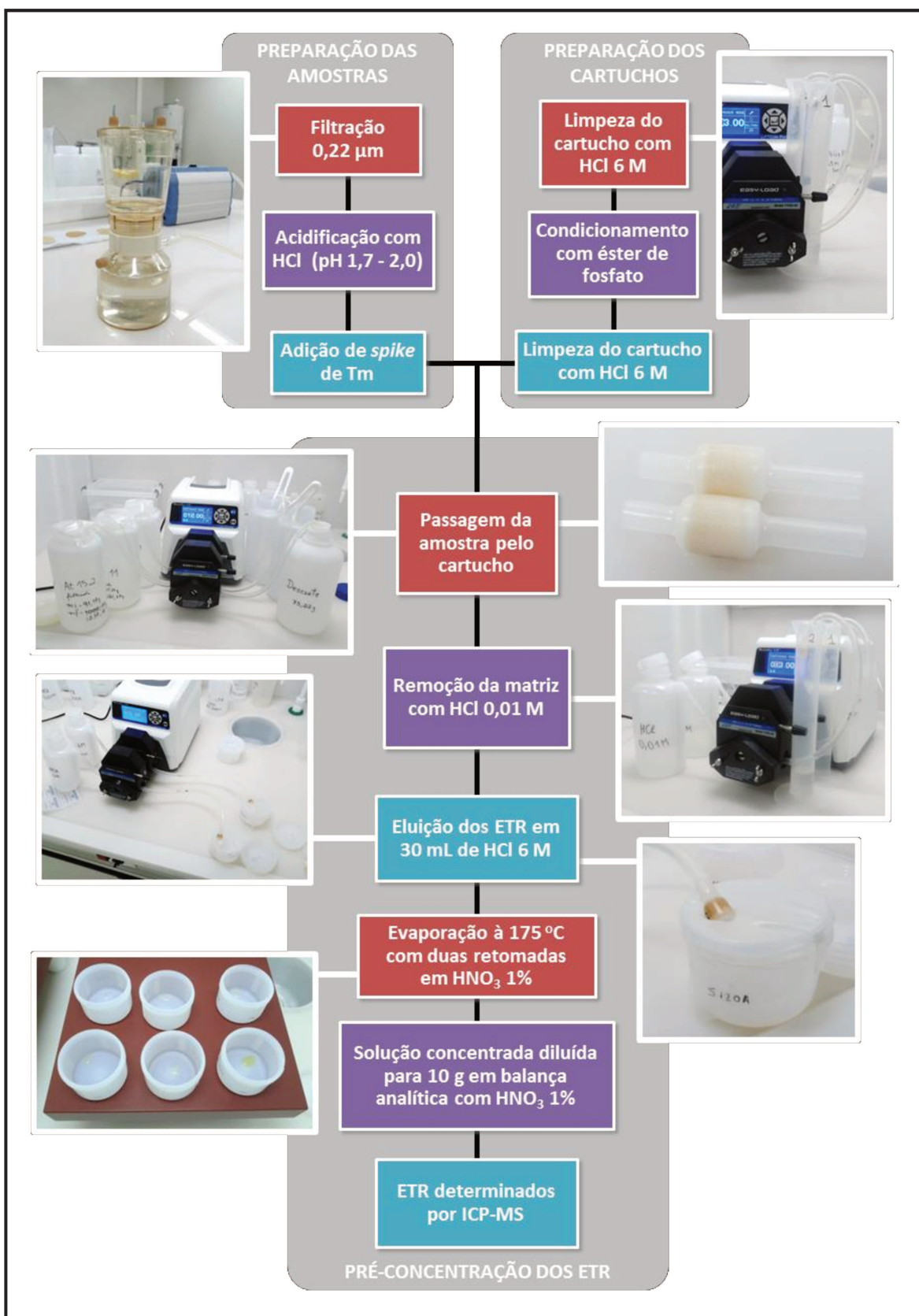


Figura 4.1 - Fluxograma ilustrando as etapas de preparação da amostra com a pré-concentração dos ETR.

três frações de 10 mL diretamente nos potes de PFA (Savillex) de 120 mL, que foram aquecidos em chapa quente à 175 °C. A evaporação ocorreu até restar somente uma gota. O resíduo foi retomado por adição de 10 mL de HNO₃ 1%. Esta etapa foi efetuada duas vezes. Por fim, a solução concentrada foi diluída para 10 g em balança analítica com HNO₃ 1%. O mesmo procedimento foi aplicado com um branco e utilizando HNO₃ ao invés de HCl, sendo ao final coletadas duas frações de 12 mL de eluato, que foram evaporadas somente uma vez e diluídas com HNO₃ 1% para 10 g em balança analítica. Com base na avaliação de todos resultados dos diferentes testes de pré-concentração, o método adaptado a partir de Bau e Dulski (1996) com HCl como eluente foi utilizado neste trabalho.

5. RESULTADOS

5.1. Controle de Qualidade

Para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos na pesquisa foram usadas diversas formas de controle de qualidade.

Os limites de detecção (LD) das análises por ICP-MS foram calculados pela média mais três vezes o desvio padrão do sinal obtido em 10 medidas consecutivas do branco (HNO₃ 1% usado como *carrier*) transformados em concentração por correspondência com a curva de calibração (equação 1). A Tabela 5.1 apresenta os LD para os elementos medidos.

$$LD = \frac{(\bar{x} + 3s)}{\text{sensibilidade}} \quad (1)$$

Onde: LD = limite de detecção (ng/mL)

$\bar{x}$ = média do sinal de 10 medidas do branco (cps)

s = desvio padrão do sinal de 10 medidas do branco (cps)

sensibilidade = coeficiente angular da curva de calibração (cps.(ng/mL)⁻¹)

Tabela 5.1 - Limites de detecção - ICP-MS.

Limites de Detecção - ICP-MS (ng/mL)							
Li	0,01	Co	0,006	Ag	0,001	Dy	0,0010
Be	0,007	Ni	0,04	Cd	0,004	Ho	0,0002
B	1,2	Cu	0,05	Sn	0,07	Er	0,0005
Na	2,0	Zn	0,10	Sb	0,001	Tm	0,0002
Mg	0,2	Ga	0,001	Cs	0,0005	Yb	0,0003
Al	0,4	Ge	0,001	Ba	0,009	Lu	0,0002
K	47	As	0,005	La	0,006	Hf	0,0005
Ca	9,3	Se	0,7	Ce	0,007	Ta	0,005
Sc	0,4	Rb	0,01	Pr	0,001	W	0,001
Ti	0,08	Sr	0,009	Nd	0,005	Tl	0,0003
V	0,003	Y	0,005	Sm	0,001	Pb	0,002
Cr	0,01	Zr	0,004	Eu	0,0005	Bi	0,0007
Mn	0,03	Nb	0,008	Gd	0,001	Th	0,005
Fe	1,6	Mo	0,007	Tb	0,0003	U	0,002

Durante a amostragem foram coletados brancos (água DI) que passaram pelos mesmos procedimentos que as amostras (amostragem, filtração, acidificação, adição de *spike*, pré-concentração e análises por CI e ICP-MS). Com isso pode-se quantificar a contaminação das amostras resultante de todo o processo. A Tabela 5.2 mostra a proporção relativa dos brancos em comparação com os valores presentes nas amostras nas diversas análises feitas. Os elementos que não estão na tabela tiveram resultados abaixo do limite de detecção para os brancos.

Tabela 5.2 - Proporção relativa média (n = 4) do branco (%) em relação aos valores obtidos para os respectivos constituintes determinados nas amostras (não estão apresentados os constituintes com resultado abaixo do limite de detecção).

Cromatografia de íons		ICP-MS				ICP-MS com pré-concentração dos ETR			
NO ³⁻ -N	4,4%	Na	0,01%	Sr	0,03%	La	0,6%	Tb	0,5%
Na ⁺	0,1%	Mg	0,02%	Sb	1,8%	Ce	0,6%	Dy	0,5%
K ⁺	2,4%	Al	0,9%	Ba	0,1%	Pr	0,4%	Ho	0,5%
Mg ²⁺	0,4%	Ti	3,1%	Ho	10,5%	Nd	0,4%	Er	0,4%
Ca ²⁺	0,4%	Mn	0,1%	Lu	17,6%	Sm	0,4%	Yb	0,7%
		Zn	3,0%	Tl	2,7%	Eu	0,4%	Lu	1,4%
		Ge	4,6%	Pb*	57,8%	Gd	0,7%		
		As	7,4%	Bi	111,5%				

*somente para as amostras At 17 - 21

A contribuição total do branco para os valores obtidos nas amostras foi abaixo de 1% para a maior parte dos elementos, o que significa que não houve contaminação significativa das amostras. Os elementos Ho e Lu, nas medidas diretas de ICP-MS, aparecem com um valor mais alto nos brancos, porque os valores obtidos nestes e nas amostras ficaram muito próximos aos respectivos limites de detecção, isto é, são muito imprecisos. Os únicos casos identificados como contaminação foram os elementos Bi, cujos valores obtidos nos brancos foram semelhantes aos das amostras, e Pb (somente nas amostras At 17 - 21). Mesmo havendo grande manipulação das amostras e uso de reagentes para a realização da pré-concentração, não foi observada contaminação por ETR pelo procedimento.

A repetibilidade de medição, que inclui a amostragem e análise, foi avaliada com coleta em duplicata de três amostras, as quais foram preparadas e analisadas como amostras distintas. As diferenças nos resultados das determinações por ICP-MS entre as duplicatas ficou inferior a

10% para a maior parte dos mensurandos e menor que 20% para os restantes, excluindo aqueles cujo valor nas amostras é menor que 10 vezes o LD. Para as medidas de ICP-MS feitas nas amostras pré-concentradas, os ETR apresentaram variação da ordem de 10% nas duplicatas, com exceção do Yb e Lu na amostra At 15, que apresentaram variação de 20%. Por fim, os resultados para os íons maiores obtidos por CI apresentaram, em sua maior parte, variação inferior a 5%.

A qualidade dos resultados analíticos dos íons principais pode ser avaliada pelo balanço de cargas. A diferença relativa do balanço entre cargas positivas e negativas aceitável é de $\pm 5\%$ (TRICK; STUART; REEDER, 2008). O balanço de cargas é definido pela equação 2, onde as concentrações dos cátions e ânions são dadas em meq/L:

$$\text{Erro do balanço de cargas (\%)} = \frac{\Sigma \text{cátions} - \Sigma \text{ânions}}{\Sigma (\text{cátions} + \text{ânions})} \times 100 \quad (2)$$

Onde: $\Sigma \text{cátions} = [\text{Li}^+ + \text{Na}^+ + \text{NH}_4^+ + \text{K}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}]$

$\Sigma \text{ânions} = [\text{F}^- + \text{Cl}^- + \text{NO}_2^- + \text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^- + \text{PO}_4^{3-} + \text{HCO}_3^-]$

As amostras Is 11 e Is 12 da área da Isdralit não puderam ser analisadas na cromatografia de íons e devido à ausência dos dados dessas amostras, elas foram excluídas da verificação. Os cátions das amostras At 11.1 - At 13 não puderam ser medidos por CI mas foram quantificados por ICP-MS (exceto o íon NH_4^+). Realizado o cálculo do balanço de cargas, todas as amostras apresentaram valores satisfatórios com diferença relativa menor que $\pm 5\%$, com exceção da amostra Is 14 que apresentou diferença relativa de 13% (Figura 5.1). Isso significa que, do ponto de vista analítico, os dados estão adequados para utilização.

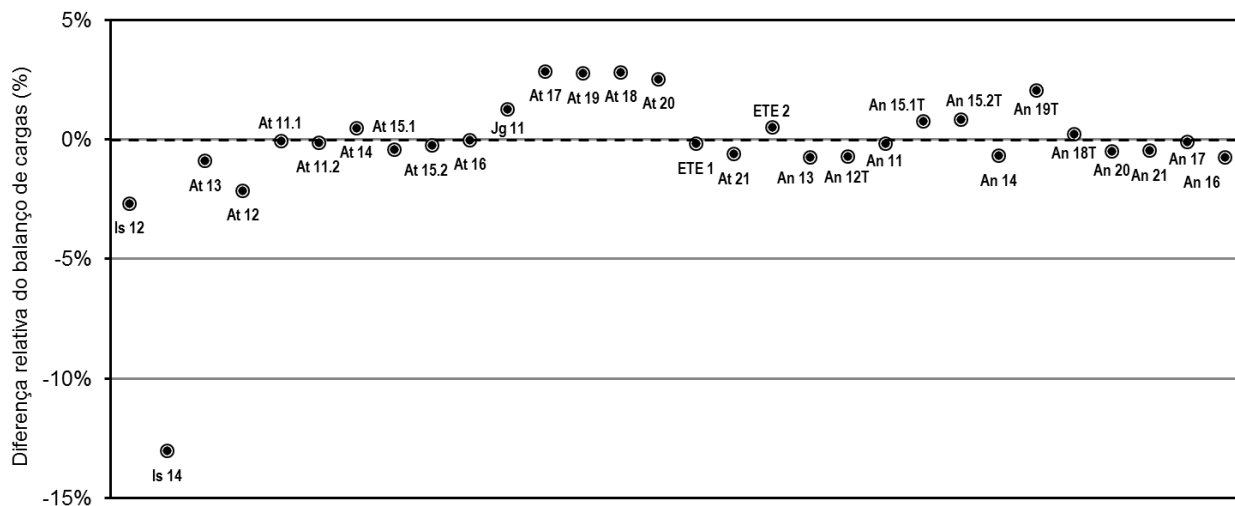


Figura 5.1 - Representação gráfica da diferença relativa obtida no balanço de cargas das amostras.

Juntamente com as amostras também foi analisado por ICP-MS o material de referência de água de rio SLRS-5 (Tabela 5.3). Os valores obtidos para o MR SLRS-5 nas medidas diretas diferiram no máximo $\pm 10\%$ dos valores certificados ou publicados (HEIMBURGER *et al.*, 2013) quando a concentração do elemento no MR difere significativamente do LD. Uma alíquota do material de referência SLRS-4 passou pelo procedimento de pré-concentração e foi analisado conjuntamente com as amostras pré-concentradas (Tabela 5.4). Os resultados obtidos para ETR foram concordantes com os publicados por Lawrence *et al.* (2006), variando em sua maior parte $\pm 10\%$.

Tabela 5.3 - Resultados obtidos (ng/mL) para o material de referência SLRS-5 e valores certificados (NATIONAL RESEARCH COUNCIL CANADA, 2012) ou publicados (HEIMBURGER *et al.*, 2013).

	Med. 1	Med. 2	Med. 3*	Cert./Pub.±Incert.		Med. 1	Med. 2	Med. 3*	Cert./Pub.±Incert.
Li	0,49	0,49	0,46	$0,50 \pm 0,13$	Cd	0,010	0,010	0,009	$0,0060 \pm 0,0014$
Be	<LD	<LD	0,01	$0,005$	Sn	<LD	<LD	<LD	$0,0057 \pm 0,0005$
B	6,52	6,12	6,39	$7,46 \pm 0,58$	Sb	0,28	0,31	0,33	$0,3$
Na	5874	5350	5031	5380 ± 100	Cs	0,004	0,0041	0,0042	$0,0057 \pm 0,0013$
Mg	2909	2591	2441	2540 ± 160	Ba	14,3	14,3	14,3	$14,0 \pm 0,5$
Al	53,8	52,7	47,2	$49,5 \pm 5,0$	La	0,187	0,194	0,205	$0,196 \pm 0,011$
K	974	891	840	839 ± 36	Ce	0,242	0,264	0,269	$0,236 \pm 0,016$
Ca	11318	11186	10667	10500 ± 400	Pr	0,0490	0,0539	0,0522	$0,0469 \pm 0,0025$
Sc	<LD	<LD	<LD	$0,0087 \pm 0,0015$	Nd	0,202	0,191	0,209	$0,185 \pm 0,020$
Ti	2,86	2,89	2,93	$2,28 \pm 0,05$	Sm	0,0350	0,0378	0,0361	$0,0324 \pm 0,0033$
V	0,306	0,34	0,32	$0,317 \pm 0,033$	Eu	0,0050	0,0079	0,0071	$0,0056 \pm 0,0014$
Cr	0,233	0,23	0,23	$0,208 \pm 0,023$	Gd	0,0270	0,0303	0,0303	$0,0249 \pm 0,0030$
Mn	4,50	4,48	4,20	$4,33 \pm 0,18$	Tb	0,0040	0,0056	0,0049	$0,0032 \pm 0,0006$
Fe	105	96,9	87,7	$91,2 \pm 5,8$	Dy	0,0190	0,0208	0,0209	$0,0182 \pm 0,0025$
Co	0,06	0,06	0,06	$0,05$	Ho	0,0030	0,0043	0,0051	$0,0036 \pm 0,0005$
Ni	0,467	0,48	0,49	$0,476 \pm 0,064$	Er	0,0110	0,0118	0,0143	$0,0105 \pm 0,0010$
Cu	18,0	18,9	18,1	$17,4 \pm 1,3$	Tm	0,0010	0,0023	0,0027	$0,0013 \pm 0,0003$
Zn	0,836	1,10	0,95	$0,845 \pm 0,095$	Yb	0,0100	0,0085	0,0101	$0,0093 \pm 0,0007$
Ga	0,015	0,01	0,02	$0,015 \pm 0,001$	Lu	0,0020	0,0024	0,0028	$0,0015 \pm 0,0002$
Ge	0,005	0,01	0,01	$0,0063 \pm 0,0038$	Hf	0,0010	0,0009	0,0009	$0,0029 \pm 0,0011$
As	0,400	0,44	0,42	$0,413 \pm 0,039$	Tl	0,005	0,0070	0,0051	$0,0042 \pm 0,0007$
Rb	1,41	1,23	1,76	$1,23 \pm 0,08$	Pb	0,104	0,088	0,089	$0,081 \pm 0,006$
Sr	54,01	53,0	53,9	$53,6 \pm 1,3$	Bi	<LD	<LD	<LD	$0,00086 \pm 0,00016$
Y	0,12	0,13	0,13	$0,12 \pm 0,01$	Th	0,007	0,006	<LD	$0,011 \pm 0,004$
Nb	<LD	<LD	<LD	$0,0038 \pm 0,0006$	U	0,094	0,095	0,088	$0,093 \pm 0,006$
Mo	0,18	0,20	0,21	$0,27 \pm 0,04$					

*Resultados da sessão de medidas das amostras de material particulado

Tabela 5.4 - Resultados do material de referência SLRS-4 obtidos para os ETR após a pré-concentração e valores publicados (ng/L) (YEGHICHEYAN *et al.*, 2001).

	Medida 1	Medida 2	Publicado
La	260	271	287 ± 16
Ce	360	380	360 ± 24
Pr	65,6	68,0	69,3 ± 3,6
Nd	264	272	269 ± 28
Sm	55,1	59,0	57,4 ± 5,6
Eu	8,0	8,0	8,0 ± 1,2
Gd[§]	35,1	45,6	34,2 ± 4,0
Tb	4,3	4,6	4,3 ± 0,8
Dy	23,9	25,2	24,2 ± 3,2
Ho	4,8	5,1	4,7 ± 0,3
Er	13,9	13,7	13,4 ± 1,2
Tm[§]	-	-	1,7 ± 0,4
Yb	12,0	9,0	12,0 ± 0,8
Lu	2,1	1,0	1,9 ± 0,2

[§]Resultados de Tm foram omitidos pois o *spike* do elemento foi adicionado às amostras. O resultado de Gd da medida 2 sofreu contaminação por efeito memória da última solução da curva de calibração que possuía alta concentração (Gd = 22 ng/mL) devido a expectativa de valores altos nas amostras pré-concentradas.

Para monitorar a eficiência da pré-concentração dos ETR, em cada amostra foi adicionado uma quantidade conhecida de *spike* de Tm. Após o procedimento e a análise no ICP-MS, a concentração de Tm*, que seria o valor presente na própria amostra, foi calculado pela interpolação entre os valores normalizados pelo PAAS de Er e Yb. Subtraiu-se o valor Tm* do valor medido de Tm e comparou-se o resultado obtido com o valor adicionado. Com exceção de três amostras, a recuperação do Tm ficou entre 95 e 104% do valor adicionado, o que indica que o procedimento foi eficiente e quantitativo na recuperação do ETR.

