



BIOACUMULAÇÃO E TRANSLOCAÇÃO DE LANTANÓIDES NAS ESPÉCIES ARBÓREAS NA REGIÃO METROPOLITANA DO RECIFE

Almir M. da Silva¹; Matheus A. R. Costa²; Marcelo B. G. de Lira²; Karolyne S. da Silva²; Maria J. F. Gomes;¹ Fabiano S. Ferreira²; Amanda K. J. P. F. da Silva²; Neura M. da S².; Elvis J. França².

¹Universidade Federal Rural de Pernambuco, Rua Dom Manuel de Medeiros, s/n - Dois Irmãos, Recife - PE, 52171-90.

²Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste (CRCN-PE), Av. Prof. Luiz Freire, 200 - Curado, Recife - PE, 50740-43.

Palavras-Chave: Terras raras; Monitoração; Traçadores

Introdução

Um grupo de 17 elementos químicos são conhecidos como elementos terras raras (ETR). De acordo com a IUPAC (2005), são eles: lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), além do escândio (Sc) e do ítrio (Y). Os elementos com os números atômicos (57-61) são classificados como ETR leves, os números atômicos entre (62 – 65) são ETR intermediários, já com o número atômico (66-71) são ETR pesados. (Leite., 2019).

Devido as suas propriedades químicas, magnéticas e de fluorescência, os ETR são insumos de ponta para tecnologias. Além disso, os ETR, principalmente os lantanídeos, podem ser utilizados como traçadores de atividades antropogênicas sendo relevantes em estudos ambientais por suas características como carga e raios iônicos, as quais conferem propriedades únicas e intrínsecas para a série. (Figuereido; Filho; Leite., 2019).

Nesta vertente, na natureza, observa-se que cátions trivalentes são mais presentes em decorrência de maior estabilidade. Todavia, o cério e o európio podem se apresentar na forma tetravalente e bivalente, respectivamente, e são estáveis ao ponto de se manterem em sistemas naturais. A diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico pode ocasionar diferenças no comportamento da série. A contração lantanídica é o motivo do fracionamento dos elementos que auxilia a compreensão de comportamentos físico-químicos dos ETR em seus mais variados ambientes, visto que uma abundância relativa distinta e regular são criadas a partir desse fenômeno. (Figuereido; Filho; Leite., 2019).

O comportamento conhecido como Oddo-Harkins confere uma distribuição padrão uniforme, em formato de “zig-zag”, devido a maior estabilidade e abundância dos elementos com números atômicos pares. Diante disso, uma maneira de sobressair o ETR é por meio de estudos de avaliação da dinâmica em sistema solo-planta. Contudo, há uma dificuldade de determinação desses elementos utilizando técnicas analíticas. Arelado a isto, observa-se também que há poucas informações sobre a distribuição e dinâmica de ETR no sistema solo-planta. Portanto, o objetivo principal desta pesquisa foi avaliar o modelo de distribuição de lantanóides em árvores sujeitas aos impactos do ambiente urbano (França; Filho., 2018).

Segundo França (2006), descrever a utilização de grandes concentrações de ETR podem levar a contaminação ambiental, pois diferentes plantas absorvem diferentes nutrientes do solo. Outro fator negativo para a compreensão da dinâmica são fatores antropogênicos como poluição e agricultura.

No solo, os cátions dos ETR, em geral, podem ser adsorvidos por meio de formação de complexos de esfera externa, assim, estão disponíveis à permuta de cátions por meio da



capacidade troca catiônica (CTC). As plantas por serem produtores primários são relevantes para sua dinâmica, visto que são capazes de absorver diferentes substâncias químicas tornando-as disponíveis para consumidores. Como consequência, ao serem acumulados nas organelas das plantas, podem causar efeitos benéficos ou maléficos (Filho; Lira., 2020).

