unesp

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS E MEIO AMBIENTE

BIODISPONIBILIDADE E TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS NO SISTEMA SOLO–PLANTA EM ÁREA IMPACTADA POR ATIVIDADES DE MINERAÇÃO

Lucas Pellegrini Elias

Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Rio Claro - SP
2025

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

LUCAS PELLEGRINI ELIAS

BIODISPONIBILIDADE E TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS NO SISTEMA SOLO–PLANTA EM ÁREA IMPACTADA POR ATIVIDADES DE MINERAÇÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

Rio Claro - SP
2025

E42b

Elias, Lucas Pellegrini
Biodisponibilidade e transferência de elementos terras raras no sistema solo–planta em área impactada por atividades de mineração / Lucas Pellegrini Elias. -- Rio Claro, 2025
202 f. : il., tabs., fotos, mapas

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Amauri Antonio Menegário

1. Contaminação. 2. DGT. 3. Fração lábil. 4. Monitoramento. 5. Samambaias. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Esta pesquisa está relacionada aos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) da ONU, com foco na gestão ambiental, proteção dos ecossistemas e uso sustentável dos recursos naturais. Analisa os impactos à saúde humana decorrentes da exposição a elementos Terras Raras (ETR), com ênfase em contaminação e toxicidade (ODS 3 – Saúde e Bem-Estar). Aborda práticas sustentáveis na mineração (ODS 12 – Consumo e Produção Responsáveis) e os efeitos dos ETR sobre o solo e a vegetação (ODS 15 – Vida Terrestre). Destaca-se ainda a parceria entre a UNESP e as Indústrias Nucleares do Brasil (INB), em conformidade com o ODS 17 – Parcerias e Meios de Implementação. O estudo combina a análise do teor semi-total de ETR em solos contaminados, a técnica de amostragem passiva (DGT) e a extração da solução do solo para estimar a fração lábil dos elementos em uma área de mineração desativada. A relevância do trabalho é reforçada pela análise integrada de amostras de samambaias e licófitas, ampliando o entendimento da mobilidade e biodisponibilidade dos ETR em ambientes contaminados.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This research is related to the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs), focusing on environmental management, ecosystem protection, and the sustainable use of natural resources. It analyzes the human health impacts associated with exposure to Rare Earth Elements (REE), emphasizing contamination and toxicity (SDG 3 – Good Health and Well-being). It addresses sustainable mining practices (SDG 12 – Responsible Consumption and Production) and the effects of REE on soil and vegetation (SDG 15 – Life on Land). The partnership between UNESP and the Nuclear Industries of Brazil (INB) aligns with SDG 17 – Partnerships for the Goals. The study combines semi-total REE analysis in contaminated soils, the passive sampling technique (DGT), and soil solution extraction to estimate the labile fraction of these elements in a decommissioned mining area. The relevance of this work is further supported by the integrated analysis of fern and lycophyte samples, enhancing the understanding of REE mobility and bioavailability in contaminated environments.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

LUCAS PELLEGRINI ELIAS

BIODISPONIBILIDADE E TRANSFERÊNCIA DE ELEMENTOS TERRAS RARAS NO SISTEMA SOLO–PLANTA EM ÁREA IMPACTADA POR ATIVIDADES DE MINERAÇÃO

Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão examinadora

Prof. Dr. AMAURI ANTONIO MENEGÁRIO
CEA / UNESP / Rio Claro (SP)

Prof. Dr. PAUL NICHOLAS WILLIAMS
Queen's University / Belfast – Irlanda do Norte

Profa. Dra. MARIA TEREZA WEITZEL DIAS CARNEIRO LIMA
CCE / UFES / Vitória (ES)

Prof. Dr. WILSON THADEU VALLE MACHADO
IQ / UFF / Niterói (RJ)

Dr. HENDRYK GEMEINER
LEBAC-IGCE / UNESP / Rio Claro (SP)

Conceito: Aprovado

Rio Claro (SP), 20 de agosto de 2025

AGRADECIMENTOS

Concluir esta tese foi um processo intenso e repleto de aprendizados. Seria impossível chegar até aqui sem o apoio e a presença de muitas pessoas ao longo do caminho.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário, pela orientação, paciência e confiança durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Suas sugestões e experiência foram fundamentais para o amadurecimento da pesquisa.

Estendo meus agradecimentos aos membros da banca examinadora na defesa, Prof. Dr. Paul Nicholas Williams, Profa. Dra. Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro Lima, Prof. Dr. Wilson Thadeu Valle Machado e Dr. Hendryk Gemeiner, pelas leituras atentas e sugestões relevantes. Agradeço igualmente ao Prof. Dr. George Luiz Luvizotto e Dra. Melina Borges Teixeira Zanatta pela participação na banca de qualificação e pelas contribuições naquela etapa do trabalho.

À UNESP Câmpus de Rio Claro, pois foi fundamental em todas as etapas da minha formação, desde a graduação em Geografia, passando pelo mestrado e especialização, até o doutorado. Esse percurso só foi possível graças à estrutura, ao corpo docente e à comunidade acadêmica da instituição. Meu reconhecimento se estende a todos os docentes, funcionários e estudantes que lutam por um ensino público, plural, gratuito e de qualidade.

Sou grato ao Programa de Pós-Graduação em Geociências e Meio Ambiente e à sua coordenação pelo suporte oferecido ao longo dessa trajetória.

Também agradeço à equipe da Seção Técnica de Pós-Graduação, em especial Rodrigo Rabelo dos Santos e Lauren Grimaldi, pela atenção e eficiência em todo processo.

À Queen's University Belfast, à Escola de Ciências Biológicas, ao meu supervisor Prof. Dr. Paul Nicholas Williams e a todo o grupo de pesquisa, agradeço a acolhida e colaboração durante o período de doutorado sanduíche.

Reconheço o suporte técnico e institucional dos funcionários da biblioteca e do Centro de Estudos Ambientais (CEA), que contribuíram diretamente para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Indústrias Nucleares do Brasil (INB), agradeço o apoio fundamental durante a execução do projeto e no suporte logístico, destacando especialmente a colaboração de Fábio William Rodrigues e Amália Eugênia Matavelli Rosa.

À minha família, pelo incentivo e presença.

À Lilian, pelo apoio constante, pela paciência e pelo carinho ao longo desta jornada. Ter você ao meu lado tornou tudo mais fácil e mais leve.

Aos amigos e amigas que estiveram presentes com conversas, conselhos e cafés, meu muito obrigado por tornarem o caminho mais agradável.

Foi um prazer compartilhar ideias, desafios e conquistas com os colegas e amigos do Grupo de Estudos e Desenvolvimento Metodológico em Biogeoquímica (GEMB).

Também registro minha gratidão aos integrantes do Laboratório de Recursos Hídricos e Isótopos Ambientais (LARHIA) pela colaboração, troca de conhecimentos e pela amizade construída durante o desenvolvimento desta pesquisa.

A todas e todos que contribuíram, direta ou indiretamente, de alguma forma, deixo meu sincero agradecimento.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - código de financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) - processo n° 140764/2022-4.

RESUMO

Os elementos Terras Raras (ETR) são constituídos pelos lantanídeos (La–Lu), escândio (Sc) e ítrio (Y). Em razão de suas propriedades físico-químicas, sua aplicação tem se intensificado nas atividades agrícolas e industriais, resultando no aumento de sua concentração nos sistemas ambientais. Muitos ETR são considerados contaminantes emergentes, e ainda são escassas as informações sobre suas concentrações naturais e biodisponibilidade. Este estudo investigou o comportamento dos ETR no sistema solo-planta em uma área impactada pela mineração de urânio, no Complexo Mineiro-Industrial do Planalto de Poços de Caldas (CIPC), em Minas Gerais, atualmente denominado Unidade em Descomissionamento de Caldas (UDC). Foram realizadas campanhas de campo anuais entre 2021 e 2023, com coleta de solos superficiais (0-20 cm) e plantas herbáceas em seis pontos com distintos níveis de impacto ambiental. As análises indicaram concentrações elevadas de ∑ETR nos solos próximos aos bota-foras e à cava da mina (valores superiores a 800 mg/kg), sugerindo acúmulo ao longo do tempo. A técnica DGT (*Diffusive Gradients in Thin Films*) foi utilizada para estimar a fração lábil dos ETR, revelando variações na mobilidade e elevadas taxas de reposição nos três anos, especialmente nos pontos mais impactados. Em relação à fração lábil dos elementos leves na cava da mina, as concentrações observadas foram significativamente mais altas na terceira campanha (2023). Os valores para Ce e La foram de 4232,92 µg/L e 2726,88 µg/L, respectivamente, enquanto Nd (556,08 µg/L), Pr (431,44 µg/L) e Sm (228,19 µg/L) também apresentaram resultados expressivos. As concentrações dos elementos pesados variaram de 2,46 µg/L para Lu a 74,10 µg/L para Gd. Na solução do solo, nesse mesmo ponto, as concentrações dos elementos leves também foram elevadas, com destaque para Ce (384941,96 µg/L) e La (268000,33 µg/L), seguidos por Nd (48752,92 µg/L), Pr (39440,88 µg/L), Sm (19267,49 µg/L) e Eu (1398,73 µg/L). Entre as espécies avaliadas, *Dicranopteris flexuosa* destacou-se pelos maiores teores acumulados nos tecidos vegetais e fator de transferência superior a 1 em todas as campanhas, evidenciando seu potencial como bioindicadora ambiental. A quantificação concentrou-se nas frondes, com destaque para as amostras coletadas junto ao bota-fora 8 durante a terceira campanha, nas quais foram registrados elevadas concentrações de ETR: La (291,17 mg/kg), Ce (388,74 mg/kg), Pr (64,76 mg/kg) e Nd (82,32 mg/kg), seguidos por concentrações menores de Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu. Esses resultados destacam o papel de espécies como *Dicranopteris flexuosa* na acumulação de ETR em ambientes impactados, aprofundando o entendimento sobre sua mobilidade, biodisponibilidade e implicações ecológicas em áreas afetadas pela mineração. Além disso, os dados obtidos ampliam o conhecimento sobre a dinâmica dos ETR em solos contaminados, evidenciando a relevância do monitoramento contínuo para a avaliação precisa dos riscos ambientais nos sistemas solo-planta.

Palavras-chave: contaminação; DGT; fração lábil; monitoramento; samambaias.

ABSTRACT

Rare Earth Elements (REE) consist of the lanthanides (La–Lu), scandium (Sc), and yttrium (Y). Due to their physicochemical properties, their application has intensified in agricultural and industrial activities, resulting in increased concentrations in environmental systems. Many REE are considered emerging contaminants, and information about their natural concentrations and bioavailability is still scarce. This study investigated the behavior of REEs in the soil–plant system in an area impacted by uranium mining, at the Mining and Industrial Complex of the Poços de Caldas Plateau (CIPC), in Minas Gerais, currently referred to as the Decommissioning Unit of Caldas (UDC). Annual field campaigns were conducted between 2021 and 2023, with the collection of surface soils (0–20 cm) and herbaceous plants at six sites with different levels of environmental impact. Analyses indicated elevated concentrations of ∑REE in soils near the waste rock piles and the mine pit (values above 800 mg/kg), suggesting accumulation over time. The DGT (Diffusive Gradients in Thin Films) technique was used to estimate the labile fraction of REE, revealing variations in mobility and high resupply rates over the three years, especially at the most impacted sites. Regarding the labile fraction of light elements in the mine pit, the concentration observed was significantly higher in the third campaign (2023). The values for Ce and La were 4232.92 µg/L and 2726.88 µg/L, respectively, while Nd (556.08 µg/L), Pr (431.44 µg/L), and Sm (228.19 µg/L) also showed significant results. The concentrations of heavy elements ranged from 2.46 µg/L for Lu to 74.10 µg/L for Gd. In the soil solution at the same site, concentrations of light elements were also elevated, with emphasis on Ce (384941.96 µg/L) and La (268000.33 µg/L), followed by Nd (48752.92 µg/L), Pr (39440.88 µg/L), Sm (19267.49 µg/L), and Eu (1398.73 µg/L). Among the species evaluated, *Dicranopteris flexuosa* was notable for the highest concentrations accumulated in plant tissues and a transfer factor greater than 1 in all campaigns, demonstrating its potential as an environmental bioindicator. Quantification focused on the fronds, with emphasis on samples collected near waste rock pile 8 during the third campaign, in which high REE concentrations were recorded: La (291.17 mg/kg), Ce (388.74 mg/kg), Pr (64.76 mg/kg), and Nd (82.32 mg/kg), followed by lower concentrations of Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu. These results highlight the role of species such as *Dicranopteris flexuosa* in the accumulation of REEs in impacted environments, contributing to the understanding of their mobility, bioavailability, and ecological implications in areas affected by mining. Furthermore, the data obtained expand knowledge about REE dynamics in contaminated soils, highlighting the importance of continuous monitoring for accurate assessment of environmental risks in soil–plant systems.

Keywords: contamination; DGT; ferns; labile fraction; monitoring.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tabela Periódica destacando os elementos Terras Raras (ETR) 17
Figura 2 – Esquema do dispositivo DGT 40
Figura 3 – Visão geral da UDC e pontos de amostragem 49
Figura 4 – Mapa geológico da Caldeira Vulcânica de Poços de Caldas 54
Figura 5 – Área de Referência A (Ref. A) 59
Figura 6 – Área de Referência B (Ref. B) 60
Figura 7 – Ponto de monitoramento 076 61
Figura 8 – Margem do BF-4 e bacia de captação da DAM (BNF1) 62
Figura 9 – Lagoa com DAM acumulada e margem do WR-8 63
Figura 10 – Margens circundantes à área do WR-8 64
Figura 11 – Local adjacente à cava da mina 65
Figura 12 – Preparo dos dispositivos para imersão 71
Figura 13 – Imersão em amostras de solos 72

Quadro 1 – Espécimes obtidos em campo e classificação taxonômica 66

Gráfico 1 – Dados Normalizados (UCC) de solos: primeira campanha 82
Gráfico 2 – Fração lábil de ETRL por DGT (C-DGT) em solo: primeira campanha 85
Gráfico 3 – Concentrações médias de ETRL na solução do solo (C-Sol.Solo): primeira campanha 87
Gráfico 4 – Fração lábil de ETRP por DGT (C-DGT) em solo: primeira campanha ... 89
Gráfico 5 – Concentrações médias de ETRL na Solução do Solo (C-Sol.Solo): primeira campanha 91
Gráfico 6 – Concentração de ETRL em plantas: ponto Ref. A - primeira campanha .. 92
Gráfico 7 – Concentração de ETRP em plantas: ponto Ref. A - primeira campanha 93
Gráfico 8 – Concentração de ETRL em plantas: ponto BNF1 - primeira campanha ... 95
Gráfico 9 – Concentração de ETRP em plantas: ponto BNF1 - primeira campanha .. 95
Gráfico 10 – Concentração de ETRL em plantas: ponto WR-8 - primeira campanha 97
Gráfico 11 – Concentração de ETRP em plantas: ponto WR-8 - primeira campanha 97
Gráfico 12 – Dados Normalizados (UCC) de solos: segunda campanha 101
Gráfico 13 – Fração lábil de ETRL por DGT em solos: segunda campanha 104

Gráfico 14 – Fração lábil de ETRL por DGT em solos: ponto cava da mina - segunda campanha 105
Gráfico 15 – Concentrações médias de ETRL na solução do solo (C-Sol.Solo): segunda campanha 106
Gráfico 16 – Concentrações médias de ETRL na solução do solo (C-Sol.Solo): segunda campanha 107
Gráfico 17 – Fração lábil de ETRP por DGT em solos: segunda campanha 108
Gráfico 18 – Fração lábil de ETRP por DGT em solos: segunda campanha 109
Gráfico 19 – Concentrações médias de ETRP na solução do solo (C-Sol.Solo): segunda campanha 110
Gráfico 20 – Concentrações médias de ETRP na solução do solo (C-Sol.Solo): segunda campanha 111
Gráfico 21 – Concentração de ETRL em plantas: ponto Ref. B - segunda campanha 112
Gráfico 22 – Concentração de ETRP em plantas: ponto Ref. B - segunda campanha 112
Gráfico 23 – Concentração de ETRL em plantas: ponto BNF1 - segunda campanha 114
Gráfico 24 – Concentração de ETRP em plantas: ponto BNF1 - segunda campanha 114
Gráfico 25 – Concentração de ETRL em plantas: ponto WR-8 - segunda campanha 116
Gráfico 26 – Concentração de ETRP em plantas - ponto WR-8 - segunda campanha 117
Gráfico 27 – Concentração de ETRL em plantas: ponto WR-8 - segunda campanha 117
Gráfico 28 – Concentração de ETRP em plantas: ponto WR-8 - segunda campanha 118
Gráfico 29 – Concentração de ETRL em plantas: ponto cava da mina - segunda campanha 120
Gráfico 30 – Concentração de ETRP em plantas: ponto cava da mina - segunda campanha 120
Gráfico 31 – Concentração de ETRL em plantas: ponto cava da mina - segunda campanha 121
Gráfico 32 – Concentração de ETRP em plantas: ponto cava da mina - segunda campanha 122
Gráfico 33 – Dados Normalizados (UCC) de solos: terceira campanha 126
Gráfico 34 – Dados Normalizados (UCC) de solo: ponto cava da mina - terceira campanha 128
Gráfico 35 – Fração lábil de ETRL por DGT em solos: terceira campanha 129
Gráfico 36 – Fração lábil de ETRL por DGT em solos: terceira campanha 130

Gráfico 37 – Concentrações médias de ETRL na solução do solo (C-Sol.Solo): terceira campanha 131
Gráfico 38 – Concentrações médias de ETRL na solução do solo (C-Sol.Solo): terceira campanha 132
Gráfico 39 – Fração lábil de ETRP por DGT em solos: terceira campanha 133
Gráfico 40 – Determinação da fração lábil de ETRP por DGT em solos: terceira campanha 134
Gráfico 41 – Concentrações médias de ETRP na solução do solo (C-Sol.Solo): terceira campanha 135
Gráfico 42 – Concentrações médias de ETRP na solução do solo (C-Sol.Solo): terceira campanha 136
Gráfico 43 – Concentração de ETRL em plantas: ponto 076 - terceira campanha 136
Gráfico 44 – Concentração de ETRP em plantas: ponto 076 - terceira campanha 137
Gráfico 45 – Concentração de ETRL em plantas: ponto BNF1 - terceira campanha 138
Gráfico 46 – Concentração de ETRP em plantas: ponto BNF1 - terceira campanha ... 138
Gráfico 47 – Concentração de ETRL em plantas: ponto WR-8 - terceira campanha 139
Gráfico 48 – Concentração de ETRP em plantas: ponto WR-8 - terceira campanha ... 139
Gráfico 49 – Concentração de ETRL em plantas: ponto cava da mina - terceira campanha 140
Gráfico 50 – Concentração de ETRP em plantas: ponto cava da mina - terceira campanha 140
Gráfico 51 – Relação Linear entre C_{DGT} e $C_{SOL.SOLO}$ para ETRL 149
Gráfico 52 – Relação Linear entre C_{DGT} e $C_{SOL.SOLO}$ para ETRP 150
Gráfico 53 – Relação Linear entre C_{DGT} e $C_{SOL.SOLO}$ para ETRL na cava da mina 150
Gráfico 54 – Relação Linear entre C_{DGT} e $C_{SOL.SOLO}$ para ETRP na cava da mina 151
Gráfico 55 – Relação linear entre C_{DGT} e C_{PLANTA} para ETRL 163
Gráfico 56 – Relação linear entre C_{DGT} e C_{PLANTA} para ETRP 164
Gráfico 57 – Relação linear entre $C_{SOL.SOLO}$ e C_{PLANTA} para ETRL 165
Gráfico 58 – Relação linear entre C_{DGT} e C_{PLANTA} para ETRP 165

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros instrumentais do ICP-MS 75
Tabela 2 – pH do solo por ponto de coleta nas três campanhas 77
Tabela 3 – Composição (%) e classificação textural das amostras de solos 78
Tabela 4 – Teor semi-total de ETR em solos da primeira campanha 80
Tabela 5 – Fator de transferência (FT) das espécies coletadas: ponto Ref. A - primeira campanha 94
Tabela 6 – Fator de transferência (FT) das espécies coletadas: ponto BNF1 - primeira campanha 96
Tabela 7 – Fator de transferência (FT) das espécies coletadas: ponto WR-8 - primeira campanha 98
Tabela 8 – Teor semi-total de ETR em solos da segunda campanha 99
Tabela 9 – Fator de transferência (FT) das espécies coletadas: ponto Ref. B - segunda campanha 113
Tabela 10 – Fator de transferência (FT) das espécies coletadas: ponto BNF1 - segunda campanha 115
Tabela 11 – Fator de transferência (FT) das espécies coletadas: ponto WR-8 - segunda campanha 119
Tabela 12 – Fator de transferência (FT) das espécies coletadas: ponto cava da mina - segunda campanha 123
Tabela 13 – Teor semi-total de ETR em amostras de solos da terceira campanha . 124
Tabela 14 – Fator de transferência (FT) calculados para as espécies coletadas: terceira campanha 141
Tabela 15 – Testes estatísticos para ETRL entre áreas de coleta 161
Tabela 16 – Testes estatísticos para ETRP entre áreas de coleta 162

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	**14**
2	**REFERENCIAL TEÓRICO**	**16**
2.1	**Elementos Terras Raras**	**16**
2.1.1	Condições geológicas e distribuição em solos	**21**
2.1.2	Mecanismos de absorção e transporte em plantas	**24**
2.1.3	Impactos dos lantanídeos sobre organismos aquáticos e terrestres	**26**
2.2	**Potencial das plantas para avaliação de áreas contaminadas**	**29**
2.3	**Samambaias e licófitas**	**32**
2.3.1	Absorção de metais e ETR	**33**
2.4	Labilidade, biodisponibilidade e análise de especiação química	**36**
2.5	**Indicadores de contaminação e mobilidade ambiental**	**38**
2.5.1	Índice de mobilidade dos ETR do solo para a planta	**39**
2.6	**Técnica DGT**	**39**
2.6.1	Aplicação em solos	**42**
2.6.2	Avaliação da labilidade de ETR em solos e sedimentos	**44**
3	**OBJETIVOS**	**47**
4	**ÁREA DE ESTUDO**	**48**
4.1	**Unidade em Descomissionamento de Caldas (UDC)**	**48**
4.2	**Cenário geológico e aspectos geomorfológicos**	**52**
4.3	**Pedologia, clima e hidrografia**	**55**
4.4	**Vegetação**	**56**
5	**AMOSTRAGEM**	**58**
5.1	**Áreas amostradas**	**58**
5.2	**Amostragem de solos e plantas**	**65**
6	**PREPARO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS**	**66**
6.1	**pH dos solos**	**67**
6.2	**Classes texturais**	**68**
6.3	**Concentração semi-total de ETR nos solos**	**68**
6.4	**Normalização das concentrações de ETR nas amostras de solos.**	**70**
6.5	**Avaliação da fração lábil utilizando DGT**	**71**
6.5.1	Montagem dos dispositivos	**71**

6.5.2 Imersão em amostras de solos **72**
6.5.3 Análise da solução do solo **73**
6.6 Concentração semi-total de ETR nas plantas 73
6.7 Validação e características instrumentais do ICP-MS 74
6.8 Tratamento estatístico dos dados obtidos 76
7 RESULTADOS 77
7.1 pH dos solos 77
7.2 Classes texturais 78
7.3 Concentração e biodisponibilidade de ETR 80
7.3.1 Primeira campanha **80**
7.3.2 Segunda campanha **99**
7.3.3 Terceira campanha **124**
8 DISCUSSÃO 142
8.1 Concentração semi-total 142
8.2 Avaliação da labilidade 148
8.3 Fator de transferência solo-planta 155
8.4 Tratamento estatístico complementar e análise Integrada 160
9 CONSIDERAÇÕES FINAIS 166
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 169
APÊNDICE A – FRAÇÃO LÁBIL DE ETR (2021) 194
APÊNDICE B – CONCENTRAÇÕES SOLUÇÃO DO SOLO (2021) ... 195
APÊNDICE C – FRAÇÃO LÁBIL DE ETR (2022) 196
APÊNDICE D – CONCENTRAÇÕES SOLUÇÃO DO SOLO (2022) 197
APÊNDICE E – FRAÇÃO LÁBIL DE ETR (2023) 198
APÊNDICE F – CONCENTRAÇÕES SOLUÇÃO DO SOLO (2023) 199
APÊNDICE G – CONCENTRAÇÕES DE ETR EM PLANTAS (2021) .. 200
APÊNDICE H – CONCENTRAÇÕES DE ETR EM PLANTAS (2022) .. 201
APÊNDICE I – CONCENTRAÇÕES DE ETR EM PLANTAS (2023) 202

1 INTRODUÇÃO

Os elementos Terras Raras (ETR) formam um grupo de 17 elementos químicos, composto pelo escândio (Sc), ítrio (Y) e pelos 15 lantanídeos (La-Lu). A principal característica dos ETR é a semelhança em suas propriedades químicas, com pequenas variações na reatividade de seus íons trivalentes (3+), exceto para cério (Ce) e európio (Eu), que podem apresentar estados de oxidação +4 e +2, respectivamente (Sager; Wiche, 2024). Devido à afinidade química entre os ETR, esses elementos ocorrem na natureza quase sempre associados, sendo classificados em dois grupos: leves (La-Eu) e pesados (Gd-Lu e Y). Essa semelhança nas propriedades químicas também é a causa de uma dificuldade persistente: a separação e identificação desses elementos (Filho; Galaço; Serra, 2019).

Devido às suas propriedades magnéticas, catalíticas e ópticas, os ETR são relevantes em diversos setores, incluindo aplicações agrícolas e zootécnicas, produção de ligas metálicas, compostos para polimento, fósforos, reatores nucleares, ferramentas de defesa e de transição energética (Tommasi *et al*., 2021; Talan; Huang, 2022; Liu *et al*., 2023a). Além dessas aplicações, os materiais compostos desses elementos são essenciais em diversas tecnologias modernas, como smartphones, televisores, monitores, discos rígidos, e veículos híbridos e elétricos, entre outros (Filho; Serra, 2014).

Apesar de sua importância estratégica nos setores industrial, econômico, geopolítico, social, energético e de segurança, o uso atual dos ETR gera diversas questões quanto aos cenários futuros. Essas preocupações envolvem a estabilidade das cadeias globais de suprimento, além da extração, do processamento, da distribuição, dos destinos da produção e da reutilização ou reciclagem desses elementos, considerando também os impactos ambientais associados a cada etapa (Campbell, 2014; Bielawski, 2020; Filho *et al*., 2023; Wang *et al*., 2024a).

Com o aumento da demanda regional e global, a produção extrativa de ETR tem crescido exponencialmente ao longo dos anos (Wang *et al*., 2024a), resultando em mudanças significativas nos ciclos desses elementos na superfície terrestre. Os impactos das atividades antrópicas na geosfera estão diretamente associados à extração de recursos da crosta, especialmente por

meio da mineração de superfície, considerada a mais prejudicial. Quando realizada de forma inadequada, essa prática pode causar escarificação do solo, destruição da vegetação nativa, perda de biodiversidade, poluição atmosférica por partículas em suspensão e contaminação da água e do solo devido às perturbações ambientais geradas (Manahan, 2013). Além disso, os principais riscos associados à mineração e ao processamento de ETR envolvem a presença de barragens de rejeitos, geração de resíduos químicos, pilhas de estéreis e formação de drenagem ácida de mina (DAM), que, sob influência do intemperismo, constituem potenciais fontes de impacto ambiental caso não sejam devidamente monitoradas e controladas (Khan *et al*., 2017).

O risco associado à presença de contaminantes no solo não depende apenas da sua concentração total, mas principalmente da especiação e biodisponibilidade do analito, especialmente no caso de elementos potencialmente tóxicos e elementos-traço (Gemeiner, 2021). Os organismos são impactados pela fração biodisponível, e não pela porção fixada à matriz do solo. Assim, o desenvolvimento e a padronização de técnicas analíticas capazes de avaliar com precisão a biodisponibilidade de metais são fundamentais para a realização de avaliações de risco na interface solo-planta, contribuindo para a proteção dos ecossistemas e da saúde humana (Harmsen, 2007; Zhang *et al*., 2014; Kim *et al*., 2015; Gemeiner, 2021).

Portanto, em monitoramentos ambientais, torna-se fundamental compreender as espécies químicas presentes e sua mobilidade, bem como o *background* geoquímico da região investigada, pois esse conhecimento é essencial para avaliar adequadamente os potenciais riscos e os efeitos tóxicos associados a determinados elementos. Além disso, a análise de índices de poluição é crucial para a identificação de áreas de risco, monitoramento de mudanças ambientais e a implementação de estratégias eficazes de mitigação e controle da contaminação (Kowalska *et al*., 2018).

A área de estudo da presente pesquisa é a Unidade em Descomissionamento de Caldas, sob a responsabilidade das Indústrias Nucleares do Brasil (INB). Localizado no sul do estado de Minas Gerais, o Complexo Mineiro-Industrial de Caldas representa uma antiga área de mineração de urânio (U), atualmente em processo de restauração. A extração industrial foi realizada entre 1982 e 1995, por meio de mineração a céu aberto,

na qual os materiais eram removidos a partir de grandes escavações no solo. No interior do complexo, encontram-se barragens de rejeitos e pilhas de estéreis, estruturas que, devido às suas características físico-químicas, constituem potenciais fontes de contaminação ambiental, especialmente em função da geração de drenagem ácida de mina (DAM) (Gemeiner *et al*., 2021). Além dessa problemática, os minérios de urânio extraídos na região podem conter, em sua composição, ETR e tório (Th), o que impõe desafios adicionais relacionados ao processamento e descarte dos resíduos gerados (Khan *et al*., 2017).

Esse cenário tem despertado crescente interesse no estudo dos impactos ambientais, sobretudo no que se refere aos ciclos biogeoquímicos e potenciais ameaças tóxicas ao ecossistema. No entanto, o conhecimento sobre o comportamento desses elementos no meio ambiente ainda é limitado, em grande parte devido às suas baixíssimas concentrações, o que dificulta sua detecção e monitoramento. Nesse contexto, o presente estudo combinou a análise do teor semi-total de ETR em amostras de solo com a extração e análise da solução do solo, além da aplicação da técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) para mensurar a fração lábil e biodisponível desses elementos. Os resultados foram também comparados com dados obtidos da análise de samambaias e licófitas coletadas e amostradas na área de estudo, com o objetivo de avaliar a correlação entre a biodisponibilidade dos ETR e sua transferência na interface solo-planta.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

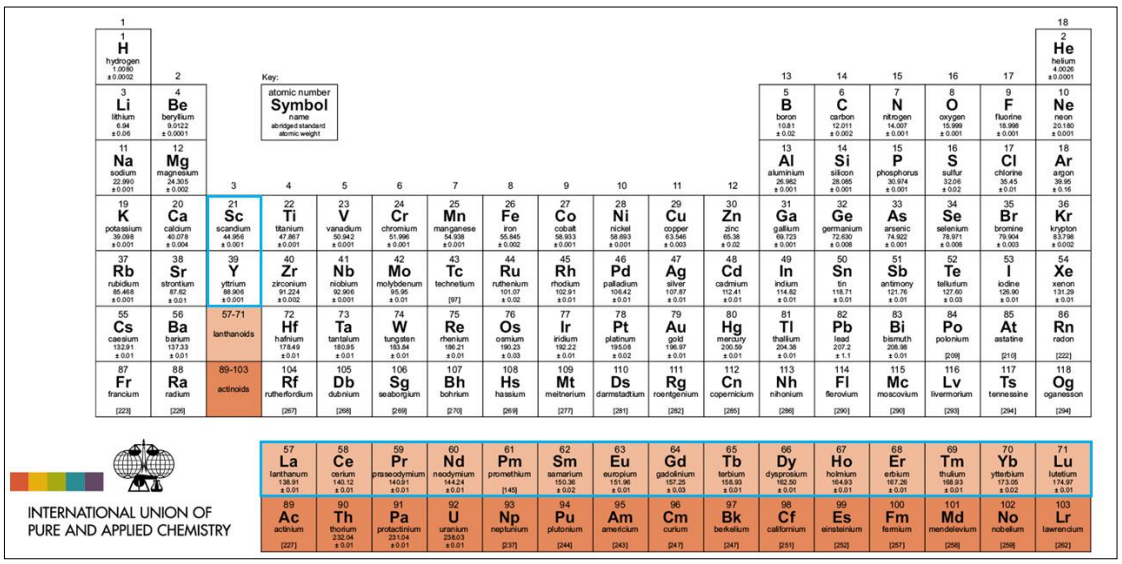
2.1 Elementos Terras Raras

De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry* – IUPAC), os elementos terras raras (ETR) compreendem 17 elementos químicos (Figura 1). Esse grupo inclui os lantanídeos: 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), que, embora não façam parte da série dos lantanídeos, são frequentemente incluídos no grupo devido a suas propriedades semelhantes (Filho; Galaço; Serra, 2019).

Considerando as características físicas e químicas, os ETR são, em geral, classificados em dois grupos: leves (ETRL) e pesados (ETRP). Os ETRL são constituídos por La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm e Eu. Esses elementos são encontrados em maiores concentrações no meio ambiente, apresentam massas atômicas menores, maior solubilidade e maior alcalinidade. O grupo dos ETRP incluem Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y, os quais apresentam massas atômicas mais elevadas, menor solubilidade e menor alcalinidade (Ramos *et al*., 2016a; Dinalli *et al*., 2019; Tao *et al*., 2022).

Dentro deste grupo, o Y apresenta comportamento químico semelhante ao dos elementos pesados, especialmente ao Ho, devido à semelhança entre seus raios iônicos. Em contraste, o Sc é um cátion consideravelmente menor, com comportamento químico distinto dos demais ETR, sendo geralmente tratado separadamente (Till *et al*., 2017; Hatje *et al*., 2024). Por sua vez, o Pm, ocorre exclusivamente por meio de reações nucleares e está praticamente ausente no ambiente natural (Hatje *et al*., 2024).

Figura 1 – Tabela Periódica destacando os elementos Terras Raras (ETR)



Fonte: Adaptado de IUPAC (2022).
Nota: Sc e Y também são evidenciados devido afinidade química com os lantanídeos.

Os ETR ocorrem em depósitos primários associados à processos ígneos e hidrotermais, e em depósitos secundários oriundos de processos sedimentares e de intemperismo (Balaram, 2022). Embora a terminologia "terras raras" sugira escassez, sua abundância no ambiente é significativa. No entanto, depósitos de

minério não associados são raros em comparação com outros elementos da Tabela Periódica (Gonzalez *et al*., 2014; Kotelnikova; Rogova; Stolbovab, 2021). Apesar de não serem identificados em sua forma pura, os ETR ocorrem em uma ampla variedade de minerais. As principais fontes de interesse econômico incluem bastnaesita, monazita, loparita, xenotina e argilas de adsorção de íons (Balaram, 2019; Balaram, 2022; Khan *et al*., 2017). Os elementos Ce, La, Nd e Y são os mais presentes e podem ser encontrados em concentrações semelhantes às de zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni) e molibdênio (Mo) no ambiente (Grosjean *et al.*, 2019). Entre os ETR, o Ce destaca-se por sua abundância, com concentrações de até 100 vezes superiores às do cádmio (Cd), metal amplamente estudado na ecotoxicologia (Gonzalez *et al*., 2014).

A distribuição relativa dos ETR segue a Regra de Oddo-Harkins, segundo a qual elementos com número atômico par tendem a ser mais abundantes do que aqueles de número ímpar. Tal tendência resulta em um padrão decrescente de concentração ao longo da série dos lantanídeos, ou seja, Ce > Nd > La > Pr > Sm > Gd > Dy > Er > Yb > Eu > Tb > Ho > Tm > Lu (Gwenzi *et al*., 2018; Silva; Nascimento; Araújo, 2019).

Essa regra influencia a distribuição dos ETR no solo, dificultando a análise e interpretação de seu comportamento em diferentes ambientes. Além disso, características do solo afetam a mobilidade e a biodisponibilidade dos ETR, como a presença de carbonatos e fosfatos, o pH, a mineralogia da argila, a matéria orgânica, a atividade bacteriana e fúngica, e o sistema radicular das plantas (Martina; Ferroni; Marrocchino, 2025).

A concentração de ETR na superfície do solo é de até 100–200 mg/kg (Gonzalez *et al*., 2014). No entanto, atividades antrópicas podem elevar esses níveis para concentrações superiores a 1000 mg/kg (Li *et al*., 2013; Gonzalez *et al*., 2014), possivelmente associadas à alta capacidade de adsorção dos ETR ao solo (Chen *et al*., 2020). Embora diversos trabalhos forneçam informações sobre as concentrações desses elementos em diferentes sistemas ambientais, tais dados apresentam considerável variação na literatura científica (Kovaříková; Tomášková; Soudek, 2019; Kotelnikova; Rogova; Stolbovab, 2021; Balaram, 2022; Tao *et al*., 2022; Khan *et al*., 2017; Paye *et al*., 2016).

A natureza química dos ETR depende de seu número atômico. A valência mais comum dos lantanídeos é +3, embora alguns possam apresentar os

estados de oxidação +2 e +4 (Kovaříková; Tomášková; Soudek, 2019). Os ETR são quimicamente semelhantes, apresentando leves variações na reatividade de seus íons trivalentes. Por conta dessa especificidade, estes elementos ocorrem na natureza de maneira associada (Filho; Galaço; Serra, 2019).

Devido às suas configurações eletrônicas específicas, os ETR apresentam propriedades únicas em comparação aos demais elementos químicos, o que lhes atribui características singulares quanto à absorção e emissão de luz, bem como ao comportamento magnético (Filho; Galaço; Serra, 2019). Seus compostos possuem alta condutividade elétrica e baixa solubilidade, precipitando prontamente e se ligando a íons complexos, como hidróxidos, carbonatos, fluoretos, fosfatos e ligantes orgânicos (Kotelnikova; Rogova; Stolbovab, 2021).

Em função dessas especificidades físico-químicas e da crescente demanda tecnológica nas últimas décadas, a utilização de ETR tem sido intensificada em atividades industriais e agrícolas. Esses elementos vêm sendo amplamente utilizados em diversos campos do conhecimento, com destaque para os setores energéticos sustentáveis, como turbinas eólicas e células fotovoltaicas, além das áreas militar, médica, agropecuária, de comunicações, transportes, metalurgia, entre outras (Brasil, 2010; Balaram, 2019; Filho; Galaço; Serra, 2019; Nikolovski *et al*., 2022; Valetich *et al*., 2022).

A demanda global por ETR cresce anualmente entre 4% e 9%, impulsionado o interesse por informações sobre a exploração e utilização de recursos minerais (Tan; Li; Zeng, 2015; Feitosa *et al*., 2020). No Brasil, há diferentes tipos de depósitos de ETR, incluindo reservas associadas a minerais alcalinos intrusivos, carbonatitos, depósitos lateríticos, fluviais e costeiros. As reservas brasileiras estão estimadas em cerca de 22 milhões de toneladas (Filho; Galaço; Serra, 2019).

Entre as áreas de destaque, encontram-se os complexos de Catalão I (GO) e Araxá (MG), que apresentam elevados teores de ETR. Além dessas, há diversas outras regiões com potencial significativo, nas quais esses elementos ocorrem associados a outros minérios. Nesse contexto, merecem destaque as províncias pegmatíticas do Ceará, no Nordeste brasileiro, e do Leste de Minas Gerais, bem como intrusões alcalinas em diferentes estados como Santa

Catarina, São Paulo, Minas Gerais, Bahia e Mato Grosso do Sul, que também apresentam condições geológicas favoráveis à ocorrência de ETR (Brasil, 2010).

Considerando o papel estratégico e crescente do Brasil no mercado global de elementos terras raras (ETR), destaca-se o Projeto Caldeira (*Caldeira Rare Earth Ionic Clay Project*), atualmente em fase de implantação no município de Caldas (MG). O objetivo desse empreendimento é a produção de ETR a partir da extração de argilas iônicas. De relevância internacional, o projeto abriga o depósito de argila iônica com o maior teor conhecido desses elementos, configurando-se como uma das ocorrências mais significativas do tipo em escala global.