Na análise do material particulado retido nas membranas durante a filtração, foi realizada a digestão de uma membrana virgem simultaneamente com o lote de amostras como branco do procedimento. Os valores obtidos para o branco representaram aproximadamente 2% da média dos resultados das amostras, com exceção de Sb, Ni, Cr, Ta, B e Sn, para os quais a contribuição do branco variou de 6% (Sb) até 20% (Sn). O material particulado das duplicatas das amostras de água do Rio Atibaia também foram analisadas por ICP-MS. A repetibilidade das duplicatas, que inclui tanto a amostragem, o processo de retenção na membrana e a digestão ácida, foi aceitável

apresentando variação entre 20 e 30% para a amostra At 11 e até 10% para a amostra At 15 para a maioria dos elementos.

O MR SLRS-5 também foi analisado conjuntamente com as amostras de material particulado (Tabela 5.3). Os resultados obtidos ficaram em grande parte dentro da variação de $\pm 10\%$ dos valores certificados ou publicados para o material de referência (HEIMBURGER *et al.*, 2013). Dentro do grupo dos ETR, os resultados do material de referência variaram mais que $\pm 10\%$ para os ETR pesados, porém deve-se ressaltar que as concentrações dos elementos presentes na solução resultante da digestão das amostras de material particulado são pelo menos uma ordem de grandeza maior do que as do SLRS-5.

5.2. Resultados dos testes de pré-concentração dos ETR

Nas campanhas exploratórias, os resultados obtidos para os ETR produziram diagramas normalizados de aspecto serrilhado, especialmente nos HREE (como Tm e Lu). Isso se deve ao elevado erro aleatório associado aos valores medidos, quando estes se aproximam do limite de detecção da técnica. Dessa forma, ficou clara a necessidade de realizar a pré-concentração dos ETR para que esses pudessem ser medidos adequadamente nas amostras de águas superficiais. Na Tabela 5.5 está apresentada uma síntese dos resultados de recuperação nos testes de pré-concentração realizados com os diferentes métodos, que estão detalhados e discutidos a seguir.

5.2.1. Co-precipitação com $Fe(OH)_3$

Durante a análise das soluções pré-concentradas com o método de co-precipitação com hidróxido férrico, observou-se forte atenuação no sinal (55 – 74%) do padrão interno Re, atribuída à concentração elevada de Fe na matriz. As recuperações dos ETR nas soluções teste variaram entre 80 e 93%, o que é razoável. O Tm, que é o elemento adicionado como *spike*, apresentou recuperações sempre acima de 90%. Ao aplicar esse método de pré-concentração a uma amostra de água fluvial, que continha anomalia de Gd, foi observado que o valor medido na amostra pré-concentrada representava somente 30% do valor obtido na medida direta. Concluiu-se que a co-precipitação do Gd com o $Fe(OH)_3$ é incompleta quando o Gd está na forma do complexo estável de elevada solubilidade. Esse processo é comparável ao que ocorre nas ETEs, onde, como já mencionado na introdução, a remoção de metais dos efluentes se baseia na precipitação destes com hidróxidos de Fe, porém o quelato de Gd permanece na fase solúvel.

Tabela 5.5 - Recuperação obtida (%) para solução preparada em laboratório com concentrações de ETR similares às esperadas para águas fluviais.

Método	Co-precipitação com Fe(OH) ₃	Coluna com Ln-Spec					Cartucho C ₁₈ com éster de fosfato	
Eluente	-	HCl	HNO ₃				HCl	HNO ₃
[]	-	6 M	6 M	7 M	8 M	6 M + 8 M	6 M	6 M + 8 M
Y	69	99	90	84	101	107	116	115
La	80	98	95	95	97	78	106	106
Ce	84	101	98	107	90	76	108	106
Pr	81	98	97	98	100	89	101	100
Nd	84	99	102	99	101	92	103	102
Sm	91	108	106	108	108	100	106	105
Eu	86	103	99	100	101	100	104	104
Gd	86	100	98	101	103	101	104	103
Tb	88	99	96	96	101	102	105	105
Dy	88	100	96	93	100	104	105	105
Ho	89	100	95	89	99	102	102	102
Er	88	101	91	80	95	103	104	103
Tm	92	100	85	79	94	108	105	103
Yb	90	102	79	67	85	108	104	96
Lu	93	104	76	65	84	110	100	80
Branco	1 - 6	0,02 - 0,12					0,01 - 0,04	

Nos testes de co-precipitação dos ETR com Fe(OH)₃, os valores do branco representaram de 1 a 6% da concentração esperada para as águas fluviais da área de estudo e de 20 a 70% das concentrações esperadas para as águas subterrâneas utilizadas no teste. Esses dados indicam que o método poderia ser aplicado para determinar os ETR em águas superficiais, mas para águas subterrâneas, maior rigor na limpeza seria requerido.

5.2.2. Extração em fase sólida com resina Ln-Spec

Os resultados obtidos pela pré-concentração usando a extração em fase sólida com resina Ln-Spec e HCl apresentaram recuperação ao redor de 100% para todos os ETR. Quanto ao

branco, este apresentou valores baixos, menores que 0,1% das concentrações esperadas nas amostras.

Quando a eluição foi realizada com HNO_3 6M os resultados mostraram boa recuperação (> 90%) para os elementos Y e La – Er, enquanto que Tm, Yb e Lu apresentaram recuperações mais baixas (< 85%). Observou-se que os elementos atingiram sua recuperação máxima já na terceira fração eluída, ou seja, num volume de 15 mL. Os valores de branco também foram muito baixos, menores que 0,05% das concentrações esperadas nas amostras.

Ao mudar a concentração do HNO_3 usado na eluição de 6 M para 7 M e 8 M houve um aumento da recuperação dos ETR mais pesados, mas em contrapartida os ETR mais leves tiveram sua recuperação diminuída no material de referência, apesar dos resultados terem ficado um pouco incoerentes entre si. Com a eluição em gradiente, as recuperações para os HREE foram boas, mas para La – Nd foram baixas e variaram muito entre as duplicatas.

Nos testes com a resina Ln-Spec as colunas foram empacotadas uma única vez e a resina reutilizada em todos os testes. Há uma divergência na literatura quanto a possibilidade de reutilização da resina e, se reutilizada, a quantidade de vezes que isso poderia ser feito. Portanto, quando a eluição foi realizada com HNO_3 , a menor recuperação dos LREE e o comportamento errático da recuperação de alguns elementos podem ser devido à alteração na capacidade de retenção ou eluição dos ETR pela resina. Além disso, foi observado durante o uso da coluna que a resina sofre um sutil desempacotamento, o que pode ter afetado a eficiência do procedimento. Por outro lado, houve um grande avanço com relação ao procedimento proposto na literatura pois foram usados fluxos maiores na passagem da amostra e eluição, com uma redução em pelo menos 15 vezes o tempo gasto nessa etapa (de dias para horas).

5.2.3. Extração em fase sólida com cartucho C_{18} condicionado com éster de fosfato

Os testes de pré-concentração dos ETR com a extração em fase sólida utilizando o cartucho C18 condicionado com éster de fosfato produziram bons resultados. No experimento de pré-concentração em que HCl foi o eluente, todos os ETR apresentaram ótimas recuperações, ao redor de 100%. O mesmo ocorreu quando foi utilizado HNO_3 , exceto pelo Lu que apresentou recuperação de 80%. Os valores obtidos para o branco também foram baixos, entre 0,01 e 0,04% dos valores esperados nas amostras. Cada cartucho é de uso único, e portanto não foi testada a reutilização como nas colunas com a resina Ln-Spec.

5.3. Resultados das análises das amostras

Os dados de parâmetros físico-químicos medidos nos pontos de amostragem estão apresentados na Tabela 5.6.

Nos pontos da área Isdralit (Is) há uma grande variação nos valores de pH. Ele vai de 11,7 no ponto mais a montante amostrado até 8,0 num represamento do córrego, chegando a 4,1 num pequeno açude construído próximo ao fio d'água. A condutividade elétrica no ponto Is 11 é bastante elevada, e os valores dos demais pontos dessa área estão entre os mais altos de todo o conjunto. Apesar dos resultados das amostras Is serem apresentados aqui, eles não constituirão parte da discussão. Esta área apresenta uma situação particular com respeito a todos os resultados obtidos, é espacialmente pequena e de acesso restrito. A área apresenta indícios de influência de descarte de resíduos industriais, porém não é possível fazer qualquer afirmação sem um estudo pormenorizado e detalhado, o qual está além dos objetivos do presente trabalho.

Os valores de pH para os pontos do Rio Atibaia (At) variaram entre 6,1 e 7,1, enquanto nos pontos na bacia do Ribeirão Anhumas (An) a água apresentou pH levemente básico, variando entre 7,0 e 7,6. A turbidez apresentou grande variação, indo de 6,3 até 67,2 NTU no Rio Atibaia e de 12,3 a 113,0 NTU na bacia do Ribeirão Anhumas. A condutividade elétrica nas amostras do Rio Atibaia seguiu um padrão crescente no sentido a jusante do curso d'água variando entre 0,050 a 0,213 mS/cm. Já os pontos na bacia do Ribeirão Anhumas apresentaram condutividade elétrica mais elevada, de 0,124 a 0,513 mS/cm. As amostras dos efluentes das ETEs apresentaram pH levemente básico e turbidez elevada.

A Tabela 5.7 apresenta as concentrações de cátions e ânions maiores presentes nas amostras, obtidas por cromatografia de íons e titulação. Os valores de NO_2^- e NO_3^- estão expressos como nitrogênio, os de SO_4^{2-} como enxofre e os de PO_4^{3-} como fósforo. Todas amostras apresentaram resultado de brometo menores que o limite de detecção (0,005 mg/L).

Tabela 5.6 - Parâmetros físico-químicos medidos nos pontos de coleta.

Ponto	Data da Medição	UTM X (m)	UTM Y (m)	pH	Cond. Elétrica (mS/cm)	Turbidez (NTU)	OD (mg/L)	Temp. (°C)	Eh (mV)
Is 11	24/06/2013	271453	7478186	11,7	2,170	12,7	-	21,90	238
Is 12	24/06/2013	271566	7478311	9,0	0,567	13,0	-	22,26	408
Is 13	24/06/2013	271653	7478255	8,0	0,497	49,3	-	20,61	500
Is 14	24/06/2013	272050	7478141	4,1	0,433	14,0	6,3	20,29	612
At 11	12/09/2013	347150	7444029	6,1	0,050	12,9	6,0	20,95	579
At 12	12/09/2013	327791	7452432	6,1	0,074	6,3	5,8	21,70	558
At 13	12/09/2013	310681	7458640	6,2	0,095	10,5	5,4	21,23	571
At 14	19/09/2013	299419	7465011	6,6	0,096	21,7	8,1	20,80	565
At 15	19/09/2013	300680	7474030	6,7	0,123	44,9	6,4	21,55	556
At 16	19/09/2013	293213	7484177	7,0	0,154	21,3	5,8	22,66	548
At 17	07/10/2013	282160	7482830	6,6	0,200	62,3	7,8	21,75	545
At 18	07/10/2013	280533	7483574	7,1	0,213	42,2	6,1	21,92	534
At 19	07/10/2013	278268	7483024	6,9	0,201	62,2	7,1	21,78	527
At 20	07/10/2013	278085	7481771	7,1	0,205	67,2	7,2	22,20	526
At 21	07/10/2013	273321	7482727	7,0	0,188	30,0	8,0	21,94	409
Jg 11	19/09/2013	304931	7480060	6,9	0,089	3,6	6,8	22,11	545
An 11	07/11/2013	290855	7468291	7,6	0,154	76,2	5,6	20,57	538
An 12T	07/11/2013	291138	7468873	7,6	0,229	62,9	5,6	20,30	518
An 13	07/11/2013	291373	7469207	7,5	0,147	113,0	6,0	20,54	532
An 14	07/11/2013	291672	7472453	7,5	0,432	33,1	4,7	23,73	461
An 15T	07/11/2013	292553	7472279	7,5	0,124	12,3	6,2	21,21	501
An 16	13/11/2013	290973	7475466	7,3	0,513	22,0	5,7	26,21	412
An 17	13/11/2013	287948	7478818	7,3	0,494	20,2	7,6	25,51	462
An 18T	13/11/2013	287004	7476155	7,1	0,117	48,7	6,3	25,83	405
An 19T	13/11/2013	286694	7475469	7,0	0,292	10,5	8,0	22,83	490
An 20	13/11/2013	286171	7479170	7,1	0,422	14,0	4,6	25,01	489
An 21	13/11/2013	284924	7480476	7,3	0,400	14,5	3,9	25,28	495
ETE 1	07/10/2013	276609	7481222	7,7	0,867	197,0	7,5	23,05	575
ETE 2	07/11/2013	287904	7472276	7,5	0,203	386,0	7,5	22,74	484

Cond. Elétrica = Condutividade Elétrica; OD = Oxigênio Dissolvido; Temp. = Temperatura; Eh = ORP corrigido para o eletrodo padrão de hidrogênio segundo a fórmula $Eh = ORP_{medido} + 206 - 0,7(T - 25)$ mV.

Tabela 5.7 - Resultados para cátions e ânions maiores obtidos por CI e titulação (mg/L).

Ponto	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻ N	SO ₄ ²⁻ S	NO ₃ ⁻ N	PO ₄ ³⁻ P	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻²	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Is 11	0,65	12,3	2,22	47,0	0,30	<LD	*	*	0,05	16,9	0,10	106	<LD	171
Is 12	0,34	5,30	<LD	45,8	1,92	0,17	110,6	8,1	<LD	8,44	0,10	147	1,75	14,2
Is 13	*	*	*	*	*	*	129,1	-	<LD	7,89	<LD	105	1,91	16,1
Is 14	0,80	109	<LD	10,4	0,02	<LD	-	-	0,003	11,3	<LD	9,89	13,0	21,7
At 11.1	0,07	2,41	<LD	0,40	0,26	<LD	21,1	-	*	*	*	*	*	*
At 11.2	0,05	2,43	<LD	0,39	0,25	<LD		-	*	*	*	*	*	*
At 12	0,12	4,41	0,03	0,73	0,63	<LD	27,7	-	*	*	*	*	*	*
At 13	0,13	8,39	0,03	0,78	0,87	<LD	32,0	-	*	*	*	*	*	*
At 14	0,12	7,90	0,07	0,92	1,16	<LD	29,2	-	<LD	8,45	0,21	3,33	1,4	5,64
At 15.1	0,15	10,3	0,1	1,33	1,41	<LD	37,8	-	<LD	10,9	1,02	3,92	1,67	6,63
At 15.2	0,16	10,3	0,09	1,32	1,37	<LD		-	<LD	10,9	1,02	3,92	1,67	6,63
At 16	0,18	13,4	0,18	2,24	2,16	<LD	41,8	-	<LD	13,4	0,97	5,03	2,08	8,86
At 17	<LD	9,79	0,13	12,9	1,31	<LD	35,8	-	<LD	28,1	1,24	4,50	1,61	6,72
At 18	0,15	14,8	0,15	12,3	1,32	<LD	37,9	-	<LD	30,9	1,15	4,60	1,74	7,24
At 19	0,16	14,3	0,15	10,8	1,44	<LD	37,8	-	<LD	28,3	1,27	4,63	1,73	7,21
At 20	0,15	14,2	0,16	11,3	1,42	<LD	37,2	-	<LD	28,8	1,11	4,60	1,72	7,17
At 21	0,15	14,3	0,16	8,79	1,43	<LD	47,0	-	<LD	25,6	1,14	4,70	1,72	7,66
Jg 11	0,13	7,55	<LD	0,90	1,24	<LD	27,7	-	<LD	8,80	<LD	2,79	1,25	5,66
An 11	0,18	11,2	0,20	1,71	1,53	0,06	59,5	-	<LD	8,95	1,69	4,16	2,29	15,1
An 12T	0,24	17,5	0,16	2,51	1,28	<LD	101,1	-	<LD	15,3	4,40	5,53	4,31	19,7
An 13	0,20	12,0	0,15	1,47	1,81	0,03	53,0	-	<LD	9,80	1,02	4,13	2,05	13,5
An 14	0,46	47,5	0,14	3,02	1,43	0,80	150,1	-	<LD	31,7	22,7	9,28	3,24	20,1
An 15.1T	0,11	5,38	<LD	0,59	0,24	<LD	65,9	-	<LD	8,74	0,07	5,05	3,45	10,3
An 15.2T	0,10	5,46	<LD	0,62	0,24	<LD		-	<LD	8,83	0,01	5,03	3,46	10,4
An 16	0,55	59,1	0,02	4,27	0,08	0,46	186,0	-	<LD	45,4	21,4	10,8	4,15	24,2
An 17	0,54	51,6	0,06	4,25	0,12	0,84	193,6	-	<LD	38,6	28,5	10,5	3,95	23,1
An 18T	0,17	14,5	0,05	0,67	0,52	<LD	38,6	-	<LD	8,74	0,45	2,84	2,08	9,80
An 19T	2,81	36,4	0,73	2,46	3,36	0,53	90,3	-	<LD	30,7	2,28	9,94	5,32	22,7
An 20	0,46	43,7	0,10	3,97	0,32	0,65	164,3	-	<LD	33,2	22,0	9,40	3,60	21,0
An 21	0,45	41,4	0,07	4,07	0,22	0,46	150,8	-	<LD	32,2	17,7	8,99	3,46	21,0
ETE 1	2,57	72,1	<LD	15,0	0,24	8,33	323,1	-	<LD	89,0	71,2	16,1	3,67	13,2
ETE 2	0,26	13,2	0,09	3,03	0,90	<LD	90,8	-	<LD	25,9	1,60	3,14	2,80	12,6

LD: limite de detecção; * não analisado; - não possui.

Na área Isdralit, a composição das amostras do fio d'água (Is 11-13) foi bastante distinta da composição do açude (Is 14), sendo as primeiras ricas em sulfato e potássio (e cálcio na Is 11), enquanto a última amostra é rica em cloreto. No Rio Atibaia há uma tendência de aumento das concentrações dos íons em direção à jusante. Nas amostras At 17 - 21 as concentrações médias obtidas para de sulfato e sódio foram dez e três vezes maiores do que as obtidas para as amostras At 11 - 16, respectivamente.

A classificação e comparação de distintos grupos de águas com relação aos cátions e ânions dominantes podem ser feitas com auxílio do diagrama de Piper (Figura 5.2). Observa-se no diagrama que as amostras do Rio Atibaia e do Ribeirão Anhumas são similares, sendo classificadas entre bicarbonatadas-sódicas e bicarbonatadas-mistas. O grupo de amostras At 17 - 21 fica claramente individualizado no diagrama de ânions pelo seu conteúdo maior de sulfato. Já as amostras dos efluentes das ETEs assemelham-se às outras quando se considera cátions ou ânions separadamente, porém no diagrama combinado elas ficam individualizadas, enquanto as amostras Is são totalmente distintas entre si.