Com o processo de industrialização e urbanização, a contaminação ambiental com compostos inorgânicos em solo, atmosfera, e recursos hídricos são intensificados, desse modo, gera-se uma necessidade de estudos mais minuciosos almejando verificar se há contaminação e consequentemente se pode trazer malefícios a saúde da população em regiões metropolitanas. Diante disso, espaços como praças e parques que ofertam bem-estar aos centros urbanos, estão inseridos em uma matriz urbana composta por diferentes fontes antropogênicas que estão associadas a vários elementos químicos, entre eles os ETR (Lira., 2020).

Desse modo, o solo pode atuar sendo um estoque de substâncias químicas, assim, as concentrações podem ser alteradas, visto que o fluxo de veículos pode ser uma fonte em potencial de poluição na região metropolitana do Recife (RMR) (Lira., 2020). Para avaliação da qualidade ambiental e determinar a influência das atividades antrópicas, necessita-se utilizar técnicas analíticas sensíveis: a Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente - ICP-MS – para a quantificação dos lantanídeos.

Essa técnica possui alta sensibilidade para detectar e quantificar íons dos ETR em uma faixa de concentração na ordem de partes por trilhão ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$), além da sua capacidade de realizar a determinação multielementar de íons de ótimo custo-benefício e baixo intervalo de tempo. Os espectros de massas por sua simplicidade, promove fácil interpretação quando comparado ao de emissão óptica, bem como sua velocidade de varredura, ausência de interferências por ionização, níveis de precisão altos quando comparado ao ICP-AES (Holler; Skoog; Crouch., 2009).

Material e Métodos

A RMR é constituída por 15 municípios, com maior concentração demográfica em Recife e Paulista. A precipitação média anual alcança cerca de 2.000 mm com temperaturas médias de 25 °C (IBGE, 2017). Assim, a pesquisa se desenvolveu nos espaços listados na tabela 1.

Tabela 1. Coordenadas geográficas dos parques e praças de Paulista para monitoração.

Município	Parque e Praças	Nome	Local	Latitude	Longitude
Paulista	Parque Poli Esportivo Ayrton Senna	Parque de Paulista	R. Matias de Albuquerque, s/n - Vila Torres Galvão	7°57'20"S	34°52'15"O
	Praças Aníbal Fernandes	Praças de Jardim Paulista	Av. Min. Marcos de Barros, s/n - Freire	7°56'59"S	34°53'46"O

Fonte: Adaptado - Lira (2020)



Para selecionar os espaços públicos, foi escolhido regiões próximas a possíveis fontes de elementos químicos, como rodovias com tráfego intenso de veículos. Em cada área, ocorreu a seleção de aproximadamente 30 pontos de amostragem baseadas em estruturas que sejam atrativas para a população, assim coletando 21 amostras de solo e 21 amostras de folhas no Parque de Paulista e 20 amostras de solo e 21 amostras de folhas nas Praças de Jardim Paulista.

As amostras foram coletadas de forma composta, com cinco pontos de coleta por amostras, com massa de 50 g cada, utilizando-se uma sonda de amostragem a uma profundidade de 0-15 cm abaixo da projeção das copas das árvores selecionadas. As amostras foram secas e trituradas até atingirem tamanhos inferiores a 80 μm . Foi coletado 500 g de folhas nas copas das árvores. As folhas foram retiradas do terço médio de cada espécie arbórea, sendo amostradas, em média, 30 árvores em cada área verde monitorada. Logo após a coleta, as folhas foram lavadas com água. Posteriormente, as amostras foram secas e moídas até obter partículas até 80 μm .

Seguida de uma digestão ácida, as análises foram realizadas por ICP-MS para quantificar os elementos lantanídeos. Para obter a precisão das análises, foram utilizados brancos analíticos e materiais de referência certificados. O tratamento químico das amostras de solo seguiu o método de digestão USEPA 3051a.