O projeto abrange áreas com direitos minerários registrados junto à Agência Nacional de Mineração (ANM), sob os números 814.860/1971, 817.223/1971 e 830.513/1979, e está sob responsabilidade da empresa Meteoric Caldeira Mineração LTDA. O plano mineiro prevê lavra a céu aberto, com capacidade anual de 5 milhões de toneladas de minério bruto, beneficiamento a úmido na mesma escala, disposição de estéril e pilhas de rejeitos (abrangendo aproximadamente 95 hectares) e cavas (com volume total estimado em 71.480.235 m³). Estão previstas oito cavas ao longo dos 13 anos de vida útil do empreendimento, destinadas à extração das argilas enriquecidas em ETR (CERN, 2024).

Com a intensificação da extração de ETR, emergem desafios ambientais significativos, cujos riscos tendem a se amplificar em diferentes regiões. A magnitude desses impactos, no entanto, ainda é pouco compreendida, especialmente em ambientes tropicais (Ferreira *et al*., 2022). Diante desse cenário, a presença de ETR em concentrações elevadas em diversos compartimentos ambientais tem despertado crescente preocupação, levando à sua classificação como contaminantes emergentes (Gwenzl *et al*., 2018; Squadrone *et al*., 2019; Lachaux *et al*., 2022).

Contudo, apesar da inclusão dos ETR na lista de contaminantes emergentes, nenhum país estabeleceu, até o momento, limites regulamentares específicos para suas concentrações, especialmente em solos. Essa lacuna se soma ao conhecimento ainda limitado sobre a toxicologia e a biodisponibilidade desses elementos (Ramos *et al*., 2016a), bem como à ausência de diretrizes

técnicas consistentes capazes de orientar o estabelecimento de parâmetros legais adequados (Lima; Ottosen, 2021).

No Brasil, os valores-guia para solo e água estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) não incluem os ETR (Brasil, 2009). Da mesma forma, em âmbito estadual, o Conselho Estadual de Política Ambiental de Minas Gerais (COPAM), por meio da Deliberação Normativa nº 166/2011, também não estabelece valores de referência para esses elementos (Minas Gerais, 2011), que seguem sem regulamentação por órgãos públicos, apesar dos riscos comprovados associados às suas altas concentrações no ambiente (Pereira *et al*., 2022).

Embora o Brasil possua uma das principais reservas de ETR do mundo, os dados sobre o *background* geoquímico e os Valores de Referência de Qualidade (VRQ) destes elementos nos solos ainda são incipientes (Paye *et al*., 2016; Silva *et al*., 2018; Filho; Galaço; Serra, 2019; Pereira *et al*., 2019; Silva *et al*., 2020; Silva *et al*., 2021; Bispo *et al*., 2021; Ferreira *et al*., 2021; Landim *et al*., 2022). Essas informações são fundamentais para estabelecer valores de referência que subsidiem o monitoramento dos ETR, contribuindo para o aprimoramento dos instrumentos de regulamentação ambiental e para o avanço de pesquisas voltadas à identificação de possíveis impactos decorrentes da contaminação natural ou antrópica desses elementos (Landim *et al*., 2022).

Como fator ambiental relevante, além da compreensão do ciclo biogeoquímico dos ETR, é essencial avaliar os riscos toxicológicos associados à sua exposição nos ecossistemas, o que demanda uma compreensão mais aprofundada de seu comportamento nas diferentes matrizes ambientais (Khan *et al*., 2017; Chen *et al*., 2020; Squadrone *et al*., 2019).

2.1.1 Condições geológicas e distribuição em solos

Os depósitos de ETR formam-se via processos primários, como atividades magmáticas, hidrotermais e metamórficas, além de secundários, que estão relacionados ao intemperismo e ao transporte sedimentar (Dushyantha *et al*., 2020; Landim *et al*., 2022). A disponibilidade desses elementos nos solos ou crostas intemperizadas (Wu *et al*., 2024) depende do material parental, das condições climáticas e de processos geoquímicos e biológicos (Ramos et al.,

2016a). A intensidade do intemperismo controla a liberação desses elementos a partir dos minerais fonte (Silva *et al*., 2018; Wu *et al*., 2024).

Os ETR estão presentes em mais de 270 minerais, principalmente em fosfatos, carbonatos, haletos, óxidos de Fe/Mn, e silicatos (Feitosa *et al*., 2020; Brilhante *et al*., 2024). Os elementos pesados, juntamente com Y, estão associados a minerais como xenotima, euxenita, samarskita e gadolinita; já os elementos leves ocorrem em monazita, bastnasita, lanthanita, allanita, cerianita, britolita e loparita (Khan *et al*., 2017; Balaram, 2019). No entanto, apenas bastnasita, monazita e xenotima apresentam concentrações viáveis para exploração econômica (Ramos *et al*., 2016a; Jouini *et al*., 2022).

Bastnasita, um carbonato enriquecido com elementos leves, ocorre em veios, pegmatitos e zonas de metamorfismo de contato, e é caracterizado pelas cores branca, bege, cinza, marrom, amarela ou rosa de brilho perolado, vítreo ou oleoso a opaco. Monazita e xenotima, ambos fosfatos, são frequentemente associados. A Monazita, rica em elementos leves, contém tório e requer cuidados especiais no manejo dos resíduos devido à sua radioatividade. Apresenta-se nas cores amarelas à marrom, ou marrom-alaranjada com brilho vítreo e resinoso, e forma-se sob baixa temperatura e pressão. A xenotima, por sua vez, é rica em elementos pesados, forma-se sob condições de alta temperatura e pressão e ocorre como cristais marrom-amarelados a marrom-avermelhados de brilho vítreo a resinoso (Khan *et al*., 2017).

A mineralogia e a geoquímica do material parental, associadas a processos pedogenéticos como lixiviação, oxirredução e erosão, controlam a abundância e a distribuição dos ETR ao longo do perfil do solo (Paye *et al*., 2016; Feitosa *et al*., 2020; Wu *et al*., 2022). Solos derivados de rochas ígneas, xistos e arenitos tendem a apresentar maiores concentrações desses elementos (Ramos *et al*., 2016a).

Apesar da sua complexidade, a relação entre as concentrações de ETR no material parental e no solo pode ser avaliada por meio de sua assinatura geoquímica (Feitosa *et al*., 2020). Fatores como a presença de minerais argilosos, pH, processos de adsorção/dessorção e teores de matéria orgânica também influenciam sua dinâmica e distribuição (Kotelnikova; Rogova; Stolbovab, 2021; Ramos *et al*., 2016a; Jalali; Lebeau, 2021).

O comportamento dos ETR nos solos varia significativamente entre os grupos leves e pesados. Elementos leves tendem a se associar a solos argilosos, enquanto os pesados ocorrem com mais frequência em solos arenosos (Ramos *et al*., 2016a). De modo geral, elementos leves são mais abundantes e apresentam maior mobilidade, sendo preferencialmente transportados via escoamento superficial e subterrâneo, resultando em maior disponibilidade no ambiente (Turra, 2018; Paye *et al*., 2016).

A distribuição dos lantanídeos nos solos ocorre por meio de processos de complexação, adsorção e troca iônica. A sorção depende das propriedades químicas dos elementos, da composição da matéria orgânica, e da presença de complexos organometálicos (Kotelnikova; Rogova; Stolbovab, 2021; Fedotov *et al*., 2019).

A adsorção de ETR nos solos é influenciada pelo tipo e teor de argila, assim como pelas concentrações de silicatos de Al e óxidos de Fe e Mn, sendo estes últimos os mais eficientes na adsorção. A sorção de La varia conforme o pH e o tipo de adsorvente: ocorre como precipitação superficial em óxidos de Mn e como pequenos complexos em óxidos de Ti e Fe, evidenciando o papel fundamental da mineralogia nesse processo. A adsorção de La, Y, Pr e Gd depende do pH e da capacidade de troca catiônica do solo, enquanto a disponibilidade de La, Ce, Gd e Y aumenta com a diminuição do pH e do potencial redox (Ramos *et al*., 2016a).

Em solos, os ETR interagem com a matéria orgânica de forma semelhante a outros elementos-traço. Solos com maior capacidade de troca catiônica e pH elevado favorecem a adsorção desses elementos. A matéria orgânica desempenha papel importante nesse processo, pois fornece cargas negativas, especialmente em solos intemperizados. No entanto, sua fração orgânica solúvel contribui na dessorção dos ETR nos solos (Ramos *et al*., 2016a; Turra, 2018).

A estabilidade da ligação com substâncias húmicas depende da razão molar entre estes elementos e o carbono orgânico dissolvido (COD). Nessas condições, as concentrações de ETR em solução são inversamente correlacionadas com o pH do solo e diretamente correlacionadas aos teores de COD (Ramos *et al*., 2016a).

Ao analisarem 144 amostras de 88 locais distribuídos pelo Brasil, Paye *et al*. (2016) verificaram que a concentração de ETR em solos superficiais e

subsuperficiais está diretamente relacionada à mineralogia do material de origem, enquanto a imobilização e o fracionamento dependem de características do solo, como textura, composição de argila e propriedades físico-químicas, fortemente influenciadas por processos pedogênicos.

As concentrações desses elementos apresentaram correlação significativa com a matéria orgânica, e sobretudo, com os óxidos de Fe, Mn e Ti. Solos desenvolvidos a partir de rochas ígneas alcalinas apresentaram os maiores teores de ETR, seguidos por ambientes de rochas sedimentares, sedimentos argilosos não consolidados, rochas metamórficas, ígneas básicas, sedimentos arenosos, siltes não consolidados e rochas ígneas ácidas. Quanto à classificação dos solos, a abundância de ETR seguiu a ordem decrescente: Vertissolos > Nitossolos > Cambissolos > Latossolos > Neossolos > Luvissolos > Gleissolos > Argissolos > Plintossolos > Planossolos > Espodossolos.

Com isso, destacam ainda que a mobilidade e disponibilidade natural dos ETR nos solos são controladas principalmente pelos teores de Fe e Mn, pela presença de argila e matéria orgânica, pelo pH e pela capacidade de troca catiônica (Paye *et al*., 2016). Apesar de ocorrerem naturalmente em baixas concentrações em solos, plantas, água e atmosfera, podem se acumular nesses sistemas devido a *inputs* antropogênicos (Turra, 2018), principalmente via atividades de mineração e agricultura (Paye *et al*., 2016).

2.1.2 Mecanismos de absorção e transporte em plantas

A concentração e o fracionamento de ETR em plantas variam conforme a disponibilidade no solo, as espécies vegetais e as características lito-pedológicas do ambiente (Tao *et al*., 2022). A adsorção e dessorção desses elementos são influenciadas pelas propriedades físico-químicas do solo, dinâmica da água e interações com minerais (Kovaříková; Tomášková; Soudek, 2019). A biodisponibilidade nas plantas está relacionada a fatores como tipos de argila, teor de carbono orgânico, pH, potencial redox, exsudação radicular, capacidade de troca catiônica, presença de ligantes, valência dos ETR, atividade microbiana e interações com outros elementos (Tao *et al*., 2022; Turra *et al*., 2019).

Devido à maior mobilidade no solo, os elementos leves são mais facilmente absorvidos pelas raízes e encontrados em maiores concentrações nos tecidos vegetais em comparação aos elementos pesados (Ramos *et al*., 2016a; Kovaříková; Tomášková; Soudek, 2019). Contudo, a concentração de ETR no solo não representa apenas a fração biodisponível, pois inclui formas ligadas à estrutura cristalina dos minerais (Khan *et al*., 2017).

Embora possam absorver ETR pelas folhas via fertilizantes ou resíduos, a principal via de entrada ocorre pelo sistema radicular. As raízes das plantas desempenham funções importantes como absorção e transporte de água e nutrientes, assim como o acúmulo de substâncias de reserva (Jalali; Lebeau, 2021; Turra, 2018).

A mobilidade dos ETR nas plantas varia entre os tecidos, sendo a absorção e o transporte iniciados principalmente pelas raízes, onde esses elementos formam quelatos com metabólitos vegetais. A partir dos pelos radiculares, os lantanídeos alcançam o xilema e então são translocados para outras partes da planta (Jalali; Lebeau, 2021; Kotelnikova; Rogova; Stolbovab, 2021). Em razão da diferença no gradiente de potencial de pressão entre as extremidades dos vasos condutores do xilema, associada à taxa de transpiração e à força de coesão da água, os elementos ETR são mobilizados junto à água e nutrientes inorgânicos, (Taiz *et al*., 2017).

A concentração de ETR nas plantas varia consideravelmente, influenciada pelas características do ambiente e pelas diferenças entre as espécies vegetais (Ramos *et al*., 2016a; Kotelnikova; Rogova; Stolbovab, 2021). Em condições naturais, as plantas apresentam baixas concentrações desses elementos, com exceção das espécies hiperacumuladoras (Tao *et al*., 2022).

Os ETR podem competir com outros elementos, como o Ca, em diferentes processos biológicos, o que poderia explicar o mecanismo de absorção dos lantanídeos pelas plantas. Assim como outros minerais, estes elementos em baixas concentrações podem ser benéficos, porém apresentam toxicidade quando acumulados em níveis elevados (Jalali; Lebeau, 2021; Tao *et al*., 2022).

Em condições naturais, o fracionamento de ETR nas plantas geralmente segue o padrão: solo > raiz > folha > caule > semente. As concentrações dos elementos tendem a decrescer na ordem: Ce > La > Nd > Pr > Gd > Sm, embora

variações possam ocorrer, especialmente nas folhas, na qual La pode ser mais abundante do que Ce. Em plantas comumente conhecidas como pteridófitas – vascularizadas, mas destituídas de flores, frutos ou sementes, como as samambaias – o padrão pode diferir, seguindo a ordem: Ce > La > Pr > Nd (Kovaříková; Tomášková; Soudek, 2019).

Brioschi *et al*. (2013) e Xu *et al*. (2002) observaram que as concentrações de ETR são superiores nas partes subterrâneas das plantas, seguindo a ordem: raiz > folha > caule. Esse padrão é atribuído à maior taxa de acúmulo de ETR do substrato para a raiz em relação à sua translocação para os tecidos aéreos (Tyler, 2004). Em contrapartida, Miao *et al*. (2011) relataram a sequência folha > raiz > caule, indicando maior acúmulo nas folhas. De modo geral, essas variações nas concentrações de ETR podem refletir a mobilidade diferencial desses elementos entre espécies distintas (Dinh; Dobo; Kovacs, 2022).

Estudos têm avaliado a distribuição, absorção e os efeitos dos ETR em diferentes grupos, como pteridófitas, gimnospermas (p.ex. pinheiros) e angiospermas (p.ex. gramíneas) (Tao *et al*., 2019; Kovaříková; Tomášková; Soudek, 2019; Kotelnikova; Rogova; Stolbovab, 2021; Turra *et al*., 2019; Grosjean *et al*., 2019; Ashraf *et al*., 2022). No entanto, são necessários estudos mais aprofundados voltados à fisiologia vegetal para compreender melhor os mecanismos específicos de fracionamento, transporte e bioacumulação destes elementos nos diferentes grupos vegetais.

2.1.3 Impactos dos lantanídeos sobre organismos aquáticos e terrestres

Com o aumento do uso de ETR nas últimas décadas, suas concentrações e redistribuição na litosfera, nos recursos hídricos e na biota têm sido significativamente alteradas (Paye *et al*., 2016; Adeel *et al*., 2019). No entanto, o conhecimento sobre seus impactos ecotoxicológicos ainda é limitado, especialmente quanto aos efeitos biológicos das misturas de lantanídeos e à possível variação de toxicidade ao longo da série (Fleurbaix *et al*., 2022).

Diferentes estudos têm evidenciado efeitos ecológicos dos ETR em plantas, microrganismos do solo e animais terrestres (Tommasi *et al*., 2021; Egler *et al*., 2022; Zhang *et al*., 2022; Zhang *et al*., 2023; Ribeiro *et al*., 2024; Martina; Ferroni; Marrocchino, 2025), bem como organismos aquáticos

(González *et al*., 2015; Fleurbaix et al., 2022; Lachaux *et al*., 2022; Markich *et al*., 2024). A toxicidade dos ETR varia conforme o método de exposição, a idade dos organismos e pelas características físico-químicas dos elementos. Em geral, apresentam efeitos estimulantes em baixas concentrações e efeitos inibitórios ou tóxicos em doses mais elevadas (Gwenzi *et al*., 2018).

Em ambientes hídricos, os ETR podem ser liberados naturalmente pelo intemperismo de rochas e transportados por erosão e sedimentação, ocorrendo em frações particulada ou dissolvida, a depender da química da água, pH e potencial redox (Piarulli *et al*., 2021; Qiu *et al*., 2024). No entanto, atividades humanas contribuem significativamente para sua presença, como o uso de Gd em agentes de contraste para ressonância magnética, além da mineração, processamento de ETR e outras atividades industriais, que liberam esses elementos por águas residuais e emissões atmosféricas (Trapasso *et al*., 2021; Atinkpahoun *et al*., 2020). Em áreas urbanas, também são lixiviados aos sistemas hídricos por escoamento superficial a partir de resíduos industriais (Atinkpahoun *et al*., 2020; Gao *et al*., 2023).

A presença crescente desses elementos têm sido associada a danos fisiológicos em espécies aquáticas, como estresse oxidativo, desequilíbrio iônico, inibição enzimática e toxicidade reprodutiva, afetando crescimento, sobrevivência e reprodução. As consequências ecológicas incluem alterações nas comunidades, rompimento de cadeias alimentares e modificação dos ecossistemas (Banaee *et al*., 2025).

Outro fator preocupante é a possível contaminação proveniente de resíduos eletrônicos que contém alto teor de ETR. No entanto, esses elementos apresentam baixa mobilidade em solos sob condições físico-químicas naturais, exceto em meios altamente ácidos, o que reduz o risco de contaminação, salvo condições ambientais específicas e atípicas (Brewer; Dror; Berkowitz, 2022).

O impacto das atividades de mineração na contaminação por ETR têm sido amplamente investigado. Embora os efeitos sejam mais intensos nas proximidades das minas, sua influência tende a diminuir consideravelmente com a distância (Tian *et al*., 2018). Por outro lado, rejeitos com elevados teores de ETR trocáveis, ou seja, facilmente mobilizáveis no solo, podem provocar contaminação difusa, facilitando a lixiviação desses elementos para reservatórios de água doce e a contaminação de solos agrícolas irrigados (Liu *et*

al., 2019). Fatores como acidez, baixa capacidade de troca catiônica, baixo teor de matéria orgânica e competição por locais de adsorção favorecem a lixiviação desses elementos (Dinali *et al*., 2019a; Sager; Wiche, 2024).

Em solos agrícolas, os ETR são introduzidos principalmente por fertilizantes fosfatados (Silva *et al*., 2019; Turra *et al*., 2019; Ribeiro *et al*., 2024), geralmente oriundos de fosforitos (rochas sedimentares) e carbonatitos (rochas ígneas), sendo estes últimos mais enriquecidos em ETR (Silva *et al*., 2019). Esses fertilizantes geralmente são aplicados por espalhamento foliar, tratamento de sementes e raízes, ou como estimuladores de crescimento (Adeel *et al*., 2019; Tao *et al*., 2022). Embora os ETR sejam encontrados em diferentes vegetais, não são considerados essenciais para as plantas, e podem exercer efeitos fisiológicos positivos ou negativos, conforme a concentração e espécie vegetal (Turra, 2018; Turra *et al*., 2019; Kovaříková; Tomášková; Soudek, 2019; Jalali; Lebeau, 2021). A dinâmica de absorção dos ETR pelas plantas em solos tratados com diferentes fontes fosfatadas ainda é pouco compreendida, embora esses produtos amplamente utilizados na agricultura brasileira representem uma importante via de entrada desses elementos nos solos, com possíveis riscos à sustentabilidade ambiental (Silva *et al*., 2019).

Em organismos terrestres, La e Ce são os ETR mais estudados, enquanto há poucas informações sobre elementos pesados e seus coloides (Egler *et al*., 2022). A maioria dos estudos foi realizada em plantas, com poucas pesquisas voltadas aos efeitos em animais. Em plantas, os ETR apresentam efeito bifásico, caracterizado pela hormese: em baixas concentrações, podem estimular processos fisiológicos como fotossíntese e tolerância ao estresse; em concentrações mais elevadas, podem induzir toxicidade, estresse oxidativo e interferir na sinalização celular mediada por Ca (Martina; Ferroni; Marrocchino, 2025). Além disso, o acúmulo de ETR no solo pode levar à bioacumulação, afetando comunidades microbianas e causando impactos adversos na biota terrestre, como mortalidade, alterações reprodutivas e redução da mobilidade em invertebrados (Egler *et al*., 2022).

Os ETR tendem a se acumular no solo devido à forte capacidade de adsorção, podendo ser transferidos ao longo da cadeia trófica, incluindo seres humanos. Esses elementos podem causar impactos nos organismos terrestres, e a exposição prolongada também pode resultar em efeitos prejudiciais à saúde

humana. Apesar das lacunas no conhecimento sobre sua toxicidade, a bioacumulação de ETR em órgãos e tecidos pode desencadear efeitos fisiológicos ou patológicos. Concentrações elevadas desses elementos têm sido associadas à toxicidade específica de órgãos, inibição do crescimento, pneumoconiose, distúrbios respiratórios e neurológicos (Poniedziałek *et al*., 2017; Gwenzi *et al*., 2018; Pagano *et al*., 2019; Chen *et al*., 2020; Wei *et al*., 2020; Liu *et al*., 2023b). No Brasil, uma análise recente sobre a exposição humana e ambiental aos ETR em áreas de mineração de ouro no nordeste da Amazônia indicou risco ecológico potencial moderado a alto nas regiões com maior concentração desses elementos. Contudo, os riscos à saúde humana decorrentes da ingestão de solo por crianças e adultos foram considerados baixos (>1) nos locais avaliados (Pereira *et al*., 2023).

2.2 Potencial das plantas para avaliação de áreas contaminadas

Poluentes químicos são comumente classificados como inorgânicos, com destaque para os metais, e orgânicos, compostos por estruturas à base de carbono. Ambos os grupos podem ser tóxicos e persistentes no ambiente, a depender de sua composição e concentração. Entre os inorgânicos, os metais se destacam por sua estabilidade e potencial de bioacumulação. Esses elementos, embora naturalmente presentes na crosta terrestre, podem causar efeitos adversos significativos à biota e à saúde humana quando suas concentrações aumentam, seja naturalmente ou por atividades antrópicas (Popek, 2018).

As plantas possuem a capacidade de remover substâncias inorgânicas e orgânicas do solo e da água, utilizando mecanismos distintos que variam conforme a espécie e as condições do entorno (Antoniadis *et al*., 2017a; Kafle *et al*., 2022). Assim, a atenuação dos contaminantes é determinada pela interação entre plantas, microrganismos e fatores ambientais que afetam esse processo (Dary *et al*., 2010).

A fitorremediação é uma estratégia ecológica que utiliza organismos vegetais e os microrganismos da rizosfera para absorver, estabilizar, transferir ou degradar substâncias em solos, água e sedimentos contaminados (Liu *et al*., 2020a; Nedjimi, 2020; Shen *et al*., 2022). Devido à sua ampla gama de

aplicações, essa técnica pode ser utilizada na investigação da contaminação por metais, elementos potencialmente tóxicos, poluentes orgânicos, como pesticidas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), radionuclídeos, contaminantes emergentes, micropoluentes, entre outros (Sharma; Singh; Manchanda, 2015; Antoniadis *et al*., 2017; Liu *et al*., 2020a; Kurade *et al*., 2021; Alsafran *et al*., 2022; Chen; Chen; Chen, 2022; Kafle *et al*., 2022; Lei *et al*., 2023; Wani *et al*., 2023).

As plantas podem ser aplicadas no monitoramento e na remediação de áreas degradadas por meio de diferentes processos, como a fitoestabilização, fitoextração, fitovolatilização, fitofiltração, rizofiltração, fitodegradação e rizodegradação. A fitoestabilização visa reduzir a biodisponibilidade de substâncias contaminantes no solo. A fitoextração promove a absorção e possibilita a remoção dessas substâncias. A fitovolatilização envolve a absorção de contaminantes e liberação atmosférica na forma de compostos voláteis, seja diretamente por um mecanismo semelhante à transpiração, ou indiretamente via atuação das raízes que aumentam a volatilidade dos contaminantes. A fitofiltração e a rizofiltração utilizam, respectivamente, plantas hidroponicamente cultivadas e de raízes em ambientes saturados para absorver essas substâncias tóxicas presentes em águas subterrâneas, residuais e superficiais. Já a fitodegradação promove a transformação ou degradação de poluentes em partes da planta. Quando esse processo ocorre na rizosfera, é denominado rizodegradação (Liu *et al*., 2020a; Yan *et al*., 2020; Kafle *et al*., 2022).

Segundo Sharma, Singh e Manchanda (2015), as plantas utilizadas na fitorremediação devem apresentar características como crescimento rápido, alta tolerância a contaminantes, resistência a doenças e pragas, denso sistema radicular e de brotos, este último composto por primórdios caulinares e foliares (Couselo *et al*., 2012; Simpson, 2019), além de não serem atraentes para animais, a fim de evitar a transferência de contaminantes via cadeia trófica (Bruce *et al*., 2003). Esses vegetais não devem também ser específicos para um único elemento, o que possibilita a remediação simultânea de diferentes substâncias (Miretzky; Saralegui; Cirelli, 2004).

Embora alguns elementos sejam fundamentais para as plantas, em concentrações elevadas tornam-se tóxicos por interferirem nos processos metabólicos (Kumar *et al*., 1995). Esses elementos podem ser classificados em micronutrientes essenciais, como Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e Zn, e elementos não

essenciais, como As, Cd, Co, Cr, Hg, Pb, Sb e Cr, que são tóxicos mesmo em baixas concentrações (Mocek-Płóciniak *et al*., 2023). Nutrientes como N, P e K, apesar de fundamentais também podem causar efeitos negativos quando em excesso. No entanto, plantas acumuladoras e hiperacumuladoras apresentam mecanismos fisiológicos que evitam essa intoxicação, como agentes quelantes que reduzem a toxicidade ao se ligarem aos contaminantes retidos nas raízes ou brotos (Praveen; Pandey, 2020).

Esses vegetais são geralmente caracterizados pela capacidade de fixar metais, especialmente nas partes aéreas, em concentrações que podem ser centenas de vezes superiores às observadas em espécies não hiperacumuladoras (Van der Ent *et al*., 2013; Yan *et al*., 2020; Ashraf *et al*., 2022). A avaliação do potencial dessas plantas, por sua vez, envolve dois índices: o fator de bioconcentração, que expressa a proporção da concentração na planta em relação ao meio, e o fator de translocação, que indica a proporção de acúmulo do elemento nos brotos em relação às raízes (Wu *et al*., 2011; Kafle *et al*., 2022).

O uso de estratégias baseadas em plantas apresenta custos mais baixos do que tecnologias convencionais e é considerado uma alternativa sustentável para o monitoramento de solos e águas contaminadas (Kafle *et al*., 2022). No entanto, seu uso isolado pode ser limitado por fatores como a complexidade dos contaminantes, tempo de tratamento e a dificuldade de implementação em larga escala. Sendo assim, para otimizar a eficiência, é importante combinar diferentes abordagens de remediação, como métodos físicos, químicos, microbianos ou simbioses de plantas com fungos micorrízicos (Antoniadis *et al*., 2017; Liu *et al*., 2020a; Nedjimi, 2021; Kafle *et al*., 2022).

Diversos estudos têm investigado espécies vegetais capazes de tolerar ou responder eficientemente à contaminação por substâncias orgânicas e inorgânicas. Embora várias apresentem potencial, destacam-se especialmente as pertencentes à família Brassicaceae e ao grupo anteriormente denominado Pteridophyta, que inclui samambaias e licófitas (Prasad; Freitas, 2003; Praveen; Pandey, 2020; Wani *et al*., 2023). Essas últimas, além de atuarem como indicadores ecológicos (Della; Falkenberg, 2018; Silva; Mehltreter; Schmitt, 2018), destacam-se pela capacidade de absorver, estabilizar e degradar uma ampla gama de contaminantes.

2.3 Samambaias e Licófitas

Samambaias e licófitas são plantas vasculares desprovidas de flores, frutos e sementes. Anteriormente eram reunidas sob o grupo *Pteridophyta*, porém estudos recentes revelaram que essas linhagens não formam um grupo monofilético. As licófitas pertencem à classe Lycopodiopsida e representam a linhagem mais basal entre as plantas vasculares, enquanto as samambaias (classe Polypodiopsida), são grupo-irmão das gimnospermas e angiospermas (PPG I, 2016; Almeida, 2023; Salino *et al*., 2023).

Estima-se que ocorram cerca de 1.338 espécies de licófitas, distribuídas em 18 gêneros e três famílias, além de 10.578 espécies de samambaias, pertencentes a 319 gêneros e 38 famílias. No Brasil, são reconhecidas 188 espécies, 11 gêneros e três famílias de licófitas, e 1.222 espécies, 141 gêneros e 36 famílias de samambaias (PPG I, 2016; Santiago *et al*., 2023; Santos *et al*., 2023). Segundo a Flora e Funga do Brasil (2025), 527 espécies são endêmicas, ou seja, estão restritas a ambientes específicos, como ilhas oceânicas e relevos específicos (Kessler, 2010).

Samambaias e licófitas apresentam diferentes hábitos, podendo ser terrestres, aquáticas, epífitas ou rupícolas. As terrestres vivem em contato com o solo; as aquáticas flutuam durante todo o seu ciclo de vida; as epífitas crescem sobre outras plantas, obtendo luz e nutrientes da água da chuva; e as rupícolas se desenvolvem sob rochas (Zuquim *et al*., 2008). Essas plantas são pantropicais ou mesmo cosmopolitas, sendo encontradas também em ecossistemas temperados, subtropicais e áreas próximas à Antártida (Santiago et al., 2023). No Brasil, estão presentes na Amazônia, Caatinga, Cerrado, Mata Atlântica, Pampa e Pantanal (Prado *et al*., 2015).

A diversidade de samambaias segue um gradiente latitudinal em que há maior riqueza nos trópicos, especialmente em ambientes úmidos e de temperatura moderada (Kessler, 2010), condição que favorece seu desenvolvimento devido a dependência de umidade para a reprodução (Zuquim *et al*., 2008).

Samambaias e licófitas ocorrem em paisagens afetadas por processos naturais e antrópicos, como desmatamento, mineração, poluição por metais e elementos potencialmente tóxicos (Chang *et al*., 2009; Sharpe; Mehltreter;

Walker, 2010; Walker; Sharpe, 2010; Andreola *et al*., 2022; Fasani *et al*., 2022; Guzmán-Cornejo *et al*., 2023). Para lidar com esses contaminantes, desenvolveram mecanismos adaptativos, incluindo sistemas antioxidantes eficientes, além da capacidade de transportá-los e compartimentalizá-los em vacúolos (Praveen; Pandey, 2020). Além disso, por serem espécies pioneiras, estabelecem-se em substratos pobres, o que contribui para a fertilidade do solo, retenção de água e controle da erosão (Walker; Sharpe, 2010; Guzmán-Cornejo *et al*., 2023). Também atuam na revegetação e apresentam potencial para fitorremediação (Praveen; Pandey, 2020; Guzmán-Cornejo *et al*., 2023).

2.3.1 Absorção de metais e ETR

Samambaias e licófitas são sensíveis às mudanças ambientais, o que as torna valiosas bioindicadoras da saúde dos ecossistemas terrestres (delos Angeles *et al*., 2025). Diversas espécies são empregadas na avaliação de áreas contaminadas devido à sua capacidade de absorver metais e semimetais (Praveen; Pandey, 2020).

As principais hiperacumuladoras de As pertencem à ordem Pteridales, como *Pteris vittata* e *Pityrogramma calomelanos,* da família Pteridaceae. Outras espécies demonstram propriedades fitorremediadoras, como *Nephrolepis cordifolia* e *Hypolepis muelleri*, na fitoestabilização de Cu, Pb, Zn e Ni; *Pteris umbrosa* e *Pteris cretica*, que acumulam As nas folhas; e *Adiantum capillus-veneris*, que acumula o elemento nas raízes. *Dennstaedtia davallioides* pode atuar na fitoestabilização de Cu e Zn, enquanto *Polypodium cambricum* fitoestabiliza Zn em solos de regiões temperadas. Já *Adiantum philippense* e *Adiantum caudatum* são fitoextratores de Pb e Ni (Praveen; Pandey, 2020). *Blechnum orientale*, por sua vez, é capaz de acumular metais e também hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) (Zhu *et al*., 2013).

Embora apresentem menor biomassa, samambaias de ambientes aquáticos também acumulam metais de forma eficiente (Praveen; Pandey, 2020). No estudo de Dhir *et al*. (2011), *Salvinia natans* acumulou Cr, Fe, Ni, Cu, Pb e Cd em concentrações entre 6 e 9 mg/g (peso seco), além de Co, Zn e Mn com cerca de 4 mg/g (peso seco). Bennicilli *et al*. (2003) conduziu experimentos com *Azolla caroliniana* e demonstrou a capacidade da espécie em acumular

grandes quantidades de Hg (II), Cr (III) e Cr (VI), atingindo entre 70 mg/kg e 964 mg/kg (peso seco), comprovando sua eficácia na purificação de águas contaminadas.

Entre as plantas capazes de acumular ETR, as samambaias se destacam como as principais acumuladoras e hiperacumuladoras (Grosjean *et al*., 2019; Wang *et al*., 2024b). Por meio da fitoextração, absorvem ETR do solo e os transportam das raízes para a parte aérea, demonstrando tolerância a esses elementos. No entanto, a distribuição dos ETR entre os órgãos da planta varia conforme a espécie, concentração dos elementos e as características do solo (Dinh; Dobo; Kovacs, 2022; Wang *et al*., 2024b). Para que uma planta seja considerada hiperacumuladora de ETR, deve apresentar concentrações elevadas no sistema aéreo e fator de bioconcentração, definido como a razão entre a concentração desses elementos na parte aérea e no solo, superior a 1 (Wang *et al*., 2024b).

De acordo com Ozaki *et al*. (2000), a análise de 96 espécies de samambaias de diferentes gêneros e famílias, como *Asplenium* (Aspleniaceae), *Polystichum* e *Dryopteris* (Dryopteridaceae) e *Diplazium* (Woodsiaceae), revelou concentrações significativas de La e Ce, determinadas por Análise por Ativação Neutrônica Instrumental (INAA). Estudos mais recentes focaram em *Dicranopteris linearis*, uma espécie comum de regiões tropicais e subtropicais (Dinh; Dobo; Kovacs, 2022), e investigaram a acumulação e a distribuição de ETR, avaliando a alta absorção desses elementos e o potencial de recuperação (Zhenggui *et al*., 2001; Liu *et al*., 2020b; Jally *et al*., 2021; Liu *et al*., 2021a). Le Jean *et al*. (2023) analisaram *Dryopteris erythrosora* utilizando a técnica de microfluorescência de raios X (μ-XRF), observando o acúmulo de ETR nos diferentes órgãos, com alta resolução em amostras frescas, congeladas e hidratadas. Araújo *et al*. (2012) investigaram a bioacumulação de Ce, La, Sm e Sc em *Alsophila sternbergi*i (samambaia-açu) nos núcleos Picinguaba e Itutinga-Pilões do Parque Estadual da Serra do Mar. Os lantanídeos foram determinados por meio da técnica INAA, e os valores médios nas folhas variaram entre 0,20 mg/kg e 40,7 mg/kg.

Cunha *et al*. (2012) estudaram a distribuição de ETR em *Gleichenia sp.* e *Adiantum sp.* nas proximidades da mina de Pitinga, no estado do Amazonas. A análise por ICP-MS de amostras de folhas calcinadas revelou concentrações

elevadas, consistentes com sua abundância natural nos solos da região. Wang *et al*. (2023) avaliaram a acumulação, translocação e fracionamento de ETR por ICP-MS em quatro espécies de samambaias em áreas urbanas em Guangzhou, China. *Dicranopteris linearis* e *Blechnum orientale* apresentaram os maiores valores de ΣETR nas folhas (848,7 ± 383,8 mg/kg e 1046,8 ± 483,0 mg/kg, respectivamente), indicando forte capacidade de translocação, e possibilitando a fitoextração e fitorremediação. Em contrapartida, *Cibotium barometz* e *Pteris ensiformis* acumularam maiores concentrações nas raízes (59,0 ± 115,2 mg/kg e 72,4 ± 32,6 mg/kg, respectivamente), sugerindo potencial para fitoestabilização.

Ashraf *et al*. (2022) identificaram potenciais espécies hiperacumuladoras de ETR leves (La, Ce, Sm, Pr e Nd) em uma área de mineração localizada em Minas Gerais. Foram coletados 54 espécimes vegetais de 11 famílias, destacando-se a samambaia rupícola *Christella dentata*, da família Thelypteridaceae. Ocorrendo em margens de rios em florestas ombrófilas semidecíduas, essa espécie apresentou elevadas concentrações de ETR leves em seu sistema aéreo. As análises foram feitas por ICP-MS, com variação entre os indivíduos coletados (n = 6): La (190-703 mg/kg), Ce (115-1872 mg/kg), Pr (32-144 mg/kg), Nd (105-478 mg/kg) e Sm (9-48 mg/kg). Embora estudos complementares sejam necessários, os resultados indicam seu potencial como hiperacumuladora e aplicabilidade na fitorremediação desses elementos.

Apesar da identificação de samambaias com potencial hiperacumulador por Grosjean *et al*. (2019), dos registros de outras espécies por Jalali e Lebeau (2021) e das espécies confirmadas por Chen, Chen e Chen (2022), ainda são necessárias mais pesquisas para aprofundar o conhecimento e ampliar a aplicação dessas plantas no monitoramento ambiental e na avaliação de contaminantes. Isso porque, entre as limitações atuais, destaca-se a baixa biomassa e o sistema radicular superficial das samambaias, que restringem sua atuação às camadas superiores do solo, podendo limitar sua eficácia nessas aplicações (Wang *et al*., 2024b).

Além disso, é fundamental que futuros estudos integrem abordagens fisiológicas, moleculares, ômicas e geoquímicas para compreender os mecanismos específicos de fracionamento, transporte, translocação e

acumulação de ETR em diferentes espécies (Ashraf *et al*., 2022; Le Jean *et al*., 2023).

2.4 Labilidade, biodisponibilidade e análise de especiação química

Elementos químicos liberados no ambiente, por fontes naturais ou antrópicas, apresentam diferentes graus de mobilidade, o que pode favorecer sua dispersão entre a atmosfera, os corpos d'água, o solo e a biota. A mobilidade é definida como a capacidade de elementos, íons e moléculas se moverem entre esses compartimentos (Humez *et al*., 1997). Uma vez introduzidos no sistema, podem redistribuir-se entre as fases do ciclo ambiental por meio de vários mecanismos de transporte, frequentemente ocorrendo simultaneamente (Roberts; Nachtegaal; Sparks, 2005; Popek, 2018).

A análise do teor semi-total fornece uma estimativa da concentração dos elementos em amostras ambientais e pode indicar possível contaminação. No entanto, esse dado é insuficiente para avaliar o comportamento e os efeitos adversos de metais e elementos potencialmente tóxicos no ambiente (Kim *et al*., 2015). Assim, uma avaliação mais precisa da mobilidade, toxicidade e dos possíveis impactos ambientais requer o estudo da biodisponibilidade, labilidade e especiação química, parâmetros que fornecem informações sobre a forma química dos elementos e sua interação com os organismos no ecossistema (Gemeiner, 2021).

Apesar de amplamente utilizado em diversas áreas científicas, como química, ciências do solo, biologia e ecotoxicologia, o conceito de biodisponibilidade ainda carece de uma definição precisa. Esse debate se estende à padronização dos métodos analíticos, fundamental para a aplicação confiável na avaliação de riscos ambientais (Kim *et al*., 2015). Portanto, para uma abordagem eficaz, a biodisponibilidade deve ser compreendida enquanto conceito e método operacional, com base em extrações químicas ou bioensaios, sendo sempre vinculada ao contexto específico da análise (Harmsen, 2007).

Com base nessa perspectiva, Kim *et al*. (2015) destacam que apenas duas autoridades científicas tentaram integrar a definição conceitual e operacional de biodisponibilidade: o *National Research Council* (NRC) e o grupo de trabalho da *International Organization for Standardization* (ISO). O NRC

(2003) introduziu o termo 'processos de biodisponibilidade', definido como os processos físicos, químicos e biológicos que determinam a exposição dos organismos a compostos químicos presentes em solos e sedimentos. Foram identificados cinco processos principais: liberação de contaminantes da fase sólida, transporte até a membrana dos organismos, passagem pela membrana fisiológica e incorporação via processos metabólicos. O estudo utilizou métodos físicos, químicos e biológicos para medir a biodisponibilidade, enfatizando que não há um método universal e que a abordagem deve considerar as condições locais (NRC, 2003; Kim *et al*., 2015).