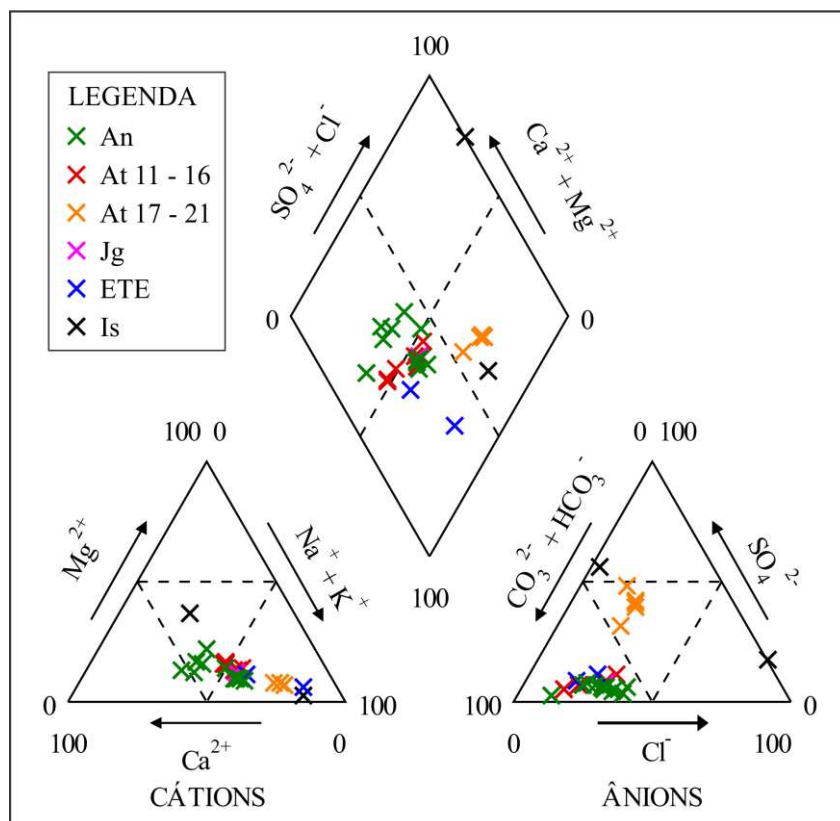


Figura 5.2 - Classificação das amostras de água no diagrama de Piper.

Os resultados obtidos para carbono inorgânico dissolvido (CID) e carbono orgânico dissolvido (COD) estão apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Resultados de carbono inorgânico dissolvido (CID) e carbono orgânico dissolvido (COD) (mg/L).

Ponto	CID	COD	Ponto	CID	COD
Is 11	15	28	An 11	11	22
Is 12	21	30	An 12T	18	31
Is 13	22	32	An 13	9,6	21
Is 14	0,0	2,6	An 14	20	48
At 11	4,0	11	An 15T	12	20
At 12	5,2	12	An 16	32	59
At 13	5,8	-	An 17	32	52
At 14	6,6	15	An 18T	6,8	16
At 15	6,2	14	An 19T	16	25
At 16	7,6	17	An 20	28	47
At 17	6,5	16	An 21	26	44
At 18	7,0	16	ETE 1	48	92
At 19	6,8	16	ETE 2	16	29
At 20	6,7	16			
At 21	7,1	17			
Jg 11	5,0	11			

O valores de CID medidos nas amostras ficaram aproximadamente 10% menores do que os obtidos na titulação de alcalinidade (calculada como $\text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$). Isso é esperado pois a titulação não distingue as espécies carbonáticas de outros ácidos fracos, que se presentes, contribuem para o valor da alcalinidade.

Nas amostras do Rio Atibaia os valores de CID variaram entre 4,0 e 7,6 mg/L e o COD entre 11 e 17 mg/L, ambos numa tendência crescente de montante para jusante. A amostra do efluente da ETE Sumaré (ETE 1) apresentou valores bem mais altos tanto de CID quanto de COD. As amostras do Ribeirão Anhumas apresentaram valores mais elevados do que as do Rio Atibaia, com o CID variando entre 9,6 e 32 mg/L e o COD entre 20 e 59 mg/L. Estes valores elevados provavelmente resultam dos efluentes que o ribeirão recebe.

Os resultados obtidos por ICP-MS para os elementos determinados nas amostras encontram-se na Tabela 5.9. No Rio Atibaia, a tendência geral observada foi do aumento das concentrações dos constituintes medidos em direção a jusante do rio, com algumas exceções como Mn e o Ni. Al e Fe são mais abundantes no Rio Atibaia do que no Ribeirão Anhumas, especialmente na região onde o rio atravessa o município de Paulínia. Na amostra de efluente da ETE Shopping Dom Pedro (ETE 1), Fe e Al possuem concentrações excepcionalmente altas (875 e 545 ng/mL, respectivamente), o que contrasta com a amostra de efluente da ETE Sumaré (ETE 2), que possui concentrações baixas desses elementos (11,6 e 76 ng/mL), inferiores às do Rio Atibaia.

Considerando o grupo dos ETR, os resultados obtidos pelas medidas diretas ficaram abaixo do limite de detecção (LD) em diversas amostras para Eu, Tm e Lu. Para os outros elementos do grupo, os resultados da grande maioria ficaram no intervalo entre LD e 10×LD. Este extremo superior é frequentemente sugerido como o valor mínimo para resultados confiáveis. Por se situarem nessa zona cinzenta de concentrações próximas aos LDs, os dados possuem baixa precisão, o que se reflete na aparência dos padrões de ETR normalizados (Figura 5.3). Os artefatos analíticos inviabilizam a identificação certa de tendências e anomalias. A exceção foi o Gd, que em grande parte das amostras do Ribeirão Anhumas apresentou concentrações suficientemente altas para as medidas diretas serem precisas (entre 17 e 144 vezes o LD).

Tabela 5.9 - Resultados da análise por ICP-MS (excluindo os ETR) para as amostras de água (ng/mL)

	At 11.1	At 11.2	At 12	At 13	At 14	At 15.1	At 15.2	At 16	At 17	At 18	At 19	At 20	At 21	Jg 11	ETE 1	ETE 2
Li	0,12	0,14	0,18	0,27	0,38	0,50	0,51	0,48	0,42	0,99	1,45	1,56	1,44	0,28	3,25	0,71
Be	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
B	8,3	8,6	11,1	12,3	14,0	19,6	19,5	32,5	12,8	20,9	19,6	20,9	32,5	7,96	80,9	11,5
Na	3776	3840	5715	9275	10336	13859	13538	16911	28529	34770	30730	32903	29376	10576	94541	20849
Mg	902	915	1243	1444	1790	2177	2136	2714	1678	2008	1923	2024	2056	1607	3992	2293
Al	23	20	19	23	19,9	37,0	36,8	33,7	95,7	107	117	119	125	12,6	11,6	875
K	2167	2169	2680	3156	4080	4951	4992	6290	4935	5384	5493	5579	5585	3428	19254	2630
Ca	3335	3208	4597	5254	6410	7910	7808	10289	6809	8046	7985	8156	8587	6413	14176	11784
Ti	1,28	0,91	0,76	1,13	0,65	0,73	0,55	0,81	4,98	5,41	5,29	4,84	5,77	0,71	3,44	37,57
V	0,31	0,28	0,23	0,36	0,45	0,59	0,59	0,61	1,00	1,38	1,45	1,47	1,62	0,23	1,45	4,58
Cr	<LD	<LD	0,023	0,046	0,12	0,08	0,08	0,09	0,17	0,19	0,19	0,20	0,19	0,05	0,63	0,68
Mn	53,8	52,6	61,2	74,5	21,5	76,7	77,6	48,3	12,9	16,4	13,5	12,9	39,3	16,1	69,3	4,0
Fe	187	161	159	207	158	134	130	141	251	293	304	310	304	174	76	545,5
Co	0,11	0,11	0,08	0,15	0,08	0,14	0,14	0,11	0,10	0,11	0,11	0,11	0,15	0,06	0,67	0,16
Ni	1,71	1,62	2,77	1,14	0,90	1,02	1,05	1,08	1,00	1,15	1,20	1,21	1,23	0,19	4,91	0,60
Cu	0,44	0,48	0,62	0,59	0,75	0,62	0,62	0,81	0,97	1,16	1,72	1,98	0,92	0,47	3,71	4,43
Zn	0,38	0,52	0,80	0,83	0,42	0,49	0,40	0,25	0,44	0,50	0,62	0,50	0,58	<LD	10,1	4,76
Ga	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,004	0,06	0,23
Ge	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,05	0,03	0,04	0,03	0,01	0,01	0,02
As	0,11	0,10	0,11	0,13	0,13	0,15	0,16	0,18	0,15	0,20	0,20	0,21	0,23	0,13	0,59	0,20
Se	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Rb	7,5	7,7	8,1	9,1	10,5	11,1	11,0	13,4	10,9	12,2	11,8	12,3	12,4	8,83	30,6	2,53
Sr	34,4	35,3	40,8	48,2	55,5	65,6	64,0	84,0	50,8	82,9	77,5	79,8	77,9	57,4	69,7	67,1
Y	0,032	0,031	0,017	0,031	0,031	0,024	0,025	0,032	0,052	0,061	0,064	0,068	0,075	0,020	0,033	0,21
Zr	0,012	0,013	0,006	0,010	0,008	0,005	0,005	0,006	0,043	0,039	0,041	0,046	0,055	<LD	0,036	0,26
Nb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,008	0,008	0,009	<LD	0,010	<LD	0,235	0,05
Mo	0,08	0,08	0,13	0,15	0,18	0,23	0,23	0,37	0,37	0,43	0,42	0,42	0,49	0,13	0,62	1,43
Ag	<LD	0,00	0,00	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,008	0,003
Cd	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,013	0,009
Sn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,19	<LD
Sb	0,03	0,03	0,03	0,07	0,14	0,11	0,11	0,16	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,02	0,17	0,29
Cs	0,04	0,04	0,07	0,09	0,09	0,08	0,08	0,12	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,06	0,23	0,03
Ba	29,5	30,4	32,7	40,1	46,1	48,7	48,2	62,5	43,0	51,9	51,1	50,5	51,7	41,5	3,1	18,3
Hf	0,001	<LD	0,001	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	<LD	0,001	0,010
Ta	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,008	0,011
W	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,012	0,012	0,013	0,008	0,008	0,008	0,008	0,009	<LD	0,009	0,182
Tl	0,008	0,009	0,010	0,013	0,016	0,013	0,013	0,023	0,016	0,015	0,014	0,016	0,013	0,011	0,006	0,009
Pb	0,03	0,04	0,02	0,03	0,05	0,04	0,03	0,04	0,10	0,11	0,11	0,11	0,12	0,01	0,07	0,231
Bi	0,001	0,001	0,002	0,003	<LD	<LD	<LD	<LD	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	<LD	0,002	0,002
Th	0,01	0,01	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	<LD	<LD	0,075
U	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,01	0,18	0,380

Tabela 5.9 cont. - Resultados da análise por ICP-MS (excluindo os ETR) para as amostras de água (ng/mL).

	An 11	An 12T	An 13	An 14	An 15.1T	An 15.2T	An 16	An 17	An 18T	An 19T	An 20	An 21	Is 11	Is 12	Is 13	Is 14
Li	1,47	1,67	1,36	1,48	1,23	1,20	1,47	1,23	0,26	0,52	1,00	1,06	53,4	0,53	0,25	3,05
Be	0,01	<LD	0,01	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	0,01	0,04	<LD	5,33
B	9,46	12,37	9,05	23,0	5,74	5,55	33,9	31,6	9,18	13,6	27,2	27,3	5,1	4,4	6,6	9,6
Na	8370	14759	9231	30441	8537	8215	39867	34558	8719	21301	28401	29609	16719	8993	7107	9982
Mg	2204	4190	1991	3203	3410	3248	3793	3650	2102	4476	3179	3281	53	1732	1920	11671
Al	26,9	17,5	31,9	12,2	9,14	7,69	5,70	8,23	6,28	6,26	5,36	4,57	900	512	126	5046
K	4081	5701	3970	10350	4727	4359	8745	10684	2576	6005	8233	9483	120	171	138	<LD
Ca	14885	20360	13332	20885	10193	9452	18654	22108	8992	18011	16902	20870	204245	15278	20908	25255
Ti	1,32	1,29	1,53	1,25	0,84	0,39	0,55	0,84	0,21	0,67	0,84	1,12	7,57	7,57	6,93	1,59
V	2,10	1,37	1,87	1,25	0,38	0,34	0,77	2,26	0,68	1,32	1,87	2,04	2,56	10,03	1,34	0,12
Cr	0,43	0,19	0,48	0,26	0,18	0,14	0,15	0,19	0,03	0,05	0,14	0,19	4,46	0,12	0,14	0,17
Mn	25,5	62,3	20,5	42,1	98,3	90,1	102	47,4	20,4	32,1	43,2	115	0,20	69	112	882
Fe	45,9	64,6	44,9	28,1	233	195	32,3	31,0	86,0	66,4	29,5	35,4	7,5	66,7	158	274
Co	0,22	0,38	0,19	0,29	0,21	0,20	0,48	0,51	0,15	0,25	0,42	0,71	0,28	0,58	0,13	21,1
Ni	1,12	0,88	0,90	2,12	0,28	0,25	2,74	3,22	0,16	0,42	2,72	3,03	2,99	0,62	0,35	11,8
Cu	3,06	1,41	3,09	0,98	1,79	1,85	0,37	0,56	0,82	1,31	0,52	0,60	2,04	0,13	0,24	0,75
Zn	35,0	6,30	32,2	7,01	0,96	0,91	1,56	1,33	0,66	1,69	1,22	1,27	<LD	0,26	0,14	21,9
Ga	0,04	0,02	0,03	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	0,02	0,02	1,65	2,82	0,45	0,69
Ge	0,02	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,03	0,03	0,01	0,02	0,02	0,03	0,01	0,08	0,05	1,58
As	0,34	0,32	0,31	0,32	0,41	0,40	0,31	0,49	0,19	0,19	0,44	0,54	0,36	6,82	1,74	1,86
Se	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,96	<LD	<LD	4,62
Rb	6,11	7,11	6,48	13,0	6,01	5,81	14,7	14,3	6,11	9,31	12,7	12,2	488	387	316	21,8
Sr	74,3	120	69,4	101	100	98,2	129	115	55,5	112	100	102	2502	64	115	201
Y	0,05	0,05	0,07	0,03	0,04	0,04	0,02	0,02	0,01	0,03	0,02	0,01	0,03	1,53	0,28	72,6
Zr	0,02	0,01	0,02	0,08	0,004	<LD	0,01	0,01	<LD	<LD	0,01	0,005	0,093	0,085	0,117	0,025
Nb	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,01	<LD
Mo	0,41	0,41	0,44	0,35	0,17	0,16	0,70	0,93	0,18	0,28	0,80	0,77	5,65	9,72	6,39	0,02
Ag	0,005	<LD	0,009	0,005	<LD	<LD	0,006	<LD	0,002	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,003
Cd	0,015	0,004	0,014	<LD	0,012	0,010	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,006	0,013	0,005	0,148
Sn	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Sb	0,24	0,12	0,23	0,15	0,03	0,03	0,12	0,14	0,06	0,07	0,12	0,13	0,09	0,04	0,06	0,01
Cs	0,08	0,05	0,09	0,16	0,02	0,02	0,18	0,18	0,14	0,08	0,17	0,17	19,79	3,27	2,45	0,04
Ba	53,7	95,9	52,7	49,8	102	98,8	51,7	43,4	35,2	68,7	42,6	43,7	82	229	144	465
Hf	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,004	0,003	0,003	0,025
Ta	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,005	0,005	0,019
W	0,021	0,005	0,023	0,010	0,002	0,002	0,002	0,010	<LD	0,003	0,010	0,007	0,987	0,881	0,171	0,112
Tl	0,016	0,012	0,020	0,006	0,008	0,007	0,003	0,003	0,008	0,014	0,005	0,004	0,008	0,067	0,011	0,159
Pb	0,120	0,045	0,120	0,049	0,025	0,020	0,036	0,043	0,043	0,048	0,043	0,031	0,192	0,088	0,075	17,4
Bi	0,002	0,003	0,005	0,002	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	<LD	0,001	0,011	0,002	0,002	0,002
Th	0,005	0,007	0,010	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	0,045	0,033	0,037	0,006
U	0,046	0,140	0,041	0,030	0,034	0,033	0,059	0,121	0,014	0,060	0,107	0,089	0,011	0,390	0,317	0,059

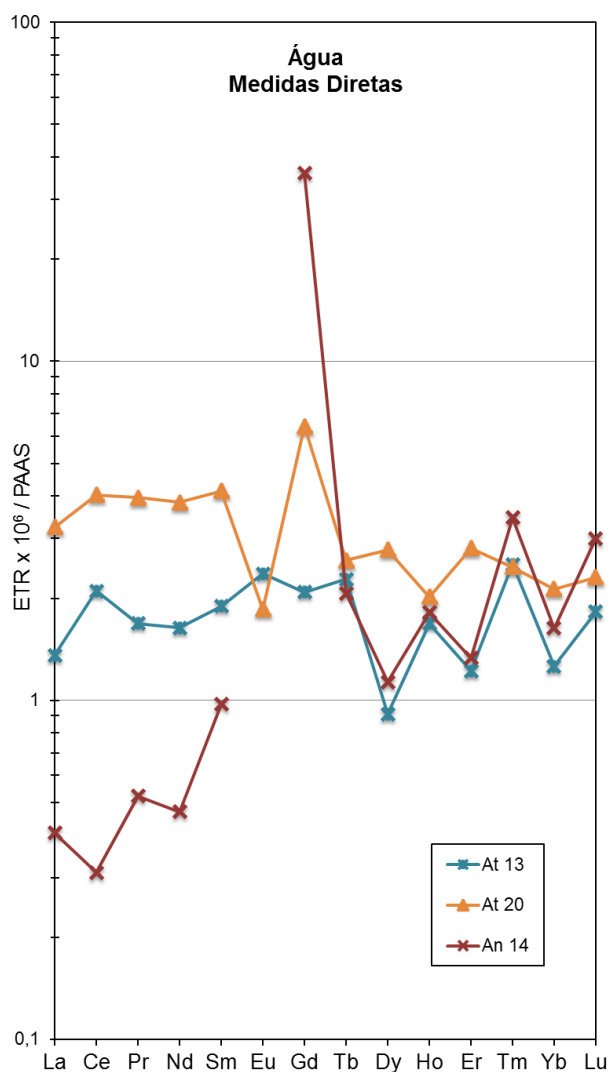


Figura 5.3 - Exemplos de padrões de concentrações de ETR, normalizadas em relação ao PAAS de resultados obtidos em amostras do Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas por medida direta no ICP-MS.

As amostras Is, ETE 1 e ETE 2 apresentaram concentrações suficientemente altas de ETR nas análises diretas por ICP-MS e por isto não foram pré-concentradas. Todas as demais amostras do Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas foram pré-concentradas segundo o método adaptado de Bau e Dulski (1996). Os resultados obtidos para os ETR encontram-se na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Resultados de ETR em ng/L. A coluna do Tm indica a recuperação do *spike* em %.