As etapas incluíram a pesagem de porções de 0,1 g das amostras. Em tubos Teflon, adicionaram-se 12 mL de ácido HNO_3 concentrado. As soluções foram mantidas em banho-maria a 80 °C com ultrassom por 30 min. Em seguida, os tubos foram aquecidos em um forno de micro-ondas a 175 °C. Seguidas de resfriamento, as amostras foram filtradas e transferidas para tubos Falcon e seu volume ajustado com adição de água ultrapura.

As amostras de folhas, os brancos analíticos e os materiais de referência certificados foram submetidos aos mesmos procedimentos de tratamento e análise. As porções de 0,5 g de amostras de folhas foram transferidas para tubos de Teflon, seguidas da adição de 12 ml de HNO_3 concentrado. Esses tubos foram então colocados no sistema digestor e em seguida as amostras foram filtradas e o volume final ajustado para 15 ml com água ultrapura.

Resultados e Discussão

Para uma planta ser classificada como bioacumuladora, o fator de bioacumulação se apresenta maior que 1, embora espécies com esta capacidade sejam ser raras. Portanto, como o fator de bioacumulação não é corrigido para a concentração do elemento químico na solução do solo, a determinação das espécies acumuladoras foi utilizada a comparação direta entre espécies (França; Filho., 2018). Nas tabelas 3 e 4, apresentam as concentrações médias, máximas e mínimas, em mg kg^{-1} , dos ETR obtidos nas folhas da vegetação e no solo, respectivamente, do Parque Jardim Paulista, bem como número de indivíduos analisados e o coeficiente de variação dos dados. Foi observado que dentre os valores máximos apresentado, os elementos químicos Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd e Dy apresentam concentrações mais elevadas. As concentrações médias de Ce, Pr, Sm e Eu estão semelhantes às encontradas nas plantas de referência de Market (1998), sendo apenas superior a concentração de Sm.



Tabela 3. Estatística descritiva das concentrações (mg kg^{-1}) de Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu nas folhas da Praça Jardim Paulista.

Elementos	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Coefficiente de variação	N
Ce	0,5272	0,49	0,2	1,22	47,14	25
Pr	0,0597	0,052	0,022	0,153	51,89	25
Nd	0,1394	0,12	0,054	0,37	53,65	25
Sm	0,0410	0,04	0,01	0,071	43,77	25
Eu	0,0151	0,0118	0,002	0,032	63,48	25
Gd	0,0268	0,027	0,0071	0,064	49,56	25
Tb	0,0028	0,0022	0,00063	0,0073	61,83	25
Dy	0,0126	0,0108	0,0044	0,033	52,12	25
Ho	0,0019	0,0014	0,00052	0,0053	69,63	25
Er	0,0055	0,0044	0,0019	0,016	61,42	25
Tm	0,0009	0,0005	0,0002	0,0051	124,84	24
Yb	0,0039	0,0029	0,0013	0,012	68,33	25
Lu	0,0013	0,0007	0,0003	0,0049	106,63	10

Fonte: Autor

Tabela 4. Estatística descritiva das concentrações (mg kg^{-1}) de Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu no solo da Praça Jardim Paulista.

Elementos	Média	Mediana	Mínimo	Máximo	Coefficiente de variância	n
Ce	16,2380	14,5	6	43	49,99	41
Pr	1,5884	1,434	0,487	4,196	51,84	43
Nd	5,2818	4,803	1,357	14,117	54,57	43
Sm	0,9622	0,8915	0,225	2,604	51,75	42
Eu	0,1517	0,137	0,02	0,478	59,07	42
Gd	1,1588	1,074	0,33	2,871	47,06	42
Tb	0,1082	0,0965	0,017	0,283	55,63	42
Dy	0,5172	0,4275	0,14	1,485	51,13	42
Ho	0,0911	0,0795	0,015	0,24	59,65	42
Er	0,2295	0,211	0,064	0,63	49,92	42
Tm	0,0332	0,018	0,003	0,173	123,51	34
Yb	0,2802	0,2545	0,092	0,686	46,31	42
Lu	0,0549	0,036	0,004	0,282	109,33	42