A diretriz ISO 17402, elaborada pelo grupo ISO/TC 190, propões três etapas conceituais para avaliar a biodisponibilidade de contaminantes em solos: disponibilidade ambiental (presença e mobilidade dos metais), a biodisponibilidade ambiental (absorção pelos organismos) e biodisponibilidade toxicológica (efeitos decorrentes dessa absorção) (ISO 17402 2008; Kim *et al*., 2015).

O conceito de labilidade dos complexos metálicos baseia-se em dois critérios: a cinética de associação/dissociação nas reações de complexação volumétrica e o fluxo interfacial de metais livres gerado pela dissociação das espécies complexas (Van Leeuwen, 2000). A IUPAC (2014) define labilidade como uma característica de espécies químicas relativamente instáveis e transitórias ou estáveis, mas reativas, recomendando que o termo seja sempre contextualizado. De modo geral, a labilidade refere-se à facilidade de rompimento das ligações metálicas em complexos. Compostos lábeis apresentam alta taxa de substituição nas reações, enquanto os inertes possuem ligações mais difíceis de romper, com taxas mais lentas (Gemeiner, 2021).

Outro ponto central é a especiação química, definida pela IUPAC (2014) como a identificação e quantificação de uma ou mais espécies químicas em uma amostra. A análise envolve a determinação do contaminante alvo, estado de oxidação, associações e complexos com sólidos e espécies dissolvidas, geometria molecular e conjunto de ligantes associados. Trata-se de uma abordagem multidisciplinar que considera aspectos químicos, físicos e biológicos. Quanto mais parâmetros forem caracterizados, maior a compreensão do comportamento desses elementos no ambiente, sua geoquímica, biodisponibilidade e potencial toxicidade (Brown; Foster; Ostergren, 1999;

Roberts; Nachtegaal; Sparks, 2005; Szynkowska; Pawlaczyk; Maćkiewicz, 2018).

2.5 Indicadores de contaminação e mobilidade ambiental

Um elemento ou composto introduzido no meio ambiente que compromete o equilíbrio ecológico é denominado poluente. A poluição ambiental resulta da exploração agressiva dos recursos naturais, da urbanização e da industrialização, alterando a natureza de forma direta ou indireta. Há diversos tipos de poluentes, alguns dos quais persistentes e difíceis de decompor por processos biológicos, químicos ou de fotólise. Os poluentes podem incluir organismos biológicos, como bactérias e vírus; compostos químicos, como metais, hidrocarbonetos, pesticidas, agroquímicos e resíduos industriais; e fatores físicos, como variações de temperatura, turbidez e sólidos suspensos (Chormare; Kumar, 2022).

Diversos índices ambientais têm sido utilizados para compreender o comportamento dessas substâncias no ambiente, especialmente em áreas impactadas por atividades antrópicas, como mineração. Esses índices auxiliam na avaliação da mobilidade, biodisponibilidade e transferência de contaminantes entre compartimentos ambientais, como solo, água e organismos. Entre os principais indicadores descritos na literatura destacam-se o fator de bioacumulação, o fator de bioconcentração e o fator de biomagnificação (Popek, 2018; Szynkowska; Pawlaczyk; Maćkiewicz, 2018).

No que se refere à contaminação do solo, os índices geralmente avaliam a concentração de elementos em relação a valores de referência, conhecidos como valores de *background*. Dentre eles, destacam-se o fator de contaminação, o índice de geoacumulação e o fator de enriquecimento (Maaman *et al*., 2015; Antoniadis *et al*., 2017a,b,c; Shaheen *et al*., 2017).

Para avaliação em plantas, diferentes indicadores também são utilizados, como o índice solo-planta, o índice de poluição de plantas, o fator de translocação e o índice de tolerância (Antoniadis *et al*., 2017a). Neste estudo, optou-se pelo uso exclusivo do índice solo-planta, por oferecer uma medida direta da capacidade absorção e acúmulo de elementos pelas plantas a partir do solo. Esse índice reflete com objetividade o potencial de transferência de

elementos químicos do solo para os tecidos vegetais, sendo adequado aos objetivos da pesquisa.

2.5.1 Índice de mobilidade dos ETR do solo para a planta

O índice solo-planta, ao contrário dos índices baseados exclusivamente no solo ou na planta, depende simultaneamente das propriedades do solo e das características da planta. Para uma determinada concentração de um elemento no solo, esse índice considera apenas a fração efetivamente absorvida pela planta, estando intimamente ligado ao conceito de disponibilidade, que abrange tanto a matriz do solo quanto os mecanismos de absorção vegetal. Esse índice é comumente denominado fator de transferência (FT) e expressa a razão entre a concentração de ETR na planta e sua concentração no solo, conforme apresentado na Equação (1) (Shaheen; Rinklebe, 2015; Antoniadis *et al*., 2017a):

$$FT = [ETR]_{planta} / [ETR]_{solo} \qquad (1)$$

O FT é influenciado pelas propriedades físico-químicas do solo, dos elementos químicos e pelas espécies vegetais. A concentração dos elementos no solo também afeta sua disponibilidade para as plantas. A partir de determinado limite, aumentos na concentração de um elemento no solo nem sempre resultam em aumentos proporcionais na sua concentração nos tecidos vegetais. Assim, é comum que a adição de elementos ao solo leve à redução do FT, refletindo uma limitação na capacidade de absorção vegetal diante de teores elevados no meio (Antoniadis *et al*., 2017a).

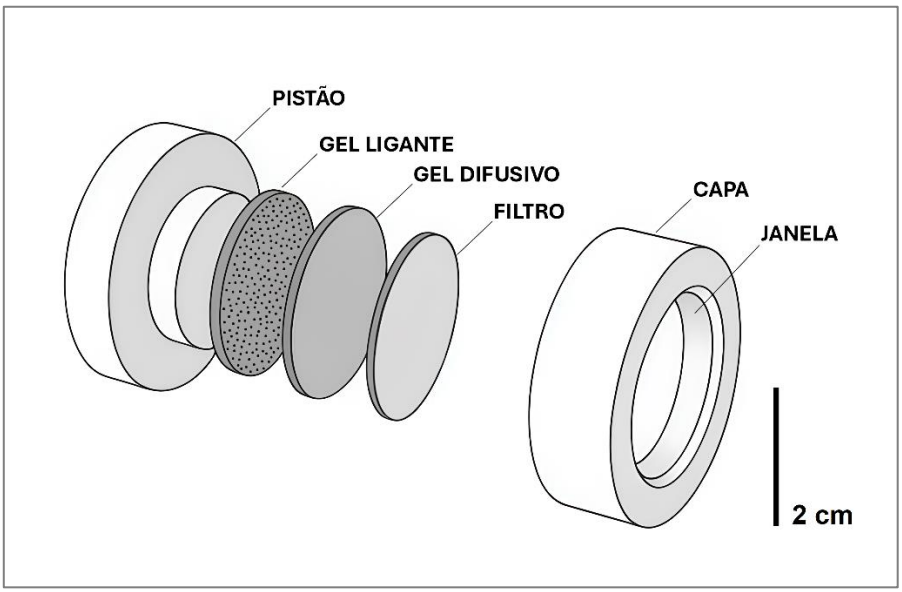
2.6 Técnica DGT

A técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (*Diffusive Gradients in Thin Films* – DGT) foi desenvolvida em 1994 por William Davison e Hao Zhang, pesquisadores da *Lancaster University* (Reino Unido). Inicialmente proposta para a amostragem *in situ* de metais em sistemas aquáticos, a técnica tem sido amplamente aplicada em diferentes áreas de pesquisa e sistemas ambientais (Davison; Zhang, 1994; Davison; Zhang, 2012).

Entre suas principais vantagens, destacam-se o baixo risco de contaminação durante o preparo e estocagem dos dispositivos, além da capacidade de amostrar elementos biodisponíveis no ambiente, tanto em formas orgânicas ou inorgânicas. A técnica é eficaz no monitoramento da qualidade de água, na especiação química, na análise de sedimentos e em estudos sobre processos dinâmicos em solos (Zhang; Davison, 2000; Davison; Zhang; Warnken, 2007; Davison; Zhang, 2012; Zhang; Davison, 2015).

A técnica DGT é baseada na amostragem passiva, o que permite a pré-concentração dos analitos durante um intervalo de tempo definido. Cada dispositivo é composto por duas peças de polipropileno: um pistão e uma capa. No pistão são montadas duas camadas de hidrogéis: uma de resina ligante, e sobre ela, um hidrogel de poliacrilamida, responsável por manter a difusão e o transporte de íons de forma constante. Uma membrana filtrante em nitrato de celulose é adicionada sobre os géis para proteção. Essas camadas são fixadas no interior das peças e, através de uma janela com abertura de 20 mm os dispositivos ficam expostos no sistema a ser monitorado, conforme ilustrado na Figura 2 (Davison; Zhang, 2016).

Figura 2 – Esquema do dispositivo DGT



Fonte: Adaptado de Bennett (2011).

Após a imersão dos dispositivos, é realizada em laboratório a eluição dos géis ligantes. Este procedimento consiste na separação dos íons adsorvidos na

resina ligante para uma solução, por meio da aplicação de reagentes específicos e sob constante agitação durante 24 horas. Concluída essa etapa, os géis são descartados e as soluções obtidas são preparadas para determinação.

Os princípios que fundamentam a técnica DGT baseiam-se na Primeira Lei da Difusão de Fick, estabelecida pelo transporte passivo de substâncias de regiões de maior para menor concentração. Sendo assim, estabelece-se um fluxo de espécies lábeis que se difunde através do agente difusivo, formando um gradiente de concentração entre a resina ligante e o sistema amostrado (Chostak *et al*., 2015).

Dessa forma, os fluxos (*F*) dos analitos que se difundem pela resina difusiva para o agente ligante são expressos de acordo com as equações abaixo (Zhang; Davison, 1995):

$$F = D(C_b - C') / \Delta g \qquad (2)$$

Em que **D** representa o coeficiente de difusão do analito na resina difusiva, estabelecido em laboratório e em condições controladas, $\mathbf{C_b}$ é a concentração lábil do analito em solução, **C'** é a concentração do analito no agente ligante e **Δg** é a espessura da resina difusiva mais a membrana filtrante.

Se a capacidade de retenção do analito pelo agente ligante for significativa para manter o gradiente de concentração, impossibilitando a saturação do mesmo, a concentração **C'** será igual a zero, sendo representada pela Equação 3:

$$F = D.C_b / \Delta g \qquad (3)$$

Sendo $F = M / At$, em que **M** é a massa do analito, **A** é área da janela do dispositivo e **t** o tempo, a equação 2 pode ser alterada por:

$$M = D.C_b.t.A / \Delta g \qquad (4)$$

A massa **M** retida do analito no agente ligante é obtida após o procedimento de eluição, indicada através da Equação 5:

$$M = C_e(V_{eluente} + V_{gel}) / f_e \qquad (5)$$

Em que $\mathbf{C_e}$ é a concentração do analito na solução eluida, $\mathbf{V_{eluente}}$ é o volume da solução eluente, $\mathbf{V_{gel}}$ é o volume do agente ligante e f_e é o fator de eluição do analito, obtido em condições controladas.

Estando **M** definida e as variáveis **D**, **t**, **A** e **Δg** conhecidas, a concentração $\mathbf{C_b}$ do analito na solução de imersão dos dispositivos é determinada através da Equação 6:

$$C_b = M.\Delta g / D.t.A \qquad (6)$$

Apesar de significativos avanços no desenvolvimento metodológico da técnica, a escolha das resinas e a otimização dos dispositivos ainda dependem do comportamento das espécies químicas a serem amostradas. Além disso, as características físico-químicas do ambiente, como força iônica e pH, podem influenciar de maneira significativa a interação entre os analitos e a camada ligante, impactando a eficiência da adsorção e a precisão dos resultados. Dessa forma, a adaptação dos dispositivos a diferentes matrizes ambientais continua sendo um desafio, demandando ajustes nas condições experimentais.

Simultaneamente, tem-se explorado a aplicação de princípios de química verde para tornar a técnica mais sustentável. A substituição do gel de poliacrilamida por agarose, um material natural e atóxico, exemplifica um avanço importante, visando reduzir a toxicidade dos reagentes e simplificar o processo (Eismann *et al*., 2023). Embora esse desenvolvimento represente um passo positivo, a minimização de resíduos e consumo de energia ainda são aspectos que necessitam de maior atenção para uma integração completa dos princípios da química verde na técnica.

2.6.1 Aplicação em solos

Embora tenha sido desenvolvida para investigar a labilidade de elementos-traço em águas naturais (Davison; Zhang, 1994), a técnica DGT demonstrou versatilidade, sendo aplicada na avaliação da biodisponibilidade de metais e nutrientes em solos e sedimentos (Zhang *et al*., 1998; Lehto, 2016; Li; Ajmone-Marsan; Padoan, 2023; Senila *et al*., 2024; Marrugo-Madrid *et al*., 2021; Wei *et al*., 2022; Senila; Kovacs, 2024). A possibilidade de otimizar os dispositivos com diferentes resinas ligantes amplia seu uso para análise de

elementos-traço, além de cátions, ânions e espécies potencialmente tóxicas (Garmo *et al*., 2003; Davison; Zhang, 2012).

Quando aplicada na análise de solos e sedimentos, a técnica DGT permite mensurar as concentrações de íons livres ou fracamente complexados com ligantes orgânicos e inorgânicos na solução dos poros do solo (Zhang *et al*., 1998; Zhang *et al*., 2014; Lehto, 2016). Esse modelo por difusão oferece vantagens sobre os métodos convencionais de extração, pois quantifica somente os íons livres no meio (Gemeiner, 2021).

Quando o dispositivo é inserido no solo umedecido, as concentrações dos íons locais diminuem. Os elementos lábeis são transportados da solução do solo – ou água intersticial – através da difusão e ligação com a resina presente no dispositivo DGT. Isso resulta em uma reposição dos elementos na solução, além da dessorção dos íons da fase sólida para a água dos poros nas camadas de solo próximas ao dispositivo. Assim, a técnica DGT mensura diretamente o fluxo médio de espécies lábeis em direção ao dispositivo durante o tempo de imersão, interpretado como a concentração média desses elementos na interface solo-dispositivo (Gemeiner, 2021).

No entanto, diferentemente da aplicação da técnica em corpos hídricos, ao avaliar a disponibilidade de metais ou nutrientes nos solos, deve-se considerar a mobilidade e a reposição cinética da fase sólida (Zhang *et al*., 2014). Ao comparar a concentração do analito na solução do solo ($C_{SOL.SOLO}$) com a medida obtida pelos dispositivos (C_{DGT}), é possível identificar três cenários distintos relacionados à cinética de dessorção e ao fluxo dos elementos, os quais são caracterizados pelo índice de reabastecimento (R) (Zhang *et al*., 1998; Gemeiner, 2021).

Um valor de $R > 0,8$ indica uma capacidade de fornecimento rápida e sustentada de metais a partir da fase sólida do solo. Um $R < 0,1$ caracteriza um reabastecimento limitado da solução do solo, com mobilização reduzida de metais da fase sólida. Quando $0,1 < R < 0,8$, o reabastecimento ocorre de forma intermediária, sugerindo uma mobilização moderada (Zhang *et al*., 1998; Senila et al., 2024).

Dessa forma, o valor de R é calculado por meio da Equação (7), o que indica a capacidade da fase sólida do solo em reabastecer o analito na solução do solo (Babalola; Zhang, 2021; Senila et al., 2024):

$$R = C_{DGT} / C_{SOL.SOLO} \quad (7)$$

Em que R representa a proporção entre C_{DGT} e $C_{SOL.SOLO}$, sendo considerado um indicador da taxa de dessorção do respectivo elemento da fase sólida para a solução do solo. Valores baixos de R indicam uma taxa de dessorção reduzida, enquanto valores elevados sugerem uma maior taxa de dessorção. Dessa forma, o valor de R pode refletir as frações lábeis e potencialmente biodisponíveis dos ETR no solo (Degryse *et al*., 2009; Gemeiner *et al*., 2021).

2.6.2 Avaliação da labilidade de ETR em solos e sedimentos

Apesar do uso de métodos convencionais, como dispositivos otimizados com Chelex 100, na análise da biodisponibilidade elementar em solos e sedimentos, a avaliação de ETR nessas matrizes ainda se encontra em estágio incipiente, com poucos estudos de validação e aplicação *in situ*.

No trabalho desenvolvido por Yuan *et al*. (2018) foi realizada a determinação simultânea dos quinze ETR utilizando a técnica DGT, com diferentes agentes ligantes, incluindo cinco tipos de resinas de troca iônica: Chelex 100, D418, D001-cc, 001x7 e HSTY®-SS. Diversos experimentos de validação foram conduzidos para examinar as respostas da técnica em condições de laboratório, incluindo avaliação da cinética de ligação em soluções mistas, coeficiente de difusão, influência da força iônica e do pH da solução na adsorção destes elementos. As resinas foram avaliadas simultaneamente por meio de imersão dos dispositivos em soluções sintéticas por 24 horas à temperatura ambiente. Entre as resinas testadas, o gel ligante Chelex 100 apresentou as maiores eficiências de absorção para os quinze elementos (>95%), sendo, portanto, adotada nos experimentos subsequentes. As eficiências de eluição da Chelex 100, utilizando soluções de ácido clorídrico (HCl) 2M, variaram de 86,5% a 93,8%. Os efeitos do pH e da força iônica foram examinados através da imersão dos dispositivos em 2 L de soluções mistas

contendo cerca de 25 mg/L de cada íon, sob agitação a 25,5 C durante 8 horas. O pH das soluções foi ajustado para os valores de 3,04, 3,94, 4,96, 6,04, 6,85, 7,89 e 9,05, com força iônica constante em 0,01 mol/L de NaCl. As forças iônicas das soluções foram testadas por concentrações de NaCl variando de 0,01 a 1000 mM e pH constante em 5. A absorção dos quinze ETR pela resina manteve-se linear durante o tempo de imersão e se mostrou independente do pH e da força iônica.

Além disso, os dispositivos DGT também foram aplicados em amostras de solo da região de Maoniuping, província de Sichuan, China. Foram coletadas oito amostras de solo com até 20 cm de profundidade, provenientes de uma área de mineração de ETR, margens de estrada e uma área agrícola próxima. As análises realizadas por ICP-MS, revelaram que a concentração de ETR nos solos variou de 17,44 a 30971,64 mg/kg, sendo aproximadamente 95% constituídos por ETR leves. Os ETR pesados, como Ho a Lu, foram relativamente raros. As concentrações obtidas por DGT nos oito locais de amostragem variaram entre 0,03 e 29,53 µg/L nos solos de mineração, entre 0,08 e 38,82 µg/L nas pilhas de rejeitos, entre 0,02 e 1,98 µg/L nos solos às margens da estrada e 0,03 e 2,79 µg/L em solos agrícolas, respectivamente. Embora a absorção de íons de ETR pela resina Chelex 100 possa ser influenciada pela presença de cátions como Pb, Cu, Zn e Cd, que competem pelos mesmos sítios de ligação, os resultados deste estudo sugerem que os dispositivos DGT otimizados com Chelex 100 são eficazes para a avaliação simultânea de ETR no ambiente.

Huang *et al*. (2021) descreveram os procedimentos para a validação da técnica voltada à análise de lantanídeos em sedimentos estuarinos e marinhos. Experimentos preliminares em laboratório demonstraram que os géis de Chelex 100 apresentaram eficiências de absorção entre 78% e 92,3% para todos os ETR. Para validar o método, foram conduzidos diferentes experimentos, incluindo a análise da absorção de massa ao longo do tempo, determinação do coeficiente de difusão em diferentes valores de pH (3,9, 6,5 e 8,1), avaliação do fator de eluição e interferência da força iônica. Para a análise da acumulação de massa em função do tempo, conjuntos de dispositivos foram inseridos em triplicata em coluna de água contendo 20 µg/L de ETR, força iônica ajustada em 0,01 mol/L de $NaNO_3$ e pH 6,5. Esses experimentos foram conduzidos ao longo

de três a quatro dias. A eficiência de absorção e eluição foi avaliada por meio de imersão dos dispositivos em soluções contendo 100 µg/L de ETR, com força iônica ajustada de 0,01 mol L de $NaNO_3$ e pH 6,7, durante 24 horas. A resina Chelex 100 demonstrou elevada capacidade de absorção, variando entre 78,0% e 91,3%, com desvio padrão relativo (RSD) entre 2,7% e 4,3% para cada ETR, confirmando sua elevada afinidade com cada um dos elementos.

O procedimento de eluição adotado por Huang *et al*. (2021) diferiu do empregado no estudo de Yuan *et al*. (2018), em que foi utilizada uma solução de HNO_3 1M, resultando em uma recuperação superior a 80% para todos os elementos. A resina também demonstrou total capacidade de ligação para todos os ETR. O efeito da força iônica também foi investigado em soluções de 100 µg/L de ETR com força iônica de 0,7, 0,1, 0,001 e 0,0001 mol/L de $NaNO_3$ sob pH 7 durante 7 a 8 horas. Os resultados indicaram que a variação da força iônica não afetou os dispositivos no período examinado. Os experimentos de absorção de massa ao longo do tempo confirmaram que a técnica DGT com Chelex 100 segue o modelo teórico proposto, apresentando linearidade nos valores de pH testados (3,9, 6,6 e 8,1) durante três a quatro dias. Após os procedimentos realizados em laboratório, dispositivos DGT específicos para sedimentos (18 mm x 150 mm) otimizados com resina Chelex 100 foram implantados em áreas estuarinas e marinhas da região de *Gold Coast*, Queensland, Austrália, por três dias. Os amostradores foram inseridos em sedimentos de uma área de 1 m², com aproximadamente 5 cm da janela acima da interface sedimento-água e 10 cm abaixo. Todos os ETR foram detectados em concentrações acima de seus respectivos limites de detecção (LD), com exceção de Tm e Lu nos sedimentos estuarinos. As determinações também foram realizadas via ICP-MS. Este estudo apresentou pela primeira vez, a aplicação validada *in situ* da técnica DGT para investigação de ETR em uma matriz heterogênea, indicando que a resina Chelex 100 pode ser utilizada de forma eficiente em ambientes naturais ou contaminados, sob diferentes faixas de pH e condutividade elétrica.

3 OBJETIVOS

Objetivo geral

Investigar o comportamento dos ETR no sistema solo-planta, com foco na quantificação das concentrações semi-totais desses elementos no solo, na avaliação de sua biodisponibilidade e no acúmulo nas plantas, em uma área com histórico de atividades mineradoras.

Objetivos específicos

1. Caracterizar as concentrações de ETR no solo em pontos com distintos níveis de impacto ambiental, ao longo de três campanhas consecutivas de amostragem.
2. Avaliar a labilidade dos ETR no solo por meio de extração química utilizando dispositivos DGT, analisando a eficácia dessa técnica na estimativa da fração lábil e potencialmente biodisponível para absorção pelas plantas.
3. Quantificar o acúmulo de ETR em samambaias e calcular o fator de transferência solo-planta, diferenciando o comportamento dos elementos leves e pesados entre diferentes espécies.
4. Analisar a relação entre fração lábil/biodisponível e acúmulo em plantas utilizando testes estatísticos, tais como análise de normalidade e regressão linear, para compreender os processos de mobilidade e retenção no sistema solo-planta.

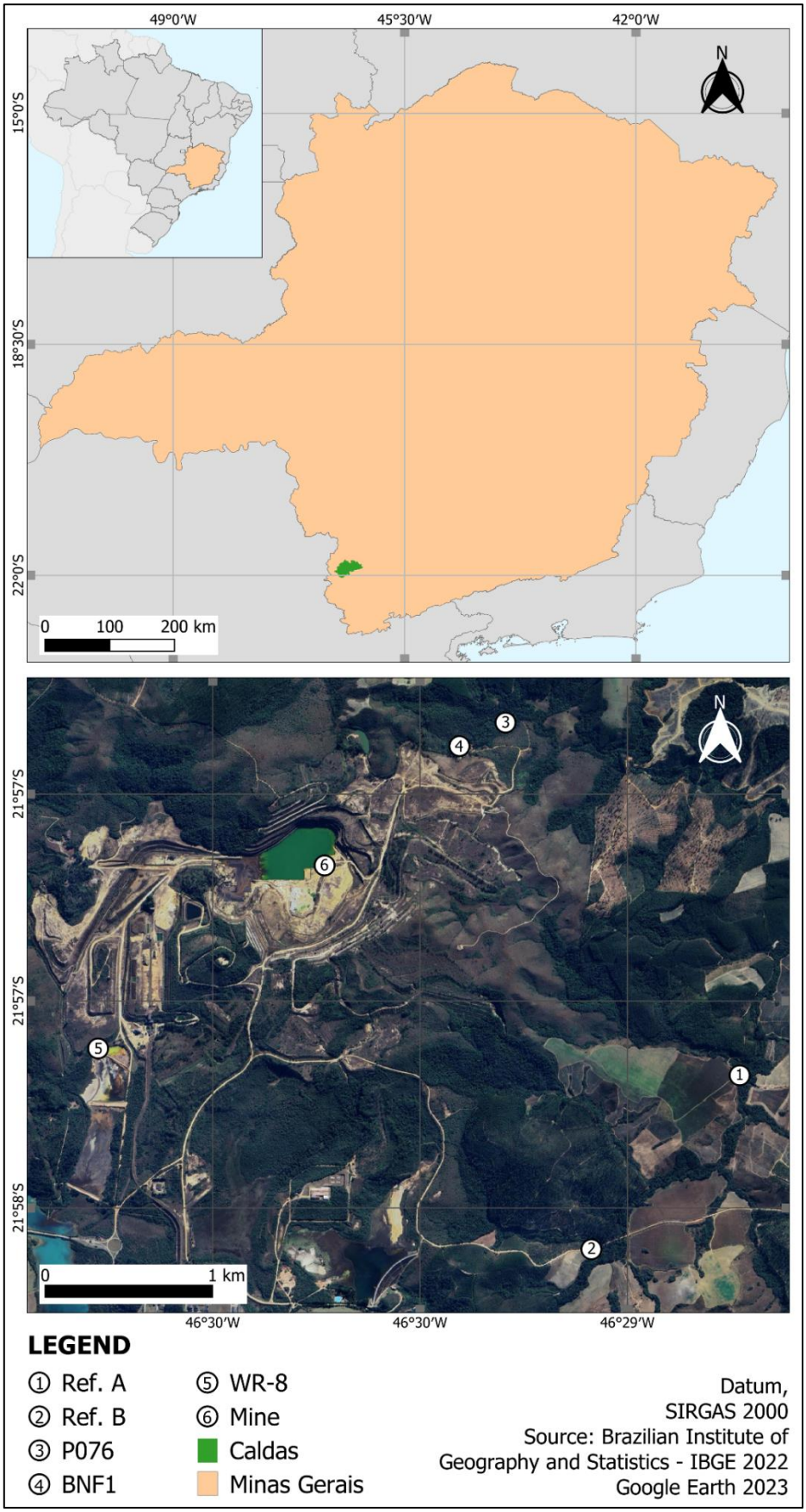
4 ÁREA DE ESTUDO

4.1 Unidade em Descomissionamento de Caldas (UDC)

A mina Osamu Utsumi – atualmente denominada Unidade em Descomissionamento de Caldas (UDC) – faz parte do Complexo Alcalino de Poços de Caldas (CAPC) e foi inaugurada em 6 de maio de 1982, sendo a primeira unidade de extração e beneficiamento de minério para a produção de concentrado de urânio (U) no país. Operou comercialmente pela Unidade de Tratamento de Minério (UTM) das Indústrias Nucleares do Brasil (INB) até meados de 1995. Após a suspensão das operações, a responsabilidade pelo controle, descomissionamento e remediação da área passou à INB (Campos *et al*., 2011).

A unidade está localizada nas proximidades do município de Caldas, no sul de Minas Gerais, região sudeste do Brasil (Figura 3) e ocupa uma área de aproximadamente 15 km² (Fernandes; Franklin; Gomiero, 2008). Durante os anos de operação, foram produzidas 1.172 toneladas de U_3O_8, com lavra realizada em diferentes frentes de mineração e de processamento físico e químico para a obtenção de *yellowcake*, utilizado no ciclo do combustível nuclear (Souza; Silveira; Pereira, 2013; Eismann, 2017; Gemeiner *et al*., 2021). Estima-se que, no decorrer de mais de uma década de mineração, 94,5 x 10^6 toneladas de rochas tenham sido removidas (Fernandes; Franklin; Veiga, 1998).

Figura 3 – Visão geral da UDC e pontos de amostragem



Fonte: Elaboração própria utilizando Google Earth Pro e *software* QGIS.

Apesar dos procedimentos legais em andamento para a recuperação ambiental da área, ainda é possível identificar diversas problemáticas decorrentes das atividades de mineração, como a formação da cava da mina a céu aberto, a presença de barragem de rejeitos e as áreas de disposição de rejeitos estéreis, conhecidas como bota-foras (BF). Ao todo, existem oito bota-foras dentro da unidade, sendo os de número 4 e 8 os mais relevantes, com volumes estimados em 12,4 e 14,8 milhões de metros cúbicos, respectivamente. Esses bota-foras são resultados da exploração do minério, enquanto as demais são oriundas da decapagem (Souza; Silveira; Pereira, 2013; Gemeiner, 2020). Juntos, os BF-4 e BF-8 concentram cerca de 60% do total de rochas removidas durante a fase operacional da mina (Fernandes; Franklin; Gomiero, 2008).

Os principais riscos associados aos rejeitos de U são a radiação gama, decorrente do decaimento do rádio (Ra), a dispersão de poeira radioativa pelo vento, bem como o gás radônio (Rn) e seus subprodutos radioativos. Além disso, a mineração de U também está associada às altas concentrações de metais potencialmente tóxicos, que constituem uma das principais fontes de contaminação das águas superficiais (Campos *et al*., 2011). Contudo, um dos maiores problemas ambientais relacionado às pilhas de rejeitos é a geração de drenagem ácida de mina (DAM), causada pela exposição de minerais de sulfeto. A principal reação envolvida é a oxidação da pirita (FeS_2), um mineral amplamente distribuído em veios de quartzo de rochas ígneas e metamórficas, assim como em algumas rochas sedimentares com predomínio de matéria orgânica e condições redutoras. A reação da FeS_2 com o oxigênio e a água resulta na produção de ácido sulfúrico (Casagrande; Moreira; Targa, 2019; Thomas; Sheridan; Holm, 2022).

Os microrganismos também desempenham um papel crucial nesse processo, facilitando a oxidação da FeS_2, seguida pela oxidação de Fe(II) para Fe(III) (Manahan, 2013). A DAM é geralmente caracterizada por baixos valores de pH, muitas vezes inferiores a 3,5 (Akcil; Koldas, 2006). Nessas condições, a mobilidade de metais e outros cátions é significativamente aumentada, resultado em graves contaminações ambientais (Thomas; Sheridan; Holm, 2022).

As principais pilhas de rejeitos (4 e 8) da unidade foram dispostas próximas a duas importantes bacias hidrográficas da região: o Rio Verde e o Ribeirão das Antas. Apesar da impermeabilidade comprovada na base dessas

pilhas, ainda há o risco de contaminação ambiental por percolação e infiltração de fluidos da drenagem ácida (Souza; Silveira; Pereira, 2013; Gemeiner, 2021).

A DAM oriunda do BF-4 é coletada em um único tanque de retenção e bombeada para a cava da mina. No caso do BF-8, apenas um volume parcial da drenagem ácida é captado em uma lagoa artificial próxima, sendo posteriormente encaminhado para uma lagoa de neutralização. Nesse ponto, a DAM é tratada por meio da adição de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) e óxido de cálcio (CaO), elevando o pH para valores alcalinos entre 10 e 12 (Fernandes; Franklin; Veiga, 1998; Gemeiner, 2021). Nessa faixa de pH, ocorre a precipitação de metais e radionuclídeos, facilitando sua remoção. Após o tratamento, a água é liberada no Ribeirão das Antas, e o lodo restante, que contém diuranato de cálcio (DUCA), sulfato de cálcio ($CaSO_4$), hidróxidos de Al e Fe, é descartado na barragem de rejeitos (Fernandes; Franklin; Veiga, 1998; Fernandes; Franklin, 2001; Fernandes; Franklin; Gomiero, 2008; Gemeiner, 2021).

O processo de moagem do minério consiste na adição de um oxidante, como a pirolusita, e posterior lixiviação por ácido sulfúrico (H_2SO_4). A solução obtida era misturada com um solvente orgânico e hidróxido de amônio (NH_4OH), possibilitando a extração e precipitação de urânio. As etapas de processamento químico geraram grandes quantidades de resíduos líquidos e sólidos, os quais foram neutralizados com $CaCO_3$ e CaO em um pH 9. Em seguida, esses resíduos eram transferidos para a barragem de rejeitos. O efluente líquido era ainda tratado com $BaCl_2$ para reter o Ra solúvel, e o precipitado movido para lagoas de decantação. O excedente era então liberado no ambiente (Fernandes *et al*., 1996; Fernandes; Franklin; Gomiero, 2008; Gemeiner, 2021).

Após a descontinuação das atividades da mina, o passivo ambiental gerado ainda requer estudos aprofundados para a compreensão dos processos biogeoquímicos. Apesar dos recentes esforços para a implementação de sistemas de monitoramento e tratamento ambiental (Souza; Silveira; Pereira, 2013), ainda são necessárias investigações aprofundadas sobre os níveis de contaminação nos diferentes compartimentos ambientais, incluindo análises de especiação química e avaliação da biodisponibilidade de metais, bem como os riscos associados à mina, aos bota-foras e áreas adjacentes. Tais medidas são essenciais para desenvolver estratégias eficazes de remediação, gestão e

preservação ambiental, garantindo a integridade dos ecossistemas locais e segurança da comunidade no entorno da unidade.

4.2 Cenário geológico e aspectos geomorfológicos

A área de estudo está inserida no CAPC, localizado na divisa dos estados de São Paulo (SP) e Minas Gerais (MG). Situado predominantemente em MG, este maciço da Era Mesozoica possui extensão de aproximadamente 800 km², sendo considerado uma das maiores manifestações alcalinas do mundo (Ellert, 1959; Ulbrich *et al*., 2002).

O CAPC tem sua origem em uma caldeira vulcânica, que se inicia com a elevação do embasamento, ocasionando distensões, fraturas e movimentos de massa. Em seguida, ocorre um longo período de atividade vulcânica, sucedido por processos climáticos tropicais úmidos que contribuíram para a sedimentação e o preenchimento dos condutos vulcânicos por grande quantidade de água de chuva, resultando na formação de lagos. Esse conjunto de eventos leva à subsidência dos blocos subjacentes, culminando na formação da caldeira (Sardinha *et al*., 2014).

Sua forma apresenta leve elipticidade, com o eixo maior estendendo-se por 35 quilômetros na direção NE-SW e o eixo menor por 30 quilômetros na direção NW-SE. Destaca-se a presença de um pequeno *stock* de foiaíto no limite NE, com cerca de 5 quilômetros de comprimento por 2,5 quilômetros de largura, separado do maciço por uma faixa de gnaisse de 1,5 quilômetros de largura (Ellert, 1959).

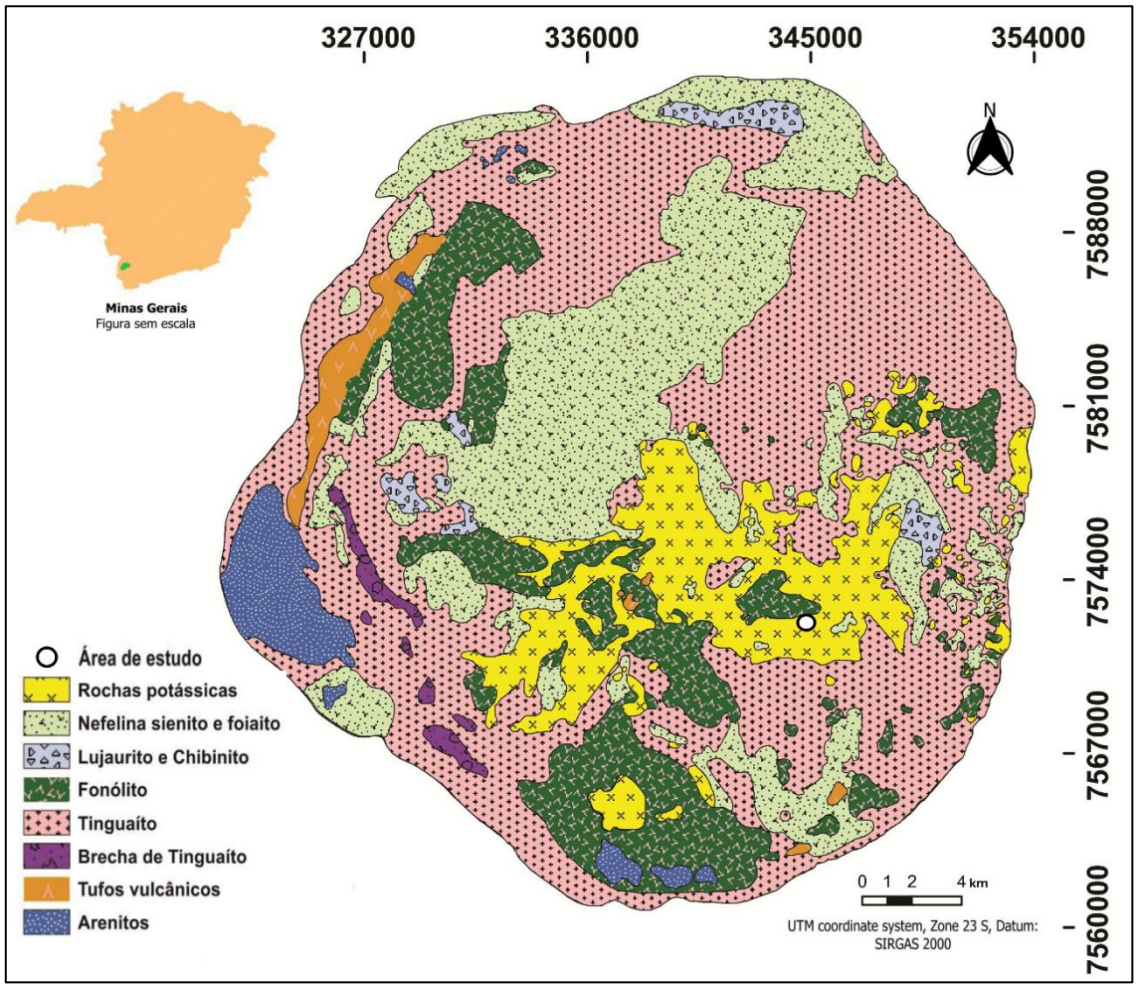
Embora o antigo edifício vulcânico não esteja preservado, remanescentes de sedimentos atribuídos à atividade vulcânica de Poços de Caldas estendem-se por 15 a 20 km além dos limites atuais do maciço, sugerindo que um amplo lençol de rochas piroclásticas tenha coberto toda a área. Além disso, são observados arenitos quartzosos de origem eólica da Formação Botucatu – Jurássico-Cretáceo Inferior – reconhecidos por sua estratificação cruzada em larga escala, e alguns leitos de siltito e arenito maciço que foram atribuídos à Formação Aquidauana do Carbonífero Inferior, mas que podem, na verdade, pertencer à Formação Pirambóia – Jurássico-Cretáceo Inferior (Ulbrich *et al*., 2002; Ulbrich *et al*., 2005).

O embasamento rochoso ao redor da paisagem e do maciço é caracterizado por um planalto dissecado, marcado por escarpas, serranias, cristas e picos topográficos irregulares. O relevo local é caracterizado como ondulado e forte ondulado, evidenciando intensos processos de erosão (Doranti *et al*., 2008; BDiA, 2023). As altitudes predominantes estão entre 900 e 1.300 m, com elevações que ultrapassam 1.400 m em cumes conspícuos, caracterizados por uma ampla variedade de rochas e expressiva diversidade mineralógica (Holmes; Pitty; Noy, 1992; Ulbrich *et al*., 2005).