Ponto	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣETR
At 11.1	46,5	169	13,0	54,9	8,70	2,0	6,30	0,8	4,80	1,1	3,4	101	3,5	0,6	315,2
At 11.2	42,0	148	11,7	50,1	7,90	1,9	5,90	0,8	4,40	1,0	3,1	99	3,3	0,6	281,4
At 12	26,0	82,7	6,80	28,3	4,60	1,1	4,00	0,5	2,60	0,6	1,8	97	1,8	0,3	161,3
At 13	48,4	138	12,6	52,1	8,30	1,9	7,20	0,8	4,30	0,9	2,7	99	2,5	0,4	280,6
At 14	51,7	128	13,4	55,2	8,70	2,0	9,20	0,8	4,60	1,0	2,9	97	2,9	0,5	281,5
At 15.1	37,1	90,1	9,60	39,8	6,40	1,4	7,60	0,6	3,60	0,8	2,5	99	2,5	0,4	203,0
At 15.2	37,3	89,4	9,40	39,1	6,20	1,4	7,40	0,6	3,50	0,8	2,3	90	2,0	0,3	200,0
At 16	47,1	101	11,4	46,1	7,40	1,7	10,0	0,8	4,40	1,0	2,9	98	2,9	0,5	237,4
At 17	110	271	29,3	117	18,9	4,2	16,7	1,8	10,1	2,0	5,9	78	5,2	0,8	593,7
At 18	110	276	29,8	119	19,5	4,3	17,2	1,9	10,6	2,1	6,3	95	5,2	0,7	603,1
At 19	115	283	30,7	123	20,2	4,4	17,6	2,0	11,1	2,2	6,4	98	5,5	0,7	621,8
At 20	118	288	31,2	124	20,2	4,5	17,7	2,0	11,1	2,2	6,5	103	5,9	0,9	633,2
At 21	126	310	34,4	138	22,9	5,1	20,5	2,3	12,4	2,4	7,0	93	5,1	0,7	686,9
Jg 11	27,1	92,1	7,20	29,3	5,00	1,0	5,00	0,5	3,00	0,6	2,0	100	1,9	0,3	175,4
An 11	53,3	83,9	14,3	60,5	11,6	2,7	14,7	1,5	8,30	1,7	5,2	91	4,4	0,6	263,4
An 12T	49,8	63,1	11,1	45,9	8,40	2,3	9,10	1,1	7,00	1,6	5,4	99	5,6	0,9	212,1
An 13	57,8	96,2	15,7	67,2	13,1	3,1	16,4	1,7	9,50	2,0	6,1	104	5,7	0,8	296,2
An 14	15,1	24,6	4,20	18,5	3,80	1,0	56,0	0,6	3,90	0,9	3,1	82	2,9	0,4	135,4
An 15.1T	33,4	67,3	9,10	39,5	7,30	2,0	7,20	0,9	5,40	1,2	3,7	102	3,3	0,5	181,4
An 15.2T	28,8	57,4	7,80	33,7	6,20	1,7	6,10	0,8	4,60	1,0	3,2	98	2,9	0,4	155,1
An 16	5,90	13,5	1,90	8,80	2,00	0,5	56,3	0,4	3,10	0,8	2,9	103	3,7	0,6	100,9
An 17	6,50	14,8	1,90	9,00	2,00	0,5	34,2	0,4	2,70	0,7	2,5	95	3,0	0,5	79,1
An 18T	10,1	29,8	2,50	10,9	2,20	0,5	29,5	0,3	1,80	0,4	1,5	101	1,8	0,3	91,8
An 19T	17,3	38,3	4,40	20,3	4,40	1,2	31,2	0,8	5,50	1,4	5,2	102	6,2	1,0	138,2
An 20	6,60	16,4	2,00	9,40	2,10	0,6	35,6	0,4	2,60	0,7	2,4	98	2,9	0,5	82,4
An 21	5,90	14,5	1,80	8,60	1,90	0,5	33,5	0,3	2,50	0,6	2,3	102	2,7	0,5	76,1
ETE 1	11	25	4	21	6	2	86	1	8	2	5	-	6	1	179
ETE 2	198	502	60	242	50	11	76	6	40	8	21	-	21	4	1242
Is 11	14,3	23,8	5,00	7,80	4,60	0,5	4,00	2,5	2,80	1,8	1,8	-	1,5	1,2	73,2
Is 12	2016	1239	380	1456	252	61	255	34	182	34,9	93	-	64,9	10,3	6089
Is 13	407	552	98,3	402	72,3	13	61,0	8,4	44,1	8,2	24	-	19,7	3,0	1716
Is 14*	87,3	218	17,8	66,1	9,90	2,3	10,7	1,6	8,7	1,7	4,5	-	2,9	0,4	432,0

*Amostra Is 14 em µg/L.

Comparando-se os resultados obtidos pelas medidas diretas com os obtidos com a pré-concentração, mas tendo em mente as limitações do primeiro, observa-se que eles são razoavelmente concordantes. Entretanto, quando se compara os dados de Gd percebe-se uma tendência de quanto mais alto o resultado na medida direta, menor é a razão $Gd_{\text{pré-concentrado}}/Gd_{\text{medida direta}}$, a ponto de nas amostras An 14 e An 16 - 21 o valor medido na amostra pré-concentrada ter sido por volta de um terço do obtido pela medida direta. Nas amostras onde o valor de $Gd_{\text{medida direta}}$ foi superior a 10 vezes o LD, o resultado da medida direta foi utilizado ao invés do valor de $Gd_{\text{pré-concentrado}}$.

Os dados foram normalizados pelo Folhelho Australiano Pós-Arqueano (PAAS, MCLENNAN, 1989) e plotados em dois diagramas, um para o Rio Atibaia e outro para o Ribeirão Anhumas (Figura 5.4 A e B, respectivamente). Como esperado, houve uma grande melhora na qualidade dos padrões normalizados obtidos com relação aos resultados das medidas diretas. O aspecto serrilhado foi suprimido e dados que podem ser interpretados com mais confiança e facilidade.

Os padrões obtidos para as amostras de água do Rio Atibaia apresentam um patamar nos ETR leves até o Gd, seguido de uma quebra e um patamar mais baixo para os ETR pesados. Algumas amostras apresentam anomalias positivas de Ce e de Gd. A amostra do efluente da ETE de Sumaré (ETE 1) possui um padrão crescente acentuado nos ETR leves e mais brando nos ETR pesados, com uma grande anomalia positiva de Gd.

As amostras do Ribeirão Anhumas apresentam dois tipos de padrões: o primeiro com uma tendência crescente do La ao Lu, com uma grande anomalia de Gd, e o segundo com os ETR leves crescentes, uma quebra no Eu e um patamar nos ETR pesados. Algumas amostras apresentam anomalias negativas de Ce, e uma delas uma anomalia positiva deste elemento. A amostra do efluente da ETE do Shopping Dom Pedro (ETE 2) apresenta um padrão levemente crescente do La ao Lu, com uma anomalia de Gd, porém enriquecido em todos os ETR com relação às demais amostras deste estudo.

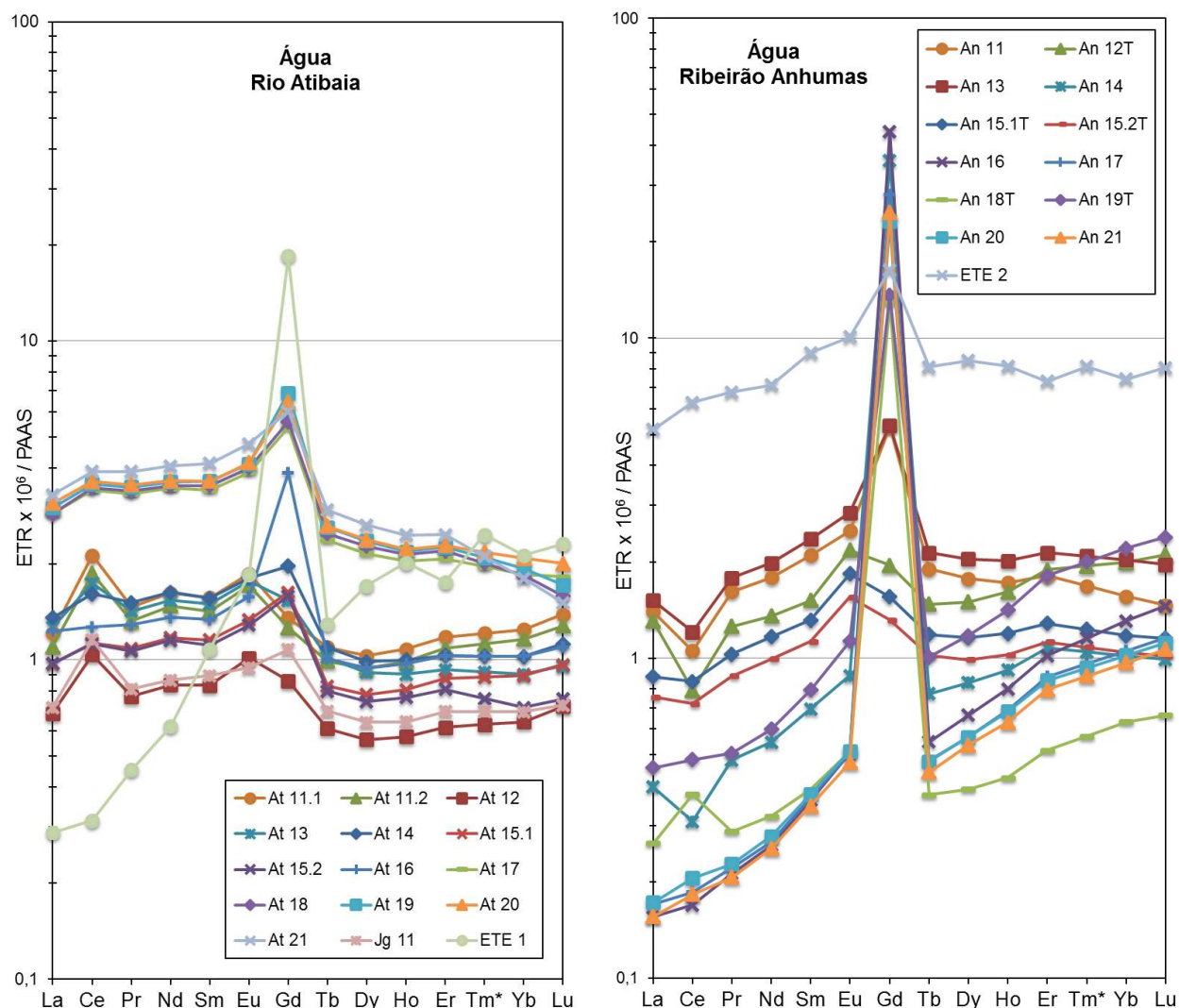


Figura 5.4 - Diagramas dos ETR na fração dissolvida normalizados pelo PAAS do Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas.

Os resultados obtidos por ICP-MS para o material particulado retido na membrana durante a filtração encontram-se nas Tabela 5.11 e 5.12. Dentre os elementos maiores, sua composição é principalmente de Al, Fe, Ti, Ca, K, Mg e Na (Si não foi medido). As frações em massa dos elementos nas amostras do Ribeirão Anhumas são mais altas que as do Rio Atibaia (em média duas vezes maiores), especialmente para os maiores Ca, Mg e Na e para os elementos-traço Ba, Sn e Zn.

Tabela 5.11 - Resultados da análise por ICP-MS (excluindo os ETR) para as amostras de material particulado ($\mu\text{g/g}$).

	At 11.1	At 11.2	At 12	At 13	At 14	At 15.1	At 15.2	At 16	At 18	At 19	At 20	At 21	Jg 11
Li	12,7	9,17	6,34	10,4	12,9	9,73	10,3	17,7	20,0	17,0	21,7	14,5	10,7
Be	1,31	0,95	0,57	1,07	1,22	1,04	1,00	1,76	1,50	1,36	1,82	1,22	1,17
B	24,0	21,2	21,6	23,5	15,8	18,1	19,5	13,6	19,9	16,3	22,9	18,4	27,4
Na	598	449	840	1050	786	1134	1105	921	2434	1994	2485	1762	1025
Mg	1293	913	1784	1731	1170	1266	1305	1605	1135	1009	1375	822	1241
Al	67151	46579	37701	55150	63171	56931	56510	76953	94439	84123	96246	72766	59957
K	2039	1345	2329	3190	2969	2748	2785	5588	3673	3541	3921	2797	2945
Ca	4287	3200	4703	4213	3426	4822	5346	4956	4320	4720	4525	3581	6086
Sc	8,87	6,20	5,16	7,28	8,35	6,48	6,60	9,43	10,7	9,33	11,5	8,51	8,03
Ti	2848	1929	1529	2866	2904	2203	2138	3986	3781	3371	3763	2636	2461
V	73,4	53,6	46,1	57,8	65,8	54,6	56,8	70,4	92,6	81,7	94,8	72,2	65,0
Cr	59,0	40,8	50,7	56,3	46,8	49,2	53,6	59,6	67,5	61,3	70,4	51,3	50,4
Mn	356	257	765	604	1134	627	622	1767	474	428	480	274	1804
Fe	86056	64766	68091	65238	61039	62417	67874	64719	66229	58087	66429	52598	94772
Co	6,42	4,48	4,15	6,43	6,11	5,24	5,35	9,00	7,01	6,42	7,19	5,23	6,75
Ni	39,7	27,3	39,6	30,3	24,2	26,7	29,1	29,7	32,4	30,1	34,2	25,4	29,6
Cu	26,5	18,9	27,1	25,7	25,2	29,7	30,4	32,8	34,9	39,3	48,3	40,3	17,0
Zn	67,9	52,4	89,7	92,3	204	94,3	93,1	116	106	110	105	77,7	74,5
Ga	16,5	12,0	8,29	13,4	16,6	12,2	13,1	20,1	25,3	19,8	26,3	18,2	14,4
Ge	1,35	1,04	0,81	1,37	1,43	1,10	1,12	1,78	1,83	1,59	1,99	1,47	1,45
As	3,71	2,74	3,52	4,07	4,31	4,14	4,58	4,78	5,64	4,62	5,60	4,17	7,45
Se	2,62	1,92	2,21	2,65	2,65	2,55	2,33	3,18	3,12	2,47	3,25	2,49	3,40
Rb	13,5	10,5	9,54	15,0	20,6	18,1	19,2	38,5	29,3	24,3	30,9	17,7	20,6
Sr	54,9	42,8	44,7	50,7	54,3	66,7	70,9	81,0	71,0	55,8	71,6	48,7	73,8
Y	11,1	8,5	5,58	10,1	12,9	11,7	12,7	19,4	13,7	10,4	16,8	9,90	13,1
Zr	17,5	13,0	11,7	17,8	23,5	18,0	18,4	37,0	31,7	25,5	32,5	23,0	17,5
Nb	7,33	5,27	3,81	6,77	7,69	5,84	6,03	11,14	10,5	8,20	10,6	6,98	6,95
Mo	1,24	0,98	1,26	1,06	1,01	0,80	0,91	1,05	1,12	0,88	1,19	0,82	1,04
Ag	0,29	0,19	0,29	0,21	0,26	0,36	0,39	0,35	0,25	0,19	0,29	0,23	0,17
Cd	0,13	0,09	0,11	0,08	0,15	0,06	0,08	0,13	0,13	0,08	0,09	0,07	0,09
Sn	4,29	3,23	4,38	8,44	3,90	8,07	8,35	6,87	5,97	4,98	5,97	3,91	4,51
Sb	0,76	0,74	0,67	1,21	1,14	0,90	0,92	0,82	0,70	0,62	0,85	0,55	0,71
Cs	1,60	1,15	0,87	1,74	2,07	1,49	1,55	2,74	2,94	2,40	3,05	2,08	1,52
Ba	271	205	255	277	315	362	398	516	352	276	360	236	456
Hf	0,63	0,44	0,39	0,62	0,80	0,63	0,62	1,21	1,07	0,87	1,11	0,74	0,60
Ta	3,67	2,70	2,77	3,46	2,84	2,58	2,92	3,10	3,43	2,84	3,68	2,42	3,36
W	0,40	0,29	0,30	0,44	0,41	0,37	0,39	0,65	0,52	0,41	0,50	0,36	0,44
Tl	0,21	0,16	0,17	0,24	0,26	0,22	0,23	0,38	0,35	0,27	0,34	0,23	0,24
Pb	23,3	18,3	13,2	21,4	30,3	21,8	23,6	31,5	33,6	27,0	34,5	23,7	16,7
Bi	0,20	0,16	0,13	0,24	0,30	0,24	0,26	0,31	0,35	0,29	0,37	0,26	0,18
Th	8,41	6,29	4,94	8,98	11,43	7,76	8,31	12,5	13,7	11,0	14,8	10,1	10,6
U	1,25	0,95	0,91	1,56	2,02	2,07	2,16	3,13	2,77	2,25	2,83	1,93	1,43

Tabela 5.11 cont. - Resultados da análise por ICP-MS (excluindo os ETR) para as amostras de material particulado (µg/g).

	An 11	An 12T	An 13	An 14	An 15.1T	An 16	An 18T	An 19T	An 20	ETE 1	ETE 2
Li	23,3	42,2	21,9	18,4	39,1	11,5	13,1	26,0	30,4	0,45	20,2
Be	2,03	3,01	1,94	1,81	2,87	1,1	0,92	3,08	2,20	0,15	1,45
B	51,6	34,7	30,8	54,4	109	91,1	126	104	72,5	15,6	11,1
Na	6375	2566	5733	6478	2925	9702	3925	8159	7939	4721	2175
Mg	9731	4324	8770	5451	4892	4442	3920	4862	3989	3069	5114
Al	111302	148171	106209	94454	145380	39660	58776	110626	98319	1610	131890
K	9260	9149	8895	7538	7151	9962	10257	7948	7362	3548	3822
Ca	25243	12067	21769	22644	18914	32398	18020	31957	33310	10467	7922
Sc	19,9	17,9	18,3	13,6	23,9	7,4	16,7	25,2	16,7	1,08	22,9
Ti	9696	6401	9194	6009	7572	2295	6284	7227	5287	206	9293
V	167	121	160	103	211	46,5	284	452	118	2,34	295
Cr	139	106	111	116	226	176,5	142	149	226	20,0	87,7
Mn	615	451	629	436	2050	1038,9	6865	2546	1866	108	532
Fe	78476	93492	71338	86582	367492	132039	108677	317654	148578	4650	103203
Co	18,1	14,2	16,8	11,6	22,2	9,9	27,2	19,8	18,7	1,00	20,8
Ni	55,0	46,4	44,8	49,8	95,6	83,4	89,6	78,5	79,7	10,7	55,8
Cu	276	89,9	216	215	192	122,3	110	196	119	27,7	229
Zn	1440	464	1241	806	400	285,5	253	539	324	119	336
Ga	29,7	40,0	28,3	23,6	40,1	10,3	16,5	32,3	25,5	0,35	42,5
Ge	3,45	3,09	2,91	2,39	4,01	1,4	1,74	4,65	3,14	0,12	3,30
As	9,92	7,74	9,16	8,35	41,1	5,6	9,26	18,27	8,73	0,59	6,05
Se	5,43	5,07	4,79	4,94	7,45	<LD	3,38	8,98	5,38	0,94	3,57
Rb	68,5	126	64,0	54,0	79,4	34,7	48,2	69,8	51,5	6,75	30,5
Sr	224	123	198	197	253	373	106	314	378	65,8	82,8
Y	38,7	37,3	36,2	33,7	51,4	18,0	13,9	58,1	34,9	2,68	30,8
Zr	124	65,7	119	71,9	52,8	22,0	71,2	64,0	46,7	5,10	114
Nb	18,1	23,8	18,0	13,3	18,6	5,7	9,54	14,3	12,1	1,98	16,2
Mo	6,41	2,60	6,19	4,56	3,63	4,2	5,31	3,23	3,44	0,97	3,90
Ag	1,89	0,48	3,27	4,12	0,63	3,6	1,33	0,93	1,09	2,46	0,48
Cd	1,67	0,63	1,59	0,99	5,03	<LD	0,38	0,49	0,51	0,12	0,31
Sn	27,0	7,92	21,0	16,8	17,4	404,9	6,52	10,7	8,40	1,64	12,5
Sb	9,73	1,61	9,08	5,98	3,10	1,7	2,50	3,34	2,07	0,28	5,94
Cs	3,22	5,29	3,21	2,45	4,82	1,3	2,92	3,30	3,13	0,06	0,82
Ba	849	846	733	1003	1528	2726	421	1733	2693	62,1	254
Hf	3,48	2,05	3,32	2,04	1,65	0,7	1,97	1,79	1,41	0,13	2,94
Ta	5,54	5,99	4,75	5,37	10,9	7,2	8,36	9,14	7,19	1,26	3,41
W	0,73	0,51	0,73	0,73	1,06	1,2	0,95	1,13	0,94	0,09	0,48
Tl	0,40	0,78	0,39	0,38	0,54	0,2	0,24	0,62	0,37	0,01	0,37
Pb	118	46,7	121	66,4	52,4	23,2	22,0	51,5	41,5	4,05	38,5
Bi	1,07	0,45	1,01	0,82	0,55	0,6	0,24	0,30	0,48	0,11	0,52
Th	14,7	21,7	14,2	10,7	13,6	4,7	7,99	15,9	11,1	0,91	17,1
U	3,85	7,23	4,02	3,47	4,54	1,4	2,13	2,50	2,90	1,25	2,19

Tabela 5.12 - Resultados de ETR para o material particulado ($\mu\text{g/g}$).