Fonte: Autor

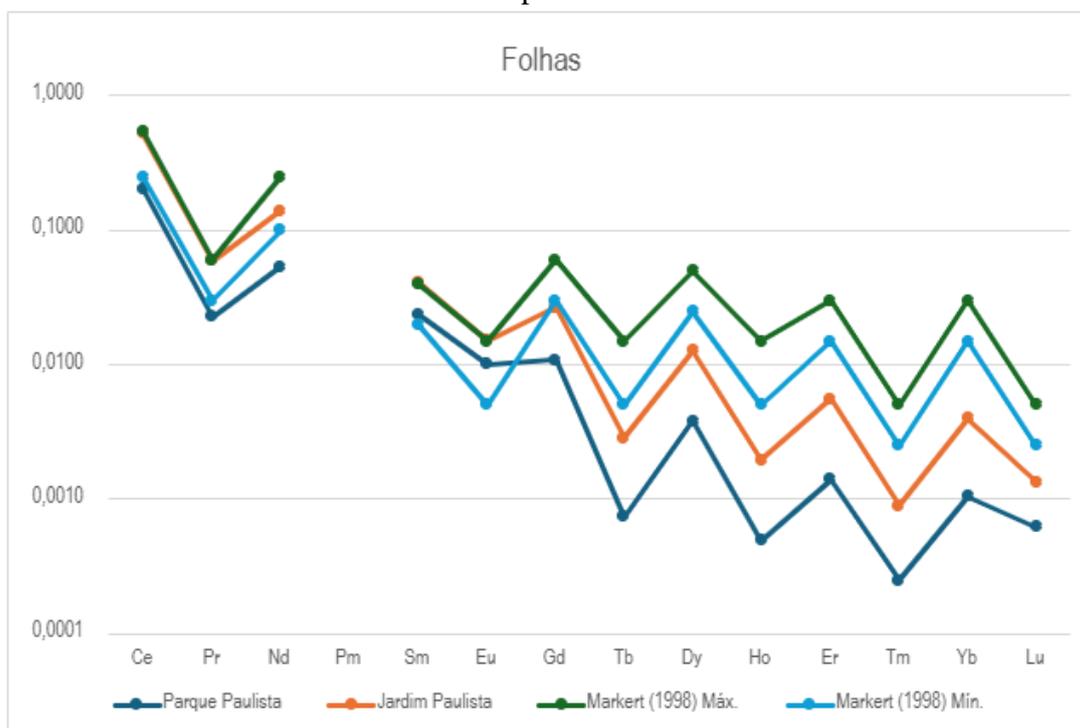
Estudos de Wang *et al.* (1997) apontam que elevados coeficientes de variação dos teores de Ce, podem indicar que as espécies no ecossistema absorvem estes elementos químicos de forma diferente. Este comportamento, pode-se perceber tanto para plantas com as mesmas espécies, bem como em diferentes espécies. Além disso, as plantas em estudos França (2006) na Mata Atlântica acumulam de formas mais significativa os ETR leves.

Diante disso, para explicar tal fenômeno, compreende-se que o enriquecimento em ETR leves pode acontecer durante o processo de transferência no sistema solo-planta a partir de

exsudação radicular de substâncias quelantes e complexantes. Os grupos carboxilatos presentes nos tecidos das plantas se ligam mais efetivamente aos ETR leves do que os pesados, assim corroborando com a translocação dessas espécies para a planta.

Ademais, estudos por Markert (1998) ressaltam a importância dos lantanídeos em plantas assim estimando faixas de concentração esperadas para as espécies. Dessa forma, pode-se montar um modelo de distribuição que pode auxiliar na identificação de anomalias referentes a absorção dos elementos lantanídeos por plantas. Uma vez que os lantanídeos apresentam modelo de distribuição característico independente da matriz. O modelo de distribuição foi obtido a partir de gráficos de linhas, na qual no eixo das ordenadas está a concentração dos ETR em escala logarítmica, tanto para as amostras folhas quanto as amostras de solo (Imagem 1 e 2).