Na região central do complexo, diversas rochas passaram por alterações devido a um intenso processo de metassomatismo potássico e infiltração de fluidos hidrotérmicos ricos em K e F (Guarino *et al*., 2021). Além disso, são evidentes em vários pontos as mudanças intempéricas das rochas alcalinas, especialmente considerando a extensa ocorrência de depósitos de bauxita e argila. A zona intemperizada inclui laterita argilosa espessa (~10 m) e depósitos de bauxitas que se formam especialmente nas cristas dos interflúvios, onde a drenagem livre permite a remoção gradual da sílica. O esgotamento da sílica propicia o isolamento e concentração do óxido de alumínio, que não forma caulinita na ausência de sílica dissolvida (Holmes; Pitty; Noy, 1992).

O maciço é composto principalmente por tipos de rochas félsicas, com K-feldspato e piroxênio sódico como minerais principais (Ulbrich *et al*., 2002). Este complexo é distinto em sua composição petrográfica, pois é predominantemente constituído por fonólitos ricos em potássio (K) e um conjunto correspondente de rochas vulcânicas alcalinas, subvulcânicas e plutônicas – tinguaítos e nefelina-sienitos (Figura 4). Essas rochas se destacam por geralmente apresentarem concentrações significativas de U, Th e ETR em sua composição (Schorscher; Shea, 1992; Waber; Schorscher; Peters, 1992; Ulbric *et al*., 2005). Ao longo da margem interna do complexo, é possível encontrar uma variedade de rochas pré-existentes à intrusão alcalina, como sedimentos e formações vulcânicas compostas por tufos, brechas, aglomerados e lavas ankaratríticas (Ellert, 1959; Bacha *et al*., 2020).

Figura 4 – Mapa geológico da Caldeira Vulcânica de Poços de Caldas



Fonte: Adaptado de Bacha *et al*., (2020).
Nota: Área de estudo com localização generalizada.

Extensas áreas nas partes internas foram alteradas hidrotermicamente e brecadas em decorrência da atividade subvulcânica tardia, resultando em diversas ocorrências mineralizadas, sendo o depósito de urânio, na localidade da UDC, a maior já desenvolvida (Ulbrich *et al*., 2005). Montes *et al*. (2016) identificaram diversas fases destas atividades hidrotermais na parte central do massivo, cuja composição mineralógica é dominada por microclina, ilita e esmectita, carbonato, haloisita, opacos, pirita, clorita e minerais secundários de ferro, como hematita, goethita e óxidos de ferro amorfos.

As rochas hospedeiras predominantes na UDC, situada na parte centro-oriental do complexo, podem ser agrupadas em três unidades principais: rochas fonolíticas, rochas nefelina-sieníticas e brechas. Também se observa a presença de rochas ultramáficas em diques de lamprófiro de flogopita (Ulbrich *et al*., 2005).

O depósito de urânio estava localizado a aproximadamente 200 m abaixo da superfície e caracterizava-se por uma mineralização primária de U-Th-Zr-Mo de baixo grau, além de uma mineralização em veios de *stockwork* de alto grau de U-Th-Zr-ETR-Mo em diversas rochas hospedeiras que sofreram alterações deutéricas e hidrotermais. A interação entre os fluídos hidrotermais e as rochas contribuiu ainda para a piritização e um intenso processo de metassomatismo de K (Waber; Schorscher; Peters, 1992; Fernandes *et al*., 2008).

4.3 Pedologia, clima e hidrografia

De acordo com o Banco de Dados e Informações Ambientais (BDiA), elaborado pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE, 2023), o solo predominante na área em que está inserido o complexo minero-industrial é classificado como Cambissolo Háplico Tb Distrófico e de textura argilosa (CXbd).

Os Cambissolos são solos em processo de desenvolvimento e referem-se ao material em estado de transformação. De acordo com o Sistema Brasileiro de Classificação de Solos – SiBCS (Embrapa, 2018), são solos caracterizados por um horizonte B incipiente, que se encontra abaixo de qualquer horizonte superficial, exceto um horizonte hístico com espessura superior a 40 cm. Além disso, o perfil do solo não deve atender aos critérios para a classificação como Chernossolos, Plintossolos ou Gleissolos (Lepsch, 2021).

Ocorrem por todas as regiões do Brasil, preferencialmente em áreas serranas ou montanhosas (IBGE, 2015), e representam cerca de 5,3% da área total do território, o que corresponde a 448.268 km² (Lepsch, 2021). Os perfis mais típicos dos Cambissolos são encontrados em áreas de relevo acidentado, caracterizando-se pela pouca profundidade, presença de argilas de atividade média a alta, variação discreta de textura e quantidades relativamente elevadas de minerais primários facilmente intemperizáveis. Entre as principais variações desse perfil típico, destacam-se os solos intermediários com os Latossolos e aqueles desenvolvidos a partir de sedimentos aluviais, presentes em áreas planas (Lepsch, 2021).

Conforme apresentado no SiBCS (2018), os Cambissolos são subdivididos em três subordens: Húmicos, Flúvicos e Háplicos. Os Húmicos apresentam um horizonte superficial espesso e escurecido, sendo mais comuns

em regiões montanhosas e mais frias; os Flúvicos são encontrados principalmente em planícies fluviais, enquanto os Háplicos, que são os mais comuns, englobam grandes grupos com características bastante variadas (Lepsch, 2021).

Grande parte dos Cambissolos está coberta por vegetação natural, pois se encontra em áreas montanhosas de difícil acesso e manejo. Em outros locais, esses solos encontram-se sob diferentes tipos de uso agrícola; no entanto, sua pouca espessura, natureza pedregosa e cascalhenta, além da baixa saturação por bases, impõem limitações à agricultura, tornando-os mais adequados a culturas perenes, pastagens e reflorestamento (Lepsch, 2021).Conforme a classificação climática proposta por Köppen e Geiger (1928), a área de estudo apresenta ocorrência dos climas Cwa – clima temperado úmido com inverno seco e verão quente – e Cwb – clima temperado úmido com inverno seco e verão moderadamente quente (Alvares *et al*., 2013; Santos *et al*., 2021).

A região apresenta duas estações bem definidas, com um período seco e outro chuvoso. As maiores precipitações ocorrem entre outubro e março, enquanto o intervalo de abril a setembro é caracterizado por estiagem. A precipitação média para os anos de 2021, 2022 e 2023 foi de 89,8 mm, 152,7 mm e 140,2 mm, respectivamente. No mesmo período, as temperaturas médias registradas foram de 18°C, 17,8°C e 18,5°C, sendo mais amenas entre outubro e março, e mais baixas de abril a setembro (INMET, 2024).

Duas bacias de drenagem atravessam o complexo, a das Antas e a Verde, e são responsáveis por drenarem cerca de 70% e 20% do platô, respectivamente. As águas de ambos os rios que drenam essas bacias são utilizadas na irrigação de plantações e pecuária (Fernandes; Franklin; Veiga, 1998). O Ribeirão das Antas flui na direção da cidade de Poços de Caldas, enquanto o rio Soberbo, outro importante curso d'água da região, flui na direção do município de Caldas (Fernandes; Franklin; Gomiero, 2008).

4.4 Vegetação

A cobertura natural de Minas Gerais (MG) inclui formações vegetais de três grandes Domínios: Cerrado, Mata Atlântica e Caatinga. Os dois primeiros são predominantes em relação à Caatinga, que ocupa uma pequena área em

uma região árida ao norte do território mineiro, composta por espécies adaptadas a longos períodos de seca (IBGE, 2019).

O Cerrado está presente em mais da metade da área total do estado. Sua vegetação não é considerada homogênea, pois é constituída por formações desde as mais abertas até as mais densas, formando um mosaico vegetacional (Coutinho, 2002) com indivíduos herbáceos, arbustivos e arbóreos. O Cerrado é composto por formações florestais, savânicas e campestres e que apresentam diferentes fisionomias. Enquanto nas formações florestais predominam grandes árvores que podem formar um dossel contínuo ou não, nas savânicas encontram-se árvores, arvoretas e arbustos dispersos entre herbáceas. Por outro lado, nas formações campestres, a vegetação lenhosa é praticamente ausente, sendo o ambiente dominado por herbáceas, como as gramíneas (Ribeiro; Walter, 2008). Embora possa ser caracterizada como xeromórfica e adaptada ao fogo, a vegetação do Cerrado também inclui fisionomias com plantas mais generalistas ou de áreas mais úmidas, como cerradões, matas ciliares e de galeria (Durigan; Ratter, 2006).

A Mata Atlântica é um complexo de ecossistemas de enorme importância, pois abriga parte significativa da biodiversidade do Brasil, com índices elevados de espécies endêmicas e ameaçadas, além de ser praticamente contínuo ao longo da costa brasileira, desde o Rio Grande do Norte até o Rio Grande do Sul. Este domínio inclui diversas formações florestais como a Floresta Ombrófila Densa, Floresta Ombrófila Mista, ou Mata de Araucárias, Floresta Estacional Semidecidual, Floresta Estacional Decidual, além de ecossistemas associados, como manguezais, vegetação de restinga e campos de altitude. Suas diversas fisionomias podem ser encontradas em fragmentos isolados e associadas ao Cerrado e ao Pantanal (Stehmann *et al.*, 2009).

No estado de MG, a Mata Atlântica surge como o segundo principal domínio em extensão, e é caracterizada pela densa cobertura arbórea nas áreas mais úmidas do estado, além da presença de lianas, epífitas como bromélias, orquídeas, samambaias, musgos e líquens. As diferentes formas de relevo, associadas aos aspectos climáticos e pedológicos contribuíram para o desenvolvimento de diferentes fitofisionomias no estado. Ao sul e a oeste, a paisagem transita para o Cerrado, a região central é marcada pela presença dos Campos Rupestres, e ao leste observa-se a presença da Floresta Atlântica.

Nesse quadro, surgem ainda faixas de transição de difícil caracterização e áreas de contato entre as Florestas Estacionais e as Savanas (Rodrigues; Augustin; Nazar, 2023).

O complexo minero-industrial da INB está instalado em uma região fortemente antropizada, na qual se destacam, além das atividades de mineração, áreas de uso agrícola e plantios de eucalipto. A vegetação nativa é composta por fragmentos de Cerrado e Mata Atlântica, com formações campestres, savânicas e de Mata Estacional. Nas porções mais abertas, predominam arbustos e vegetação herbácea, como gramíneas e samambaias. Também são observados pequenos fragmentos florestais, com vegetação mais densa e de porte arbóreo. Já as demais áreas exibem cobertura florestal mais fechada, composta predominantemente por árvores nativas ou por plantações de eucaliptos.

5 AMOSTRAGEM

5.1 Áreas amostradas

O local de estudo foi subdividido em seis áreas distintas, considerando os níveis de contaminação e a presença de vegetação circundante. Em todos os pontos definidos, foram coletadas amostras de solo e de plantas para análise. Duas áreas de referência (Ref. A e Ref. B) foram identificadas nos arredores da unidade, selecionadas por estarem afastadas das zonas impactadas pela atividade mineradora. Os demais pontos de amostragem incluíram uma área de vegetação dentro da unidade (P076), uma região no entorno do bota-fora 8 (WR-8), outra adjacente ao bota-fora 4 (BNF1) e uma área próxima à cava da mina.

Na primeira campanha de amostragem (2021), foram selecionados apenas três pontos: Referência A, BNF1 e WR-8, devido ao tempo limitado disponível para a coleta de dados em campo. Na segunda campanha (2022), foi incluído apenas um novo ponto, correspondente à cava da mina, em virtude da sua importância ambiental, dada a complexidade e o elevado grau de contaminação na área. Na terceira campanha (2023), adicionou-se o ponto P076, originalmente planejado como ponto de referência, porém, apesar de apresentar menor impacto antrópico, não foram observadas diferenças significativas em relação aos pontos BNF1 e WR-8. Assim, a seleção e inclusão

dos pontos ao longo das campanhas buscaram ampliar a representatividade espacial e compreender melhor os diferentes graus de impacto na área de estudo.

O ponto Referência A (Figura 5) localiza-se na parte externa da unidade, entre as coordenadas 21º57.558 S e 046º28.410 W. É caracterizada como uma região descampada e pela presença de fragmentos de vegetação nas proximidades. No entanto, é possível notar intervenções antrópicas nas imediações, como o uso do solo para fins produtivos e o cultivo de eucaliptos.

Figura 5 – Área de Referência A



Fonte: Dados da pesquisa.

A área de Referência B (Figura 6), embora localizada a uma considerável distância do complexo de mineração (21º58.163 S e 046º28.925 W), encontra-se circundada por monoculturas de eucalipto e pastagens. A região é atravessada por estradas não pavimentadas e, nas imediações, observam-se pequenos fragmentos isolados de vegetação herbácea e lenhosa.

Figura 6 – Área de Referência B (Ref. B)



Fonte: Dados da pesquisa.

O ponto 076 (Figura 7), localizado dentro da unidade (21º56.333 S e 046º29.224 W), é o ponto de monitoramento mais distante das áreas afetadas pela mineração. É uma área com vegetação parcialmente densa, representativa da zona de transição entre Savana e Floresta Estacional. Caracteriza-se pela presença de vegetação herbácea e lenhosa, desprovida de floresta de galeria e palmeiras.

Figura 7 – Ponto de monitoramento 076



Fonte: Dados da pesquisa.

As áreas amostradas diretamente impactadas pelas atividades de mineração incluem as margens dos bota-foras 4 e 8 e suas respectivas bacias de captação da DAM (Figuras 8-10), bem como a própria cava da mina (Figura 10). Essas localidades representam pontos estratégicos para o monitoramento ambiental, dada a sua exposição contínua a materiais de origem mineral e ao potencial para a mobilização de contaminantes.

O ponto BNF1 próximo ao bota-fora 4 (21º56.452 S e 046º29.377 W) é caracterizado por uma área predominantemente plana, subdividida em dois níveis: o superior, composto pela sobrecarga resultante da decapagem, e o inferior, constituído por resíduos de rocha com concentrações mais baixas

tornando-o mais suscetível à geração de DAM. Rochas potássicas, argilas e blocos fornecidos pelas explorações de U também constituem essa pilha de estéril, sendo composta principalmente por feldspato potássico, caulinita, moscovita, gibbsita, goethita e menores quantidades de pirita. Com área aproximada de 65,8 hectares, esta pilha de rejeitos foi estruturada de acordo com o método de construção *end-dumping*, na porção nordeste do complexo industrial. Esse bota-fora foi implantado sobre o leito do córrego Consulta e acima de um aquífero fraturado. Além disso, o material foi depositado resultou na formação de bancos sem compactação ou controle de drenagem. Diante disso, foi necessário construir uma bacia de captação, localizada no montante e na base do declive da pilha principal, com o objetivo de captar a DAM gerada e prevenir a contaminação da bacia hidrográfica do Rio Verde (Casagrande; Moreira; Targa, 2020; Marques *et al*., 2022; Nascimento *et al*., 2022).

Figura 8 – Margem do BF-4 e bacia de captação da DAM (BNF1)



Fonte: Dados da pesquisa.

Um dos bota-foras mais significativos na unidade é o de número 8 (WR-8), situado na porção noroeste do complexo (21º57.465 S e 046º30.637 W). Este bota-fora ocupa uma área de 64,4 hectares e possui um volume estimado de 14,8 milhões de m^3 de material residual. O método *end-dumping* foi adotado na produção do WR-8, o que resultou em grande variação na granulometria, sem um controle e compactação adequados do material residual. O WR-8 é constituído principalmente por fonólitos e tinguaítos, sendo a pirita o mineral predominante (Moreira *et al*., 2020). É possível observar nas margens e ao entorno dessa pilha um intenso fluxo de DAM. Próximo aos pontos amostrados, encontram-se uma lagoa de captação, evidenciando um alto teor de metais na área. Ao lado da captação está localizada a lagoa de neutralização, onde a DAM é tratada com $CaCO_3$ e CaO (Gemeiner, 2021).

Figura 9 – Lagoa com DAM acumulada e margem do WR-8



Fonte: Dados da pesquisa

A amostragem de solos e plantas no entorno do WR-8 teve como objetivo compreender a distribuição e concentração dos ETR neste ponto. Essas

coletas foram fundamentais na avaliação do comportamento ambiental dos ETR, assim como na possível influência da DAM na mobilização destes elementos.

Figura 10 – Margens circundantes à área do WR-8



Fonte: Dados da pesquisa.

A vegetação arbórea é escassa em ambas as pilhas de rejeitos (BNF1 e WR-8), entretanto, ao longo de suas margens, observa-se uma colonização mais densa e frequente por plantas gramíneas e samambaias.

Coletas de solos e plantas na cava da mina (21º56.815 S e 046º29.846 W) foram realizadas com o propósito de realizar um estudo abrangente dos padrões de distribuição dos elementos nesse local, profundamente afetado pelos processos de mineração e pela ressurgência da DAM (Figura 11). Essas amostragens são essenciais não apenas para compreender o comportamento dos ETR no ambiente, mas também para avaliar os efeitos secundários, como a concentração e potencial contaminação desses elementos no solo.

Figura 11 – Local adjacente à cava da mina



Fonte: Dados da pesquisa.

A seleção dos pontos de coleta teve como propósito avaliar a contaminação em diferentes níveis de impacto ambiental. As áreas de referência foram escolhidas por estarem distantes das regiões diretamente afetadas pelas atividades de mineração, presumindo-se que as concentrações de ETR no solo e na vegetação dessas áreas seriam significativamente menores do que nas zonas impactadas. Essa distinção foi essencial para viabilizar a avaliação comparativa dos efeitos provocados pelas ações antrópicas sobre as condições ambientais no local investigado.

5.2 Amostragem de solos e plantas

Amostras de solo superficial foram coletadas em cada ponto de amostragem da unidade, por meio de dez subamostragens aleatórias por local e com espaçamento de 2 metros entre elas. As coletas foram feitas com profundidade de 0-20 cm, com a remoção da camada superficial e de detritos

com uma pá e cavadeira articulada. Aproximadamente 5 kg de solo foram obtidos por ponto e acondicionados em sacos plásticos etiquetados. Após o transporte, as amostras foram armazenadas à temperatura ambiente, em uma sala seca e sem iluminação (Qui *et al*., 2012; Worsham *et al*., 2012; Gemeiner, 2021).

Em cada ponto foram coletados de quatro a cinco espécimes herbáceos, exclusivamente licófitas e samambaias. Sempre que possível, buscou-se coletar a planta inteira, incluindo raiz, caule e folha. Para as coletas, utilizou-se cavadeira articulada, pá e tesoura de poda (Fidalgo; Bononi, 1984).

Durante o processo de amostragem, foram registradas oito espécies vegetais das quais sete pertencem ao grupo das samambaias e uma ao grupo das licófitas. A predominância desses grupos foi observada em todos os pontos investigados. A listagem completa das espécies está apresentada no Quadro 1.

Quadro 1 – Espécimes obtidos em campo e classificação taxonômica

Classe	Ordem	Família	Gênero	Espécie
Lycopodipsida	Lycopodiales	Lycopodiaceae	*Lycopodium*	cf. *clavatum*
Polypodiopsida	Cyatheales	Dicksoniaceae	*Lophosoria*	cf. *quadripinnata*
	Gleicheniales	Gleicheniaceae	*Dicranopteris*	*flexuosa*
	Polypodiales	Blechnaceae	*Parablechnum*	cf. *cordatum*
	Polypodiales	Pteridaceae	*Adiantum*	cf. *raddianum*
	Polypodiales	Pteridaceae	*Pteridium*	sp.
	Polypodiales	Thelypteridaceae	*Amauropelta*	sp.
	Schizaeales	Anemiaceae	*Anemia*	cf. *phyllitidis*

Fonte: GBIF (2025).
Nota: Espécimes pertencentes ao Reino Plantae e Filo Tracheophyta.

Após a amostragem, as plantas foram acondicionadas individualmente em sacos plásticos etiquetados e transportadas em recipientes térmicos até o laboratório, onde permaneceram refrigeradas até o momento de processamento e análise.

6 PREPARO E ANÁLISE DAS AMOSTRAS

Os reagentes utilizados no preparo de soluções e na realização dos experimentos eram de grau analítico ou superior. Os ácidos empregados (ácido

nítrico – HNO_3 e ácido clorídrico – HCl) foram submetidos a dupla destilação em um destilador de ácido abaixo do ponto de ebulição, a fim de garantir sua pureza.

Para evitar contaminações durante os experimentos, os materiais e as vidrarias de laboratório foram previamente descontaminados em banho de HNO_3 a 20% (v/v) por 24 horas. Em seguida, foram enxaguados com água ultrapura do sistema de purificação Milli-Q Direct-Q® 5 UV, com resistividade de 18,2 $M\Omega.cm^{-1}$.

As determinações foram realizadas em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado – ICP-MS (*Thermo Fisher Scientific*™, iCAP RQ, Alemanha), com os resultados expressos como média ± desvio padrão (DP). Foram quantificadas as concentrações dos elementos La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu. A determinação de Pm não foi realizada, por se tratar do único lantanídeo radioativo, produzido exclusivamente por reações nucleares e praticamente inexistente na natureza (Hatje *et al*., 2024). No caso de Tb, sua quantificação foi inviabilizada pela ausência desse elemento nas soluções-padrão utilizadas. O Y, apesar de frequentemente associado aos ETR, tende a estar ausente ou presente em concentrações inferiores aos limites de detecção e quantificação dos métodos analíticos empregados (Zachariadis; Vogiatzis, 2010), e, por esse motivo, também não foi analisado neste estudo. Quanto ao Sc, sua determinação é prejudicada por interferências espectrais significativas na análise por ICP-MS, o que compromete a precisão e a acurácia da quantificação em matrizes complexas (Whitty-Léveillé *et al*., 2016; Wang *et al*., 2019), razão pela qual também foi excluído da análise.

6.1 pH dos solos

Para a medição do potencial hidrogeniônico (pH) das amostras de solo, foi adotado o método proposto pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), que consiste na separação de 10 g do solo peneirado na presença de 25 mL de solução de KCl 1 mol/L (Teixeira; Campos; Saldanha, 2017). As análises foram conduzidas em triplicatas utilizando um medidor de pH de bancada (Jenway, modelo 3505, Reino Unido).

6.2 Classes texturais

Uma das primeiras características examinadas para a diferenciação dos horizontes do solo é o tamanho das partículas que os constituem. Essas partículas, formadas por fragmentos de rochas e minerais primários e/ou secundários, são influenciadas pelo tipo de material de origem, pelo grau de intemperismo e pelo estágio de pedogênese. Em geral, ocorrem em mistura, variando desde partículas microscópicas, como as argilas, até fragmentos de vários centímetros, como cascalhos (ou seixos, caso sejam arredondados), calhaus e matacões (Brady; Weil, 2013; Lepsch, 2021).

Nesse contexto, a textura do solo corresponde à proporção relativa das partículas minerais que o compõem, determinada principalmente pelas frações de areia, silte e argila. Esse atributo influencia diretamente diversos aspectos fundamentais do solo, como o potencial de fornecimento de água e nutrientes às plantas, o teor de matéria orgânica, o volume de poros, a coesão entre partículas, a capacidade de adsorção e retenção de substâncias químicas, a drenagem e a resistência à compactação e à pressão mecânica (Eash *et al*., 2015).

A análise da textura das amostras foi realizada pelo laboratório do Departamento de Ciência do Solo da Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – ESALQ/USP, utilizando o método do densímetro de Bouyoucos. As determinações seguiram o sistema de classificação do USDA (*United States Department of Agriculture*), que considera as seguintes classes: cinco frações de areia – muito grossa (2 a 1 mm), grossa (1 a 0,5 mm), média (0,5 a 0,25 mm), fina (0,25 a 0,10 mm) e muito fina (0,10 a 0,05 mm); areia total (2 a 0,05 mm); silte (0,05 a 0,002 mm); e argila total (< 0,002 mm). Foram quantificadas as frações de argila, silte, areia total, areia grossa e areia fina, além da classificação textural de cada amostra dos seis pontos analisados. Os resultados foram expressos em porcentagem (%) com base na massa seca das amostras de solo.

6.3 Concentração semi-total de ETR no solo

Inicialmente, as amostras de solo foram secas em estufa por 24 horas a 110 °C. Em seguida, foram submetidas à catação manual, com o auxílio de pinças e espátulas, para a remoção de raízes, folhas, cascalhos e pequenos invertebrados. Após essa etapa, amostras foram destorroadas e

homogeneizadas utilizando gral e pistilo. Posteriormente, foram peneiradas em malha de 2 mm, resultando na obtenção da terra final (Fontana *et al*., 2017; Gemeiner, 2021).

A metodologia utilizada para digestão das amostras foi adaptada da U.S. EPA 3051A – *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils* (2007). Este protocolo foi implementado utilizando um digestor de amostras por micro-ondas *Ethos UP* (Milestone, Itália). Os frascos utilizados foram previamente descontaminados por meio do aquecimento de 15 mL de HNO_3 concentrado (65%) por 15 minutos até atingir 160 °C, seguido de mais 10 minutos de aquecimento até atingir 180 °C. Após o resfriamento, o processo de aquecimento foi repetido utilizando 15 mL de água Milli-Q.

Posteriormente, foi pesado aproximadamente 0,5 g de solo nos frascos e adicionado 10 mL de HNO_3 (65%) bidestilado. Os frascos foram vedados e submetidos ao programa de aquecimento específico do método: na primeira etapa, a temperatura das amostras foi elevada a 180 °C em 20 minutos; na segunda etapa, essa temperatura foi mantida por mais 10 minutos, totalizando 30 minutos de digestão. A potência utilizada foi próxima de 1800 W. Ao final da digestão, os extratos foram transferidos para tubos de 50 mL, previamente descontaminados, e o volume final foi ajustado para 50 mL com água Milli-Q para posterior análise via ICP-MS.

A digestão ácida das amostras de solo foi realizada utilizando apenas HNO_3, visando à extração semi-total dos ETR. Embora métodos para digestão total de solos e sedimentos geralmente utilizem misturas com ácido fluorídrico (HF) e HCl, essa abordagem envolve riscos elevados e maior complexidade operacional (Huangfu *et al*., 2019; Carvalho *et al*., 2020; Zhou *et al*., 2020). O uso do HNO_3, por outro lado, é um procedimento consolidado em estudos ambientais (U.S. EPA, 2007), sendo suficiente para extrair a fração mobilizável de ETR em solos (Dinali *et al*., 2019b). Assim, essa escolha representa uma alternativa mais segura, prática e adequada aos objetivos do presente trabalho.

A avaliação das concentrações dos ETR foi realizada tanto individualmente para cada elemento, quanto por meio da soma dos ETR, visando compreender a dinâmica desses elementos no sistema solo-planta. A análise individual permitiu identificar diferenças específicas no comportamento dos ETR, considerando que esses elementos apresentam características distintas que

influenciam sua mobilidade no solo, sua biodisponibilidade e sua absorção pelas plantas. Paralelamente, a soma das concentrações dos ETR foi utilizada como um indicador integrado da concentração semi-total desses elementos no sistema, facilitando a interpretação e permitindo comparações entre os pontos amostrados.

6.4 Normalização das concentrações de ETR nas amostras de solo

As concentrações correspondentes à fração semi-total dos ETR nos solos coletados foram normalizadas em relação à crosta terrestre, com base nos valores de referência para a *Upper Continental Crust* (UCC), conforme apresentados por Taylor e McLennan (1985) e McLennan (1989).

As concentrações normalizadas (N) de ETR leves e pesados foram utilizadas no cálculo da razão de fracionamento $ETRL_N$ / $ETRP_N$. Essa normalização teve como objetivo comparar os perfis elementares do solo com padrões naturais, permitindo identificar enriquecimentos ou depleções relativas, além de interpretar processos que afetam a composição dos solos amostrados. Para essas razões, valores superiores a 1 indicam enriquecimento, enquanto valores inferiores a 1 indicam depleção em relação a UCC.

As anomalias de Ce e Eu foram determinadas conforme a Equação 8 e Equação 9, apresentadas por Bau e Dulski (1996):

$$\delta Ce = Ce_N / (0.5 \times La_N + 0.5 \times Pr_N) \qquad (8)$$

$$\delta Eu = Eu_N /(Sm_N \times Dy_N) / 2 \qquad (9)$$

Seguindo as convenções estabelecidas por Grawunder *et al*. (2014) e Migaszewski *et al*. (2016) e Migaszewski *et al*. (2019), valores de δCe e δEu abaixo de 0,8 indicam anomalias negativas, enquanto valores acima de 1,2 indicam anomalias positivas.

Os dados normalizados foram organizados por campanha de campo, considerando as diferenças geoambientais entre as áreas amostradas (cava da mina, entorno das pilhas de rejeitos e áreas de referência). Essa separação permitiu uma análise mais precisa dos perfis de distribuição e enriquecimento relativo dos elementos na área de estudo.

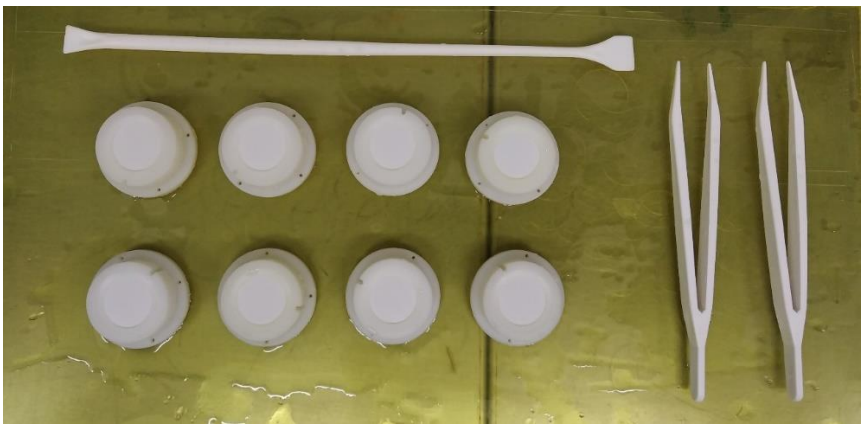
6.5 Avaliação da fração lábil utilizando DGT

6.5.1 Montagem dos dispositivos

O processo de montagem dos dispositivos foi conduzido sob rigoroso controle de contaminação externa. Essa atividade foi realizada em um laboratório pressurizado, especialmente preparado para essa finalidade, com o suporte de uma capela de fluxo laminar, assegurando superfícies livres de contaminação. Todos os componentes do dispositivo DGT e demais utensílios de laboratório utilizados, foram previamente descontaminados e lavados conforme os procedimentos descritos anteriormente.

No pistão de polipropileno foram aplicadas duas camadas de hidrogel: a primeira, composta pela resina ligante Chelex 100, que contém grupos funcionais de ácido iminodiacético responsáveis pela forte ligação a íons metálicos por meio de quelação (Bennett *et al*., 2016), utilizada para a adsorção dos ETR; e, sobre ela, uma camada de hidrogel difusivo do tipo APA, composto por poliacrilamida entrecruzada com um derivado comercial de agarose, que atua como meio de difusão, permitindo o transporte dos analitos durante a imersão (Davison; Zhang, 2016). Sobre essas camadas, foi adicionado um filtro de nitrato de celulose (Sartorius *Biolab Products*, Alemanha), com a função de proteger o dispositivo no sistema. Após o ordenamento das três camadas, a capa foi encaixada no pistão, fixando todos os componentes e deixando exposta apenas a janela do dispositivo (Figura 12).

Figura 12 – Preparo dos dispositivos para imersão



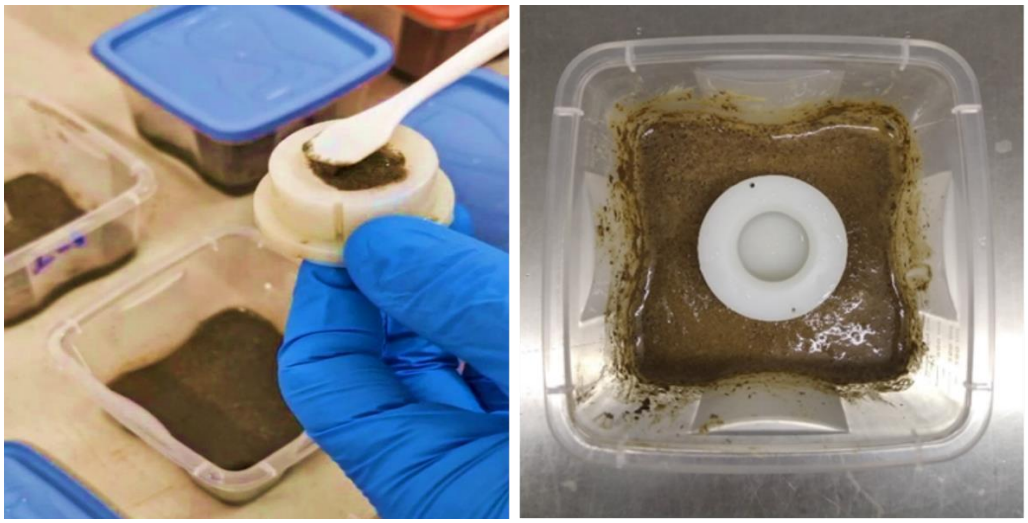
Fonte: Dados da pesquisa.

6.5.2 Imersão em amostras de solos

A imersão dos dispositivos DGT nas amostras de solos foi realizada de acordo com a metodologia apresentada por Qui *et al*. (2012), Yuan *et al*. (2018) e Gemeiner *et al*. (2021). Em recipientes descontaminados, foram adicionados 50 g de solo peneirado. As amostras foram umedecidas com água Milli-Q até atingirem a capacidade de retenção (80-99%). Em seguida, os recipientes foram vedados para evitar perda de umidade e armazenados por 24 horas a uma temperatura constante de 23°C, a fim de permitir o equilíbrio de íons entre a solução e a fase sólida.

Cada amostra de solo foi analisada em duplicata ou triplicata, sendo dividida em dois ou três recipientes distintos. Posteriormente, um dispositivo DGT foi inserido em cada recipiente por 24 horas (Figura 13). Todos os dispositivos utilizados foram otimizados com uma membrana filtrante em nitrato de celulose, um hidrogel de poliacrilamida como agente difusivo e uma resina Chelex 100 como agente ligante. As membranas filtrantes possuíam 25 mm de diâmetro e 0,14 mm de espessura (Sartorius *Biolab Products*, Alemanha); as camadas difusivas tinham 25 mm de diâmetro e 0,8 mm de espessura (R-GDD, *Standard diffusive gel disc*, DGT® *Research*, Reino Unido); e as resinas Chelex 100 possuíam 25 mm de diâmetro e 0,4 mm de espessura (DGT® *Research*, Reino Unido).

Figura 13 – Imersão em amostras de solos



Fonte: Dados da pesquisa.

Finalizado o período de imersão, os dispositivos foram lavados com água Milli-Q, e os géis ligantes foram retirados para a realização do procedimento de eluição. Cada ligante foi transferido para tubos graduados de 15 mL contendo 1,8 mL de HCl 2M (Yuan *et al*., 2018). Os géis imersos em solução ficaram em agitação por 24 horas em um *shaker* de bancada (Jeio Tech, modelo OS-3000, República da Coreia) a 200 rpm. Após esse período, os géis foram descartados e as amostras foram preparadas para determinação via ICP-MS.

6.5.3 Análise da solução do solo

A solução do solo foi analisada de forma semelhante à descrita por Qui *et al*. (2012) e Orlowski *et al*. (2016) e Gemeiner *et al*. (2021). De cada porção de solo previamente amostrada pelos dispositivos DGT, aproximadamente 30 g foram retiradas e inseridas em tubos cônicos de 50 mL. Após isso, as amostras foram submetidas a um sistema de centrifugação (Marconi, modelo NT 820, Brasil) a 5.000 rpm por 45 minutos. Finalizado este procedimento, a água contida nos poros foi separada dos solos por seringas plásticas previamente descontaminadas e acopladas a filtros de PTFE com poro de tamanho 0,45 µm. Concluída esta etapa, as soluções filtradas foram preservadas com 1M de HNO_3, diluídas e analisadas via ICP-MS.

6.6 Concentração semi-total de ETR nas plantas

As amostras coletadas foram lavadas repetidamente com água Milli-Q, a fim de remover impurezas como fragmentos de solos e poeira. Após a lavagem, as amostras foram secas à temperatura ambiente (Wang *et al*., 2023). Posteriormente, foram homogeneizadas e quarteadas, a fim de reduzir a massa a ser manuseada e analisada. Cada amostra foi cuidadosamente separada em raiz, caule e folha, utilizando uma faca de laboratório em cerâmica.

Posteriormente, foi realizada a moagem das amostras utilizando um moinho criogênico (SPEX® *SamplePrep* LLC, modelo 6875, Estados Unidos). Neste equipamento as amostras foram resfriadas a temperaturas criogênicas e fragmentadas até a obtenção de pós finos e sem a degradação térmica. Em uma câmara de moagem eletromagnética dupla, um pequeno cilindro de aço é

acionado e movimenta-se rapidamente contra as extremidades do frasco de amostra. A composição desta câmara é preservada, pois os frascos são imersos em nitrogênio líquido durante o processo de moagem.

Para a digestão ácida das amostras, foi adotada uma metodologia semelhante à utilizada para os solos, porém utilizou-se um método pré-definido disponível no *software* do digestor de amostras por micro-ondas. Em frascos previamente descontaminados, pesou-se cerca de 0,5 g de amostra vegetal e adicionou-se 10 mL de HNO_3 (65%) bidestilado. Os frascos foram fechados e submetidos ao programa de aquecimento do método adotado: na primeira etapa, a temperatura foi elevada a 210 °C em 20 minutos, sendo mantida por mais 15 minutos na etapa seguinte, totalizando 35 minutos de digestão. A potência aplicada foi de aproximadamente 1800 W.

Após a digestão, os extratos foram transferidos para tubos cônicos, previamente descontaminados, e o volume final foi ajustado para 50 mL com água Milli-Q. Terminada esta fase, as soluções foram diluídas e analisadas por ICP-MS.

6.7 Validação e características instrumentais do ICP-MS

Os parâmetros instrumentais utilizados são apresentados na Tabela 1. O equipamento foi otimizado com o uso de uma solução contendo 1 µg/L de Ba, Bi, Ce, Co, In, Li e U em 2% de HNO_3 (v/v) e 0,5% de HCl (v/v). Após a verificação das condições de desempenho instrumental, as amostras foram quantificadas utilizando calibração externa. As curvas analíticas foram geradas a partir de uma solução estoque de 100 mg/L multielementar CCS-1 (*Inorganic Ventures*) de ETR (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu). Juntamente com os padrões analíticos, foi introduzida *on-line* uma solução de 100 µg/L contendo ^{115}In e ^{209}Bi, usada como padrão interno. Durante as determinações, as variações dos elementos usados como padrão interno variaram de 80 a 120% do valor inicial. Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) operacionais foram calculados segundo o método recomendado pela IUPAC, descrito por Currie (1999).

Tabela 1 – Parâmetros instrumentais do ICP-MS

Nebulizador	Mira Mist
Plasma	
Potência do plasma (W)	1550,00
Velocidade da bomba peristáltica (rpm)	100
Vazão do gás de nebulização	0,50 L/min
Vazão do gás auxiliar	0,80 L/min
Vazão do gás de refrigeração	14,00 L/min
Tocha	
Profundidade de amostragem (mm)	5,0
Vertical (mm)	0,53
Horizontal (mm)	-0,63
Tempo	
Replicas	3
Tempo de aquisição (s)	14,40
Tempo de permanência (s)	0,01
Varredura	10
Tempo de absorção (s)	60

Fonte: Dados da pesquisa.

Devido à indisponibilidade de amostras de referência certificadas (CRM) para os elementos analisados, a validação do método analítico foi realizada por meio da análise de brancos de reagentes, com o objetivo de evitar possíveis contaminações e interferências durante o processo analítico. Os brancos foram analisados simultaneamente com as amostras, permitindo o acompanhamento do ruído de fundo e garantindo a confiabilidade dos resultados. A ausência de contaminação significativa nos brancos indicou que tanto o procedimento quanto os reagentes utilizados estavam adequados para a análise. Além disso, a repetibilidade do método foi verificada por meio da análise de réplicas e da adição de padrões (*spike*) a amostras vegetais, o que reforçou a consistência dos resultados e a eficiência dos procedimentos analíticos empregados, garantindo a qualidade dos dados obtidos via ICP-MS.

A determinação dos ETR foi realizada nos modos *Standard* (STD) e *Kinetic Energy Discrimination* (KED), conforme a suscetibilidade a interferências espectrais. Elementos como Tm e Lu foram quantificados no modo KED, devido à maior propensão a interferências poliatômicas e de óxidos (May; Wiedmeyer, 1998). Nesse modo, um fluxo de gás hélio (He) foi introduzido na célula de colisão, permitindo a atenuação dessas interferências. Os demais elementos,

menos suscetíveis a tais interferências, foram quantificados no modo STD. Considerando que os elementos foram analisados em modos distintos, as comparações entre eles foram realizadas com base na uniformidade do procedimento analítico, reconhecendo-se que eventuais diferenças de sensibilidade podem ocasionar variações sutis nas concentrações obtidas.