Ponto	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
At 11.1	27,7	73,3	6,45	23,5	3,81	0,97	2,55	0,39	2,21	0,43	1,25	0,17	1,12	0,17
At 11.2	20,8	55,7	4,87	17,9	2,84	0,70	1,87	0,30	1,68	0,33	0,93	0,13	0,88	0,14
At 12	14,8	40,7	3,44	12,6	2,07	0,47	1,40	0,22	1,14	0,22	0,57	0,08	0,52	0,08
At 13	29,0	72,6	6,87	25,5	4,15	0,92	2,63	0,41	2,11	0,39	1,01	0,14	0,81	0,12
At 14	37,1	87,5	8,80	32,3	5,20	1,16	3,37	0,50	2,69	0,48	1,32	0,17	1,25	0,15
At 15.1	29,0	65,8	6,89	25,6	4,16	0,96	2,87	0,42	2,30	0,42	1,18	0,16	0,96	0,14
At 15.2	31,4	72,0	7,54	28,2	4,58	0,97	3,06	0,47	2,49	0,47	1,26	0,17	1,06	0,16
At 16	44,2	103	10,7	39,8	6,78	1,49	4,64	0,70	3,78	0,70	1,91	0,26	1,63	0,24
At 18	35,6	105	8,89	33,5	5,34	1,21	3,48	0,55	2,97	0,55	1,44	0,20	1,26	0,18
At 19	26,9	81,5	7,14	26,4	4,37	0,99	2,88	0,44	2,40	0,44	1,18	0,16	1,06	0,15
At 20	42,2	108	10,3	38,2	6,26	1,43	4,07	0,65	3,39	0,62	1,71	0,23	1,41	0,21
At 21	24,5	71,3	6,36	23,8	4,06	0,91	2,60	0,39	2,18	0,40	1,11	0,15	0,92	0,13
Jg 11	34,9	89,5	8,04	29,8	4,83	0,97	3,09	0,46	2,53	0,48	1,25	0,19	1,11	0,16
An 11	61,0	127	14,7	56,7	10,3	2,47	8,89	1,25	6,83	1,33	3,60	0,51	3,13	0,47
An 12T	56,7	107	12,8	48,5	9,00	2,46	7,92	1,14	6,41	1,24	3,41	0,47	2,85	0,43
An 13	56,2	119	13,5	51,6	9,43	2,21	8,04	1,16	6,41	1,23	3,41	0,48	2,82	0,44
An 14	48,3	91,4	11,7	44,8	8,21	2,05	7,56	1,07	5,75	1,12	3,09	0,42	2,55	0,38
An 15.1T	75,6	153	18,4	72,0	12,8	3,39	11,4	1,56	8,52	1,65	4,63	0,65	3,81	0,61
An 16	27,0	57,0	6,50	25,7	4,70	1,10	4,40	0,60	3,00	0,70	1,60	0,30	1,30	0,20
An 18T	21,5	56,4	4,61	18,0	3,56	0,87	2,96	0,45	2,45	0,49	1,39	0,20	1,12	0,17
An 19T	82,7	188	19,8	78,4	14,3	3,54	12,8	1,79	9,68	1,87	4,87	0,66	3,84	0,57
An 20	52,5	117	12,6	49,3	8,94	2,18	8,25	1,10	5,92	1,16	3,16	0,43	2,48	0,38
ETE 1	3,80	8,12	0,93	3,76	0,76	0,23	0,72	0,10	0,49	0,09	0,24	0,03	0,16	0,02
ETE 2	40,7	101	11,1	43,8	8,39	2,22	6,90	1,06	6,09	1,17	3,20	0,44	2,64	0,40

Os diagramas de ETR normalizados pelo folhelho australiano PAAS (MCLENNAN, 1989) mostram padrões mais altos para o material particulado no Ribeirão Anhumas e mais baixos no Rio Atibaia (Figura 5.5).

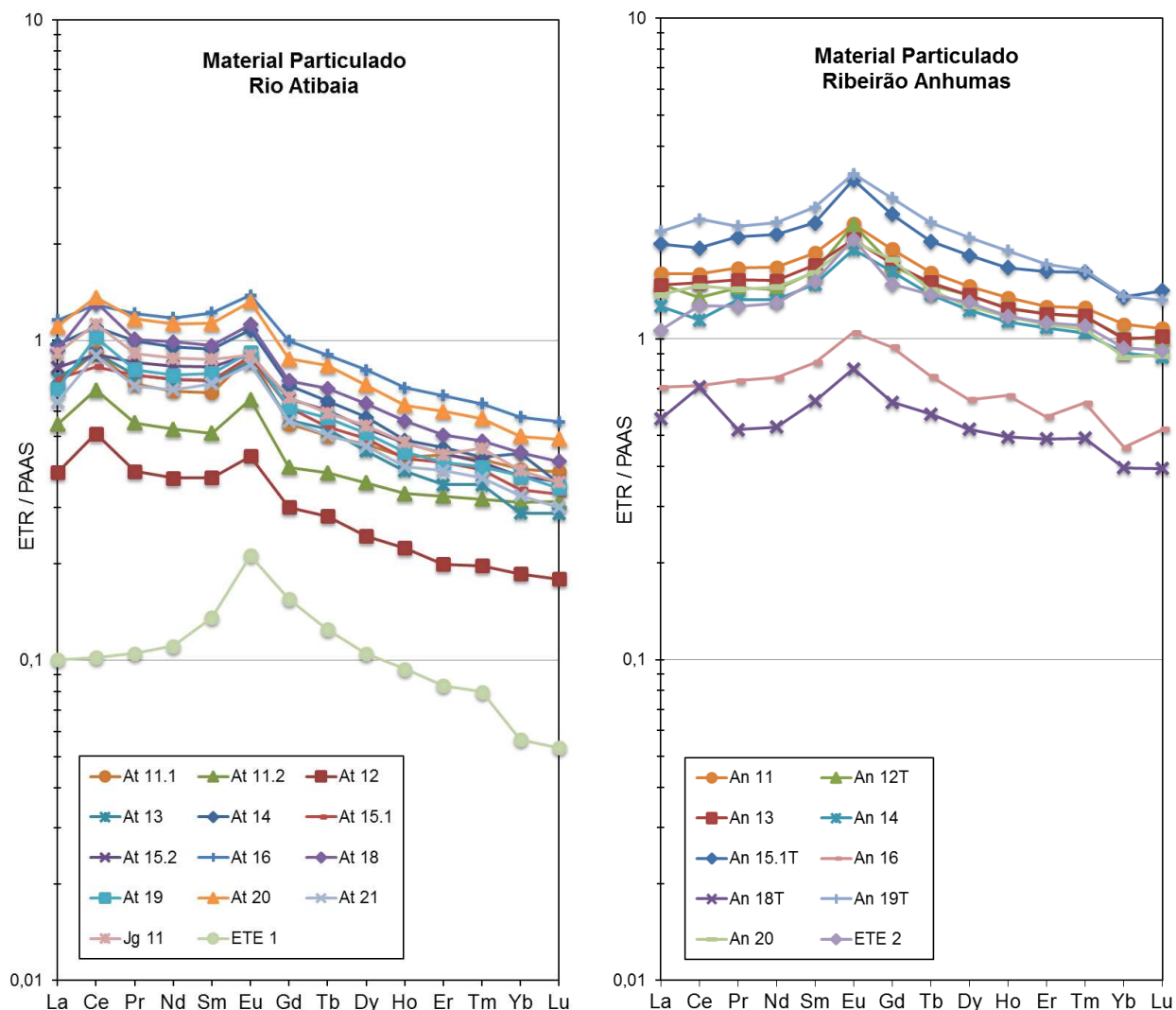


Figura 5.5 - Diagramas dos ETR no material particulado normalizados pelo PAAS no Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas.

Os padrões obtidos para o material particulado do Rio Atibaia apresentam um patamar nos ETR leves até o Eu, onde há uma quebra e o padrão adquire uma tendência decrescente até o fim do grupo. Eles são similares aos padrões obtidos por Mortatti (2002) em amostras de material em suspensão do mesmo rio (Figura 3.3). Quase todas as amostras possuem uma anomalia positiva de Ce e de Eu. Os resultados de ETR no material particulado do Ribeirão Anhumas produziram padrões levemente crescentes nos ETR leves até o Eu, e depois deste elemento eles são levemente decrescentes. Os padrões apresentam anomalias positiva de Eu e algumas anomalias pequenas de Ce (positivas e negativas).

Para a quantificação de anomalias de Gd, Kulaksiz e Bau (2011b) indicam a utilização da razão Gd/Gd^* , onde Gd é o gadolínio medido e Gd^* é o valor natural ou *background* de gadolínio obtido pela extrapolação dos valores dos elementos Pr, Nd e Sm por meio de uma regressão linear utilizando o método dos mínimos quadrados (equações 3 - 7).

$$\log Gd_{SN}^* = b_0 + b_1 x_{Gd} \quad (3)$$

$$b_0 = \bar{y} - (b_1 \bar{x}) \quad (4)$$

$$b_1 = \frac{\sum[(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})]}{\sum[(x_i - \bar{x})^2]} \quad (5)$$

$$\bar{x} = \frac{x_{Pr} + x_{Nd} + x_{Sm}}{3} \quad (6)$$

$$\bar{y} = \frac{\log Pr_{SN} + \log Nd_{SN} + \log Sm_{SN}}{3} \quad (7)$$

Uma razão Gd/Gd^* acima de 1,00 indicaria a introdução de origem antrópica do elemento. As razões obtidas para as amostras estão apresentadas na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 - Quantificação das anomalias de Gd nas amostras de água e material particulado em suspensão

Águas (dissolvido)				Material Particulado			
Amostra	Gd/Gd*	Amostra	Gd/Gd*	Amostra	Gd/Gd*	Amostra	Gd/Gd*
At 11.1	0,83	An 11	2,13	At 11.1	0,81	An 11	0,93
At 11.2	0,84	An 12T	1,14	At 11.2	0,81	An 12T	0,93
At 12	0,97	An 13	1,88	At 12	0,80	An 13	0,91
At 13	0,99	An 14	40,55	At 13	0,76	An 14	0,98
At 14	1,23	An 15.1T	1,00	At 14	0,78	An 15.1T	0,98
At 15.1	1,35	An 15.2T	0,99	At 15.1	0,83	An 16	1,00
At 15.2	1,38	An 16	86,70	At 15.2	0,80	An 18T	0,82
At 16	2,81	An 17	54,53	At 16	0,68	An 19T	0,96
At 17	1,54	An 18T	27,17	At 17	0,78	An 20	0,99
At 18	1,54	An 19T	12,68	At 18	0,80	ETE 1	0,93
At 19	1,83	An 20	44,22	At 19	0,77	ETE 2	0,84
At 20	1,74	An 21	50,84	At 20	0,77		
At 21	1,40	ETE 1	9,54	At 21	0,73		
Jg 11	1,13	ETE 2	1,51	Jg 11	0,77		

O material particulado presente na água e retido durante a filtração foi analisado por microscopia eletrônica de varredura. Foram obtidas imagens de elétrons secundários (permitem ver o relevo da amostra) e retroespalhados (evidencia as variações composicionais) e espectros de energia dispersiva que indicam a composição química de pontos selecionados.

As três primeiras imagens (Figura 5.6 A, B e C) mostram o material particulado amostrado no Rio Atibaia em três ampliações. Percebe-se que o material é heterogêneo, porém distribuído de forma uniforme sobre a membrana. As dimensões das partículas são muito pequenas. Algumas partículas, que puderam ser medidas, possuem dimensão entre 1,5 e 2 μm , mas a maior parte do material, mesmo na ampliação maior, tem aparência de uma massa única com pouca individualização. Nas duas imagens seguintes, pode-se observar um buraco onde não foi depositado material durante a filtração, que aparece em contraste com uma camada espessa de particulado (Figura 5.6 D). A região onde a membrana ficou preservada possui composição uniforme enquanto que ao redor o material particulado apresenta uma variação composicional significativa (Figura 5.6 E). As três últimas imagens (Figura 5.6 F, G e H) mostram o material que ficou retido na membrana durante a filtração de amostras do Ribeirão Anhumas. Nelas, em meio à massa fina indistinta, pode ser observada a ocorrência de uma variedade de microrganismos.

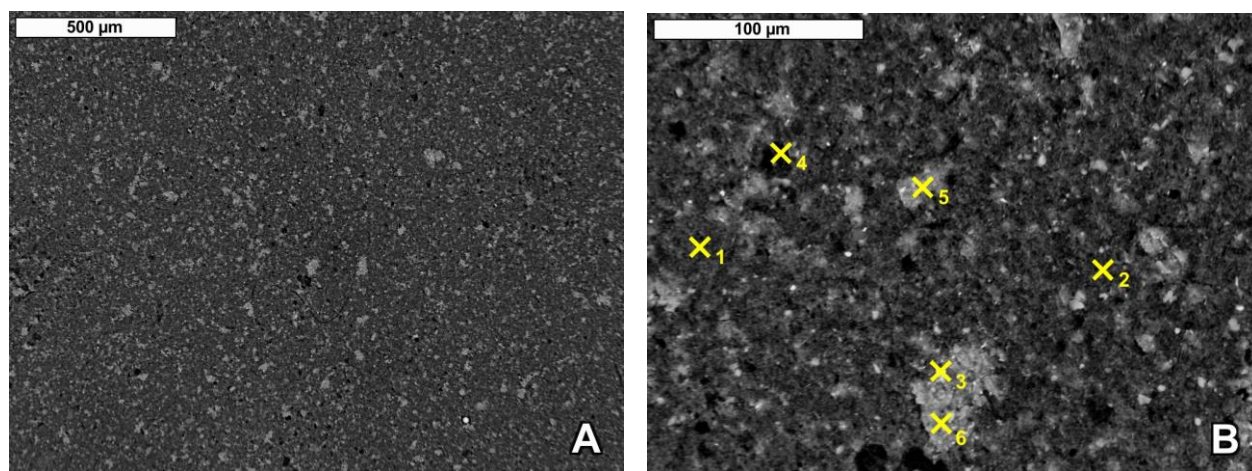


Figura 5.6 (continua na página seguinte) - Imagens de MEV obtidas por elétrons retroespalhados (A) e (B) e elétrons secundários (C) do material retido na membrana da amostra At 21 (Rio Atibaia) em níveis crescentes de ampliação. Imagens de MEV obtidas por elétrons secundários (D) e retroespalhados (E) de parte de membrana exposta com material depositado ao redor. (F, G, H) Imagens de MEV obtidas por elétrons retroespalhados do material retido na membrana da amostra An 20 (Ribeirão Anhumas) onde vários microrganismos podem ser observados. Nas imagens (B) e (H) estão assinalados os pontos onde foi analisada a composição.

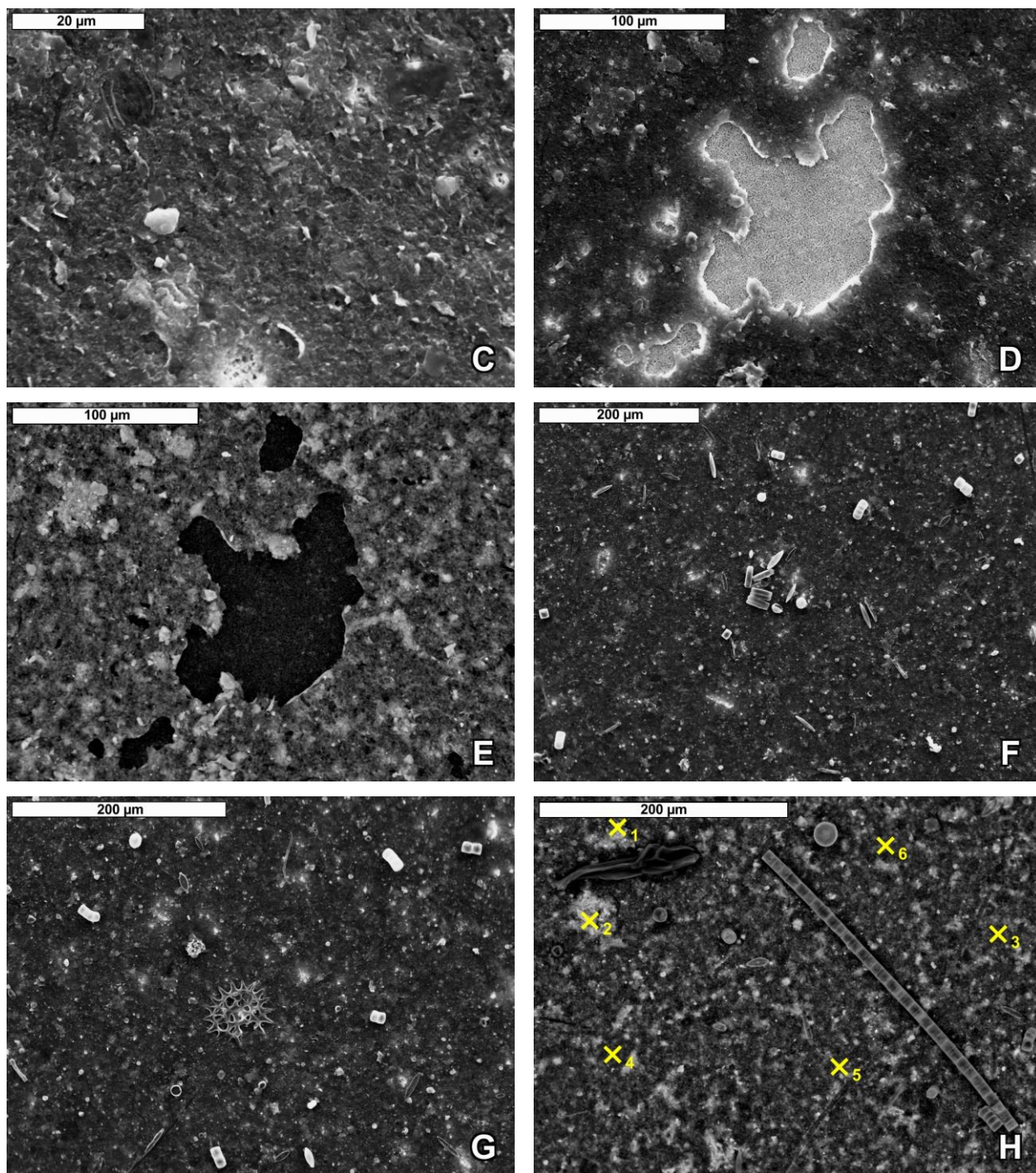


Figura 5.6 (cont.)

A composição elementar foi obtida em diversos pontos escolhidos nas imagens (Figura 5.6 B e H). Nas áreas onde ocorre a massa fina não foi possível obter dados pois o número de contagens foi baixo e a imprecisão é muito grande. O material particulado do Rio Atibaia possui

majoritariamente O (45,9 - 59,8%), Al (7,2 - 19,4%), Si (14,2 - 23,3%) e Fe (1,1 - 25,8%). No ponto 3 (Figura 5.6 H) também ocorreu Ti, nas proporções da ilmenita (Fe = 32,3%, Ti = 31,8%, O = 31,3%). Em bem menor proporção ocorrem K, Cl e Ca. Já o material particulado do Ribeirão Anhumas possui composição semelhante ao do Rio Atibaia, porém com a ocorrência significativa de P que chegou até 7,6%.

A análise por espalhamento de luz dinâmico (DLS, Zetasizer Nano, Malvern) de uma das amostras de água filtrada do Rio Atibaia mostrou que partículas pequenas estão presentes na solução filtrada (Figura 5.7). Os resultados em duplicata apresentaram uma distribuição normal, com a classe de maior frequência sendo 255 e 295,3 nm, próximo ao valor nominal do diâmetro de poro da membrana do filtro. Esses resultados não permitem dizer em que quantidade essas partículas estão presentes na água ou que influência elas podem ter nos resultados analíticos, mas confirmam que elas existem.