Imagem 1. Modelo de distribuição das concentrações (mg kg^{-1}) de lantanídeos nas folhas da Praça Jardim Paulista e do Parque Paulista, e modelo de referência de ecossistema temperados.



Fonte: Autor

A partir da imagem 1, observa-se que os elementos Ce e Pr do Parque Jardim Paulista apresentam uma concentração quase superior a concentração máxima observada no trabalho de Markert (1988) nas plantas estudadas, enquanto no Parque Paulista suas concentrações se assemelham às concentrações mínimas. Nesta vertente, no parque jardim Paulista, as espécies Sm e Eu expressam concentrações próximas também dos valores máximos de referência. Contudo, a concentração de Sm para o parque Paulista expressam concentrações próximas do valor mínimo de referência. Por fim, foi notório no modelo de distribuição que os elementos Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu estão abaixo na faixa de concentração estabelecida, entretanto a concentrações dessas espécies para o parque de Jardim Paulista se sobressai quando comparada ao parque Paulista.

Imagem 2. Modelo de distribuição das concentrações (mg kg^{-1}) de lantanídeos nos solos da Praça Jardim Paulista e do Parque Paulista, e modelo de referência de ecossistema temperados.



Fonte: Autor

Analisando os dados da imagem 2, percebe-se que o modelo de distribuição de lantanídeos no solo de ambos os parques apresenta o mesmo comportamento no gráfico nos estudos feitos por Korotev (2016) em condrito. Entretanto, na distribuição do Parque Jardim Paulista, pode-se notar uma anomalia na espécie Eu. Visto que sua concentração está mais acentuada. Tal motivo pode estar relacionado a sua variação do seu estado de oxidação +2 e +3. Essa diferença distingue na solubilidade e estabilidade.

Conclusões

Portanto, com base no trabalho exposto, os modelos de distribuição obtidos para as folhas do parque Jardim Paulista indicaram uma discrepância de Ce e no parque Jardim Paulista uma discrepância de Pr. A este modelo, as principais evidências para a discordância estão relacionadas às espécies com a maior capacidade de absorção, ou impacto antropogênico devido ao intenso tráfego de veículos nestas regiões que ocasionam a emissão na atmosfera e depósito nas folhas. Uma vez que o modelo distribuição obtido dos solos estavam com o mesmo comportamento característico, assim, evidenciando que a planta absorveu a partir das folhas. Além disso, para os demais lantanídeos, o comportamento está de acordo com o esperado devido às massas desses elementos serem maiores e mais difíceis de estarem associado às espécies arbóreas.

Agradecimentos

Ao orientador do projeto, prof. Dr. Elvis Joacir França, juntamente com a prof^a. Dr. Maria José Filgueiras Gomes, ao Centro Regional de Ciências Nucleares. Agradecimento à CAPES pela bolsa de fomento.



Referências

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

FIGUEIREDO, MC H. **Introdução à geoquímica dos elementos terras raras**. Boletim IG-USP. Série Científica, v. 16, p. 15-31, 1985.

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

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

Korotev R. L. (1996) A self-consistent compilation of elemental concentration data for 93 geochemical reference samples. *Geostandards Newsletter* **20**, 217–245

LEITE, Camila Marcon de Carvalho. **Traçadores ambientais como ferramentas de identificação da origem e idade das águas subterrâneas do sistema de abastecimento público no município de São Carlos**. 2019. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

LIRA, Marcelo Belmiro Gomes de. **Aplicabilidade da vegetação e solos de praças e parques para a monitoração de qualidade ambiental: elementos químicos tóxicos e radionuclídeos**. 2020. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

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

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

FILHO, C. A. S. **Elementos terras raras na vegetação nativa do estado de Pernambuco**. 2018. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

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