6.8 Tratamento estatístico dos dados obtidos

Todos os testes estatísticos foram realizados utilizando o *software* GraphPad Prism (Versão 10.5.0). A normalidade dos dados foi verificada utilizando o teste de Shapiro-Wilk, adequado para amostras com $n \leq 50$. Cada elemento foi analisado separadamente em todas as áreas de coleta, de forma a verificar a normalidade dos dados em cada ponto amostrado.

Nos casos em que os dados não apresentaram distribuição normal, adotou-se o teste de Kruskal-Wallis para comparar as distribuições das concentrações dos elementos entre as áreas de coleta. Quando a hipótese nula do teste de Kruskal-Wallis foi rejeitada, as comparações múltiplas entre as áreas foram realizadas utilizando o teste post-hoc de Dunn, apropriado para dados não paramétricos, permitindo identificar quais áreas apresentaram diferenças significativas nas concentrações dos elementos terras raras.

Quando os dados apresentaram distribuição normal, utilizou-se o teste ANOVA para comparar as médias das concentrações entre as áreas de coleta. Caso a hipótese nula de igualdade de médias fosse rejeitada, foi aplicado um teste post-hoc de Tukey para identificar quais áreas apresentavam diferenças significativas entre si. O nível de significância adotado para todos os testes foi de 5% ($\alpha = 0,05$).

Além dos testes de normalidade, realizaram-se análises de regressão linear simples para investigar possíveis correlações entre as concentrações de elementos terras raras (ETR) obtidas por diferentes métodos. Foram calculadas as correlações entre as concentrações de ETR medidas por DGT e as concentrações na solução do solo, bem como entre as concentrações de ETR nas amostras de plantas e as concentrações medidas por DGT, e entre as concentrações de ETR nas amostras de plantas e as concentrações na solução

do solo. A análise de regressão linear simples foi empregada para identificar possíveis relações lineares significativas entre essas variáveis.

7 RESULTADOS

7.1 pH dos solos

Todas as amostras de solo coletadas nas três campanhas de campo foram submetidas à medição do pH (Tabela 2). Na primeira campanha (2021), as amostras provenientes dos pontos BNF1 e WR-8 apresentaram caráter mais ácido. Em contraste, a área de referência A, localizada fora da unidade, revelou um pH relativamente mais elevado. Na segunda campanha (2022), os resultados indicaram uma acidez ainda mais acentuada nas amostras, inclusive na área de referência B, também localizada fora da unidade. Os pontos BNF1 e WR-8 mantiveram os níveis de acidez observados anteriormente, enquanto a cava da mina também apresentou pH ácido. Durante a terceira campanha de campo (2023), os pontos mais impactados continuaram demonstrando acidez elevada. Destaca-se, ainda, o ponto de monitoramento 076, localizado em uma área com cobertura vegetal e pouco impactada, que também apresentou pH inferior a 4.

Tabela 2 – pH dos solos por ponto de coleta nas três campanhas

pH solos	2021	2022	2023
Ref. A	5,24 ± 0,09	N/A	N/A
Ref. B	N/A	4,21 ± 0,02	N/A
BNF1	4,22 ± 0,00	4,38 ± 0,01	4,15 ± 0,02
WR-8	3,28 ± 0,01	3,95 ± 0,01	3,61 ± 0,02
Mina	N/A	3,84 ± 0,00	3,53 ± 0,01
P076	N/A	N/A	3,95 ± 0,02

Fonte: Dados da pesquisa.

Os solos tropicais apresentam, geralmente, acidez média a alta (pH < 5,5), resultante da elevada precipitação que promove a lixiviação de bases trocáveis, bem como da ausência de minerais que asseguram a reposição dessas bases. Em solos ácidos, é comum a ocorrência de níveis elevados de Al e Mn, além de deficiências de Ca, Mg e P (Veloso *et al*., 1992; Veloso *et al*., 2020). Nesse

contexto, as amostras analisadas podem ter sua acidez influenciada tanto pelas condições naturais do solo quanto pelos processos de mineração, que tendem a modificar a química do meio.

Considerando essas características, o acompanhamento do pH nas amostras foi fundamental para entender melhor as variações químicas presentes no solo. As medições foram fundamentais para compreender as condições químicas de cada área. Os dados obtidos possibilitaram a comparação entre os diferentes locais de coleta e contribuíram para entender os fatores que influenciam a biodisponibilidade dos ETR nos pontos investigados, dado que o pH impacta diretamente a mobilidade e disponibilidade desses elementos no solo.

7.2 Classes texturais

Com base nos parâmetros texturais dos solos coletados (Tabela 3), Lepsch (2010) aponta que uma amostra é classificada como arenosa quando apresenta mais de 85% de partículas na fração areia; como argilosa, quando possui mais de 35% de argila; e como média ou franca, quando há proporções relativamente equilibradas entre as três frações granulométricas. Pequenas quantidades de argila, variando entre 10% e 30%, já são suficientes para que a textura seja considerada franca ou franco-argilosa. Para que uma amostra seja enquadrada em uma classe siltosa, é necessário que contenha, no mínimo, 40% de silte. Já para que o termo areia ou arenosa seja incluído na classe textural, é necessário um teor mínimo de 55% dessa fração (Lepsch, 2021).

Tabela 3 – Composição (%) e classificação textural das amostras de solos

Amostra	Profundidade	Argila	Silte	Areia total	Areia grossa	Areia fina	Classificação
Ref. A	0-20 cm	57,2	21,8	20,9	12,7	8,3	Argila
Ref. B	0-20 cm	59,7	31,1	9,2	7,0	2,1	Argila
BNF1	0-20 cm	59,9	27,7	12,4	8,3	4,1	Argila
WR-8	0-20 cm	17,4	32,5	50,1	20,9	29,2	Franca
Mina	0-20 cm	10,0	26,8	63,2	32,0	31,2	Franco-arenosa
P076	0-20 cm	52,4	28,9	18,7	10,7	8,0	Argila

Fonte: Dados da pesquisa.

Os dados granulométricos evidenciaram contrastes entre as amostras coletadas dentro e fora da área do complexo. As amostras dos pontos de referência A e B, localizados na parte externa do complexo, apresentaram teores elevados de argila (57,2% e 59,7%, respectivamente) e de silte (21,8% e 31,1%), sendo classificadas como de textura argilosa. Esses solos, presumivelmente menos impactados pela mineração, mantêm características físicas típicas de solos mais estáveis, com maior capacidade de adsorção de água, nutrientes e outras substâncias, além de maior agregação estrutural.

Entre os pontos localizados no interior do complexo mineiro, observa-se uma acentuada variação nas características texturais. A amostra coletada no ponto de monitoramento 076 apresentou características texturais semelhantes à dos pontos externos, com 52,4% de argila, 28,9% de silte e 18,7% de areia total, sendo também classificada como de textura argilosa. A presença de cobertura vegetal mais desenvolvida pode ter desempenhado papel fundamental na proteção do solo contra erosão, favorecendo o acúmulo de matéria orgânica e a reestruturação física do perfil superficial.

Por outro lado, os pontos localizados dentro da mina (WR-8, BNF1 e Mina) apresentaram características texturais diferentes. A amostra do ponto WR-8 foi classificada como de textura franca, com baixo teor de argila (17,4%), silte de 32,5% e alto teor de areia total, com predomínio da fração de areia fina (50,1%). Já a amostra do ponto BNF1, nas proximidades da pilha de rejeitos, apresentou 59,9% de argila, 27,7% de silte e 12,4% de areia fina, sendo classificada como de textura argilosa, similar às amostras de referência na parte externa do complexo mineiro. O elevado teor de argila nessa área favorece a retenção hídrica e aumento da capacidade de troca de cátions.

De modo oposto, a amostra da cava da mina apresentou apenas 10% de argila e 26,8% de silte, com predominância da fração areia (63,2%), distribuída de forma equilibrada entre areia grossa (32%) e areia fina (31,2%), sendo classificada como de textura franco-arenosa. Esses resultados sugerem um alto grau de alteração físico-estrutural, possivelmente decorrente da remoção dos horizontes superficiais durante a lavra, associada ao tráfego de máquinas pesadas e à exposição prolongada sem cobertura vegetal. Tais solos tendem a apresentar baixa coesão, reduzida capacidade de retenção de água e nutrientes, e maior suscetibilidade à erosão e à lixiviação.

7.3 Concentração e biodisponibilidade de ETR

7.3.1 Primeira campanha

7.3.1.1 Teor semi-total

A seguir, são apresentados os resultados obtidos para o teor semi-total de ETR nas amostras de solos dos três pontos investigados na primeira campanha (Tabela 4): Ref. A, BNF1 e WR-8. Os resultados foram agrupados conforme a concentração de elementos leves (La, Ce, Pr, Nd, Eu) e elementos pesados (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). A contaminação foi um fator relevante para os pontos BNF1 e WR-8, devido à proximidade dos bota-fora e à geração de DAM.

Tabela 4 – Teor semi-total de ETR em solos da primeira campanha

Elemento	**Ref. A**		**BNF1**		**WR-8**	
mg/kg	**Média**	**DP**	**Média**	**DP**	**Média**	**DP**
La	55,54	0,17	192,11	1,05	165,64	0,36
Ce	109,09	0,55	105,91	0,51	103,57	0,44
Pr	9,63	0,06	20,27	0,13	17,96	0,16
Nd	27,35	0,15	46,81	0,34	42,89	0,30
Sm	3,66	0,02	4,40	0,03	3,94	0,05
Eu	0,36	0,01	0,64	0,02	0,49	0,01
Gd	5,52	0,05	7,42	0,04	7,24	0,03
Dy	1,17	0,01	2,32	0,01	2,28	0,00
Ho	0,19	0,00	0,44	0,00	0,42	0,00
Er	0,57	0,00	1,47	0,00	1,23	0,02
Tm	0,09	0,00	0,19	0,00	0,18	0,00
Yb	0,49	0,00	1,05	0,01	0,98	0,01
Lu	<LD	-	<LD	-	<LD	-
∑ETR (La-Lu)	213,66	0,60	383,02	1,23	346,80	0,66
∑ETRL (La-Eu)	205,64	0,60	370,14	1,23	334,48	0,66
∑ETRP (Gd-Lu)	8,02	0,05	12,88	0,05	12,32	0,03

Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

No ponto de coleta Ref. A, localizado na área externa da UDC, as concentrações dos elementos leves variaram de maneira heterogênea, com Ce apresentando a maior concentração entre os elementos leves, 109,09 mg/kg, seguido por La, com 55,54 mg/kg. Os elementos Nd e Pr foram encontrados em

quantidades de 27,35 mg/kg e 9,63 mg/kg, respectivamente. Já Sm, com 3,66 mg/kg, e Eu, com 0,36 mg/kg, apresentaram as concentrações mais baixas nesse grupo. A distribuição dos elementos leves em Ref. A seguiu um padrão similar ao descrito por Kovaříková, Tomášková e Soudek (2019), no qual a ordem de concentração é: Ce > La > Nd > Pr > Gd > Sm. Entre os elementos pesados, Gd apresentou a maior concentração média, de 5,52 mg/kg, enquanto Dy exibiu concentração de 1,17 mg/kg. Os elementos Ho, Er, Tm e Yb mostraram valores mais baixos, de 0,19 mg/kg, 0,57 mg/kg, 0,09 mg/kg e 0,49 mg/kg, respectivamente. Lutécio (Lu) não foi detectado, estando abaixo LD instrumental.

No ponto de coleta BNF1, situado em área adjacente ao bota-fora 4 e com geração de DAM nas proximidades, os resultados revelaram concentrações mais elevadas quando comparadas à área de referência. Neste ponto, La apresentou a maior concentração, com 192,11 mg/kg, enquanto Ce exibiu valores inferiores, atingindo 105,90 mg/kg. Os elementos Pr e Nd também apresentaram variações consideráveis, com 20,27 mg/kg e 46,81 mg/kg, respectivamente. Em relação ao Sm, a concentração foi de 4,39 mg/kg, enquanto Eu apresentou um valor de 0,64 mg/kg. Para os elementos pesados, o ponto BNF1 apresentou concentrações mais elevadas de Gd, com 7,41 mg/kg. Outros elementos pesados, como Dy, Ho, Er, Tm e Yb, foram detectados em concentrações superiores às do ponto Ref. A, com valores de 2,32 mg/kg, 0,44 mg/kg, 1,47 mg/kg, 0,19 mg/kg e 1,05 mg/kg, respectivamente. Por outro lado, Lu também esteve abaixo do LD nesse ponto.

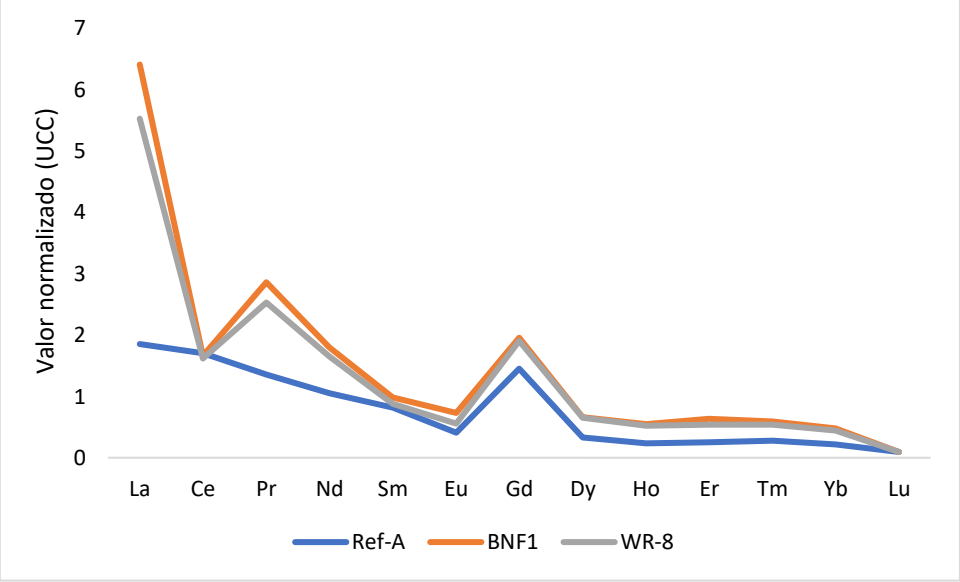
Em um dos locais mais impactados da unidade, situado próximo a uma área de intensa atividade de DAM, o ponto WR-8 apresentou resultados semelhantes aos do BNF1, com as maiores concentrações de La e Ce, alcançando 165,64 mg/kg e 103,56 mg/kg, respectivamente. Concentrações altas de Pr (17,96 mg/kg) e Nd (42,89 mg/kg) também foram observadas. Nesse ponto, o Sm exibiu uma leve variação, com valores de 3,94 mg/kg, enquanto Eu apresentou 0,49 mg/kg. Em relação aos elementos pesados, o ponto WR-8 apresentou concentrações significativas, com Gd atingindo 7,24 mg/kg, Dy com 2,28 mg/kg, Ho alcançando 0,42 mg/kg, e Er com 1,23 mg/kg. Além disso, Tm foi detectado em 0,18 mg/kg, enquanto Yb apresentou 0,98 mg/kg. Por sua vez, Lu esteve novamente abaixo do LD.

Os resultados do teor semi-total da primeira campanha indicaram diferenças consideráveis entre as áreas analisadas. O ponto Ref. A, sem influência direta das áreas impactadas, exibiu concentrações de ETR em níveis mais baixos e uniformemente distribuídas, enquanto BNF1 e WR-8, ambos próximos a áreas de bota-fora e DAM, apresentaram concentrações mais elevadas.

7.3.1.2. Padrões de ETR normalizados, fracionamento e anomalias de δCe e δEu

O Gráfico 1 apresenta os dados normalizados da primeira coleta, correspondentes às amostras Ref-A, BNF1 e WR-8. Nessa etapa, observam-se padrões distintos de enriquecimento e depleção dos ETR, com variações importantes entre os elementos leves e pesados. Também são apresentados os dados de fracionamento entre $ETRL_N/ETRP_N$, além das anomalias de δCe e δEu, que permitem inferir as condições geoambientais e os processos atuantes nos pontos investigados.

Gráfico 1 – Dados Normalizados (UCC) de solos da primeira campanha



Fonte: Dados da pesquisa.

Na amostra do ponto Ref-A, observou-se um padrão de enriquecimento para a maioria dos elementos leves, com destaque para La (1,85) e Ce (1,70),

que apresentaram níveis elevados. Esses dois elementos exibiram distribuição mais concentrada em relação aos demais, embora sem grandes picos. Elementos como Pr (1,36), Nd (1,05) e Sm (0,81) ocorreram em concentrações moderadas, enquanto Eu (0,41) apresentou valor mais baixo, evidenciando leve depleção. Por outro lado, Gd (1,45) encontrou-se enriquecido em relação aos demais, embora sem atingir valores extremos. Já os elementos pesados, como Dy (0,33), Ho (0,24), Er (0,25), Tm (0,28), Yb (0,22) e Lu (0,09), tiveram concentrações reduzidas, sendo Lu o mais depletado entre todos. O fracionamento $ETRL_N/ETRP_N$ foi de valor elevado (2,51), indicando enriquecimento dos elementos leves nesse ponto. A anomalia positiva de δCe (1,06) sugere um ambiente levemente oxidante ou neutro, no qual ocorre retenção moderada de Ce^{4+}. Por sua vez, a anomalia negativa de δEu (0,75) evidencia perda parcial de Eu^{2+}, possivelmente associada a processos de lixiviação relacionados ao intemperismo.

Para os dados obtidos no ponto BNF1, observou-se um enriquecimento generalizado de diversos elementos, destacando-se especialmente La (6,40), Ce (1,65), Pr (2,85) e Nd (1,80), com concentrações consideravelmente mais elevadas em comparação às demais amostras. Esses valores indicam elevado enriquecimento desses elementos nesse ponto. Gd (1,95) também apresentou enriquecimento significativo, evidenciando maior concentração em relação aos demais elementos pesados. Por outro lado, Dy (0,66), Ho (0,55) e Er (0,64) exibiram valores de depleção. Eu (0,73) apresentou valor superior ao registrado na amostra Ref-A, embora ainda inferior ao observado para os demais elementos leves. Quanto aos elementos pesados, Tm (0,59), Yb (0,48) e Lu (0,09) apresentaram concentrações reduzidas, sendo Lu novamente o mais depletado. O fracionamento $ETRL_N/ETRP_N$ (2,91) evidenciou enriquecimento de elementos do grupo leve, acompanhado de anomalia negativa significativa de δCe (0,36), indicativa de ambiente redutor ou de mobilização de Ce^{4+}. A anomalia negativa de δEu (0,56) reforça a ocorrência de processos de lixiviação e remoção seletiva de Eu durante o intemperismo.

Os resultados do WR-8 apresentaram padrões semelhantes aos observados na amostra BNF1, com La (5,52), Ce (1,62), Pr (2,53) e Nd (1,65) em níveis elevados, indicando enriquecimento desses elementos. Gd (1,91) também exibiu pico de concentração expressivo, próximo ao observado em

BNF1, sugerindo enriquecimento local desse elemento. Os elementos pesados Dy (0,65), Ho (0,52) e Er (0,53) apresentaram concentrações superiores às registradas na amostra Ref-A, embora ligeiramente inferiores às da BNF1, mantendo um comportamento de depleção. Eu (0,55) permaneceu relativamente baixo, enquanto Tm (0,54), Yb (0,44) e Lu (0,09) continuaram apresentando valores de depleção. O fracionamento $ETRL_N/ETRP_N$ (2,72) confirma o enriquecimento relativo dos elementos leves nesse ponto. No entanto, as anomalias negativas de δCe (0,40) e δEu (0,49) indicam condições redutoras, com perda de Eu^{2+} e mobilização de Ce^{3+}, típicas de ambientes sujeitos a intemperismo avançado.

7.3.1.3 Avaliação da labilidade

A determinação da fração lábil foi realizada por meio da técnica DGT (C_{DGT}), que fornece uma estimativa da porção mais reativa e prontamente disponível desses elementos. Adicionalmente, a concentração dos ETR na solução do solo ($C_{SOL.SOLO}$) foi quantificada para complementar a caracterização da dinâmica no solo.

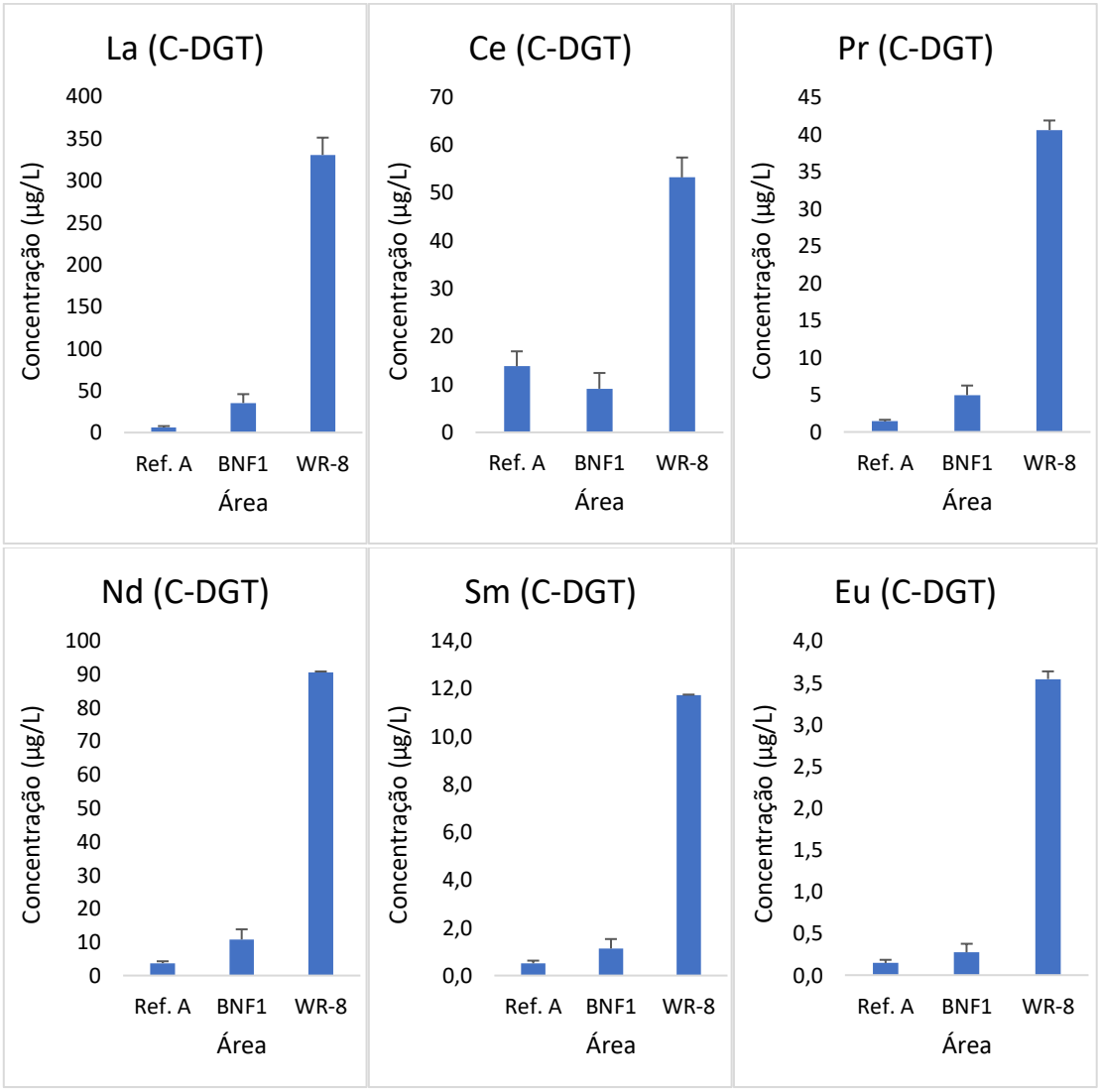
Na primeira campanha, a imersão dos dispositivos foi realizada em duplicata. Para determinar a fração lábil, o valor de R de cada elemento foi calculado pela Equação (7). O valor de R é utilizado como indicador da taxa de dessorção do elemento da fase sólida do solo para a solução do solo. Valores baixos de R indicam uma taxa de dessorção reduzida, enquanto valores altos de R indicam uma taxa de dessorção elevada. Assim, o valor de R pode refletir a quantidade da fração lábil e biodisponível do elemento no solo. Os resultados de cada ponto investigado estão apresentados nos Gráficos 2 e 3.

A concentração de La variou significativamente entre os locais estudados, com os pontos impactados pela atividade de mineração, BNF1 e WR-8, apresentando as maiores concentrações. No ponto Ref. A, a concentração foi de 6,30 µg/L, o menor valor registrado entre os três pontos investigados nesta campanha. Em contraste, no ponto BNF1, a concentração foi de 35,17 µg/L, e no ponto WR-8, observou-se o maior valor, com 330,34 µg/L. Esses resultados indicam uma tendência de aumento nas concentrações de La, do ponto menos impactado para o mais afetado pela atividade de mineração.

Para o Ce, a tendência foi similar, embora com variações mais acentuadas entre os pontos de coleta. A concentração no ponto Ref. A foi de 13,78 µg/L, ligeiramente superior à observada no ponto BNF1, que apresentou 9,11 µg/L. Por outro lado, no ponto WR-8, a concentração foi a mais elevada, atingindo 53,16 µg/L, o que sugere a influência da atividade de mineração na mobilidade deste elemento.

O Pr seguiu a mesma tendência observada para os outros elementos, embora com valores mais baixos. No ponto Ref. A, a concentração foi de 1,43 µg/L, o menor valor entre os pontos de coleta. No ponto BNF1, o valor foi de 4,95 µg/L, enquanto no ponto WR-8, a concentração de Pr foi de 40,54 µg/L, o maior valor registrado.

Gráfico 2 – Fração lábil de ETRL por DGT (C-DGT) em solo: primeira campanha



Fonte: Elaboração própria. Nota: média (n = 2) ± DP.

Em relação ao Nd, a concentração no ponto Ref. A foi de 3,70 µg/L, um valor relativamente mais baixo em comparação aos outros pontos. Seguindo a tendência observada nos outros elementos do grupo leve, no ponto BNF1, a concentração foi de 10,77 µg/L, e no ponto WR-8, o valor foi de 90,54 µg/L, o mais alto observado para esse elemento, reforçando o impacto da mineração na mobilidade do Nd.

O Sm também apresentou um aumento na concentração entre os pontos avaliados, variando de 0,51 µg/L no Ref. A a 11,72 µg/L no WR-8, com as maiores concentrações nos pontos impactados pela mineração. Já para o Eu, as concentrações foram as mais baixas entre os elementos do grupo leve. No ponto Ref. A, a concentração foi de 0,15 µg/L, enquanto no ponto BNF1, houve um leve aumento para 0,27 µg/L. No ponto WR-8, a concentração foi a maior para este elemento, alcançando 3,54 µg/L.

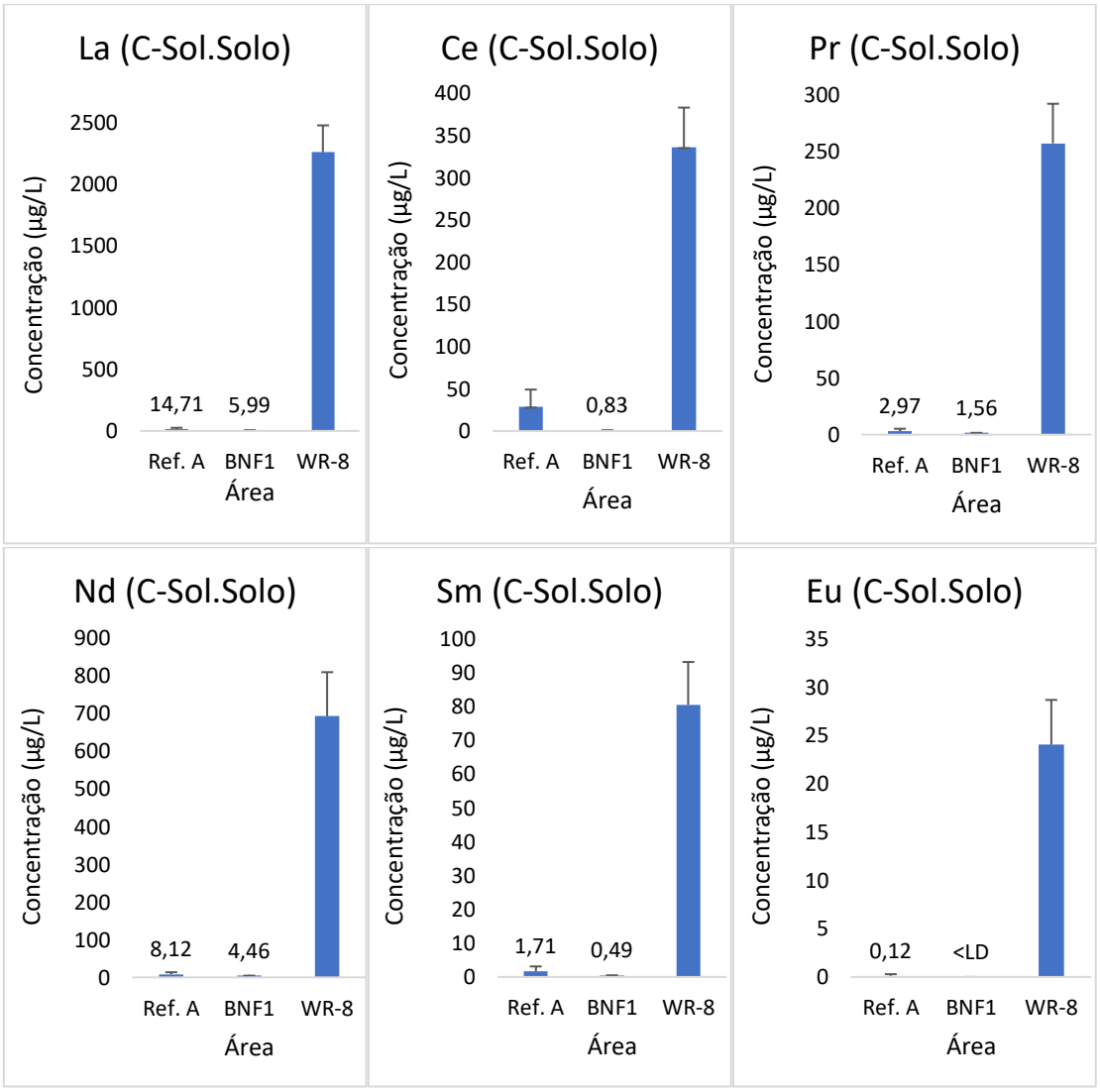
A seguir, são analisadas as concentrações dos elementos La-Eu na solução do solo (C-Sol.Solo), com base nos resultados obtidos nos diferentes pontos de coleta. Como mostrado no Gráfico 3, as concentrações desses elementos variaram consideravelmente, exibindo diferentes níveis de concentração entre os pontos investigados.

A concentração de La no ponto Ref. A foi de 14,71 µg/L, enquanto no ponto BNF1 (5,99 µg/L), as concentrações foram inferiores às observadas na área de referência. Em contraste, o ponto WR-8 apresentou a maior concentração, atingindo 2262,01 µg/L, o que reflete a maior mobilidade e disponibilidade do elemento em uma área fortemente impactada pela mineração.

Para Ce, a tendência foi semelhante, com a concentração no ponto Ref. A (28,73 µg/L) sendo superior à do ponto BNF1 (0,83 µg/L). No ponto WR-8, a concentração aumentou significativamente (336,16 µg/L), indicando que as condições desse ponto podem ter favorecido a maior mobilidade de Ce, resultando em sua maior disponibilidade no solo.

Em relação ao Pr, as concentrações no ponto Ref. A (2,97 µg/L) foram mais baixas, mas ainda superiores às do ponto BNF1 (1,56 µg/L). No ponto WR-8, as concentrações de Pr (257,31 µg/L) foram altas, próximas às de Ce, evidenciando a influência da mineração na mobilidade desse elemento.

Gráfico 3 – Concentrações médias de ETRL na solução do solo (C-Sol.Solo): primeira campanha



Fonte: Elaboração própria. Nota: média (n = 2) ± DP.

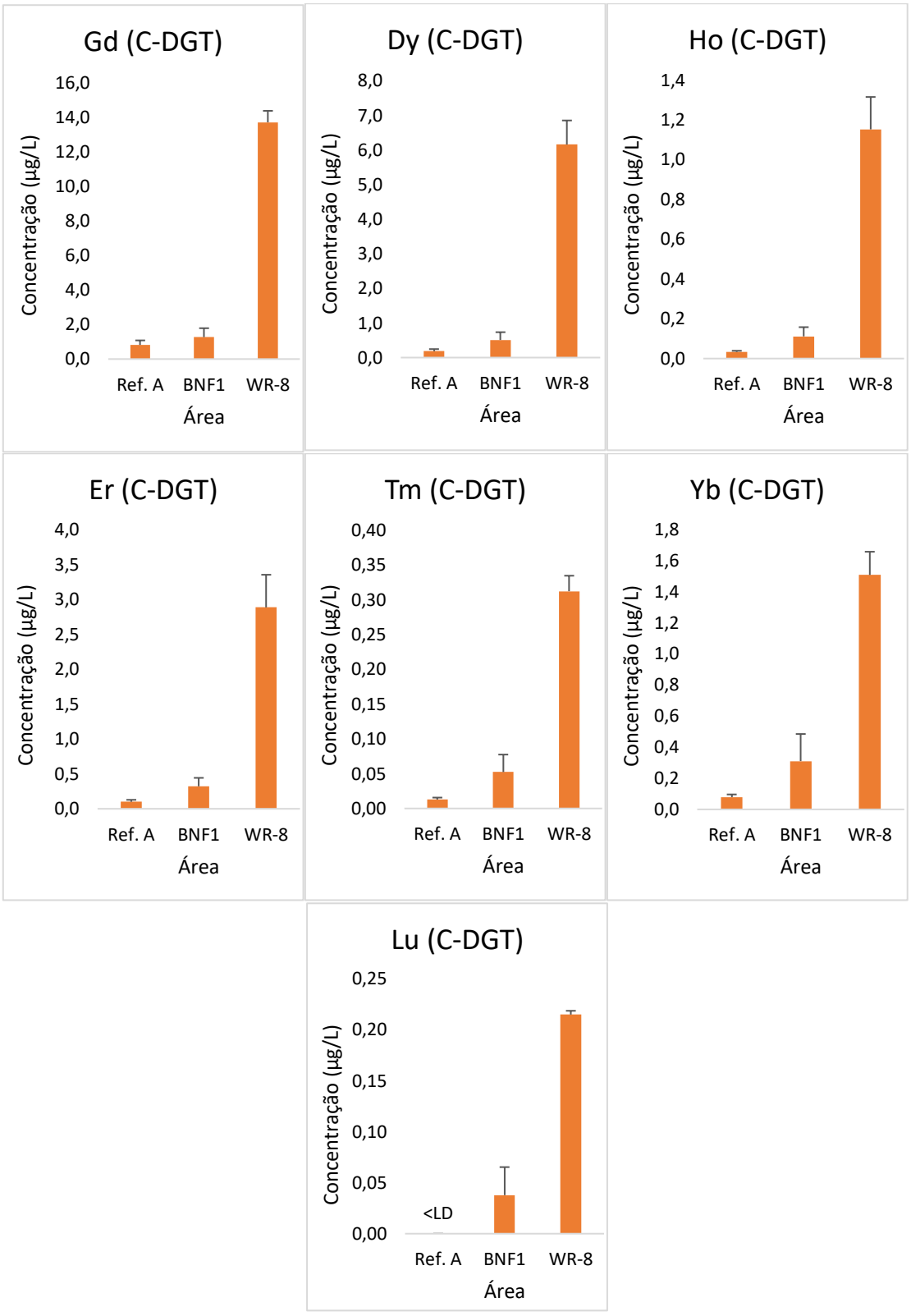
As concentrações de Nd seguiram um padrão similar, com valores mais baixos no ponto Ref. A (8,12 µg/L) e no ponto BNF1 (4,46 µg/L). Entretanto, no ponto WR-8, as concentrações de Nd aumentaram substancialmente (693,40 µg/L). Para o Sm, as concentrações no ponto Ref. A (1,71 µg/L) foram mais altas do que em BNF1 (0,49 µg/L), mas significativamente mais baixas que em WR-8 (80,47 µg/L).

Por fim, o Eu apresentou as concentrações mais baixas entre os ETRL, com 0,12 µg/L no ponto Ref. A. No ponto WR-8, as concentrações aumentaram consideravelmente (24,05 µg/L), enquanto no ponto BNF1, o valor ficou abaixo do LD.

As concentrações dos elementos Gd a Lu, analisadas pela técnica DGT, apresentaram variações significativas entre os pontos de coleta (Gráfico 4), com valores geralmente mais baixos em comparação aos elementos leves. Nos pontos BNF1 e WR-8, impactados pela mineração, observou-se uma tendência de maior mobilidade desses elementos, refletindo concentrações mais elevadas nestas áreas.

Para Gd, a concentração no ponto Ref. A foi relativamente baixa (0,82 µg/L), indicando menor mobilidade do elemento no local menos afetado. No ponto BNF1 (1,27 µg/L), a concentração foi ligeiramente superior, enquanto no ponto WR-8 a concentração foi consideravelmente mais alta, atingindo 13,70 µg/L. Em relação ao Dy, a concentração no ponto WR-8 (6,16 µg/L) foi significativamente mais elevada do que nos pontos Ref. A (0,18 µg/L) e BNF1 (0,51 µg/L). O elemento Ho seguiu um padrão semelhante, com concentrações mais baixas no ponto Ref. A e concentrações um pouco mais altas nos pontos BNF1 e WR-8, variando de 0,03 µg/L a 1,15 µg/L.

Gráfico 4 – Fração lábil de ETRP por DGT (C-DGT) em solo: primeira campanha



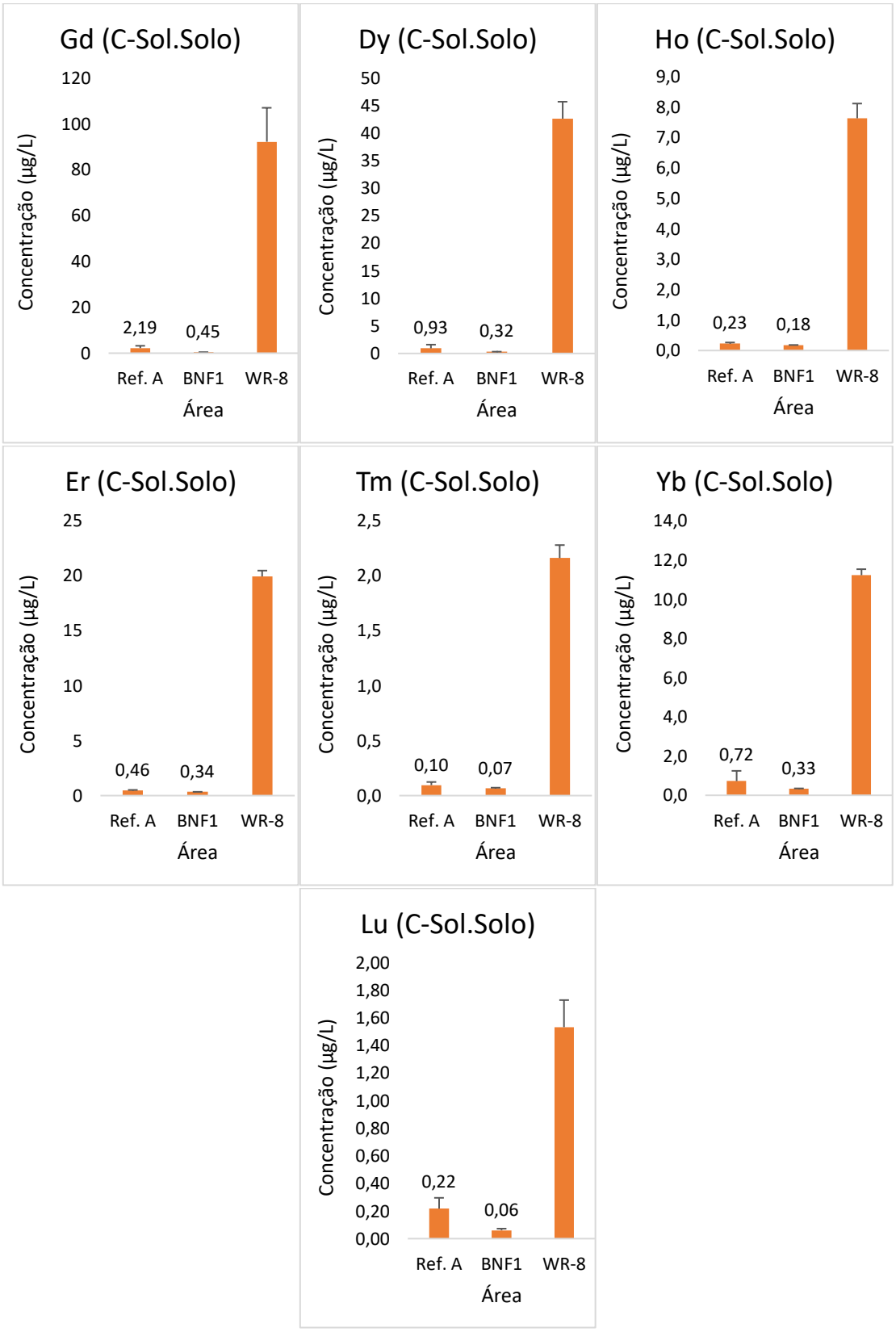
Fonte: Elaboração própria.
Nota: média (n = 2) ± DP.