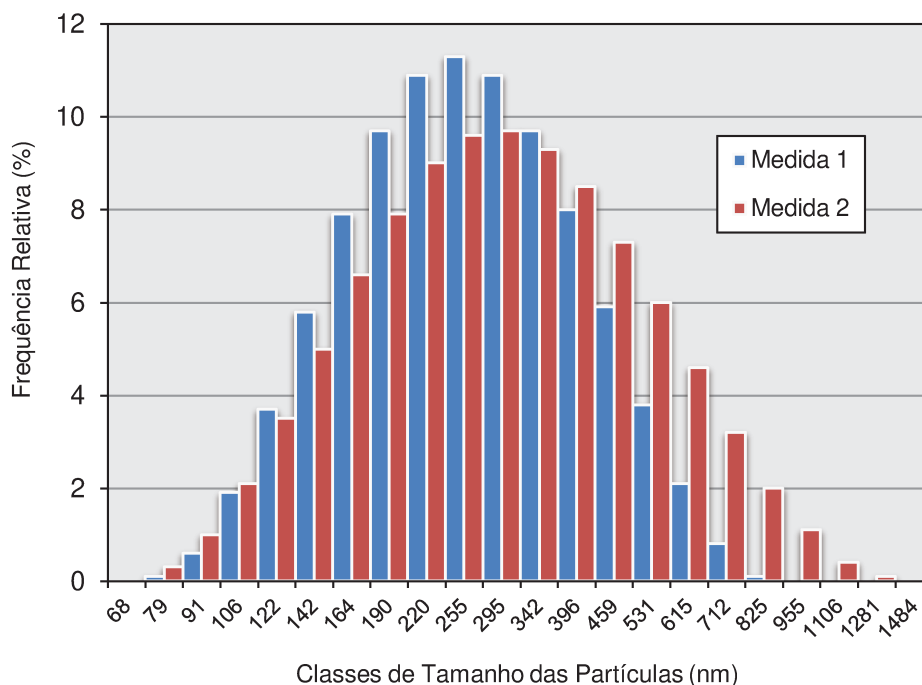


Figura 5.7 - Distribuição da ocorrência das classes de tamanho das partículas em uma amostra de água do Rio Atibaia, filtrada com membrana com diâmetro de poro de 0,22 um.

Para analisar os resultados obtidos no seu conjunto ou de uma maneira mais integrada foram investigadas as correlações que existem entre os constituintes determinados nas amostras de água e no material particulado dos rios. A matriz de correlação foi calculada considerando

todos os resultados obtidos (CI, ICP-MS, ICP-MS com pré-concentração de ETR, parâmetros físico-químicos, titulação e dados de carbono) em quatro grupos de amostras:

- Todas as amostras de água (Rio Atibaia, Ribeirão Anhumas, ETEs, Rio Jaguari);
- Somente as amostras de água do Ribeirão Anhumas e ETEs;
- Somente as amostras de água do Rio Atibaia e Rio Jaguari;
- Todas as amostras de material particulado.

6. DISCUSSÃO

6.1. Ocorrência natural e antrópica de ETR nas águas do Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas

A forma dos padrões normalizados de ETR em águas naturais resulta do fracionamento relativo dentro do grupo por processos de complexação e adsorção, os quais são função dos ligantes presentes e das condições físico-químicas, o que inclui a composição do meio como um todo. A forma dos padrões de ETR obtidos para o Rio Atibaia (Figura 5.4) não é a esperada para águas fluviais segundo Goldstein e Jacobsen (1988) e Sholkovitz (1995), ou quando comparadas com os padrões de rios mundiais (Figura 3.3) e de outros trabalhos publicados (BAU; DULSKI, 1996; ELBAZ-POULICHET; SEIDEL; OTHONIEL, 2002; KULAKSIZ; BAU, 2007, 2011a; TRICCA *et al.*, 1999). Ao invés de uma tendência crescente ao longo de toda a série, os LREE formam um patamar mais alto que os HREE. Quantitativamente obteve-se razões de La/Yb entre 0,95 e 1,82, enquanto que em outros rios do mesmo porte tal razão situa-se entre 0,1 e 0,8 (TRICCA *et al.*, 1999) e rios de grande porte em diversos locais do mundo a razão está entre 0,12 e 0,42 (GOLDSTEIN; JACOBSEN, 1988). A forma dos padrões obtidos e a razão de La/Yb assemelham-se ao que se espera para padrões de ETR do material particulado em suspensão em águas fluviais, cuja razão La/Yb é próxima de 1,9 (GOLDSTEIN; JACOBSEN, 1988). Os padrões obtidos para o material particulado no Rio Atibaia (Figura 5.5) apresentaram o formato esperado, com uma tendência decrescente na série do La ao Lu, e as razões La/Yb variam entre 1,7 e 2,6.

Os padrões de ETR das amostras do rio Atibaia na região de Paulínia (At 17 - 21) são mais altos que os padrões dos pontos à montante do município de Campinas (At 11 - 16). Em quase todas as amostras existe uma anomalia positiva de Ce, mais acentuada nas amostras At 17 - 21 e mais discreta nos pontos At 11 - 16. Anomalias negativas de Ce são feições comuns em padrões de ETR em águas do mar, rios e águas subterrâneas (POURRET *et al.*, 2008). Entretanto, anomalias positivas de Ce só foram relatadas em águas alcalinas e ricas em carbonato, como no lago Van, na Turquia (MÖLLER; BAU, 1993), isto é, em condições físico-químicas totalmente distintas das águas do Rio Atibaia. Por outro lado, as anomalias positivas de Ce são comuns no material particulado devido à sorção preferencial do Ce^{4+} em relação às espécies trivalentes. Nesses mesmos pontos existem discretas anomalias positivas de Eu. Comparando os padrões das

amostras de água com seus respectivos padrões de material particulado (Figura 5.5), percebe-se que o material particulado apresenta tanto a anomalia positiva de Ce quanto a de Eu.

Três hipóteses podem ser consideradas para explicar os padrões obtidos para as amostras de água: herança do padrão ETR das rochas da bacia, contribuição da fração coloidal na fração dissolvida ou influência antrópica.

A forma dos padrões do Rio Atibaia poderia ser atribuída à geologia da área, mas ao longo do seu percurso relativamente curto, o rio atravessa litotipos distintos porém o padrão de ETR permanece, essencialmente, o mesmo. Apesar da fonte natural de ETR ser basicamente as rochas, os processos de fracionamento que ocorrem na água alteram o padrão original herdado dela. Quando os padrões normalizados de ETR das rochas da bacia (BULIA, 2013) são comparados com os obtidos para as amostras de água deste trabalho, o que mais se assemelha seria uma mistura entre os padrões do gnaiss e do diabásio. A ocorrência de diabásio é restrita somente à parte mais jusante do Rio Atibaia, quando ele entra na Bacia Sedimentar do Paraná, entretanto a água do rio já possui esse padrão desde seu início, no Embasamento Cristalino, onde a principal rocha aflorante é o gnaiss. Além disso, o Ribeirão Anhumas corre quase que exclusivamente sobre os arenitos e o diabásio, porém o padrão de ETR do material em suspensão é quase que idêntico ao do Rio Atibaia que percorre áreas com gnaisses, granitos, arenitos e diabásios por uma extensão muito maior. Também deve ser considerada a interação das águas fluviais com os produtos do intemperismo das rochas, como sedimentos e solos, e o escoamento superficial. Porém esses materiais geralmente possuem pouca semelhança com as rochas originais em termos de composição de ETR, devido aos processos de fracionamento que ocorrem durante sua formação (VODYANITSKII, 2012).

Há uma única menção de um rio com padrão enriquecido em LREE na fase dissolvida em Goldstein e Jacobsen (1988) que é o Rio Great Whale (EUA). Os autores o atribuíram à geologia da bacia do rio que era composta por gnaisses arqueanos, enquanto que os dados existentes para outros rios somente eram de bacias que drenavam rochas mais jovens. Entretanto, Sholkovitz (1995) reafirma que tudo indica que os padrões ETR em águas não são controlados pelos padrões originais das rochas da bacia e na literatura mais recente consultada, esse argumento da idade de formação das rochas não foi mais retomado. De qualquer maneira, as rochas da bacia do Rio Atibaia possuem idade predominantemente neoproterozoica e, portanto, o argumento não se aplica.

Operacionalmente tudo que atravessa a membrana com poro de 0,22 μm é a fração dissolvida de uma amostra de água. Portanto uma parte das partículas coloidais, cujo tamanho situa-se entre 1 nm e 1 μm , também atravessa o filtro. Os coloides de águas naturais são formados principalmente por oxi-hidróxidos de ferro, alumínio e manganês (SHOLKOVITZ, 1992) e matéria orgânica (HEDGES *et al.*, 1994) pelos quais os ETR possuem grande afinidade. Kulaksız e Bau (2007) estimam que até 90% dos ETR “dissolvidos” estão associados aos coloides, especialmente em rios com elevadas concentrações de carbono orgânico dissolvido (DOC). Portanto, os resultados dos ETR obtidos para as amostras de água do Rio Atibaia provavelmente representam uma fração verdadeiramente dissolvida mais uma contribuição da fração coloidal. As anomalias positivas de Ce e Eu nos padrões da água são uma evidência de que isso está ocorrendo.

Os padrões de ETR obtidos para o Ribeirão Anhumas, diferentemente do Rio Atibaia, se assemelham bastante ao que é esperado para águas fluviais. Especialmente as amostras An 14 e An 16 - 21 possuem uma clara tendência crescente do La ao Lu, com razões La/Yb variando de 0,12 a 0,75. Mesmo assim, aparentemente há alguma influência do material particulado nos padrões normalizados de algumas amostras. Os pontos An 12T e An 15T, que correspondem a dois tributários do Ribeirão Anhumas, apresentam anomalias positivas de Eu assim como no material particulado. Entretanto, todos os padrões das amostras de material particulado do grupo Anhumas apresentaram anomalia de Eu, enquanto nas outras amostras de água não é aparente uma anomalia desse elemento. Isso pode significar que o material particulado não está influenciando tanto nos padrões das outras amostras. Além disso, a forma do padrão do Ribeirão Anhumas muda bastante após receber os efluentes da primeira ETE, ficando mais empobrecido em LREE. O que mais chama atenção no diagrama são as anomalias de gadolínio. As amostras An 14 e An 16 - 21 possuem anomalias acentuadas de Gd, as amostras An 11 - 13 apresentam anomalias mais sutis e somente a amostra An 15T não apresenta nenhuma anomalia. Quando se compara a localização dos pontos amostrados com a localização das ETEs (Figura 3.5) fica bem clara a relação da ocorrência das anomalias mais intensas de Gd (Gd/Gd^* entre 12,68 e 86,70) com o lançamento dos efluentes pelas estações. Os padrões obtidos para as duas amostras de efluentes (ETE 1 e ETE 2), apesar de não serem de ETEs localizadas no Ribeirão Anhumas, mostraram que eles possuem valores altos de Gd e, portanto, são fontes pontuais antrópicas de introdução desse elemento no ambiente. Conforme mencionado na introdução, muitos autores já

relataram a ocorrência de anomalias de Gd antrópico em águas de rio tendo como fonte os efluentes de ETEs (BAU; DULSKI, 1996; ELBAZ-POULICHET; SEIDEL; OTHONIEL, 2002; KNAPPE *et al.*, 2005; KULAKSIZ; BAU, 2007, 2011b; RAJU *et al.*, 2010). Esses autores atribuíram a presença de Gd nos efluentes a algum dos diversos quelatos de Gd utilizados como contraste em exames de ressonância magnética e que são rapidamente excretados na urina após a administração aos pacientes, como o Gd-DTPA, Gd-DOTA, Gd-BOTPA, Gd(HP-DO3A), dentre outros (ZHOU; LU, 2013), permanecendo na fração dissolvida devido à alta solubilidade e estabilidade do complexo, o que parece ser o mesmo caso aqui. Nos padrões de ETR do material particulado não há anomalias de Gd e o cálculo da razão Gd/Gd* resultou em valores $\leq 1,00$ para todas as amostras do Ribeirão Anhumas. Isso significa que o Gd de origem antrópica não está no material particulado e sim na fração dissolvida, como esperado para a ocorrência do complexo.

O Ribeirão Anhumas atravessa a área urbana de Campinas e recebe efluentes tratados e possivelmente não tratados. O ponto de coleta da amostra An 14 está localizado logo após o lançamentos dos efluentes de ETE Anhumas e o ponto An 16 logo após a ETE do condomínio Alphaville, e ambos apresentaram anomalias intensas de Gd. A amostra ETE 2 representa o efluente da ETE do Shopping Dom Pedro e apresenta uma anomalia de Gd, sendo que no shopping há uma clínica que realiza os exames de ressonância magnética com contraste. Já a amostra An 18T representa um pequeno curso d'água que atravessa o campus da Unicamp e é tributário do Rio da Pedras, que por sua vez é tributário do Ribeirão Anhumas. A princípio todos os efluentes gerados pela universidade e pelo Centro Médico localizado adjacente são afastados para a ETE Barão Geraldo, porém essa amostra apresentou uma anomalia grande de Gd. Isso pode indicar a ocorrência de pontos de fuga onde os efluentes estão indo para o curso d'água ao invés da estação, e reafirma a potencialidade do Gd ser usado como um traçador para emissões de efluentes antrópicos como já foi sugerido por Möller *et al.* (2000).

Nos diagramas dos padrões da água do rio Atibaia (Figura 5.4) é possível identificar anomalias de Gd nas amostras At 14 - 21 e Jg 11, que são confirmadas pela razão Gd/Gd* acima de 1,00 (Tabela 5.13). Nos pontos localizados à montante desses (At 11 - 13) a razão Gd/Gd* é $\leq 1,00$ e a quebra LREE/HREE no padrão ocorre no Eu.

No material particulado não há anomalias de Gd nos padrões e as razões Gd/Gd* estão entre 0,68 e 0,83. O valor de Gd* foi extrapolado a partir dos valores normalizados de Pr, Nd e Sm, que são LREE, porém no material particulado o comportamento Gd se parece muito mais

com o de um HREE o que explicaria as razões tão baixas (já que o material particulado é enriquecido em LREE). O valor de Gd^* extrapolado a partir dos valores normalizados de Tb e Dy (HREE) resulta em razões Gd/Gd^* mais coerentes, entre 0,91 e 1,05. As razões baixas de Gd/Gd^* (inferiores a 1,00) nas amostras de água At 11 - 13 são mais uma evidência da influência da fração coloidal nos resultados.

6.2. Pré-concentração do Gd de origem antrópica

Um aspecto adicional com relação aos resultados de Gd merece atenção. Os resultados de Gd obtidos após a pré-concentração das amostras de água foram menores do que os obtidos na análise direta das mesmas amostras, e quanto maior o valor de Gd na amostra, proporcionalmente menor foi o valor obtido em comparação com a medida direta (Figura 6.1). Os valores mais altos de Gd correspondem às amostras com as anomalias atribuídas à contribuição antrópica por meio do quelato de Gd, e são as mesmas que apresentaram as maiores diferenças em relação às medidas diretas. Apesar do método de pré-concentração baseado no éster de fosfato ser utilizado desde o trabalho de Bau e Dulski (1996), que o propuseram a partir de Shabani *et al.* (1992), com a finalidade de investigação de anomalias antrópicas de Gd, os dados obtidos neste trabalho sugerem que a pré-concentração do Gd não foi quantitativa. A capacidade de retenção e eluição do grupo dos ETR pelo éster 2-etilhexil fosfato deve depender de seu comportamento coerente e essencialmente trivalente. Já o Gd antrópico encontra-se na forma de quelatos lineares e macrocíclicos que apresentam estabilidade diferente (MORCOS, 2008). A interação com o éster de fosfato depende da especiação do Gd. Num estudo de especiação de Gd em efluentes hospitalares e de efluentes de uma estação de tratamento, Künnemeyer *et al.* (2009) mostram que a soma das concentrações dos quelatos de Gd mensurados era inferior à concentração total determinada por ICP-OES, sugerindo que há uma transformação nas espécies presentes. Entretanto, Raju *et al.* (2010) fizeram experimentos de laboratório testando especificamente a recuperação de diversos dos complexos de Gd após passarem por um procedimento de pré-concentração similar ao realizado neste trabalho e os resultados obtidos foram quantitativos, tanto em amostras dopadas quanto em amostras reais. Uma diferença é que no estudo mencionado só foram usados 100 mL de amostra, enquanto que aqui foi usado 1 L. Uma consequência possível seria a saturação da capacidade de retenção do Gd no cartucho e por isso quanto maiores os valores de Gd, menores as recuperações. Por outro lado, quando se considera o somatório de

todos os ETR essas amostras possuem os valores mais baixos entre todas desse estudo ($\Sigma\text{ETR} = 120 - 250 \text{ ng/L}$, considerando-se a medida mais alta de Gd) e também iguais ou mais baixos do que as amostras com anomalia de Gd do Rio Reno ($\Sigma\text{ETR} = 96 - 610 \text{ ng/L}$, KULAKSIZ; BAU, 2011b), portanto esse não deveria ser um problema. Uma forma de verificar se o Gd não está sendo totalmente retido no cartucho seria coletar a amostra após ela passar pelo cartucho (que vai para o descarte no procedimento utilizado) e analisar a concentração de Gd, porém todas as amostras já haviam sido preparadas quando os resultados foram obtidos e esse teste não pôde ser feito.

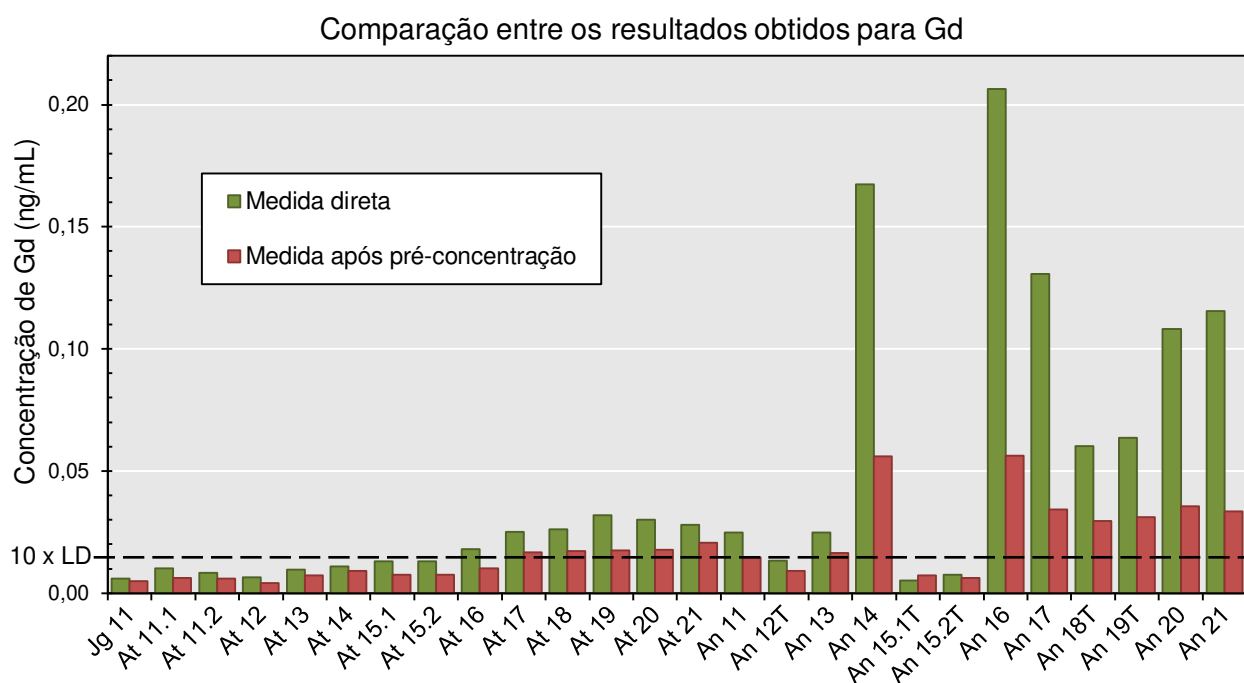


Figura 6.1 - Comparação entre os resultados de Gd obtidos pela análise direta por ICP-MS e após a pré-concentração. Os valores obtidos após a pré-concentração são sistematicamente mais baixos.

6.3. Correlações entre os ETR e o caráter discordante do Gd

Os ETR formam um grupo com comportamento coerente e, portanto, são esperadas correlações altas entre os elementos do grupo. Isto se confirmou na matriz de correlação calculada com os dados obtidos em todas as amostras. As correlações entre os todos os ETR, exceto o Gd, foram positivas e fortes ($\rho = 0,66$ a $1,00$). As correlações do Gd com os demais ETR

foram fracas ($\rho = -0,29$ a $0,12$) (Tabela 6.1). Estes resultados indicam que a fonte do Gd nas amostras estudadas é distinta da dos demais ETR, e confirma que se trata de Gd antrópico. Quando se analisa o diagrama de correlação do Gd com algum dos outros ETR, por exemplo o Nd (Figura 6.2), percebe-se que alguns pontos formam uma clara tendência linear enquanto outros estão dispersos. Os pontos dispersos são das mesmas amostras que apresentaram uma anomalia grande de Gd nos diagramas de ETR normalizados pelo PAAS. Já os demais pontos formam o que seria a tendência de correlação natural entre os dois elementos. Portanto, o diagrama de correlação também permite identificar de amostras com Gd anômalo e não haveria a necessidade de normalizar os resultados por algum padrão.

Tabela 6.1 - Matriz de correlação entre os ETR nas amostras de água (n = 28).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	-													
Ce	0,98	-												
Pr	1,00	0,98	-											
Nd	0,99	0,98	1,00	-										
Sm	0,97	0,95	0,98	0,99	-									
Eu	0,96	0,93	0,98	0,98	1,00	-								
Gd	-0,29	-0,30	-0,25	-0,25	-0,18	-0,18	-							
Tb	0,90	0,87	0,93	0,94	0,98	0,98	-0,08	-						
Dy	0,85	0,83	0,89	0,90	0,96	0,96	-0,02	0,99	-					
Ho	0,82	0,80	0,86	0,87	0,94	0,95	0,01	0,99	1,00	-				
Er	0,83	0,79	0,87	0,87	0,94	0,95	0,02	0,98	0,99	1,00	-			
Tm	0,76	0,73	0,80	0,81	0,89	0,91	0,07	0,96	0,98	0,99	0,99	-		
Yb	0,73	0,70	0,78	0,79	0,87	0,88	0,09	0,94	0,97	0,98	0,98	1,00	-	
Lu	0,68	0,66	0,73	0,74	0,83	0,84	0,12	0,91	0,95	0,96	0,96	0,99	0,99	-

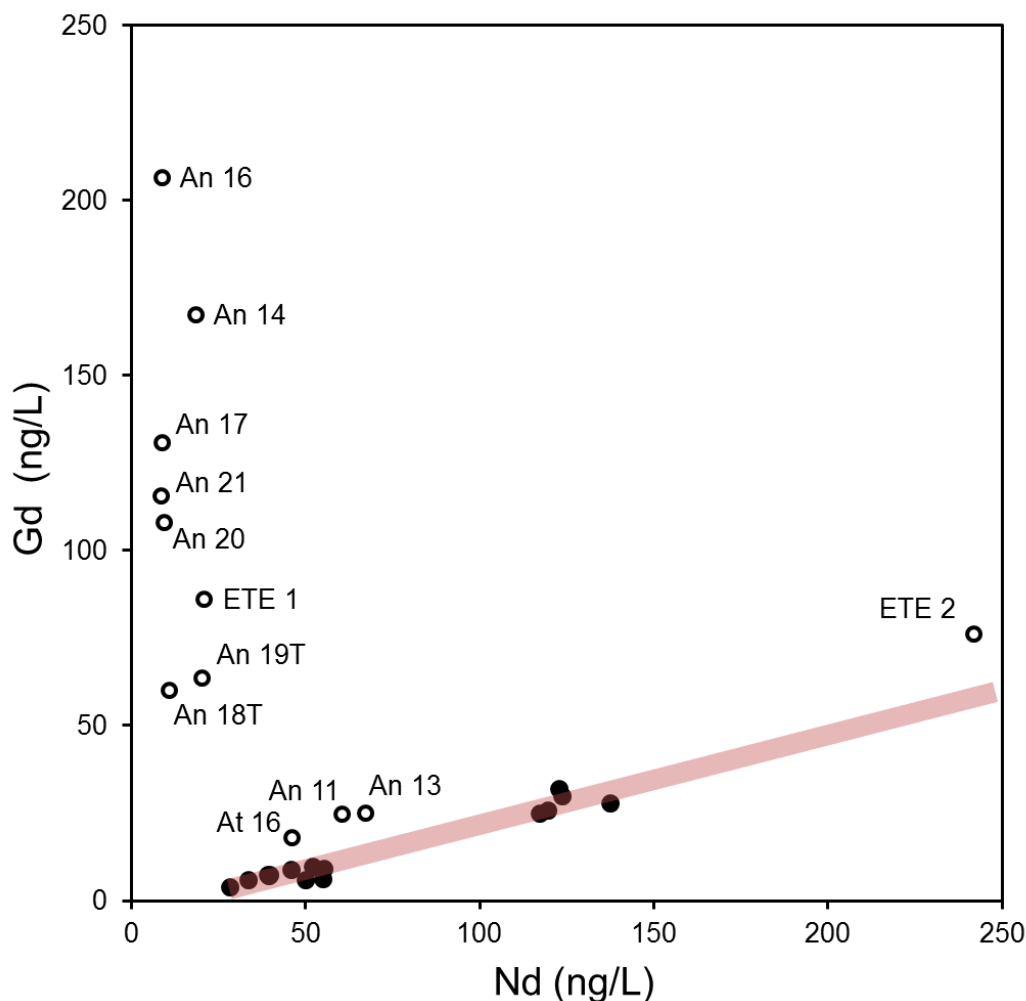


Figura 6.2 - Diagrama de correlação entre Gd e Nd. A linha vermelha representa a correlação natural entre os dois elementos. Os pontos brancos representam as amostras com anomalia de Gd enquanto os pontos pretos as amostras sem anomalia.

Os resultados de Gd apresentaram correlação positiva forte com os resultados de constituintes dissolvidos como B^+ , Na^+ , K^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^- , NH_4^+ , COD e condutividade elétrica, o que foi interpretado como uma evidência adicional dele estar efetivamente dissolvido. Boro e amônio geralmente estão associados com efluentes antrópicos (KNAPPE *et al.*, 2005), e a correlação do Gd com esses constituintes é um indicador da sua fonte.

Os outros elementos do grupo dos ETR apresentam correlação positiva alta com Fe, Al, Ti, Ga, Y, Zr, Pb, Th, V, Cr, Cu, Mo e U. Alumínio e ferro são constituintes frequentes do material particulado fino e de partículas coloidais, na forma de argilominerais e oxi-hidróxidos desses elementos. A análise por MEV do material retido na membrana do filtro mostrou que o Ti

também estava associado ao particulado junto com o Fe e Al. Do ítrio, tório e urânio já se esperava um comportamento semelhante ao do La-Lu. Os demais elementos são todos que apresentam mobilidade baixa em sistemas aquáticos. Essas associações apontam para o caráter predominantemente insolúvel dos ETR e sua afinidade com o material particulado e coloidal. A correlação positiva dos ETR (menos o Gd) com a turbidez (La = 0,59 ao Eu = 0,77; Tb = 0,84 ao Lu = 0,91) reforça a interpretação e ainda indicam que os resultados obtidos para a fração dissolvida tem contribuição significativa da fração coloidal.

Quando a matriz de correlação é calculada separadamente para o grupo de amostras do Ribeirão Anhumas e o grupo do Rio Atibaia, as correlações entre os elementos do grupo dos ETR ficam ainda mais altas. Nas amostras do Ribeirão Anhumas a fraca correlação do Gd com os demais ETR ($\rho = -0,28$ a $-0,07$) fica mais evidente, enquanto nas amostras do Rio Atibaia o Gd apresenta correlações positivas fortes com o grupo ($\rho = 0,85$ - $0,96$) porém os valores dos coeficientes de correlação são um pouco menores do que o padrão geral da matriz de correlação dos ETR (Tabela 6.2). A fraca correlação do Gd com os demais ETR nas amostras do Ribeirão Anhumas resulta numa interpretação semelhante à das intensas anomalias claramente identificadas nos diagramas dos ETR. Por outro lado os valores de correlação do Gd nas amostras do Rio Atibaia, que são somente sutilmente menores que as dos demais ETR, refletem uma pequena contribuição de Gd antrópico, o que equivale às tênues anomalias nos diagramas dos ETR ou as razões Gd/Gd* ligeiramente acima de 1,00.

A matriz de correlação (Tabela 6.3) calculada para os resultados do material particulado mostrou um comportamento coerente dos ETR com correlações positivas altas (entre 0,87 e 1,00). Nesse caso, a correlação positiva alta do Gd com os demais ETR indica que ele é coerente com estes e, portanto, não está sob influência de uma fonte antrópica. Esse é o mesmo comportamento que foi observado nos diagramas normalizados de ETR, que não apresentaram anomalias de Gd no material particulado. O Gd coerente no material particulado mostrado pela matriz de correlação é mais uma evidência de que o Gd antrópico ocorre exclusivamente na fração verdadeiramente dissolvida e que, portanto, tem como fonte um dos quelatos de uso médico advindos por meio dos efluentes das ETES.

Tabela 6.2 - Matriz de correlação entre os ETR considerando-se somente as amostras do grupo do Rio Atibaia (fundo roxo, n = 14) e somente as amostras do grupo do Ribeirão Anhumas (fundo vermelho, n = 14).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
La		0,98	1	1	1	1	0,96	1	1	1	0,99	0,99	0,96	0,89	Amostras do Rio Atibaia
Ce	0,98		0,99	0,99	0,99	0,99	0,90	0,98	0,98	0,99	0,99	0,99	0,97	0,92	
Pr	1	0,99		1	1	1	0,95	1	1	1	1	0,99	0,97	0,89	
Nd	1	0,99	1		1	1	0,94	1	1	1	1	0,99	0,97	0,89	
Sm	0,99	0,99	1	1		1	0,94	1	1	1	1	0,99	0,96	0,89	
Eu	0,99	0,99	0,99	1	1		0,94	1	1	1	1	0,99	0,96	0,89	
Gd	-0,28	-0,18	-0,23	-0,24	-0,21	-0,24		0,95	0,95	0,95	0,95	0,94	0,93	0,85	
Tb	0,99	0,99	0,99	0,99	1	1	-0,18		1	1	1	0,99	0,96	0,88	
Dy	0,97	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	-0,15	1		1	1	0,99	0,97	0,89	
Ho	0,96	0,98	0,98	0,98	0,99	0,99	-0,14	0,99	1		1	0,99	0,97	0,9	
Er	0,97	0,98	0,98	0,98	0,99	0,99	-0,15	0,99	1	1		1	0,98	0,91	
Tm	0,94	0,96	0,96	0,96	0,97	0,97	-0,11	0,98	0,99	1	0,99		0,99	0,94	
Yb	0,94	0,96	0,95	0,95	0,96	0,97	-0,10	0,97	0,98	0,99	0,99	1		0,97	
Lu	0,93	0,95	0,94	0,94	0,95	0,95	-0,07	0,97	0,98	0,98	0,99	1	1		
Amostras do Ribeirão Anhumas															

Entre os principais constituintes do material particulado foram identificados dois grupos de elementos com correlações positivas altas, um deles composto por Al, Fe e Ti e outro composto por K, Na, Ca e Ba. O Mg está numa situação intermediária, estando correlacionado com os elementos do segundo grupo mas também com o Ti. Os ETR estão correlacionados com o primeiro grupo. O Mn não possui correlação com nenhum dos grupos e nem com os ETR.

Foi sugerido anteriormente que uma das explicações para os padrões de ETR das águas do Rio Atibaia não possuírem a tendência crescente dos LREE para os HREE poderia ser devido à influência antrópica. Entretanto, para isso seria necessária haver uma fonte rica em todos os LREE que pudesse causar o enriquecimento no padrão. Além disso, as correlações positivas altas entre todos os ETR (com exceção do Gd), inclusive entre LREE e HREE, indica que eles possuem uma origem em comum, o que seria difícil ocorrer por meio de uma introdução antrópica. Portanto, essa hipótese necessitaria de outras evidências para poder ser levada a diante,

e a influência coloidal é uma hipótese bem mais simples e fundamentada para explicar os padrões.

Tabela 6.3 - Matriz de correlação entre os ETR nas amostras de material particulado (n = 24).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La	-													
Ce	0,96	-												
Pr	1,00	0,97	-											
Nd	0,99	0,97	1,00	-										
Sm	0,99	0,95	0,99	1,00	-									
Eu	0,97	0,92	0,97	0,98	0,99	-								
Gd	0,96	0,89	0,96	0,97	0,99	0,99	-							
Tb	0,96	0,90	0,97	0,97	0,99	0,99	1,00	-						
Dy	0,96	0,90	0,96	0,97	0,99	0,99	1,00	1,00	-					
Ho	0,95	0,89	0,96	0,97	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	-				
Er	0,95	0,88	0,95	0,96	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	-			
Tm	0,94	0,87	0,95	0,96	0,98	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	-		
Yb	0,95	0,89	0,96	0,96	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	-	
Lu	0,94	0,87	0,95	0,95	0,97	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	-

6.4. Avaliação da influência da fração coloidal nos padrões normalizados de ETR

A hipótese de que os resultados das concentrações de ETR obtidas para as amostras de água contêm uma contribuição significativa do material particulado de tamanho coloidal, pode ser expressa pela relação:

$$A = D + xP \quad (8)$$

Onde: A = concentração ETR medida na amostra de água filtrada;
D = ETR na fração verdadeiramente dissolvida;
P = ETR no material particulado retido no filtro;
x = coeficiente de contribuição do particulado

Em termos de ordens de grandeza dos resultados, as concentrações de ETR nas águas estão na faixa de ng/L, enquanto que no material particulado estão na ordem de mg/kg. Desconsiderando as unidades, os valores numéricos de ambos são semelhantes, portanto para efeitos de cálculo em um caso geral, pode-se supor que o coeficiente de contribuição do material particulado no resultado das águas (x) pode alcançar, no máximo, 10^{-6} (no caso-limite o valor dos ETR da água estaria inteiramente como material coloidal). Também se assume que os colóides tem a mesma composição de ETR do material particulado. Quando os resultados de água são normalizados pelo PAAS (MCLENNAN, 1989), temos:

$$\frac{A \text{ (ng/L)}}{\text{PAAS (mg/kg)}} = \frac{D \text{ (ng/L)}}{\text{PAAS (mg/kg)}} + \frac{xP \text{ (mg/kg)}}{\text{PAAS (mg/kg)}} \quad (9)$$

Com os resultados obtidos nas amostras deste trabalho os valores normalizados $\left(\frac{D}{\text{PAAS}}\right)$ devem estar aproximadamente entre 0,2 e $2,0 \times 10^{-6}$ e para efeitos de estimativa, será usado o valor intermediário $1,0 \times 10^{-6}$ nos cálculos a seguir. O valor normalizado $\left(\frac{P}{\text{PAAS}}\right)$ deve ser ao redor de 1,0 (pois a composição do material particulado é semelhante a do PAAS), então será considerado como 1,0. Considerando o caso limite onde $x = 10^{-6}$, então:

$$\frac{A \text{ (ng/L)}}{\text{PAAS (mg/kg)}} = \underbrace{1,0 \times 10^{-6}}_{\text{fração dissolvida}} + \underbrace{10^{-6} \times 1,0}_{\text{fração particulado}} \quad (10)$$

Ou seja, no caso limite o particulado pode ter uma grande influência no resultado final do valor normalizado. Quando x é pequeno ou nulo, então os valores dos resultados das amostras de água normalizados pelo PAAS representam somente a fração dissolvida normalizada.

Analisando a forma dos diagramas normalizados, os termos D e P podem ter a mesma importância no caso-limite, mas dentro de uma mesma amostra $\left(\frac{P}{\text{PAAS}}\right)$ é maior para os LREE do que para os HREE (até 3 vezes maior considerando as amostras deste trabalho). Para um coeficiente de contribuição do material particulado (x) constante para todos os elementos do grupo dos ETR (ou seja, não ocorre fracionamento durante a filtração), a contribuição nos LREE é maior e nos HREE é menor (quando há uma contribuição significativa, ou seja, x “grande”).

Se a normalização for feita em relação aos resultados obtidos no material particulado de cada amostra (pelo próprio P), ao invés do folhelho PAAS, tem-se:

$$\frac{P_{LREE}}{P} = \frac{P_{HREE}}{P} = 1,0 \quad (11)$$

e a contribuição de P para todos os elementos em $\frac{A \text{ (ng/L)}}{P \text{ (mg/kg)}} = \frac{D \text{ (ng/L)}}{P \text{ (mg/kg)}} + \frac{xP \text{ (mg/kg)}}{P \text{ (mg/kg)}}$ fica constante e depende somente do coeficiente x . Esse coeficiente altera o patamar, mas não a forma dos padrões.

Com o artifício acima, a influência causada pelo material particulado nas formas dos padrões das amostras de água é diminuída ou praticamente eliminada, pois remove as diferenças nas contribuições individuais de cada ETR igualando-as todas para 1,0. Por outro lado, isso altera os patamares dos padrões, pois cada amostra é normalizada por um valor diferente (seu próprio material particulado), então os padrões não podem ser comparados entre si com relação a amostras mais enriquecidas ou empobrecidas em ETR. Essa limitação pode ser contornada observando os patamares na normalização pelo PAAS e as formas na normalização pelo material particulado, complementarmente.

Na **Figura 6.3** estão apresentados os padrões de ETR das amostras de água normalizados pelo próprio material particulado.

Comparando com os padrões normalizados pelo PAAS, as mudanças ocorrem principalmente nos padrões do Rio Atibaia que são as amostras para as quais se concluiu haver uma contribuição significativa da fração coloidal nos resultados. Os padrões das amostras do Ribeirão Anhumas An 14 e An 16 - 21, que se suspeitava não estarem sob significativa influência da fração coloidal, praticamente não tiveram suas formas alteradas, somente os patamares.

As anomalias de Gd ficaram bastante evidenciadas nas amostras do Rio Atibaia, enquanto que as anomalias positivas de Ce foram atenuadas ou eliminadas. As razões La/Yb diminuiram ficando entre 0,44 - 0,93, concordantes com os valores de Tricca *et al.* (1999) e os padrões possuem uma tendência geral levemente crescente do La ao Lu. Mesmo a amostra localizada mais a montante no Rio Atibaia já apresenta uma leve anomalia de Gd, que vai se acentuando conforme ele percorre os diversos municípios que estão localizados à sua margem e que lançam seus efluentes nele.