O comportamento do Er também apresentou um padrão semelhante, com maior concentração nos pontos impactados pela mineração. No ponto Ref. A, a concentração foi de 0,10 µg/L, enquanto no ponto BNF1 foi de 0,32 µg/L e no ponto WR-8 atingiu 2,89 µg/L. Por fim, os elementos Tm, Yb e Lu exibiram o mesmo padrão de concentração. Nos pontos BNF1 e WR-8, onde a mineração tem maior influência, as concentrações desses elementos foram mais altas em comparação ao ponto Ref. A, sendo que no último, a concentração de Lu esteve abaixo do LD.

As concentrações dos ETRP na solução do solo (Gráfico 5) seguiram um padrão semelhante ao observado pelas medições com a técnica DGT. No ponto BNF1, as concentrações foram inferiores às observadas na área de referência, enquanto os maiores valores foram registrados nas amostras coletadas no ponto WR-8.

As concentrações de Gd foram relativamente baixas no ponto Ref. A (2,19 µg/L), enquanto no ponto BNF1 (0,45 µg/L) houve uma redução em comparação à área de referência. No ponto WR-8, a concentração foi significativamente mais alta, atingindo 92,27 µg/L, o que sugere maior mobilidade e disponibilidade do elemento nos pontos mais impactados pela mineração. Para Dy, as concentrações no ponto Ref. A foram de 0,93 µg/L, consideravelmente mais altas do que as observadas no ponto BNF1 (0,32 µg/L). No ponto WR-8 (42,61 µg/L), houve um aumento substancial, refletindo uma possível maior mobilidade do elemento nessa área. Em relação a Ho, as concentrações foram mais baixas no ponto Ref. A (0,23 µg/L), com uma leve diminuição no ponto BNF1 (0,18 µg/L). No ponto WR-8, as concentrações aumentaram significativamente, atingindo 7,63 µg/L.

Gráfico 5 – Concentrações médias de ETRL na Solução do Solo (C-Sol.Solo): primeira campanha



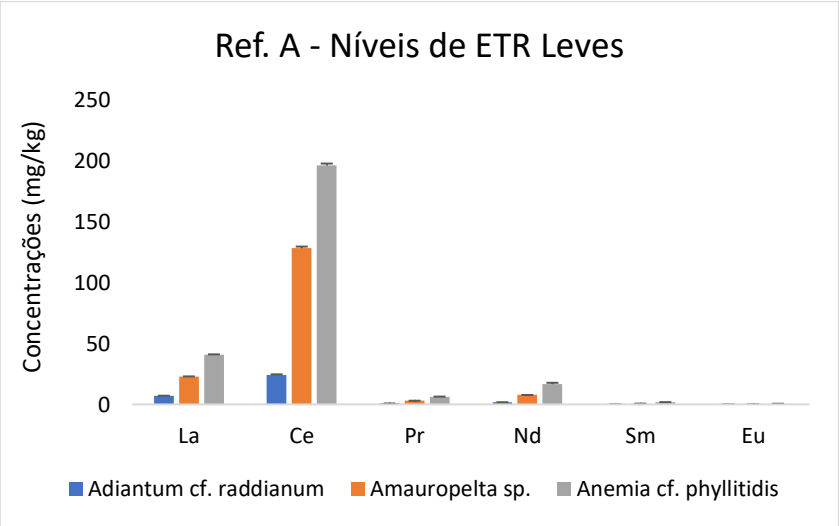
Fonte: Elaboração própria.
Nota: média (n = 2) ± DP.

Para Er, as concentrações variaram de 0,46 µg/L no ponto Ref. A, 0,34 µg/L no ponto BNF1, e 19,93 µg/L no ponto WR-8, mostrando um aumento substancial no último ponto. As concentrações de Tm foram mais baixas, variando de 0,10 µg/L no ponto Ref. A, com uma leve diminuição para 0,07 µg/L no ponto BNF1, e um aumento para 2,16 µg/L no ponto WR-8. Já Yb apresentou concentrações de 0,72 µg/L no ponto Ref. A, 0,33 µg/L no ponto BNF1, e 11,23 µg/L no ponto WR-8, com um padrão similar ao observado para outros elementos, com uma concentração mais alta no ponto WR-8. As concentrações de Lu foram de 0,22 µg/L no ponto Ref. A, 0,06 µg/L no ponto BNF1, e 1,53 µg/L no ponto WR-8, seguindo o mesmo padrão observado para os outros elementos, com concentrações mais altas no ponto WR-8, em comparação aos pontos Ref. A e BNF1.

7.3.1.4 Absorção em plantas e fator de transferência

As concentrações de ETR nas partes aéreas das plantas apresentaram variações entre os elementos e amostras, sendo possível distinguir padrões distintos entre os ETRL e ETRP. No ponto Ref. A, da primeira campanha, foram analisadas amostras de *Adiantum* cf. *raddianum*, *Amauropelta* sp. e *Anemia* cf. *phyllitidis* (Gráficos 6-7).

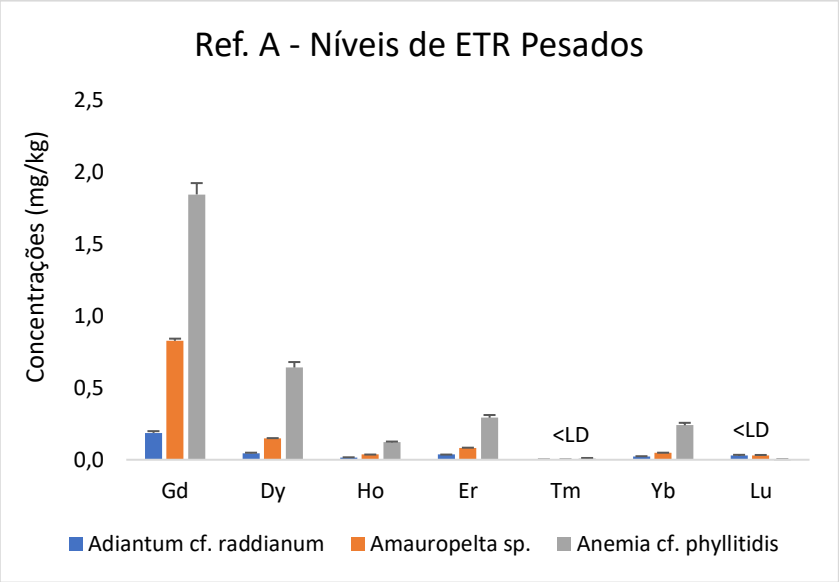
Gráfico 6 – Concentração de ETRL em plantas: ponto Ref. A - primeira campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

De modo geral, essas espécies apresentaram concentrações mais elevadas de ETRL nos tecidos vegetais em comparação aos ETRP, sendo Ce o elemento predominante, com concentrações variando de 24,01 mg/kg para *Adiantum* cf. *raddianum*, 128,30 mg/kg para *Amauropelta* sp. e 196,25 mg/kg para *Anemia* cf. *phyllitidis*, seguido por La > Nd > Pr. Esse comportamento pode estar associado à maior concentração dos ETRL no solo e à sua maior mobilidade. Das três espécies investigadas nesse ponto, *Anemia* cf. *phyllitidis* foi a que apresentou as maiores concentrações de ETRL.

Gráfico 7 – Concentração de ETRP em plantas: ponto Ref. A - primeira campanha



Fonte: Elaboração própria
Nota: média (n = 3) ± DP.

Já os ETRP, embora detectados, apresentaram concentrações mais baixas e variabilidade entre as amostras, com exceção de Gd, o que pode indicar menor biodisponibilidade ou limitação na absorção pelas espécies vegetais avaliadas. As concentrações desse elemento em *Anemia* cf. *phyllitidis* foram de 1,84 mg/kg, enquanto em *Adiantum* cf. *raddianum* a concentração foi de 0,19 mg/kg, e em *Amauropelta* sp., 0,83 mg/kg. A distribuição dos ETR seguiu padrões distintos entre as espécies estudadas, sugerindo seletividade na absorção ou mobilidade diferencial desses elementos no sistema solo-planta. Para ambas as espécies, os elementos Tm e Lu estiveram abaixo LD.

A partir das concentrações obtidas nos solos e nas plantas, calcularam-se os fatores de transferência (FT) de cada espécie (Tabela 5), conforme a Equação (1), buscando avaliar a transferência dos ETR do solo para os tecidos vegetais. Apesar de as plantas apresentarem concentrações elevadas, sobretudo dos elementos do grupo leve, os valores de FT foram superiores a 1 para o Ce, sugerindo alta eficiência na transferência desse elemento do solo para as plantas das espécies *Amauropelta* sp. (FT = 1,18) e *Anemia* cf. *phyllitidis* (FT = 1,80), sendo esta última a única a apresentar FT > 1 também para Eu.

Tabela 5 – Fator de transferência (FT) das espécies coletadas: ponto Ref. A - primeira campanha

REFERÊNCIA A			
Elemento	*Adiantum* cf. *raddianum*	*Amauropelta* sp.	*Anemia* cf. *phyllitidis*
La	0,13	0,41	0,73
Ce	0,22	1,18	1,80
Pr	0,08	0,31	0,65
Nd	0,06	0,28	0,61
Sm	0,04	0,17	0,50
Eu	0,14	0,41	1,40
Gd	0,03	0,15	0,33
Dy	0,04	0,13	0,55
Ho	0,09	0,19	0,64
Er	0,06	0,15	0,51
Tm	<LD	<LD	<LD
Yb	0,05	0,10	0,49
Lu	<LD	<LD	<LD

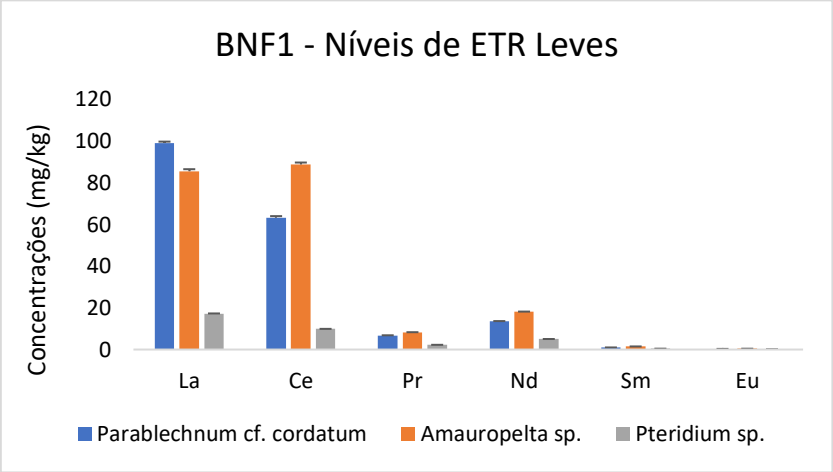
Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: <LD = concentração abaixo do limite de detecção; FT não calculado.

Os demais elementos, independentemente de pertencerem ao grupo dos ETRL ou ETRP, apresentaram valores de FT inferiores a 1 nas espécies coletadas no ponto Ref. A, indicando uma transferência limitada do solo para os tecidos aéreos das plantas.

No ponto BNF1 (Gráfico 8) , foram coletadas espécies de *Parablechnum* cf. *cordatum*, *Amauropelta* sp. e *Pteridium* sp. Apesar de ser um ponto fortemente impactado pela pilha de rejeitos e pela geração de DAM, é possível observar a distribuição dessas plantas nas proximidades. As maiores concentrações encontradas nessas espécies foram de La, sendo de 99,05 mg/kg, 85,49 mg/kg e 17,21 mg/kg para *Parablechnum* cf. *cordatum*,

Amauropelta sp. e *Pteridium* sp., respectivamente. Em seguida, as concentrações mais elevadas para essas espécies foram de Ce, seguidas por Nd, Pr, Sm e Eu, ainda que em concentrações menores.

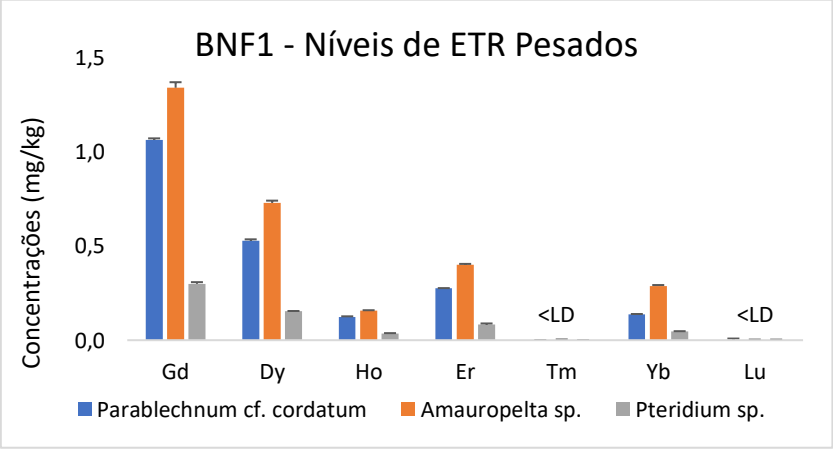
Gráfico 8 – Concentração de ETRL em plantas: ponto BNF1 - primeira campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

Entre os elementos do grupo pesado (Gráfico 9), Gd se destacou, com concentrações que variaram de 0,30 mg/kg em *Pteridium* sp. a 1,34 mg/kg em *Amauropelta* sp. Nas três espécies, as concentrações de Dy foram significativas, enquanto os demais ETRP apresentaram concentrações mais baixas, com Tm e Lu abaixo do LD.

Gráfico 9 – Concentração de ETR Pesados em plantas: ponto BNF1 - primeira campanha



Fonte: Elaboração própria.
Nota: média (n = 3) ± DP.

Dando continuidade à avaliação, nenhum dos fatores de transferência (FT) calculados nesse ponto (Tabela 6) ultrapassou o valor de 1, indicando ausência de bioacumulação significativa dos ETR nas espécies analisadas. Contudo, alguns elementos apresentaram FT próximos de 1, como o Ce em *Amauropelta* sp., com valor de 0,84, sugerindo uma moderada eficiência de absorção por essa espécie, ainda que sem evidência de acúmulo ativo.

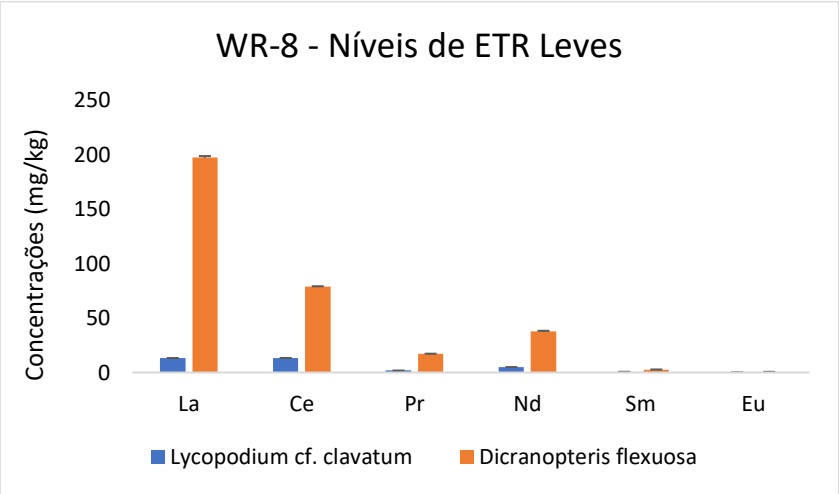
Tabela 6 – Fator de transferência (FT) das espécies coletadas: ponto BNF1 - primeira campanha

	BNF1		
Elemento	*Parablechnum* cf. *cordatum*	*Amauropelta* sp.	*Pteridium* sp.
La	0,52	0,44	0,09
Ce	0,60	0,84	0,09
Pr	0,33	0,40	0,11
Nd	0,29	0,39	0,11
Sm	0,22	0,33	0,09
Eu	0,46	0,60	0,16
Gd	0,14	0,18	0,04
Dy	0,23	0,31	0,07
Ho	0,28	0,36	0,08
Er	0,19	0,27	0,06
Tm	<LD	0,45	<LD
Yb	0,13	0,28	0,04
Lu	<LD	<LD	<LD

Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: <LD = concentração abaixo do limite de detecção; FT não calculado.

No ponto WR-8 (Gráficos 10-11), localizado em uma área também impactada pela atividade mineradora, foram observadas concentrações variáveis dos elementos analisados nas espécies vegetais amostradas. Nesse local, uma espécie de licófita e uma de samambaia eram predominantes, sendo *Lycopodium* cf. *clavatum* e *Dicranopteris flexuosa*, respectivamente. As concentrações dos ETRL encontradas em *Lycopodium* cf. *clavatum* foram de 0,19 mg/kg, 0,62 mg/kg, 1,80 mg/kg, 4,95 mg/kg, 13,14 mg/kg e 13,24 mg/kg para Eu, Sm, Pr, Nd, La e Ce, respectivamente. Por outro lado, a espécie *Dicranopteris flexuosa* apresentou concentrações elevadas de ETRL, sobretudo dos elementos La (197,20 mg/kg) e Ce (78,73 mg/kg), seguidos por Nd (37,83 mg/kg), Pr (19,96 mg/kg), Sm (2,73 mg/kg) e Eu (0,61 mg/kg).

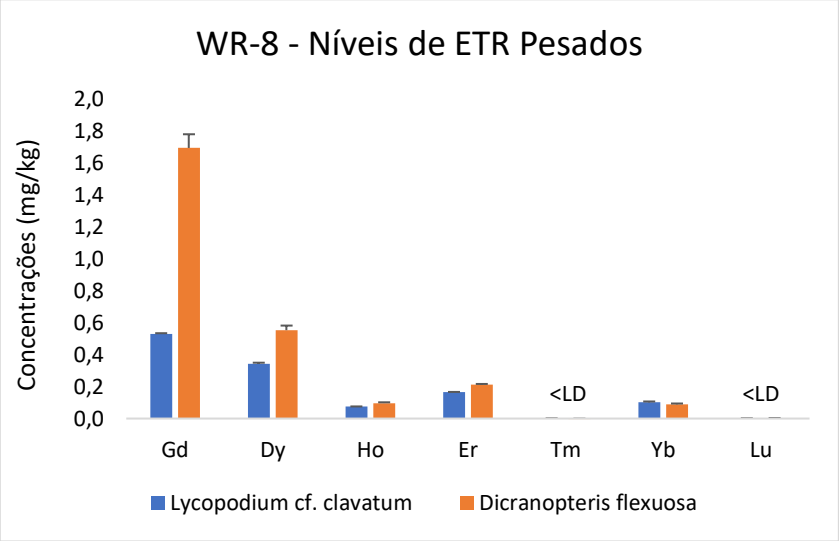
Gráfico 10 – Concentração de ETRL em plantas: ponto WR-8 – primeira campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

Entre os ETRP, as concentrações em *Lycopodium* cf. *clavatum* variaram de 0,07 mg/kg para Ho, 0,10 mg/kg para Yb, 0,17 mg/kg para Er, 0,34 mg/kg para Dy e 0,53 mg/kg para Gd, enquanto Tm e Lu apresentaram valores abaixo do LD. Em *Dicranopteris flexuosa*, a concentração de Gd e Dy foram superiores em comparação aos demais elementos do grupo, enquanto Tm e Lu também apresentaram valores abaixo do LD.

Gráfico 11 – Concentração de ETRP em plantas: ponto WR-8 - primeira campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

A análise do fator de transferência (FT) no ponto WR-8 (Tabela 7) mostrou que, para *Lycopodium* cf. *clavatum*, os valores ficaram abaixo de 1 para todos os elementos avaliados, indicando que não houve transferência significativa. Entretanto, o valor de 0,40 observado para o Eu aponta para uma absorção moderada desse elemento pela planta, ainda que sem acúmulo relevante.

Tabela 7 – Fator de transferência (FT) das espécies coletadas: ponto WR-8 - primeira campanha

	WR-8	
Elemento	*Lycopodium* cf. *clavatum*	*Dicranopteris flexuosa*
La	0,08	1,19
Ce	0,13	0,76
Pr	0,10	0,94
Nd	0,12	0,88
Sm	0,16	0,69
Eu	0,40	1,25
Gd	0,07	0,23
Dy	0,15	0,24
Ho	0,18	0,23
Er	0,13	0,17
Tm	<LD	<LD
Yb	0,10	0,09
Lu	<LD	<LD

Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: <LD = concentração abaixo do limite de detecção; FT não calculado.

No caso da *Dicranopteris flexuosa*, observou-se uma dinâmica diferente em relação à absorção dos elementos analisados. Embora os valores de FT tenham se mantido abaixo de 1 para a maioria dos ETR, alguns elementos leves apresentaram coeficientes elevados, indicando maior capacidade de transferência do solo para a planta. Destacam-se os valores de FT para La (1,19) e Eu (1,25), sugerindo bioacumulação e transferência desses elementos. Valores próximos a 1 também foram registrados para Ce (0,76), Pr (0,94) e Nd (0,88) reforçando a eficiente absorção desses elementos pela planta. Por outro lado, os elementos pesados apresentaram fatores de transferência próximos de zero, indicando baixa mobilidade e absorção.

7.3.2 Segunda campanha

7.3.2.1 Teor semi-total

Na segunda campanha (Tabela 8), o ponto Ref. B, situado em área externa e afastado das fontes de contaminação, apresentou uma distribuição dos elementos leves e pesados semelhante à observada no local de referência da campanha anterior (Ref. A). La (78,91 mg/kg), Ce (282,26 mg/kg), Pr (12,92 mg/kg) e Nd (42,62 mg/kg) foram os mais abundantes, com Sm e Eu exibindo concentrações menores. Entre os elementos pesados, Gd (5,58 mg/kg) manteve-se como o mais concentrado, seguido por Dy e Er. O Ho não foi detectado (<LD), enquanto Lu apresentou 0,13 mg/kg.

Tabela 8 – Teor semi-total de ETR em solos da segunda campanha

Elemento	**Ref. B**		**BNF1**		**WR-8**		**Mina**	
mg/kg	**Média**	**DP**	**Média**	**DP**	**Média**	**DP**	**Média**	**DP**
La	78,91	6,65	225,27	12,03	307,97	6,35	713,64	34,88
Ce	282,26	22,56	610,34	41,22	420,91	5,81	825,43	66,51
Pr	12,92	0,41	20,29	1,73	36,04	0,45	66,95	5,53
Nd	42,62	4,10	49,52	2,45	98,98	0,84	173,64	15,37
Sm	6,65	0,87	5,19	0,44	15,06	0,16	18,64	1,71
Eu	1,28	0,22	0,94	0,13	3,78	0,08	4,61	0,60
Gd	5,58	0,88	7,67	0,35	14,47	0,51	20,10	2,36
Dy	1,63	0,30	2,66	0,13	7,24	0,70	11,87	1,38
Ho	<LD	-	<LD	-	0,72	0,13	1,62	0,21
Er	0,45	0,14	1,28	0,09	2,91	0,31	5,20	0,49
Tm	0,14	0,02	0,19	0,02	0,33	0,02	0,66	0,02
Yb	0,25	0,10	1,04	0,05	1,61	0,16	2,85	0,03
Lu	0,13	0,01	0,17	0,01	0,21	0,01	0,40	0,01
∑ETR (La-Lu)	432,81	23,91	924,56	43,05	910,23	8,72	1845,62	76,93
∑ETRL (La-Eu)	424,64	23,89	911,55	43,04	882,74	8,67	1802,91	76,91
∑ETRP (Gd-Lu)	8,17	0,94	13,01	0,39	27,49	0,94	42,71	2,79

Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

O ponto BNF1, localizado próximo ao bota-fora 4 e a uma área de intensa atividade de DAM, apresentou elevações nas concentrações de elementos leves e pesados quando comparado ao ponto Ref. B. La (225,27 mg/kg) e Ce (610,34

mg/kg) mostraram-se mais abundantes, seguidos por Nd (49,52 mg/kg) e Pr (20,29 mg/kg). A concentração de Sm foi de 5,19 mg/kg, e Eu de 0,94 mg/kg. Nos elementos pesados, Gd (7,67 mg/kg) e Dy (2,66 mg/kg) apresentaram as maiores concentrações, enquanto Ho esteve abaixo do limite de detecção (LD). Os demais elementos pesados, como Er, Tm, Yb e Lu, exibiram aumentos mais moderados em comparação com o ponto de referência desta campanha.

A área próxima ao WR-8 também apresentou concentrações mais altas, exceto para Ce, tanto para elementos leves quanto para elementos pesados. La (307,97 mg/kg) e Ce (420,91 mg/kg) continuaram sendo os mais abundantes, seguidos por Nd e Pr. Os elementos Sm e Eu apresentaram valores mais baixos, com variações significativas em relação à campanha anterior. Do grupo pesado, Gd foi o mais concentrado (14,47 mg/kg), seguido por Dy (7,24 mg/kg) e Er (2,91 mg/kg). Para o ponto WR-8, Ho apresentou uma concentração de 0,72 mg/kg, enquanto Tm, Yb e Lu apresentaram valores de 0,33 mg/kg, 1,61 mg/kg e 0,21 mg/kg, respectivamente.

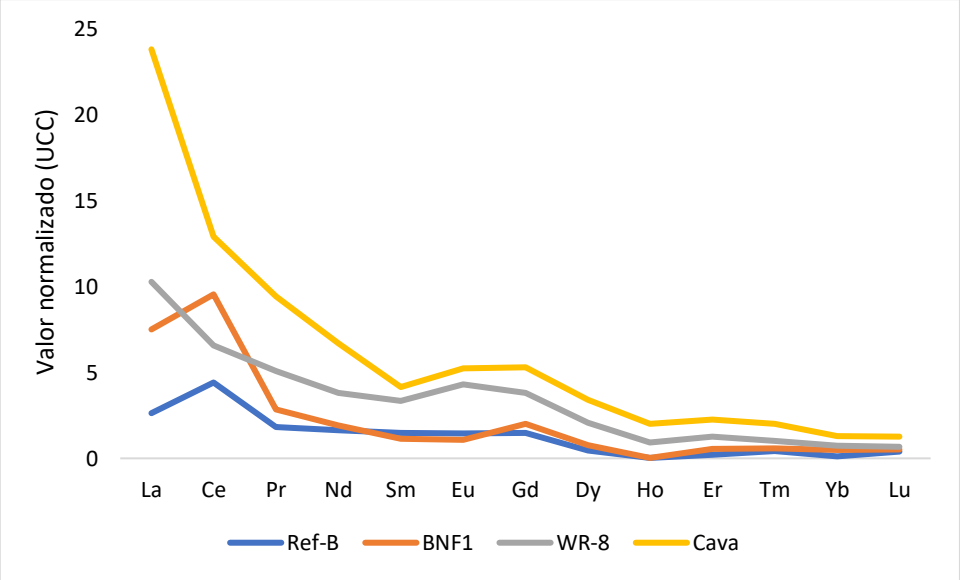
O ponto da mina, o mais impactado devido à proximidade da área de extração, apresentou as maiores concentrações de elementos leves, com Ce sendo o mais enriquecido (825,43 mg/kg), seguido por La (713,64 mg/kg), Nd (173,64 mg/kg) e Pr (66,95 mg/kg). Os elementos Sm e Eu também exibiram aumentos em suas concentrações em comparação aos outros pontos amostrados, sendo 18,64 mg/kg e 4,61 mg/kg, respectivamente. Quanto aos elementos pesados, Gd apresentou a maior concentração, seguido por Dy e Er. Ho e Yb exibiram elevações consideráveis em comparação às outras amostras, enquanto Tm e Lu mostraram concentrações detectáveis, mas com variações menos expressivas.

Na segunda campanha, os pontos mais impactados (BNF1, WR-8 e Mina) apresentaram concentrações mais altas de La e Ce, refletindo a proximidade dos bota-fora e a atividade de DAM. Em relação aos outros elementos leves, Nd e Pr também exibiram aumentos significativos, enquanto Sm e Eu se mantiveram com concentrações relativamente constantes, mas ainda mais elevadas nos pontos de contaminação. As concentrações de Gd e Dy foram mais altas entre os elementos pesados, enquanto outros como Ho, Er e Lu apresentaram variações.

7.3.2.2. Padrões de ETR normalizados, fracionamento e anomalias de δCe e δEu

No Gráfico 12 são apresentados os resultados da segunda campanha de coleta, contemplando as amostras Ref-B, BNF1, WR-8 e Cava. Esses dados revelam um padrão marcadamente mais enriquecido em ETR, com destaque para os elementos leves, acompanhados de valores elevados de fracionamento e anomalias expressivas de δCe e δEu. Tais características indicam ambientes oxidantes, mobilização ou lixiviação seletiva, além de possíveis alterações mineralógicas associadas aos impactos da drenagem ácida de mina.

Gráfico 12 – Dados Normalizados (UCC) de solos: segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.

A amostra do ponto Ref-B apresentou padrão de enriquecimento, com algumas particularidades. Ce (4,41) e La (2,63) destacam-se com concentrações elevadas. Pr (1,82) e Nd (1,64) também demonstram enriquecimento, ainda que menos pronunciado. Sm (1,48) e Eu (1,45) exibiram enriquecimento moderado, com Sm ligeiramente superior. Gd (1,47) manteve valores elevados entre os elementos pesados. Por outro lado, Dy (0,47), Ho (0,03) e Er (0,19) estiveram depletados, com Ho apresentando o menor valor entre todos os elementos analisados. Tm (0,41), Yb (0,11) e Lu (0,40) também indicaram depleção, sendo Yb e Ho os mais acentuadamente afetados. Observou-se fracionamento elevado ($ETRL_N/ETRP_N$ = 4,37), juntamente com anomalia positiva significativa de δCe

(1,98), compatível com ambiente oxidante, favorável à retenção de Ce^{4+} e ao enriquecimento dos elementos leves. A anomalia positiva de δEu (1,05) sugere relativa estabilidade desse elemento, com ausência de perda significativa mesmo sob condições de intemperismo.

Por outro lado, o ponto BNF1 revelou um padrão de enriquecimento acentuado, especialmente para La (7,51), Ce (9,54) e Pr (2,86), cujas concentrações foram substancialmente superiores às demais amostras. Nd (1,90) apresentou enriquecimento moderado, enquanto Sm (1,15) e Eu (1,06) exibiram enriquecimento mais discreto. Gd (2,02) destacou-se entre os elementos pesados, sugerindo acúmulo localizado. Em contrapartida, Dy (0,76), Ho (0,03) e Er (0,56) estiveram depletados, com Ho novamente apresentando o menor valor entre os elementos pesados. Tm (0,58), Yb (0,47) e Lu (0,52) também mantiveram concentrações relativamente baixas. O fracionamento elevado ($ETRL_N/ETRP_N$ = 4,87) refletiu forte enriquecimento dos elementos leves. A anomalia positiva de δCe (1,84) reforçou a hipótese de ambiente oxidante, compatível com estágio avançado de intemperismo. Entretanto, a anomalia negativa de δEu (0,61) apontou para perda preferencial de Eu, possivelmente associada a variações mineralógicas ou processos locais de lixiviação.

Na amostra WR-8, os ETR apresentaram valores significativamente elevados, com destaque para La (10,27), Ce (6,58), Pr (5,08) e Nd (3,81), evidenciando forte enriquecimento. Sm (3,35) e Eu (4,30) também apresentaram valores elevados, com Eu entre os elementos mais enriquecidos. Gd (3,81) reforçou esse padrão. Elementos pesados como Dy (2,07), Ho (0,91) e Er (1,26) também apresentaram valores expressivos. Tm (1,00) manteve nível intermediário, enquanto Yb (0,73) e Lu (0,67), embora em menores concentrações em relação aos elementos leves, continuaram a indicar tendência de depleção. O fracionamento $ETRL_N/ETRP_N$ (3,19) confirmou enriquecimento relativo dos elementos leves. Contudo, a anomalia negativa de δCe (0,86) sugere ambiente redutor e mobilização de Ce^{3+}, enquanto a anomalia negativa de δEu (0,31) evidencia perda de Eu, condizente com processos intensos de intemperismo.

A amostra da cava da mina apresentou os maiores valores de concentração entre todas as amostras analisadas dessa campanha. La (23,79),

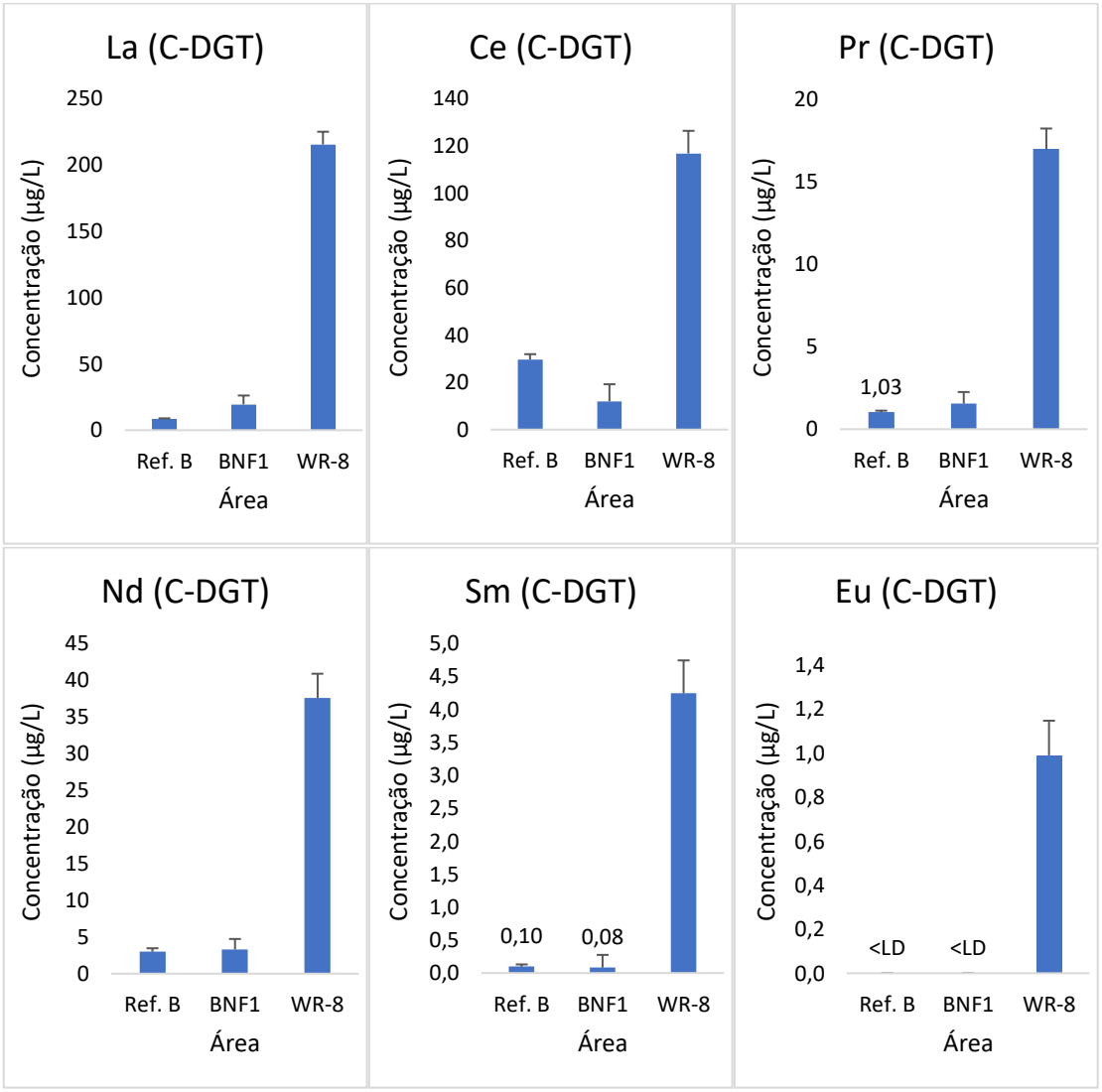
Ce (12,90) e Pr (9,43) destacaram-se com valores notavelmente elevados, especialmente La, que apresentou o maior pico. Nd (6,68), Sm (4,14), Eu (5,24), Gd (5,29), Dy (3,39), Ho (2,02) e Er (2,26) mantiveram concentrações igualmente altas. Tm (2,00), Yb (1,29) e Lu (1,26) seguiram a mesma tendência, configurando um padrão de forte acúmulo. Tal distribuição sugere mobilização generalizada dos ETR, possivelmente relacionada à ressurgência de drenagem DAM na área. O fracionamento (3,55) evidenciou enriquecimento relativo de elementos leves. As anomalias negativas de δCe (0,78) e δEu (0,19) indicaram ambiente com condições redutoras, favorecendo mobilização de Ce^{3+} e perda expressiva de Eu^{2+}.

7.3.2.3 Análise da labilidade

Nesta seção, serão analisados os dados obtidos pela técnica DGT durante a segunda campanha de coleta. O ponto Ref. B, localizado em área externa ao complexo de mineração e pouco afetado pelas atividades mineradoras, foi utilizado como o local de referência. Além disso, foram analisados solos coletados próximos à cava da mina, área de maior impacto, para avaliar as variações nas concentrações dos elementos em locais fortemente afetados pela mineração. Devido à grande diferença nas concentrações observadas nas amostras coletadas na cava, os gráficos relacionados a este ponto serão apresentados separadamente (Gráficos 14 e 18), a fim de garantir melhor visualização e facilitar a interpretação dos resultados.

Na segunda campanha (Gráfico 13), as concentrações de La nos pontos Ref. B, BNF1 e WR-8 foram de 8,34 µg/L, 19,36 µg/L e 215,13 µg/L, respectivamente, seguindo um padrão crescente de acordo com o grau de impacto dos locais estudados. Para Ce, a concentração observada em Ref. B (29,65 µg/L) foi superior à registrada em BNF1, enquanto em WR-8 (116,84 µg/L) o resultado foi mais elevado em relação aos demais pontos.

Gráfico 13 – Fração lábil de ETRL por DGT em solos: segunda campanha



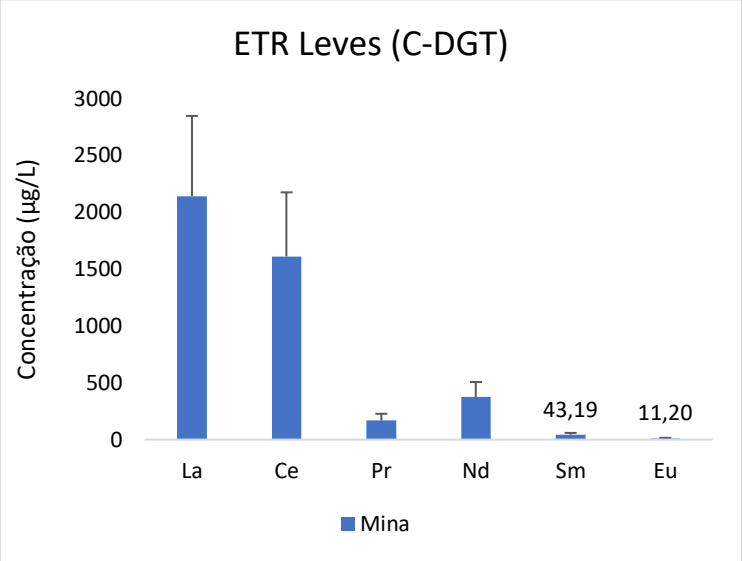
Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 2) ± DP.