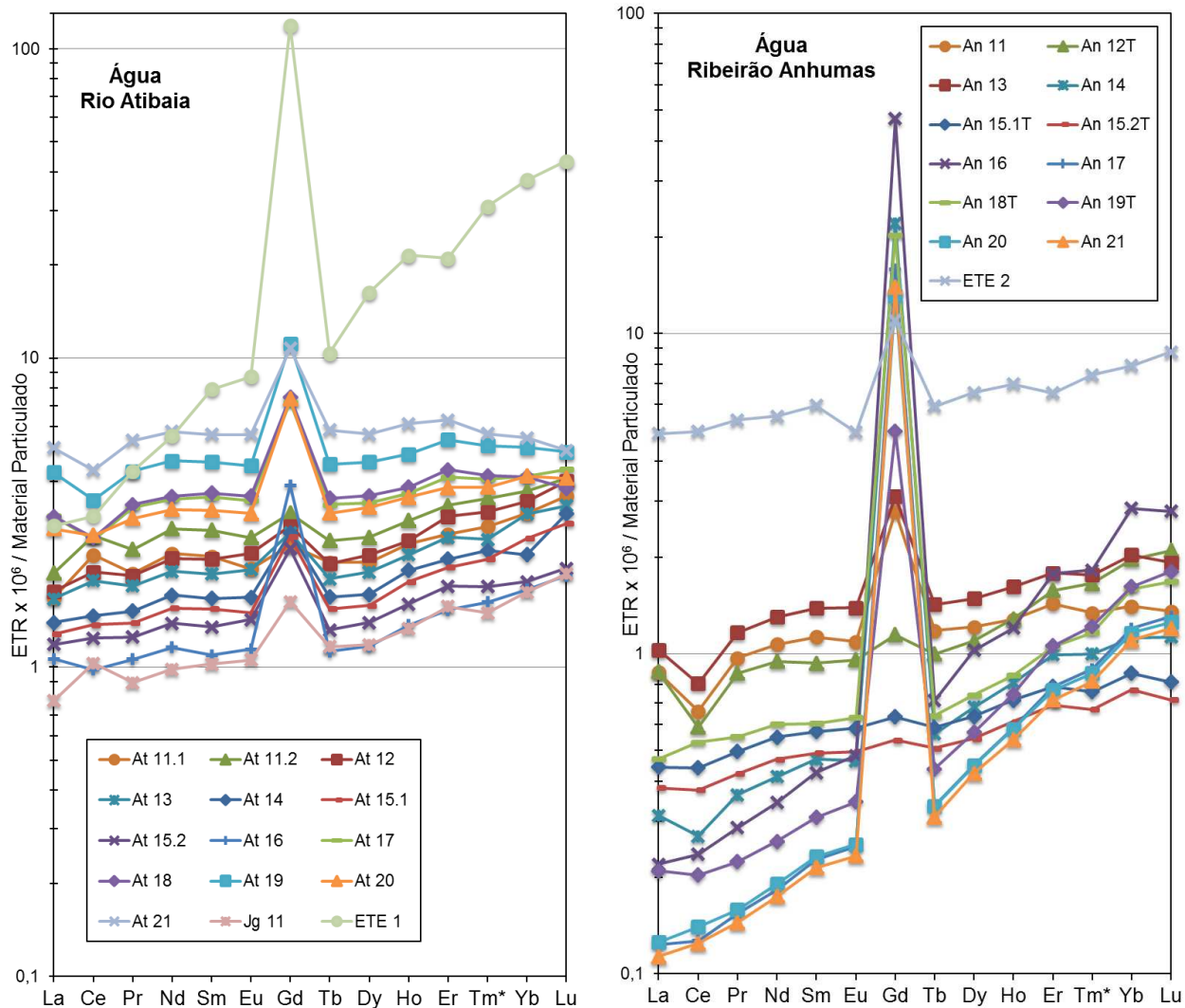


Figura 6.3 - Diagramas dos ETR nas amostras de água normalizados pelos ETR nas amostras do material particulado de cada ponto.

As razões La/Yb das amostras do Ribeirão Anhumas mudaram bem menos, ficando no intervalo de 0,08 - 0,62. A anomalia de Gd intensa já no ponto mais a montante amostrado, mesmo antes de qualquer uma das ETEs, indica que deve haver o lançamento de efluentes *in natura* diretamente no ribeirão. Apesar dos efluentes das ETEs localizadas no Ribeirão Anhumas não terem sido diretamente amostrados, é notável a similaridade entre o padrão do efluente de ETE de Sumaré (ETE 1) e das amostras localizadas após as ETEs no Ribeirão Anhumas (An 14, 16, 17, 20 e 21). O Ribeirão Anhumas é um curso d'água pequeno e a quantidade de efluentes lançados pelas estações é tal que ela adquire mais as características de efluente do que de água fluvial. O padrão anterior às estações é levemente crescente e muito parecido com os padrões do

Rio Atibaia, enquanto que após as ETEs ele fica acentuadamente crescente e semelhante ao padrão da ETE Sumaré. Isto também fica bem claro nas concentrações de NH_4^+ , PO_4^{3-} e Cl^- que apresentam um aumento acentuado e repentino a partir do ponto An 14, o mesmo em que ocorre a mudança do padrão ETR. Por fim, a abundância de microrganismos no Ribeirão Anhumas (e ausentes no Rio Atibaia) advém da favorabilidade trazida por esses efluentes ricos em nutrientes.

7. CONCLUSÕES

O estudo de ETR em amostras do Rio Atibaia e Ribeirão Anhumas permitiu determinar o padrão de ocorrência natural desse grupo na água e no material particulado e evidenciou a presença de anomalias antrópicas de Gd na água, cuja fonte foi atribuída a quelatos deste elemento utilizados em exames médicos, conforme já descrito em outras regiões do mundo.

Mostrou-se que é necessário pré-concentrar amostras de águas antes de determinar os ETR, por causa das suas baixas concentrações nessa matriz. Dos três procedimentos testados, o mais eficiente foi o que utiliza 2-etilhexil fosfato suportado num cartucho C₁₈ e com HCl como eluente. Entretanto, os valores de Gd obtidos nas amostras que apresentaram anomalia deste elemento foram até 30% inferiores após a pré-concentração, comparados com as medidas diretas. Este resultado difere do que foi encontrado na literatura consultada, segundo a qual os quelatos de Gd são pré-concentrados da mesma maneira que os demais ETR.

A presença de anomalias de Gd antrópico também foi evidenciada pela ausência de correlação com os demais ETR. O diagrama de correlação entre o Gd e os outros ETR mostrou-se como uma alternativa para o tratamento de resultados pois permite identificar as amostras com anomalias desse elemento, por simples observação dos pontos no diagrama que formam uma tendência linear (ocorrência natural) e os pontos discordantes (anomalia). O Gd anômalo está associado exclusivamente à fase dissolvida nas águas superficiais e está diretamente relacionado com o lançamento de efluentes das ETEs.

Os resultados para ETR das águas estudadas são influenciados pela presença de material coloidal. Isso ficou evidenciado principalmente pelos padrões enriquecidos em LREE. Além disso, a correlação forte desses elementos com Fe e Al indica a sua associação ao material coloidal. A normalização dos resultados de ETR nas águas pelo resultados de ETR no material particulado mostrou-se como um artifício eficaz para reduzir ou eliminar a influência do material coloidal na forma dos padrões normalizados, evidenciando assim o padrão da fração dissolvida e a ocorrência das anomalias antrópicas de Gd.

8. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUAS. **Atlas Brasil - Abastecimento Urbano de Água**. Disponível em: <<http://atlas.ana.gov.br/>>, 2010.

AIGNER-TORRES, M. *et al.* Laser Ablation ICPMS study of trace element partitioning between plagioclase and basaltic melts: an experimental approach. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 153, n. 6, p. 647–667, 2007.

ALBARÈDE, F. **Geochemistry: An Introduction**. [s.l.] Cambridge University Press, 2009. p. 342

BAU, M. Controls on the fractionation of isovalent trace elements in magmatic and aqueous systems: evidence from Y/Ho, Zr/Hf, and lanthanide tetrad effect. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 123, n. 3, p. 323–333, 1996.

BAU, M.; DULSKI, P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 143, n. 1-4, p. 245–255, 1996.

BAU, M.; KNAPPE, A.; DULSKI, P. Anthropogenic gadolinium as a micropollutant in river waters in Pennsylvania and in Lake Erie, northeastern United States. **Chemie der Erde - Geochemistry**, v. 66, n. 2, p. 143–152, 2006.

BAYON, G. *et al.* Multi-Element Determination of Trace Elements in Natural Water Reference Materials by ICP-SFMS after Tm Addition and Iron Co-precipitation. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 35, n. 1, p. 145–153, 2011.

BEST, M. G. **Igneous and metamorphic petrology**. 2. ed. [s.l.] Blackell Publishing, 2003. p. 753

BOATNER, L. A. Synthesis, Structure, and Properties of Monazite, Pretulite, and Xenotime. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 48, n. 1, p. 87–121, 2002.

BRITISH GEOLOGICAL SURVEY. **Mineral Profile: Rare Earth Elements**. 2011. p. 54

BULIA, I. L. Caracterização geoquímica das rochas reservatório e das águas subterrâneas dos aquíferos do campus da UNICAMP. **Relatório de Iniciação Científica**. Campinas: UNICAMP, 2013

CAMPOS, F. F. DE. **Análise da Relação entre as Áreas de Preservação Permanente (APPs) e a Qualidade da Água Fluvial no Município de Paulínia (SP)**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Geologia), Universidade Estadual de Campinas, 2011.

CASTOR, S. B.; HEDRICK, J. B. Rare Earth Elements. In: KOGEL, J. E.; TRIVERDI, N. C.; BARKER, J. M. (Eds.). **Industrial Minerals and Rocks**. [s.l.: s.n.]. p. 769–792.

CHAKHMOURADIAN, A. R.; WALL, F. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). **Elements**, v. 8, n. 5, p. 333–340, 2012.

COTTA, A. J. B.; ENZWEILER, J. Quantification of major and trace elements in water samples by ICP-MS and collision cell to attenuate Ar and Cl-based polyatomic ions. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, n. 10, p. 1406–1413, 2009.

DEMANBORO, A. C.; LAURENTIS, G. L.; BETTINE, S. DO C. Cenários ambientais na bacia do rio Atibaia. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 18, n. 1, p. 27–37, 2013.

DUPRÉ, B. *et al.* Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions. **Chemical Geology**, v. 160, n. 1-2, p. 63–80, 1999.

EARTHREF. **Partition Coefficients**. Disponível em: <<http://earthref.org/KDD/>>. 2012.

ELBAZ-POULICHET, F.; SEIDEL, J.; OTHONIEL, C. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. **Water Research**, v. 36, n. 4, p. 1102–1105, 2002.

ENZWEILER, J. **Cromatografia de Íons (Notas de aula)**, 2012.

FRANCISCO, C. E. S. **Áreas de Preservação Permanente na bacia do ribeirão das Anhumas: estabelecimento de prioridades para recuperação por meio de análise multicriterial**. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Sub-tropical), Instituto Agrônomo de Campinas, 2006.

GAILLARDET, J.; VIERS, J.; DUPRÉ, B. Trace element in river waters. In: DREVER, J. I. (Ed.). **Treatise on geochemistry**. [s.l.] Pergamon, 2003.

GIDDINGS, J. C. Field-flow fractionation: analysis of macromolecular, colloidal, and particulate materials. **Science**, v. 260, n. 5113, p. 1456–1465, 1993.

GIOIA, S. M. C. L.; PIMENTEL, M. M. The Sm-Nd isotopic method in the geochronology laboratory of the University of Brasília. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 72, n. 2, p. 219–245, 2000.

GOLDSCHMIDT, V. M. The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks. **Journal of the Chemical Society**, p. 655–673, 1937.

GOLDSTEIN, S. J.; JACOBSEN, S. B. Rare earth elements in river waters. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 89, n. 1, p. 35–47, 1988.

GONZÁLEZ, C. H.; CABEZAS, A. J. Q.; DÍAZ, M. F. Preconcentration and determination of rare-earth elements in iron-rich water samples by extraction chromatography and plasma source mass spectrometry (ICP-MS). **Talanta**, v. 68, n. 1, p. 47–53, 2005.

GROPPO, J. D. *et al.* Análise de séries temporais de vazão e precipitação em algumas bacias do Estado de São Paulo com diferentes graus de intervenções antrópicas. **Geociências**, v. 24, n. 2, p. 181–192, 2005.

HARRISON, W. J.; WOOD, B. J. An experimental investigation of the partitioning of REE between garnet and liquid with reference to the role of defect equilibria. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 72, n. 2, p. 145–155, 1980.

HEDGES, J. I. *et al.* Origins and processing of organic matter in the Amazon indicated by carbohydrates and amino acids. **Limnology and Oceanography**, v. 39, n. 4, p. 743–761, 1994.

HEIMBURGER, A. *et al.* SLRS-5 Elemental Concentrations of Thirty-Three Uncertified Elements Deduced from SLRS-5/SLRS-4 Ratios. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 37, n. 1, p. 77–85, 2013.

HOROWITZ, A. J. *et al.* **U.S. Geological Survey Protocol for the Collection and Processing of Surface-Water Samples for the Subsequent Determination of Inorganic Constituents in Filtered Water**. Reston: [s.n.]. 1994

IRRIGART. **Relatório da Situação dos Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiaí – 2002/2003**. Piracicaba: [s.n.]. 2004

JIANG, Y.; JI, H. Rare earth geochemistry in the dissolved, suspended and sedimentary loads in karstic rivers, Southwest China. **Environmental Earth Sciences**, v. 66, n. 8, p. 2217–2234, 2011.

KNAPPE, A. *et al.* Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. **Chemie der Erde - Geochemistry**, v. 65, n. 2, p. 167–189, 2005.

KULAKSIZ, S.; BAU, M. Contrasting behaviour of anthropogenic gadolinium and natural rare earth elements in estuaries and the gadolinium input into the North Sea. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 260, n. 1-2, p. 361–371, 2007.

KULAKSIZ, S.; BAU, M. Rare earth elements in the Rhine River, Germany: first case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. **Environment international**, v. 37, n. 5, p. 973–979, 2011a.

KULAKSIZ, S.; BAU, M. Anthropogenic gadolinium as a microcontaminant in tap water used as drinking water in urban areas and megacities. **Applied Geochemistry**, v. 26, n. 11, p. 1877–1885, 2011b.

KÜNNEMEYER, J. *et al.* Quantification and excretion kinetics of a magnetic resonance imaging contrast agent by capillary electrophoresis-mass spectrometry. **Electrophoresis**, v. 30, n. 10, p. 1766–1773, 2009.

KYNICKY, J.; SMITH, M. P.; XU, C. Diversity of Rare Earth Deposits: The Key Example of China. **Elements**, v. 8, n. 5, p. 361–367, 2012.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E. **O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. p. 216

LAWRENCE, M. G. *et al.* Direct quantification of rare earth element concentrations in natural waters by ICP-MS. **Applied Geochemistry**, v. 21, n. 5, p. 839–848, 2006.

LEYBOURNE, M. I.; JOHANNESSON, K. H. Rare earth elements (REE) and yttrium in stream waters, stream sediments, and Fe–Mn oxyhydroxides: Fractionation, speciation, and controls over REE+Y patterns in the surface environment. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 72, n. 24, p. 5962–5983, 2008.

LUO, Y.-R.; BYRNE, R. H. Yttrium and Rare Earth Element Complexation by Chloride Ions at 25°C. **Journal of Solution Chemistry**, v. 30, n. 9, p. 837–845, 2001.

MCLENNAN, S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. **Reviews in Mineralogy and Geochemistry**, v. 21, n. 1, p. 169–200, 1989.

MÖLLER, P. *et al.* Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 69-70, p. 409–414, 2000.

MÖLLER, P.; BAU, M. Rare-earth patterns with positive cerium anomaly in alkaline waters from Lake Van, Turkey. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 117, p. 671–676, 1993.

MORCOS, S. K. Extracellular gadolinium contrast agents: differences in stability. **European Journal of Radiology**, v. 66, n. 2, p. 175–179, 2008.

MORTATTI, J. *et al.* Composição química dos sedimentos fluviais em suspensão na bacia do Rio Piracicaba: extração seletiva de elementos traço. **Geochimica Brasiliensis**, v. 16, n. 2, p. 123–141, 2002.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL CANADA. **Certificate of Analysis SLRS-5**. [s.l: s.n.]. 2012

NELSON, B. J.; WOOD, S. A.; OSIENSKY, J. L. Partitioning of REE between solution and particulate matter in natural waters: a filtration study. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, n. 1, p. 51–56, 2003.

OLIN, P. H.; WOLFF, J. A. Rare earth and high field strength element partitioning between iron-rich clinopyroxenes and felsic liquids. **Contributions to Mineralogy and Petrology**, v. 160, n. 5, p. 761–775, 2010.

OLIN, P. H.; WOLFF, J. A. Partitioning of rare earth and high field strength elements between titanite and phonolitic liquid. **Lithos**, v. 128-131, p. 46–54, 2012.

PÉDROT, M. *et al.* Insights into colloid-mediated trace element release at the soil/water interface. **Journal of colloid and interface science**, v. 325, n. 1, p. 187–97, 2008.

PERROTA, M. M. *et al.* **Mapa Geológico do Estado de São Paulo, escala 1:750.000**. São Paulo: Programa Geologia do Brasil - PGM (CPRM). 2005.

POURRET, O. *et al.* New insights into cerium anomalies in organic-rich alkaline waters. **Chemical Geology**, v. 251, n. 1-4, p. 120–127, 2008.

PROWATKE, S.; KLEMME, S. Trace element partitioning between apatite and silicate melts. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 70, n. 17, p. 4513–4527, 2006.

RADOJEVIĆ, M.; BASHKIN, V. N. **Practical Environmental Analysis**. Cambridge: Royal Society of Chemistry Publishing, 2005. p. 457.

RAJU, C. S. K. *et al.* A novel solid phase extraction method for pre-concentration of gadolinium and gadolinium based MRI contrast agents from the environment. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, n. 10, p. 1573–1580, 2010.

ROLLINSON, H. R. **Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation**. UK: Longman, 1993. p. 352

RUDNICK, R. L.; GAO, S. Composition of the Continental Crust. In: HOLLAND, H. D.; TUREKIAN, K. K. (Eds.). **Treatise on Geochemistry**. [s.l.] Pergamon, 2003.

SEADE **Perfil Municipal**. Disponível em: <<http://www.seade.gov.br/produtos/perfil/perfilMunEstado.php>>, 2013.

SHABANI, M. B.; AKAGI, T.; MASUDA, A. Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C18 cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 64, n. 7, p. 737–743, 1992.

SHOLKOVITZ, E. R. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. **Earth and Planetary Science Letters**, v. 114, n. 1, p. 77–84, 1992.

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

STEPANOV, A. S. *et al.* Experimental study of monazite/melt partitioning with implications for the REE, Th and U geochemistry of crustal rocks. **Chemical Geology**, v. 300-301, p. 200–220, 2012.

TAKAHASHI, Y. *et al.* W- and M-type tetrad effects in REE patterns for water–rock systems in the Tono uranium deposit, central Japan. **Chemical Geology**, v. 184, n. 3-4, p. 311–335, 2002.

TAKAHASHI, Y. *et al.* A rare earth element signature of bacteria in natural waters? **Chemical Geology**, v. 244, n. 3-4, p. 569–583, 2007.

TANG, J.; JOHANNESSON, K. H. Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 67, n. 13, p. 2321–2339, 2003.

THOMAS, R. **Practical Guide to ICP-MS: A tutorial for beginners**. 2. ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. p. 347

TRICCA, A. *et al.* Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. **Chemical Geology**, v. 160, n. 1-2, p. 139–158, 1999.

TRICK, J.; STUART, M.; REEDER, S. Contaminated groundwater sampling and quality control of water analyses. In: DE VIVO, B.; BELKIN, H. E.; LIMA, A. (Eds.). **Environmental Geochemistry: Site Characterization, Data Analysis and Case Histories**. Hungary: Elsevier, 2008. p. 429.

USGS. **National field manual for the collection of water-quality data: U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chaps. A1-A9**. Disponível em: <<http://pubs.water.usgs.gov/twri9A>>, 2006.

VAN MIDDLESWORTH, P. E.; WOOD, S. A. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part 7. REE, Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholith. **Applied Geochemistry**, v. 13, n. 7, p. 861–884, 1998.

VERPLANCK, P. L. *et al.* Evaluating the behavior of gadolinium and other rare earth elements through large metropolitan sewage treatment plants. **Environmental Science & Technology**, v. 44, n. 10, p. 3876–3882, 2010.

VODYANITSKII, Y. N. Geochemical fractionation of lanthanides in soils and rocks: A review of publications. **Eurasian Soil Science**, v. 45, n. 1, p. 56–67, 2012.

WILLIAMS-JONES, A. E.; MIGDISOV, A. A.; SAMSON, I. M. Hydrothermal Mobilisation of the Rare Earth Elements - a Tale of “Ceria” and “Yttria”. **Elements**, v. 8, n. 5, p. 355–360, 2012.

WOOD, S. A. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. **Chemical Geology**, v. 82, p. 159–186, 1990.

YEGHICHEYAN, D. *et al.* A Compilation of Silicon and Thirty One Trace Elements Measured in the Natural River Water Reference Material SLRS-4 (NRC-CNRC). **Geostandards Newsletter**, v. 25, n. 2-3, p. 465-474, 2001.

ZHANG, C. *et al.* Geochemistry of rare earth elements in the mainstream of the Yangtze River, China. **Applied Geochemistry**, v. 13, n. 4, p. 451–462, 1998.

ZHOU, Z.; LU, Z.-R. Gadolinium-based contrast agents for magnetic resonance cancer imaging. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology**, v. 5, n. 1, p. 1–18, 2013.