Esse comportamento também foi observado para outros elementos do grupo leve. No caso de Pr, a concentração foi de 1,03 µg/L em Ref. B, aumentou levemente em BNF1 (1,55 µg/L) e apresentou um acréscimo mais expressivo em WR-8 (16,96 µg/L). Nd seguiu a mesma tendência, com os resultados indicando concentrações decrescentes entre os pontos: Ref. B < BNF1 < WR-8. Já Sm apresentou valores mais baixos, variando de 0,08 µg/L em BNF1 até 4,24 µg/L em WR-8. Eu esteve abaixo do limite de detecção nos pontos Ref. B e BNF1, sendo quantificado apenas no ponto WR-8, com uma concentração de 0,99 µg/L.

Nas amostras coletadas na cava da mina, observaram-se as maiores concentrações de ETRL (Gráfico 14) entre todos os pontos analisados. Os

valores mais elevados foram registrados para La (2140,22 µg/L) e Ce (1610,94 µg/L). Entre os demais elementos do grupo leve, as concentrações seguiram a ordem: Nd (374,01 µg/L) > Pr (168,71 µg/L) > Sm (43,19 µg/L) > Eu (11,20 µg/L), mantendo o padrão de maior disponibilidade observado nesse ponto fortemente impactado.

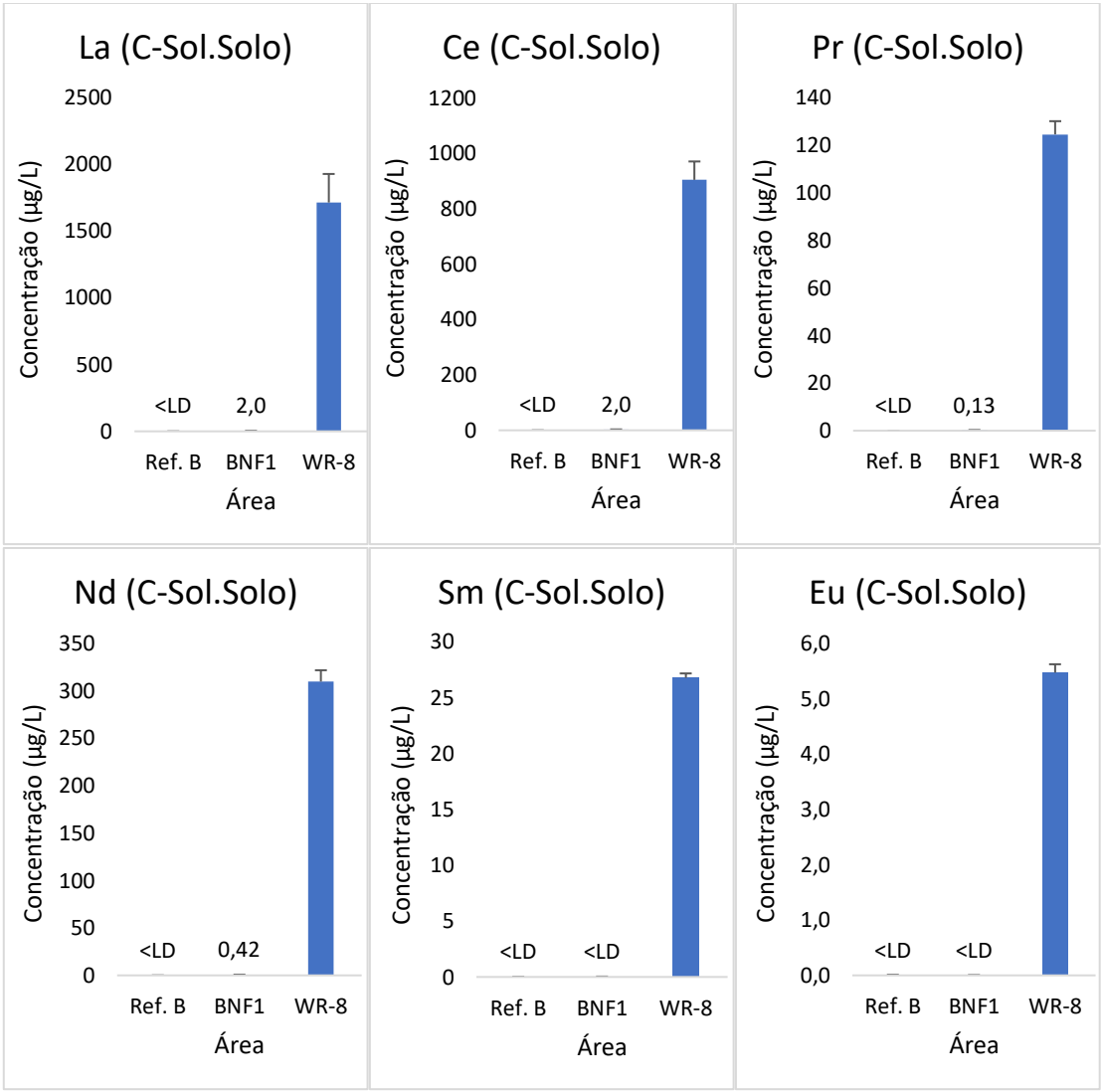
Gráfico 14 – Fração lábil de ETRL por DGT em solos: ponto cava da mina - segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 2) ± DP.

Na solução do solo, os elementos leves (Gráfico 15) estiveram abaixo do LD no ponto Ref. B. No ponto BNF1, observou-se um leve aumento nas concentrações de La, Ce, Pr e Nd, com valores de 2,00 µg/L, 2,00 µg/L, 0,13 µg/L e 0,42 µg/L, respectivamente. Já os elementos Sm e Eu permaneceram abaixo do limite de detecção nesse ponto.

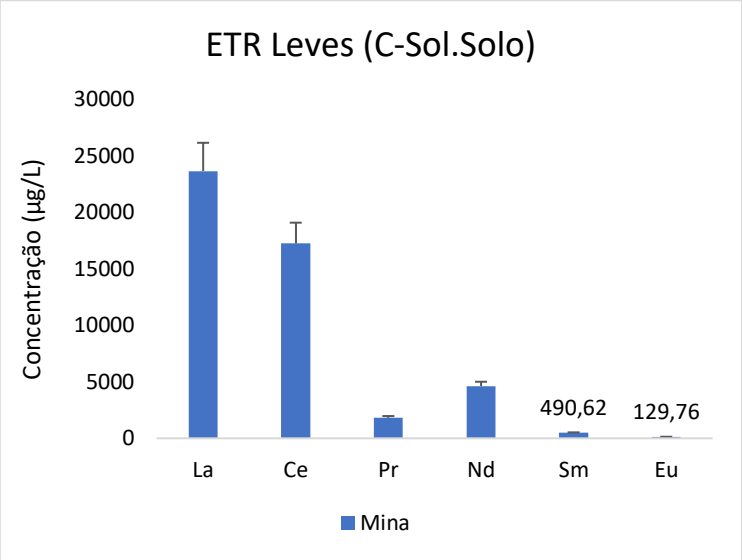
Gráfico 15 – Concentrações médias de ETRL na solução do solo (C-Sol.Solo): segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 2) ± DP.

Por outro lado, concentrações mais elevadas foram registradas nos pontos mais impactados da área de estudo, WR-8 e cava da mina. No ponto WR-8, os valores variaram de 5,47 µg/L para Eu a 1711,78 µg/L para La. Na cava da mina (Gráfico 16), observaram-se as concentrações mais altas, com destaque para La (23638,41 µg/L) e Ce (17241,49 µg/L), seguidos por Nd (4622,35 µg/L) > Pr (1811,73 µg/L) > Sm (490,62 µg/L) > Eu (129,76 µg/L).

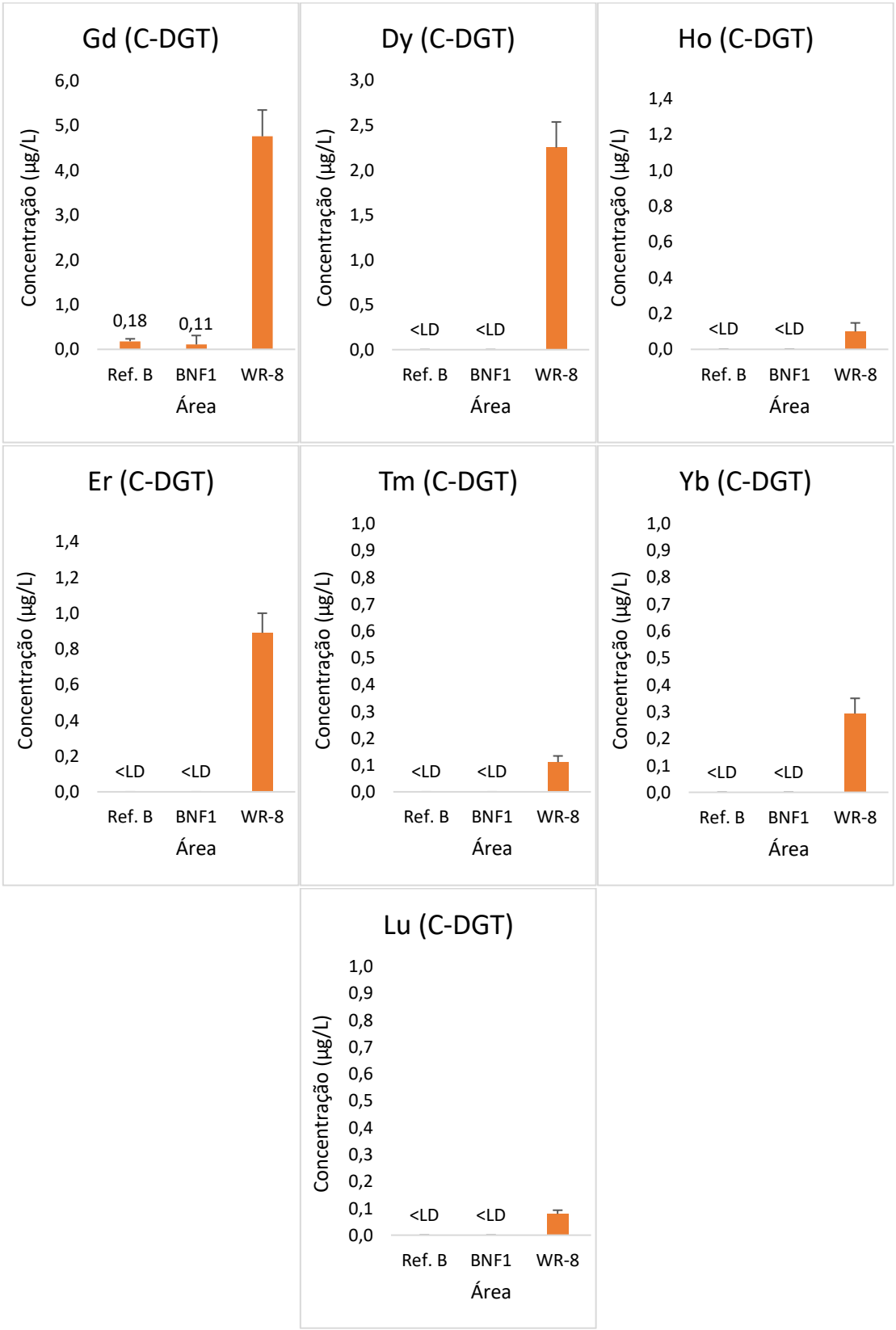
Gráfico 16 – Concentrações médias de ETRL na solução do solo (C-Sol.Solo): segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 2) ± DP.

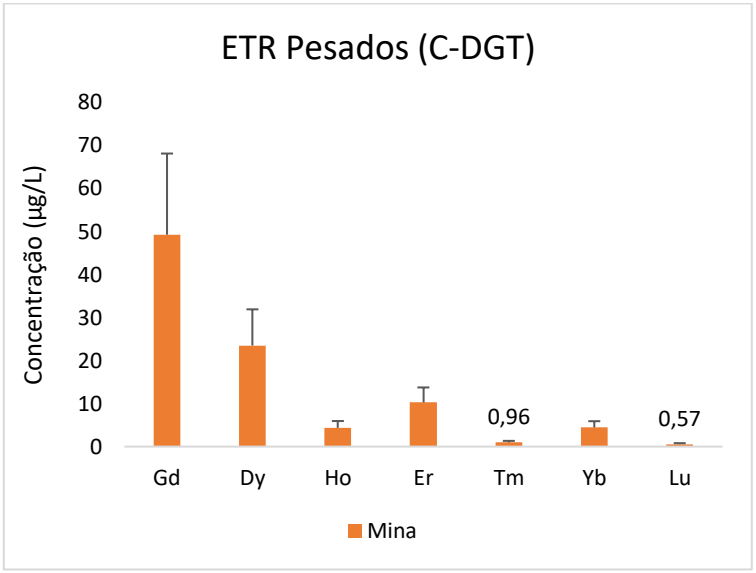
Para os ETRP avaliados pela técnica DGT (Gráfico 17), com exceção de Gd, todos os elementos estiveram abaixo do limite de detecção nos pontos Ref. B e BNF1. No ponto WR-8, as concentrações variaram entre 0,08 µg/L para Lu e 4,76 µg/L para Gd. Nas amostras provenientes da cava da mina (Gráfico 18), os valores foram superiores em relação aos demais pontos, com destaque para Gd (49,24 µg/L) e Dy (23,49 µg/L), seguidos por Er (10,25 µg/L), Yb (4,44 µg/L), Ho (4,36 µg/L), Tm (0,96 µg/L) e Lu (0,57 µg/L).

Gráfico 17 – Fração lábil de ETRP por DGT em solos: segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 2) ± DP.

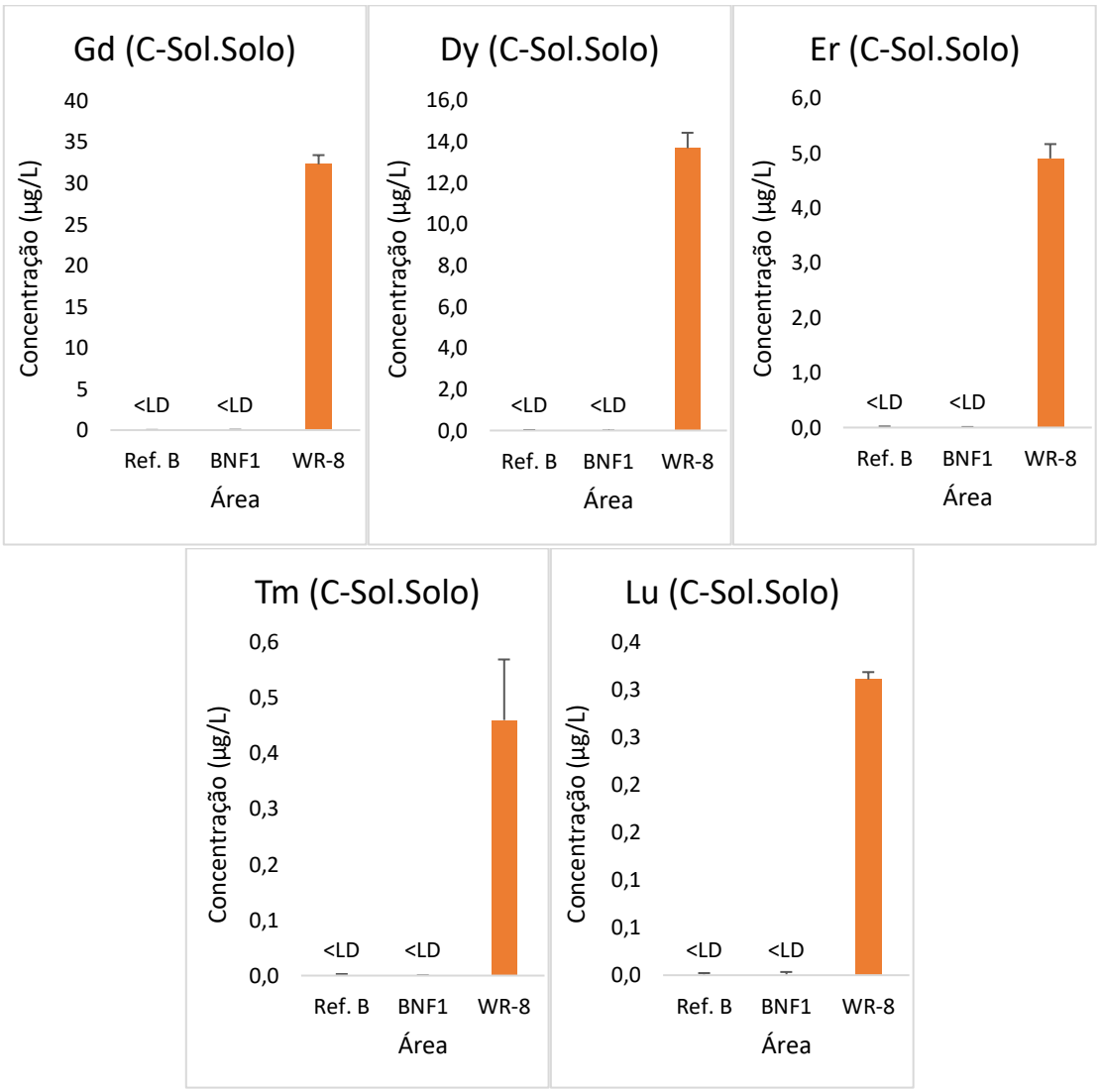
Gráfico 18 – Fração lábil de ETRP por DGT em solos: segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 2) ± DP.

Os resultados da solução do solo na segunda campanha mostraram variações consideráveis entre os pontos analisados (Gráfico 19). Nos pontos Ref. B e BNF1, todos os ETRP permaneceram abaixo do limite de detecção. No ponto WR-8, as concentrações mais elevadas foram observadas para Gd (32,30 µg/L) e Dy (13,69 µg/L), seguidos por Er, Tm e Lu. Neste mesmo ponto, Ho e Yb não foram detectados.

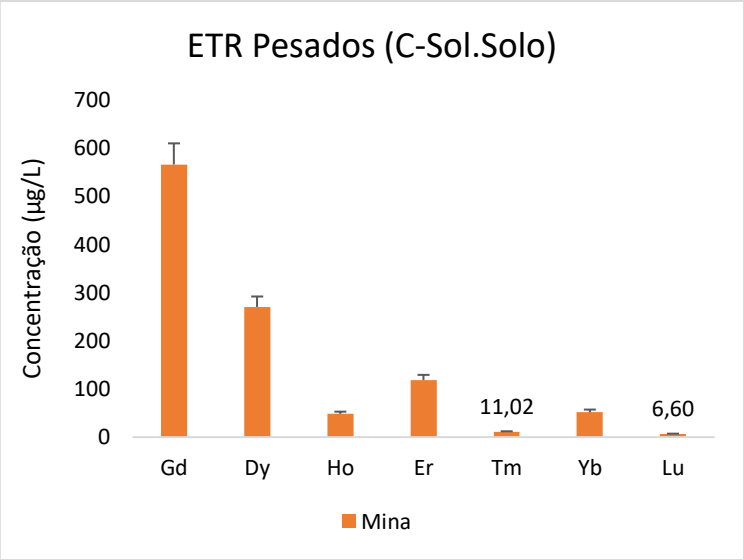
Gráfico 19 – Concentrações médias de ETRP na solução do solo (C-Sol.Solo): segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 2) ± DP.

No ponto cava da mina (Gráfico 20), as concentrações foram superiores para todos os elementos do grupo pesado. Os valores observados foram: Gd (566,07 µg/L), Dy (270,24 µg/L), Ho (48,47 µg/L), Er (118,40 µg/L), Tm (11,02 µg/L), Yb (51,48 µg/L) e Lu (6,60 µg/L).

Gráfico 20 – Concentrações médias de ETRP na solução do solo (C-Sol.Solo): segunda campanha

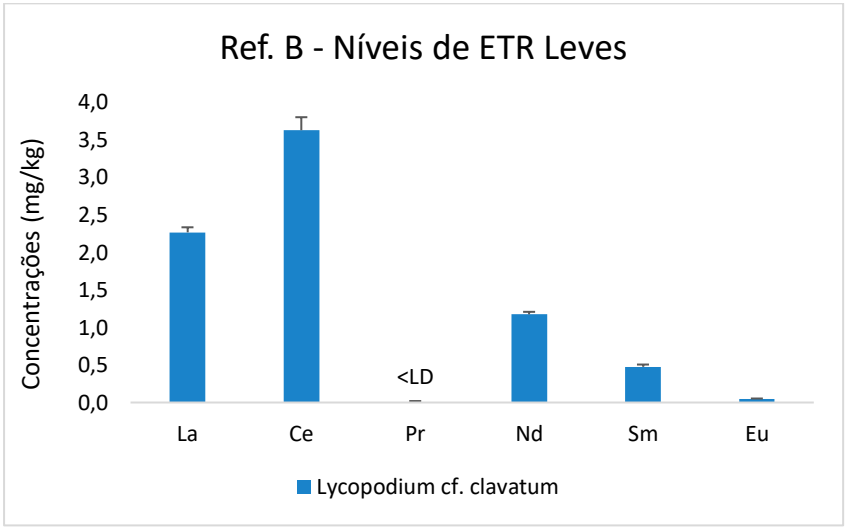


Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 2) ± DP.

7.3.2.4 Absorção em plantas e fator de transferência

Na área Ref. B, as concentrações de ETR em *Lycopodium* cf. *clavatum* foram, em geral, baixas. Adicionalmente, os resultados indicam que essa área pode apresentar características ambientais relativamente preservadas, com aparente influência reduzida das atividades de mineração, evidenciada pelas baixas concentrações de ETRs tanto no solo quanto nos tecidos vegetais. No entanto, pode haver limitações fisiológicas dessa espécie para acumulação desses elementos em condições não tão impactadas. Entre os ETR leves (Gráfico 21), Ce apresentou a maior concentração, com 3,63 mg/kg, seguido de La (2,26 mg/kg), Nd (1,17 mg/kg), Sm (0,48 mg/kg) e Eu (0,05 mg/kg), enquanto Pr esteve abaixo do LD.

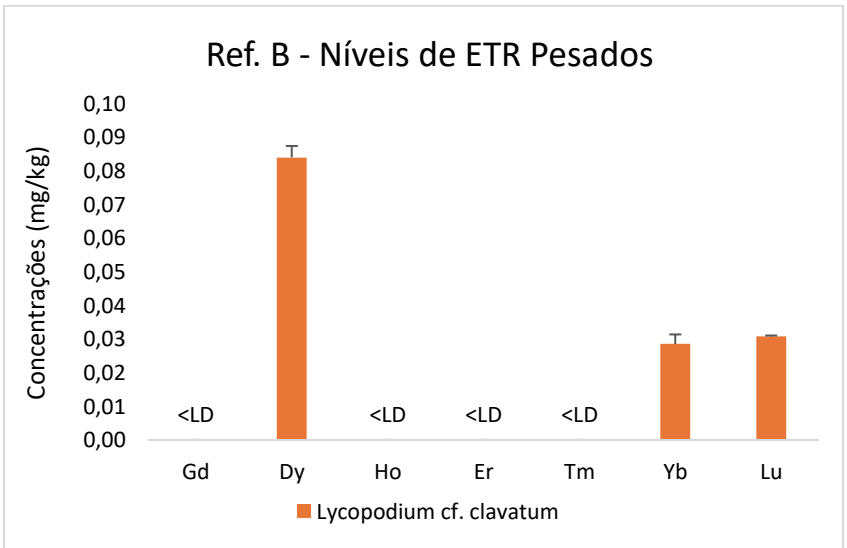
Gráfico 21 – Concentração de ETRL em plantas: ponto Ref. B - segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

Para os ETR pesados (Gráfico 22), a maior parte dos elementos esteve abaixo do LD, sendo detectados apenas Dy (0,08 mg/kg), Yb (0,03 mg/kg) e Lu (0,03 mg/kg). Esse padrão pode sugerir uma predominância de absorção de ETR leves em relação aos pesados, o que pode estar associado tanto à maior disponibilidade ambiental quanto à seletividade da espécie.

Gráfico 22 – Concentração de ETRP em plantas: ponto Ref. B - segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

De forma geral, os valores de FT (Tabela 9) para todos os ETR nesse ponto permaneceram próximos de zero, indicando baixa eficiência de absorção e transferência dos elementos do solo para os tecidos aéreos dessa planta.

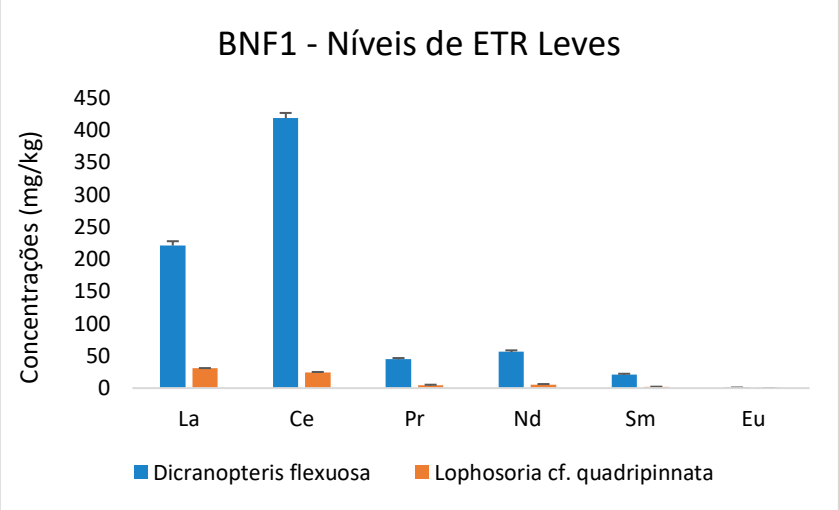
Tabela 9 – Fator de transferência (FT) das espécies coletadas: ponto Ref. B - segunda campanha

REFERÊNCIA B	
Elemento	*Lycopodium* cf. *clavatum*
La	0,03
Ce	0,01
Pr	<LD
Nd	0,03
Sm	0,07
Eu	0,04
Gd	<LD
Dy	0,05
Ho	<LD
Er	<LD
Tm	<LD
Yb	0,12
Lu	0,24

Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: <LD = concentração abaixo do limite de detecção; FT não calculado.

No ponto BNF1, as concentrações de ETR nas espécies *Dicranopteris flexuosa* e *Lophosoria* cf. *quadripinnata* exibiram variações em relação à área Ref. B, refletindo a possível influência da DAM na disponibilidade dos elementos no solo e na resposta fisiológica das plantas. Entre os ETR leves (Gráfico 23), ambas as espécies apresentaram concentrações elevadas, com destaque para *Dicranopteris flexuosa*, que apresentou teores de Ce (418,33 mg/kg) e La (220,87 mg/kg), seguidos por concentrações decrescentes de Nd, Pr, Sm e Eu. Já em *Lophosoria* cf. *quadripinnata*, as concentrações de ETR leves foram mais baixas, variando de 0,14 mg/kg para Eu a 30,73 mg/kg para La.

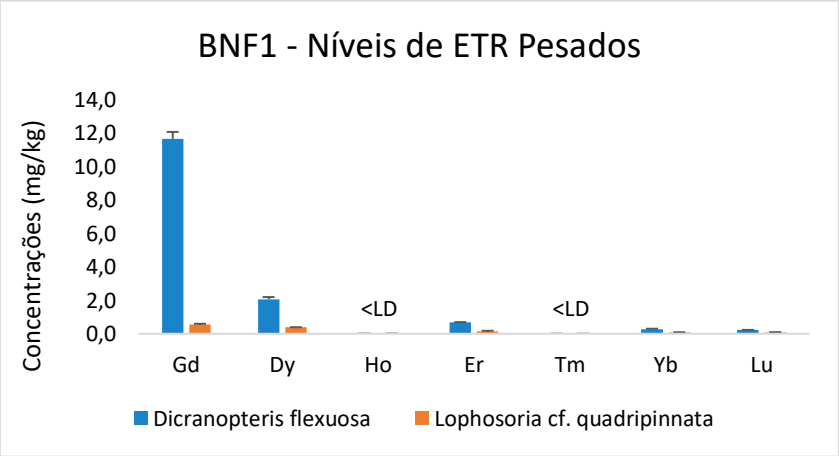
Gráfico 23 – Concentração de ETRL em plantas: ponto BNF1 - segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

Quanto aos ETR pesados (Gráfico 24), Ho e Tm estiveram abaixo do LD em ambas as espécies, enquanto Gd apresentou uma concentração de 11,65 mg/kg em *Dicranopteris flexuosa*, enquanto em *Lophosoria* cf. *quadripinnata* foi de 0,54 mg/kg. Os demais elementos pesados também apresentaram maiores concentrações em *Dicranopteris flexuosa*, com Dy (2,06 mg/kg), Er (0,67 mg/kg), Yb (0,28 mg/kg) e Lu (0,22 mg/kg). Em *Lophosoria* cf. *quadripinnata*, as concentrações foram substancialmente menores: Dy (0,38 mg/kg), Er (0,15 mg/kg), Yb (0,09 mg/kg) e Lu (0,08 mg/kg).

Gráfico 24 – Concentração de ETRP em plantas: ponto BNF1 - segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

Os valores do FT para *Dicranopteris flexuosa* e *Lophosoria* cf. *quadripinnata* no ponto BNF1 (Tabela 10) variaram entre os elementos e entre as espécies. Em *Dicranopteris flexuosa*, os maiores FT foram observados entre os ETRL, com destaque para Sm (4,03) e Pr (2,20), seguidos por Nd (1,14), La (0,98) e Eu (0,97). Ce apresentou FT de 0,69, indicando uma absorção relativamente menor em comparação aos demais elementos leves. Entre os ETR pesados, apenas Lu apresentou FT superior a 1. Os demais elementos desse grupo apresentaram FT inferiores a 1.

Tabela 10 – Fator de transferência (FT) das espécies coletadas: ponto BNF1 - segunda campanha

	BNF1	
Elemento	*Dicranopteris flexuosa*	*Lophosoria* cf. *quadripinnata*
La	0,98	0,14
Ce	0,69	0,04
Pr	2,20	0,22
Nd	1,14	0,11
Sm	4,03	0,40
Eu	0,97	0,15
Gd	1,52	0,07
Dy	0,78	0,14
Ho	<LD	<LD
Er	0,52	0,12
Tm	<LD	<LD
Yb	0,27	0,08
Lu	1,33	0,49

Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: <LD = concentração abaixo do limite de detecção; FT não calculado.

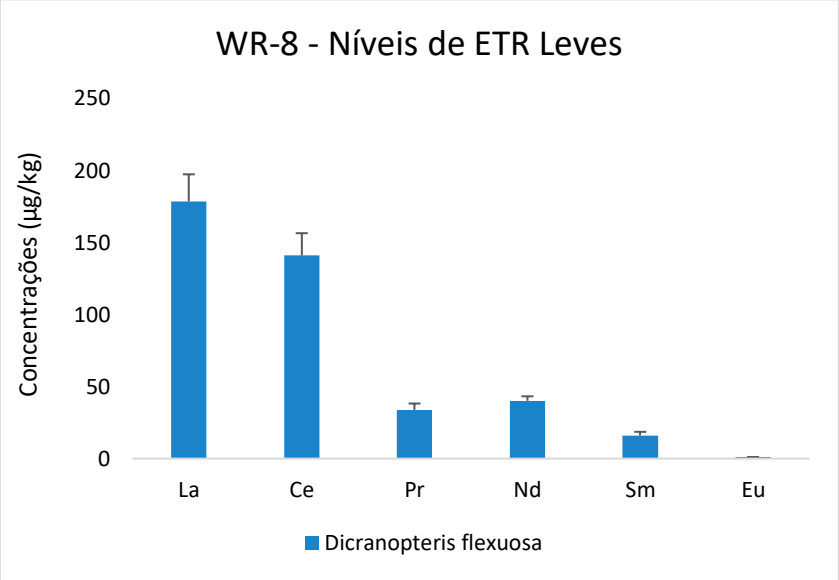
Para *Lophosoria* cf. *quadripinnata*, o FT, apresentou baixos valores para todos os elementos. Entre os ETRL, foram registrados em ordem decrescente: Sm (0,40) e Pr (0,22), seguidos por Eu (0,15), La (0,14), Dy (0,14), Er (0,12), Nd (0,11) e Ce (0,04). Nos ETR pesados, Lu apresentou o maior FT (0,49), enquanto Gd, Dy, Er e Yb variaram entre 0,07 e 0,14. Ho e Tm estiveram abaixo do LD.

No ponto WR-8, impactado severamente pela proximidade da pilha de estéril e pela geração de DAM, as concentrações de ETR em *Dicranopteris flexuosa* e *Lycopodium* cf. *clavatum* refletiram respostas distintas entre as espécies à contaminação. *Dicranopteris flexuosa* apresentou capacidade

expressiva de absorção dos elementos, com teores elevados especialmente entre os ETR leves. Em contraste, *Lycopodium* cf. *clavatum* manteve concentrações relativamente menores, semelhantes às observadas em áreas menos impactadas, mesmo diante das condições ambientais mais críticas.

Entre o grupo leve (Gráfico 25), *Dicranopteris flexuosa* apresentou concentrações elevadas, com os elementos distribuídos em ordem decrescente da seguinte forma: La (178,53 mg/kg) > Ce (140,94 mg/kg) > Nd (40,12 mg/kg) > Pr (33,80 mg/kg) > Sm (16,01 mg/kg) > Eu (1,01 mg/kg).

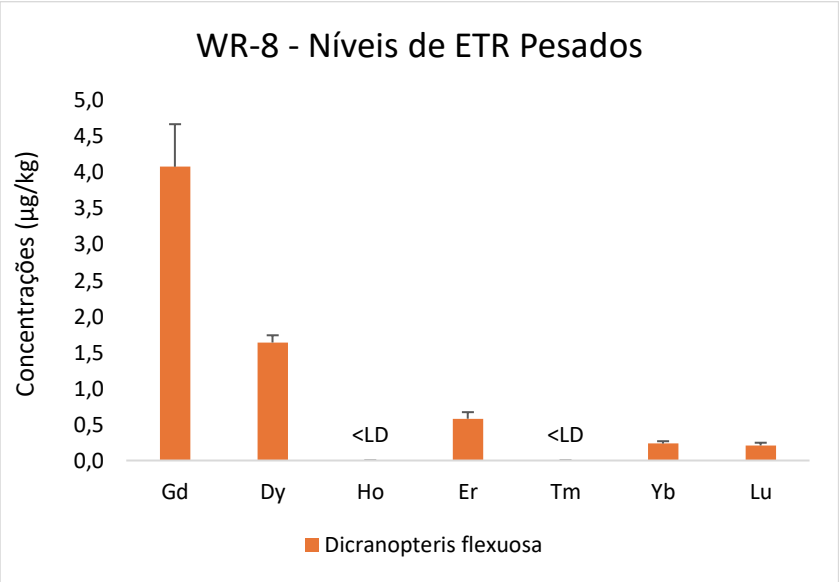
Gráfico 25 – Concentração de ETRL em plantas: ponto WR-8 - segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

Em *Dicranopteris flexuosa*, Gd foi o elemento pesado com maior concentração, alcançando 4,08 mg/kg, seguido por Dy (1,64 mg/kg). Os elementos Er (0,58 mg/kg), Yb (0,24 mg/kg) e Lu (0,21 mg/kg) estiveram presentes em concentrações mais baixas, enquanto Ho e Tm ficaram abaixo do <LD.

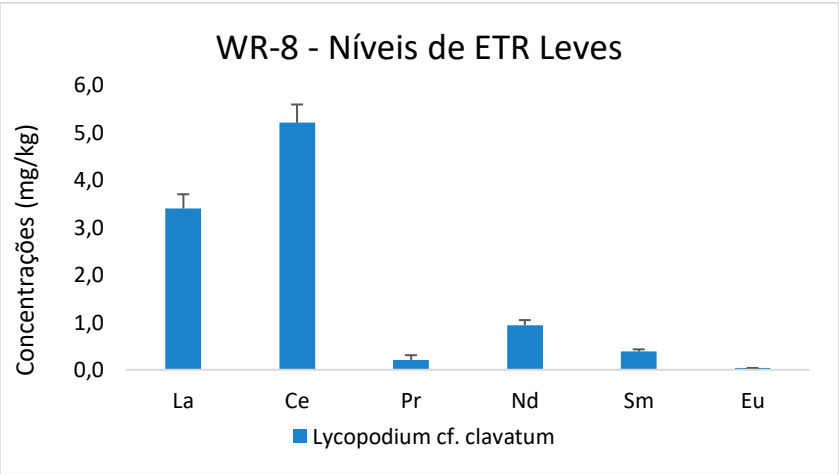
Gráfico 26 – Concentração de ETRP em plantas: ponto WR-8 - segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

Em *Lycopodium* cf. *clavatum*, as concentrações foram baixas (Gráfico 27), com Ce e La apresentando os maiores valores, 5,21 mg/kg e 3,40 mg/kg, respectivamente, seguidos por Nd (0,94 mg/kg), Pr (0,21 mg/kg), Sm (0,39 mg/kg) e Eu (0,04 mg/kg).

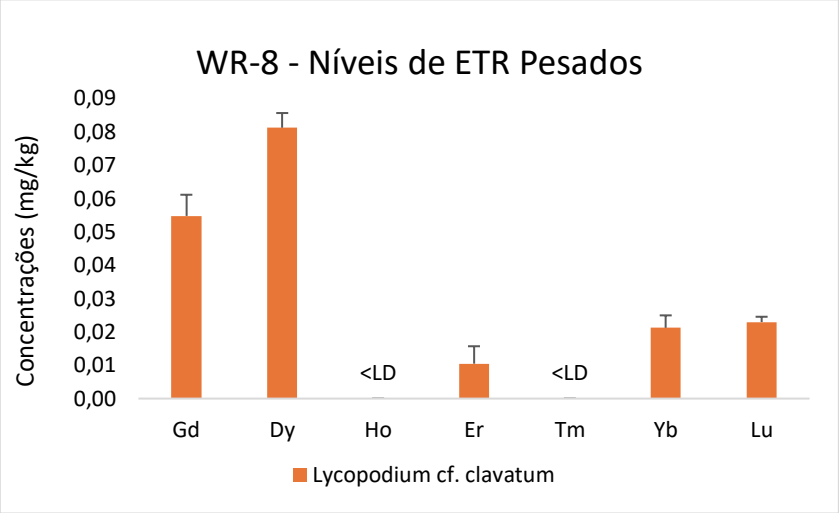
Gráfico 27 – Concentração de ETRL em plantas: ponto WR-8 - segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

As concentrações dos elementos pesados em *Lycopodium* cf. *clavatum* (Gráfico 28), foram consideravelmente menores, com Dy (0,08 mg/kg) e Gd (0,05 mg/kg). Er (0,01 mg/kg), Yb (0,02 mg/kg) e Lu (0,02 mg/kg) apresentaram concentrações inferiores, enquanto Ho e Tm também estiveram abaixo do LD.

Gráfico 28 – Concentração de ETRP em plantas: ponto WR-8 – segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

No ponto WR-8, os valores do FT (Tabela 11) para *Dicranopteris flexuosa* indicaram baixa a moderada eficiência na absorção e transferência dos ETR do solo para os tecidos aéreos. Entre os ETRL, os valores de FT variaram de 0,27 para Eu e 1,06 para Sm, com La (0,58), Ce (0,33), Pr (0,94) e Nd (0,41) com índices inferiores a 1. Os fatores foram menores nos ETRP, variando de 0,05 para Tm até 0,97 para Lu, com a maioria abaixo de 0,3 e Ho abaixo do LD.

Tabela 11 – Fator de transferência (FT) das espécies coletadas: ponto WR-8 - segunda campanha

WR-8		
Elemento	*Dicranopteris flexuosa*	*Lycopodium* cf. *clavatum*
La	0,58	0,01
Ce	0,33	0,01
Pr	0,94	0,01
Nd	0,41	0,01
Sm	1,06	0,03
Eu	0,27	0,01
Gd	0,28	0,00
Dy	0,23	0,01
Ho	<LD	<LD
Er	0,20	<LD
Tm	<LD	<LD
Yb	0,15	<LD
Lu	0,97	<LD

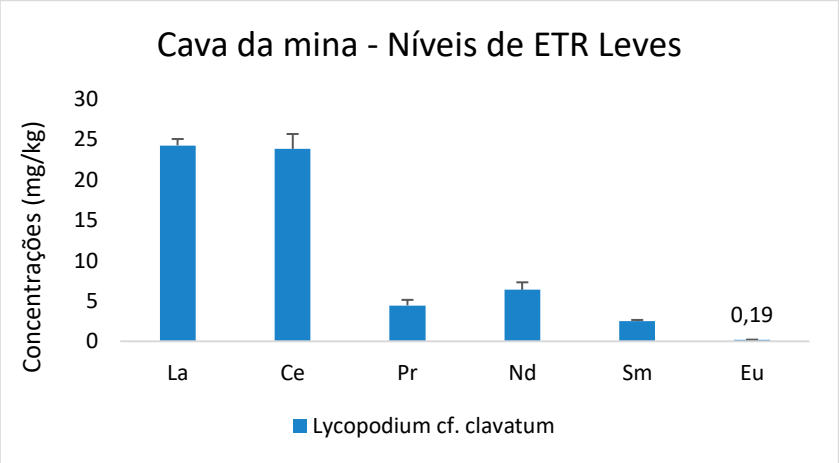
Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: <LD = concentração abaixo do limite de detecção; FT não calculado.

Em contraste, *Lycopodium* cf. *clavatum* apresentou valores de FT muito baixos para quase todos os elementos, com índices próximos a zero para os ETRL (0,01 para La, Ce, Pr, Nd, Eu) e pesados, muitos deles abaixo do LD. Esses baixos valores indicam baixa eficiência na transferência dos ETR do solo para os tecidos da planta, refletindo provavelmente a menor capacidade da espécie em acumular esses elementos, mesmo em um ambiente impactado.

Na região da cava da mina, considerada a área mais impactada do estudo, foi observada uma vegetação relativamente diversificada nas proximidades, mesmo diante das condições ambientais adversas. Destacaram-se principalmente as espécies *Lycopodium* cf. *clavatum* e *Dicranopteris flexuosa*, esta última presente abundantemente, com uma das amostras coletadas em área muito próxima à cava. A presença significativa dessas plantas pode indicar certa resistência e adaptação às condições adversas, fato relevante para a avaliação da bioacumulação e transferência dos ETR no local mais afetado.

Nesse ponto observou-se um aumento nas concentrações de ETR em *Lycopodium* cf. *clavatum*, especialmente entre os ETRL. As concentrações de La (24,26 mg/kg) e Ce (23,84 mg/kg) foram significativamente elevadas, seguidas por Pr (4,45 mg/kg), Nd (6,38 mg/kg), Sm (2,50 mg/kg) e Eu (0,19 mg/kg).

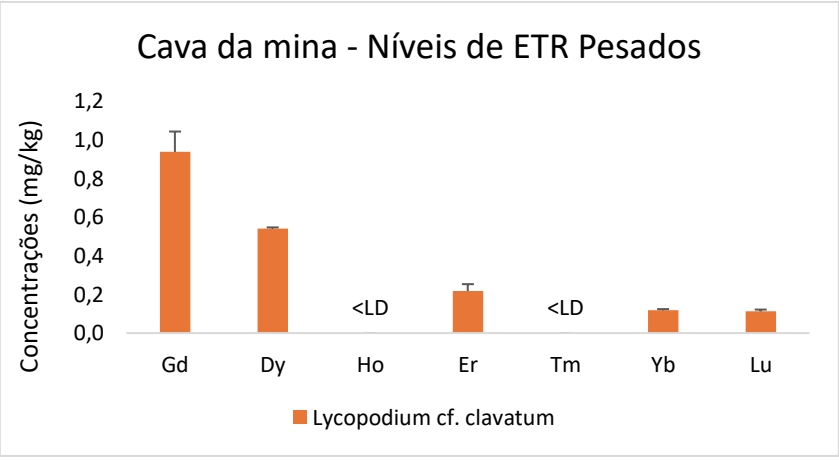
Gráfico 29 – Concentração de ETRL em plantas: ponto cava da mina - segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

Para os ETRP (Gráfico 30), as concentrações em *Lycopodium* cf. *clavatum* também foram superiores às observadas em pontos menos impactados da área de estudo, com Gd apresentando o maior valor (0,94 mg/kg), seguido por Dy (0,54 mg/kg), Er (0,22 mg/kg), Yb (0,12 mg/kg) e Lu (0,11 mg/kg). Já Ho e Tm não foram detectados, permanecendo abaixo do LD instrumental.

Gráfico 30 – Concentração de ETRP em plantas: ponto cava da mina - segunda campanha

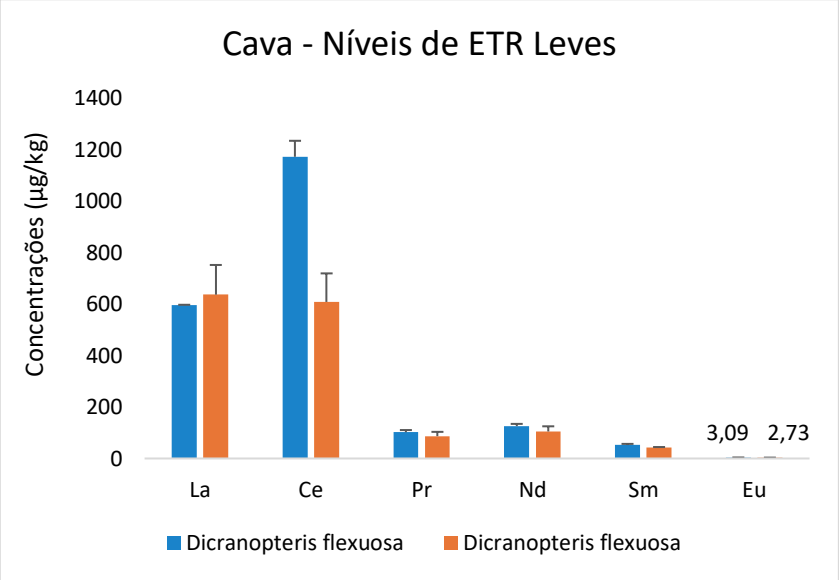


Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

Em *Dicranopteris flexuosa*, as concentrações de ETRL variaram de acordo com a proximidade da cava da mina (Gráfico 31). A amostra localizada

mais próxima à cava (representada pelas barras azuis nos gráficos) apresentou teores expressivamente elevados, especialmente para Ce (1172,32 mg/kg) e La (596,34 mg/kg), seguidos por Nd (125,76 mg/kg), Pr (101,95 mg/kg), Sm (51,97 mg/kg) e Eu (3,09 mg/kg). Na amostra coletada em uma área mais distante da cava, ainda que os valores tenham permanecido elevados, observou-se uma diferença nos padrões de acúmulo. Ce apresentou uma concentração menor (608,29 mg/kg) em relação à amostra próxima, enquanto La foi ligeiramente superior (636,51 mg/kg). Os demais elementos seguiram com Pr (86,55 mg/kg), Nd (104,95 mg/kg), Sm (41,63 mg/kg) e Eu (2,73 mg/kg).

Gráfico 31 – Concentração de ETRL em plantas: ponto cava da mina - segunda campanha

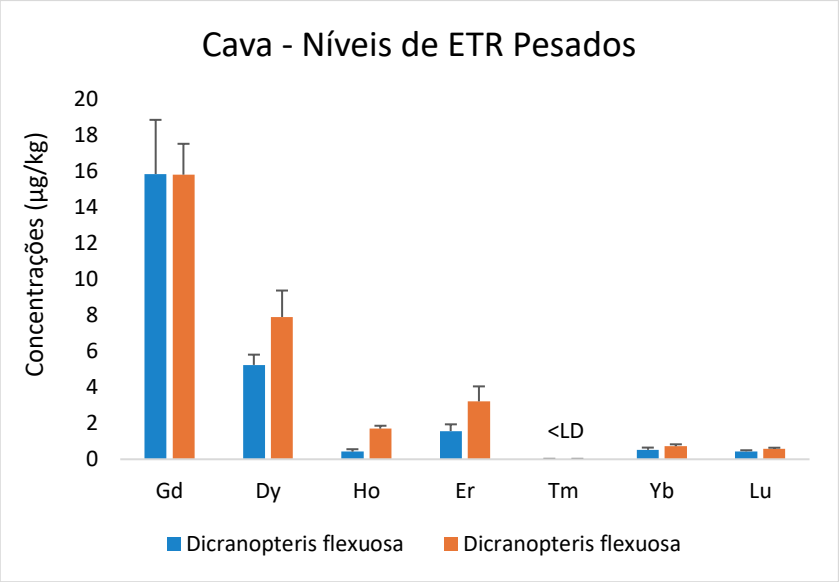


Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

Entre os ETRP (Gráfico 32), ambas as amostras de *Dicranopteris flexuosa* apresentaram concentrações consideráveis, com algumas variações entre os pontos. Na amostra localizada mais próxima da cava (representada pelas barras azuis nos gráficos), Gd apresentou o maior teor, com 15,83 mg/kg, seguido por Dy (5,24 mg/kg), Er (1,57 mg/kg), Yb (0,52 mg/kg), Lu (0,45 mg/kg) e Ho (0,42 mg/kg), enquanto Tm esteve abaixo do LD. Já na amostra mais distante da cava, Gd manteve uma concentração semelhante (15,80 mg/kg), porém Dy (7,90 mg/kg), Er (3,21 mg/kg) e Ho (1,70 mg/kg) apresentaram teores mais elevados

do que os observados na planta próxima à cava. Yb (0,72 mg/kg) e Lu (0,57 mg/kg) também foram ligeiramente superiores, enquanto Tm novamente permaneceu abaixo LD.

Gráfico 32 – Concentração de ETRP em plantas: ponto cava da mina - segunda campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

Na espécie *Dicranopteris flexuosa* localizada próxima à cava da mina, os valores do FT indicaram absorção expressiva para alguns ETR (Tabela 12), especialmente entre os elementos leves. Destacaram-se os FT de Ce (1,42), Pr (1,52) e Sm (2,79), todos superiores a 1, sugerindo maior eficiência na absorção e transferência desses elementos do solo para os tecidos da planta. Os demais ETRL apresentaram valores inferiores ou próximos a 1: La (0,84), Nd (0,72) e Eu (0,67). Entre os ETRP, o FT de Lu foi o único acima de 1, enquanto Gd (0,79), Dy (0,44), Er (0,30), Ho (0,26) e Yb (0,18) permaneceram abaixo desse valor, enquanto Tm não foi detectado.

Os valores de fator de transferência (FT) para *Dicranopteris flexuosa* na região da cava da mina refletiram diferenças associadas à posição das amostras em relação à fonte de impacto. Na amostra mais distante da cava, os FT também indicaram boa capacidade de transferência, com destaque para Pr (1,29) e Sm (2,23), seguidos por La (0,89), Ce (0,74), Nd (0,60) e Eu (0,59). Para os ETRP, os valores mais elevados foram registrados para Lu (1,42) e Ho (1,05), enquanto

Gd (0,79), Dy (0,67), Er (0,62) e Yb (0,25) apresentaram FT moderados. Tm, novamente, esteve abaixo do LD.

Tabela 12 – Fator de transferência (FT) das espécies coletadas: ponto cava da mina - segunda campanha

	Cava da mina		
Elemento	*Dicranopteris flexuosa**	*Dicranopteris flexuosa*	*Lycopodium* cf. *clavatum*
La	0,84	0,89	0,03
Ce	1,42	0,74	0,03
Pr	1,52	1,29	0,07
Nd	0,72	0,60	0,04
Sm	2,79	2,23	0,13
Eu	0,67	0,59	0,04
Gd	0,79	0,79	0,05
Dy	0,44	0,67	0,05
Ho	0,26	1,05	<LD
Er	0,30	0,62	0,04
Tm	<LD	<LD	<LD
Yb	0,18	0,25	0,04
Lu	1,10	1,42	0,28

Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: <LD = concentração abaixo do limite de detecção; FT não calculado. Amostra coletada próxima da DAM (*).

Apesar das elevadas concentrações de ETR registradas nos tecidos de *Lycopodium* cf. *clavatum* no ponto da cava da mina, os valores de fator de FT permaneceram <1, indicando baixa eficiência de absorção e transferência. Entre os ETR leves, os FT variaram de 0,03 para La e Ce a 0,13 para Sm, com os demais elementos apresentando valores igualmente reduzidos: Pr (0,07), Nd (0,04) e Eu (0,04). Entre os elementos pesados, o comportamento foi semelhante, com valores entre 0,04 e 0,05 para Gd, Dy, Er e Yb. Lu apresentou o FT mais elevado entre os pesados, com 0,28, ainda assim muito abaixo de 1. Ho e Tm não foram detectados (<LD). Esse padrão sugere que, embora essa espécie ocorra com frequência nas áreas impactadas da área de estudo, sua capacidade de acumular e transferir ETR pode ser limitada fisiologicamente.

7.3.3 Terceira campanha

7.3.3.1 Teor semi-total

Os resultados obtidos para as amostras de solo da terceira campanha estão apresentados na Tabela 13. O ponto P076, localizado em uma área parcialmente impactada e com presença de vegetação mais densa, apresentou valores consistentes com os observados nas campanhas anteriores. Embora não esteja situado em uma zona diretamente afetada pela atividade mineradora, as concentrações dos elementos leves foram mais elevadas, aproximando-se dos níveis registrados nos pontos severamente impactados.

Tabela 13 – Teor semi-total de ETR em amostras de solos da terceira campanha

Elemento	P076		BNF1		WR-8		Mina	
mg/kg	Média	STD	Média	STD	Média	STD	Média	STD
La	258,19	5,83	237,77	6,65	185,35	4,20	12018,57	61,25
Ce	735,75	21,40	558,02	27,42	599,47	10,10	33523,40	1799,04
Pr	50,81	0,54	49,86	3,14	42,88	1,37	2235,12	104,84
Nd	66,38	1,75	61,43	4,69	58,17	3,42	2635,95	155,13
Sm	27,39	2,04	24,42	0,33	24,97	1,84	1098,28	103,39
Eu	2,29	0,15	1,81	0,08	2,65	0,17	89,84	6,85
Gd	11,18	0,44	8,83	0,44	10,95	0,54	438,13	24,48
Dy	6,26	0,29	4,56	0,10	5,60	0,19	288,50	12,45
Ho	0,63	0,04	0,14	0,09	0,42	0,09	59,91	6,95
Er	2,81	0,07	2,01	0,18	2,45	0,17	122,83	8,66
Tm	<LD	-	<LD	-	<LD	-	<LD	-
Yb	1,78	0,12	1,16	0,02	1,51	0,07	63,86	3,37
Lu	1,86	0,23	1,35	0,11	1,49	0,05	59,64	3,07
∑ETR (La-Lu)	1165,31	22,36	951,36	28,78	935,91	11,71	52634,03	1813,01
∑ETRL (La-Eu)	1140,80	22,35	933,31	28,77	913,49	11,69	51601,17	1812,76
∑ETRP (Gd-Lu)	24,51	0,60	18,05	0,51	22,42	0,61	1032,86	29,99

Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

A concentração mais elevada no ponto 076 foi de Ce (735,75 mg/kg), seguido por La (258,19 mg/kg), Nd (66,38 mg/kg) e Pr (50,81 mg/kg), com Sm e Eu apresentando valores baixos. Entre os elementos pesados, Gd (11,18 mg/kg) foi o mais concentrado, seguido por Dy e Er, com Ho detectado em

concentrações baixas. A concentração de Lu neste ponto foi de 1,86 mg/kg, próxima à de Yb (1,78 mg/kg), enquanto o elemento Tm esteve abaixo do LD.

No ponto BNF1, as concentrações de elementos leves e pesados foram semelhantes às observadas no ponto P076. As concentrações dos elementos leves variaram de 558,02 mg/kg para Ce, o elemento mais concentrado, seguido por 237,77 mg/kg para La, 61,43 mg/kg para Nd, 49,86 mg/kg para Pr, 24,42 mg/kg para Sm e 1,81 mg/kg para Eu, o que resultou na menor concentração entre os elementos desse grupo. Quanto aos elementos pesados, as concentrações observadas foram: Gd (8,83 mg/kg), Dy (4,56 mg/kg), Ho (0,14 mg/kg), Tm (<LD), Er (2,01 mg/kg) e Lu (1,35 mg/kg).

O ponto WR-8 apresentou uma distribuição dos elementos leves e pesados semelhante à observada nos pontos BNF1 e P076, com algumas variações. Ce e La continuaram sendo os elementos predominantes, seguidos por Nd e Pr, enquanto Sm e Eu mantiveram concentrações mais baixas. Entre os elementos pesados, Gd se destacou como o mais concentrado, seguido por Dy e Er, que também apresentaram concentrações significativas. Ho e Yb foram detectados, mas em concentrações menores, e Tm não foi detectado neste ponto, assim como nos outros locais.

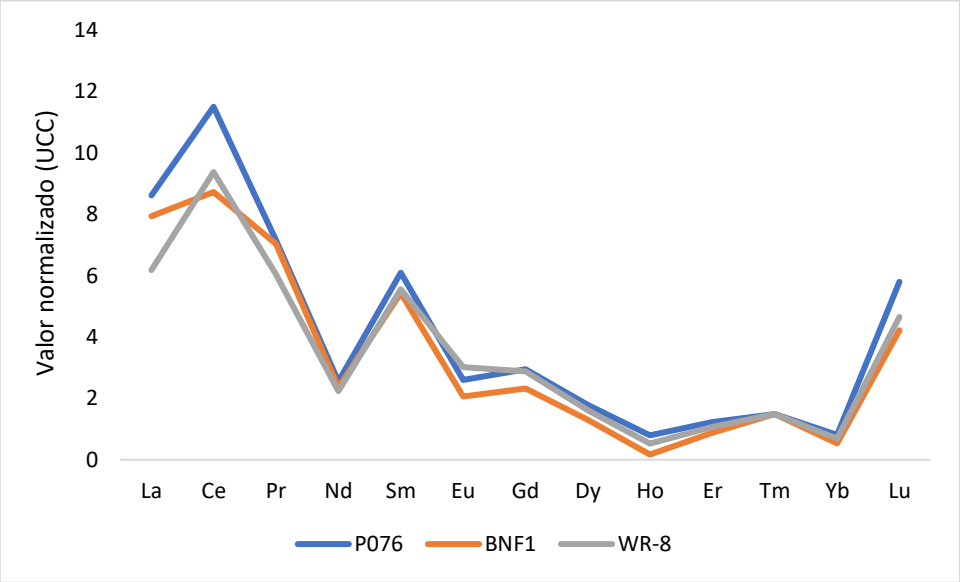
Na terceira campanha, o local da cava da mina apresentou as maiores concentrações de elementos leves e pesados, exibindo ampla variação nos teores de todos os elementos analisados. Ce apresentou 33523,40 mg/kg, enquanto La 12018,57 mg/kg, seguidos por Nd (2635,95 mg/kg) e Pr (2235,12 mg/kg), com Sm e Eu também mostrando valores consideráveis. Entre os pesados, as concentrações variaram de 59,64 mg/kg para Lu a 438,12 mg/kg para Gd, enquanto Tm não foi detectado. Nesse ponto, a insurgência da DAM é bastante acentuada, o que pode estar relacionado à maior mobilização e disponibilidade desses elementos no meio.

7.3.3.2. Padrões de ETR normalizados, fracionamento e anomalias de δCe e δEu

O Gráfico 33 reúne informações obtidas na terceira campanha de amostragem, incluindo as amostras P076, BNF1 e WR-8. Esse conjunto de dados evidenciou um padrão geoquímico mais complexo e intensamente afetado

por processos de intemperismo avançado e enriquecimento extremo em ETR, especialmente nas áreas mais impactadas. Os dados de fracionamento e as anomalias de δCe e δEu reforçaram a interpretação das condições redox variáveis e dos processos de remoção seletiva desses elementos no sistema.

Gráfico 33 – Dados Normalizados (UCC) de solos: terceira campanha



Fonte: Dados da pesquisa.

A amostra P076 apresentou enriquecimento significativo de diversos ETR, mesmo estando localizada em uma área menos impactada pelas atividades de mineração. Ce (11,50) e La (8,61) destacaram-se com as maiores concentrações, seguidos por Pr (7,16) e Sm (6,09), que também indicaram forte enriquecimento. Eu (2,60) e Gd (2,94) mantiveram valores elevados, com Gd sendo o mais concentrado entre os elementos pesados. Dy (1,79) e Er (1,22) exibiram enriquecimento moderado, enquanto Ho (0,79) esteve em depleção. Tm (1,48) e Lu (5,80) também se destacaram por seus altos valores, sobretudo Lu, em contraste com Yb (0,81), que exibiu leve depleção. O fracionamento $ETRL_N/ETRP_N$ (2,60) confirmou o predomínio dos elementos leves. A anomalia positiva de δCe (1,46) sugere retenção de Ce^{4+} em ambiente oxidante, enquanto a forte anomalia negativa de δEu (0,12) indica perdas intensas desse elemento durante o intemperismo.

A amostra BNF1 apontou padrão de enriquecimento semelhante ao observado em P076. La (7,93) e Ce (8,72) apresentaram concentrações

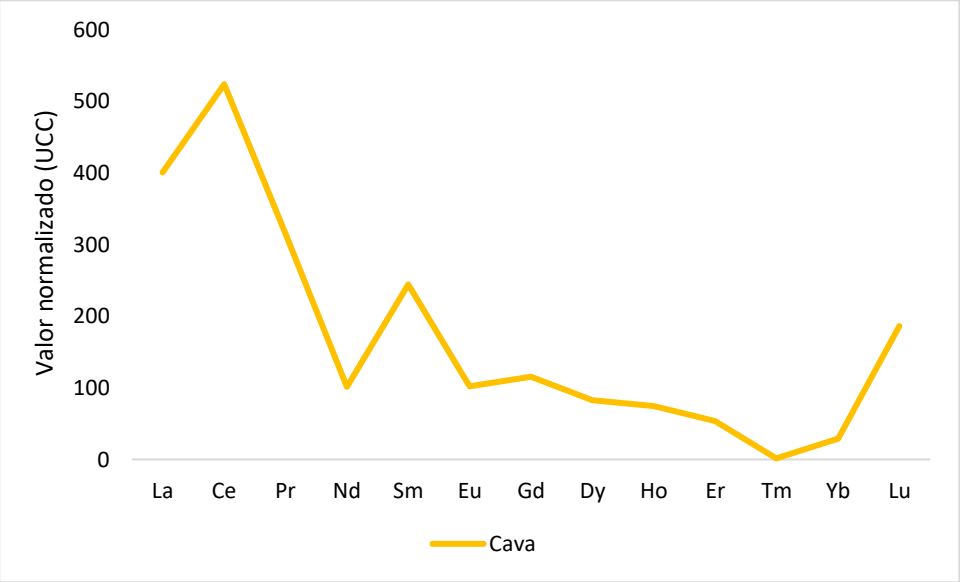
elevadas, enquanto Pr (7,02) teve enriquecimento expressivo. Nd (2,36) e Sm (5,43) também estiveram enriquecidos nesse ponto, com o valor de Sm superando Nd. Eu (2,05) apresentou valores elevados, embora inferiores aos observados em P076. O resultado de Gd (2,32) sugeriu enriquecimento localizado entre os elementos pesados. Dy (1,30) demonstrou leve enriquecimento, em contraste com Ho (0,17), que esteve depletado. Tm (1,48) e Lu (4,22) apresentaram valores elevados, enquanto Yb (0,53) manteve-se em nível reduzido. O fracionamento $ETRL_N/ETRP_N$ (3,07) indicou enriquecimento significativo dos elementos leves, acompanhado de anomalia positiva de δCe (1,17), compatível com retenção de Ce^{4+}. A anomalia negativa de δEu (0,15), no entanto, sugere perda acentuada desse elemento, possivelmente devido à lixiviação intensa sob condições de intemperismo avançado.

A amostra WR-8 seguiu um padrão de enriquecimento observado nas amostras anteriores. Ce (9,37) e La (6,18) revelaram níveis elevados, assim como Pr (6,04) e Sm (5,55), reforçando o acúmulo desses elementos. Eu (3,02) esteve entre os mais concentrados, evidenciando enriquecimento significativo. Gd (2,88) manteve valor expressivo. Dy (1,60) e Er (1,06) indicaram enriquecimento moderado, enquanto Ho (0,52) esteve depletado. Tm (1,48) e Lu (4,66) exibiram enriquecimento, com Lu destacando-se entre os pesados. Yb (0,69) apresentou leve depleção. O fracionamento $ETRL_N/ETRP_N$ (2,51) reforçou o predomínio dos elementos leves. A anomalia positiva de δCe (1,53) indicou retenção de Ce^{4+}, característica de ambientes oxidantes, enquanto a anomalia negativa de δEu (0,17) revelou perda significativa desse elemento, compatível com processos de lixiviação seletiva.

Os resultados do ponto cava da mina (Gráfico 34) apresentou concentrações extremamente elevadas para todos os elementos, caracterizando forte enriquecimento nesse local de coleta. Ce (523,80) e La (400,62) foram os mais concentrados, com valores muito superiores aos registrados nos demais pontos. Pr (314,81) e Nd (101,38) também exibiram níveis excepcionais, corroborando intensa acumulação. Sm (244,06) e Eu (102,09) seguiram essa tendência, com concentrações extremamente altas. Gd (115,30), Dy (82,43), Ho (74,88) e Er (53,40) mantiveram enriquecimento elevado entre os elementos pesados. Embora Tm (1,48) tenha apresentado valor relativamente inferior, Yb

(29,03) e Lu (186,37) indicaram enriquecimento, sendo Lu um dos mais concentrados entre todos os elementos.

Gráfico 34 – Dados Normalizados (UCC) de solo na cava da mina: terceira campanha



Fonte: Dados da pesquisa.

O fracionamento ($ETRL_N/ETRP_N$ = 3,11) confirmou predomínio dos elementos leves nesse ponto. A anomalia positiva de δCe (1,46) sugere ambiente fortemente oxidante, com imobilização de Ce^{4+}. Em contraste, a anomalia negativa extrema de δEu (0,00) evidencia remoção completa de Eu^{2+}, indicando condições altamente lixiviantes, características de estágios avançados de intemperismo.

7.3.3.3 Análise da labilidade

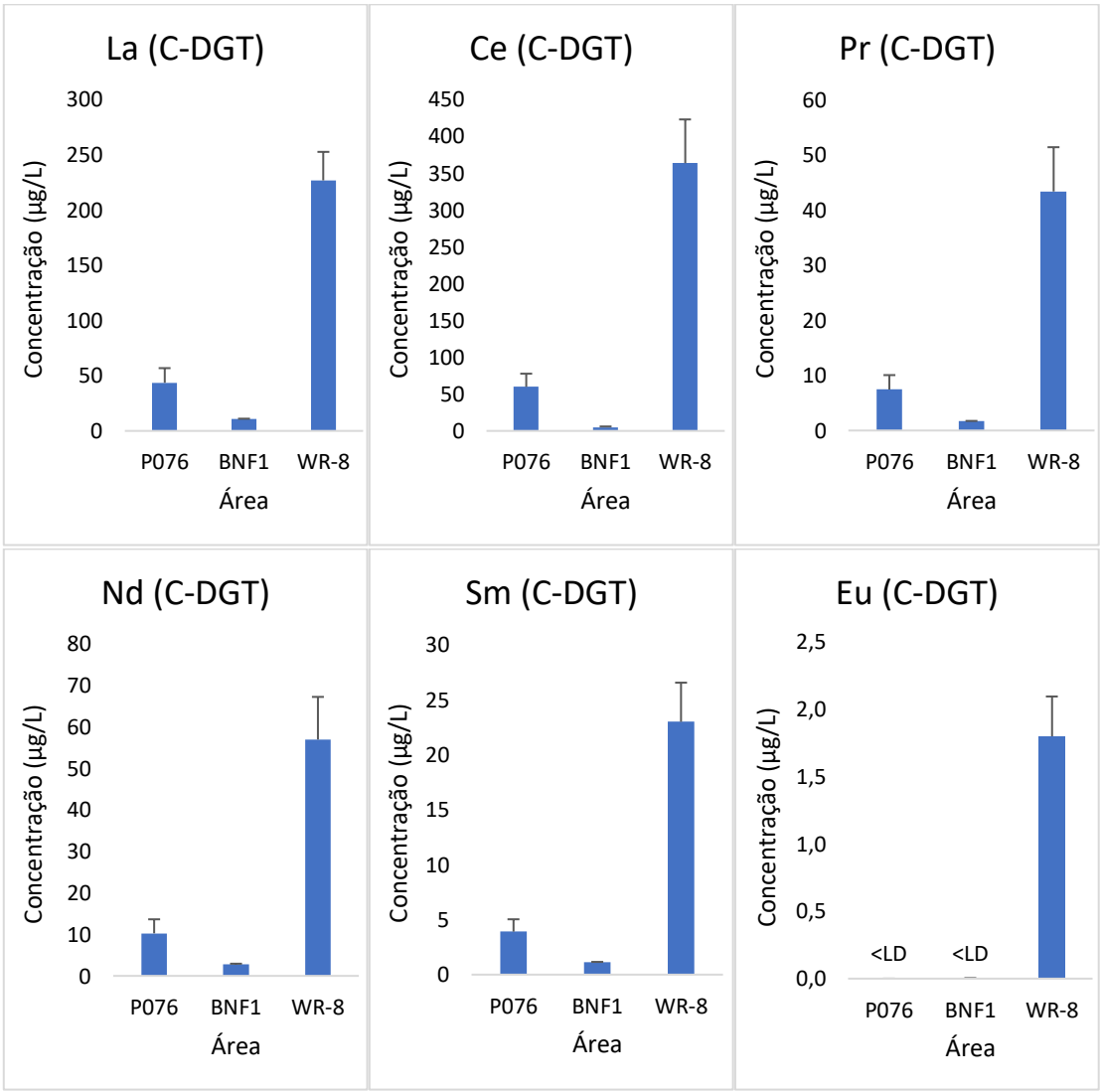
Para avaliação da fração lábil, dispositivos foram imersos em amostras dos mesmos três pontos utilizados nas campanhas anteriores, com a adição de um quarto ponto, P076, localizado internamente no complexo mineiro, próximo ao ponto BNF1. Esse local, porém, é pouco afetado pelas atividades de extração e apresenta maior presença vegetal.

As concentrações obtidas do grupo leve nesta terceira campanha (Gráfico 35) seguiram um padrão semelhante ao observado nos resultados das campanhas anteriores, com BNF1 apresentando as menores concentrações em

relação aos demais pontos. Como nas campanhas anteriores, os dados da cava da mina foram apresentados separadamente devido à grande diferença nas concentrações, com esse ponto exibindo valores mais elevados.

Para o elemento La, as concentrações medidas pelos dispositivos DGT foram de 11,06 µg/L no BNF1, aumentando para 43,59 µg/L no ponto P076 e alcançando o valor mais elevado nas proximidades da pilha de rejeitos 8 (WR-8), com 226,86 µg/L. O elemento Ce teve um pequeno decréscimo em relação ao La no ponto BNF1, mas apresentou aumento nas demais localidades, com 59,82 µg/L em P076 e 363,69 µg/L em WR-8.

Gráfico 35 – Fração lábil de ETRL por DGT em solos: terceira campanha

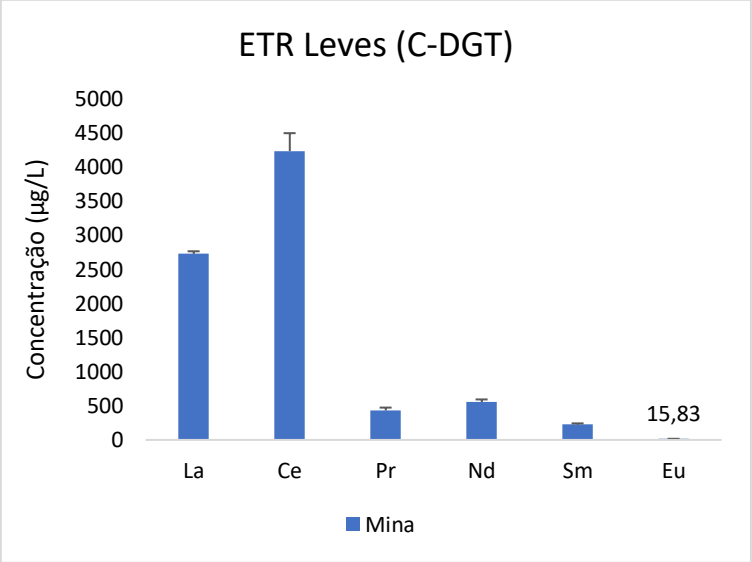


Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

O Nd apresentou maior concentração em WR-8, com 56,95 µg/L, seguido por 10,24 µg/L em P076 e 2,84 µg/L no BNF1. Pr e Sm exibiram padrões semelhantes, porém com concentrações inferiores aos elementos do grupo leve. O Eu esteve abaixo do LD nos pontos P076 e BNF1, sendo detectado apenas no ponto WR-8, com concentração de 1,80 µg/L.

Em relação aos ETRL na cava da mina (Gráfico 36), as concentrações observadas foram significativamente mais altas que nos outros pontos. Os valores para Ce e La foram de 4232,92 µg/L e 2726,88 µg/L, respectivamente, enquanto os valores de Nd (556,08 µg/L), Pr (431,44 µg/L) e Sm (228,19 µg/L) também foram consideravelmente elevados. O Eu, por sua vez, apresentou uma concentração de 15,83 µg/L.

Gráfico 36 – Fração lábil de ETRL por DGT em solos: terceira campanha



Fonte: Elaboração própria.
Nota: média (n = 3) ± DP.

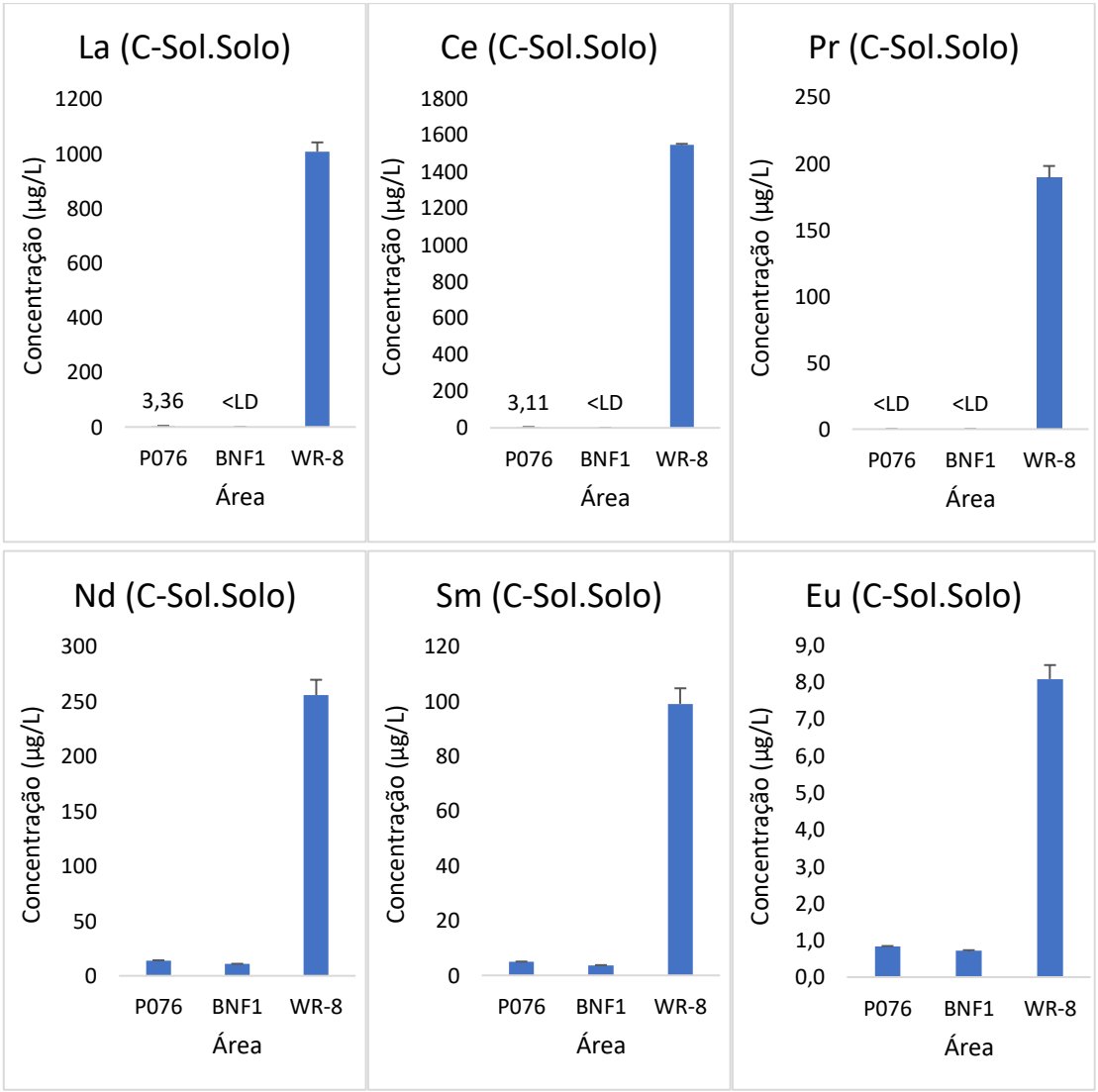
Os dados obtidos para a solução do solo (Gráfico 37), analisada nos mesmos pontos de amostragem, seguem a mesma linha de análise dos elementos do grupo leve, permitindo uma análise entre as diferentes abordagens e fornecendo detalhes sobre o comportamento geoquímico desses elementos nos pontos estudados.

Os resultados para a solução do solo mostraram um padrão semelhante ao da fração lábil no ponto WR-8, mas com variações consideráveis nos demais

pontos. Para La, as concentrações variaram de 3,36 µg/L em P076 a 1007,60 µg/L em WR-8, enquanto em BNF1 esteve abaixo do LD.

Ce apresentou 3,11 µg/L em P076, esteve abaixo do LD em BNF1, e 1545,36 µg/L em WR-8. O Pr esteve abaixo do LD em P076 e BNF1, sendo detectado somente em WR-8, com 189,34 µg/L. No caso do Nd, as concentrações foram de 13,72 µg/L em P076, 10,70 µg/L em BNF1 e 255,45 µg/L em WR-8. Para Sm, as concentrações foram de 4,92 µg/L em P076, 3,66 µg/L em BNF1 e 99,10 µg/L em WR-8, enquanto o Eu apresentou 0,83 µg/L, 0,71 µg/L e 8,08 µg/L para os mesmos pontos, respectivamente.

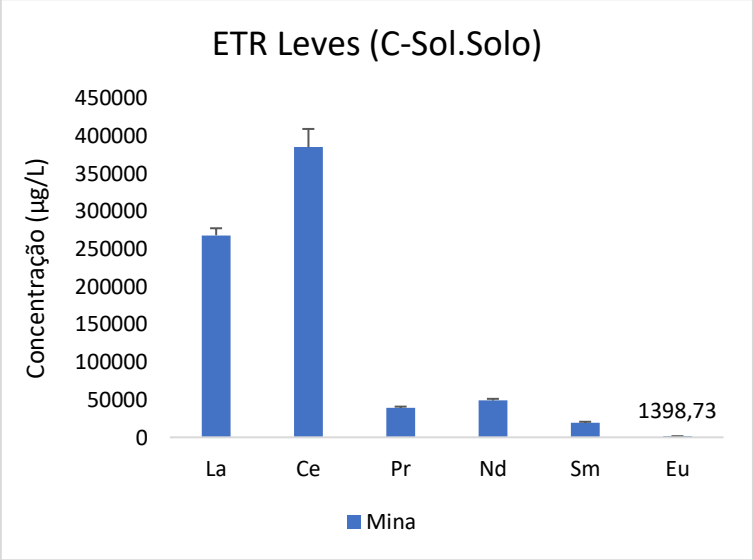
Gráfico 37 – Concentrações médias de ETRL na solução do solo (C-Sol.Solo): terceira campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

As concentrações de ETRL na solução do solo na cava da mina (Gráfico 38) também foram muito mais elevadas, com destaque para Ce (384941,96 µg/L) e La (268000,33 µg/L). Os elementos Nd (48752,92 µg/L), Pr (39440,88 µg/L), Sm (19267,49 µg/L) e Eu (1398,73 µg/L) também apresentaram concentrações consideravelmente altas nesse ponto.

Gráfico 38 – Concentrações médias de ETRL na solução do solo (C-Sol.Solo): terceira campanha



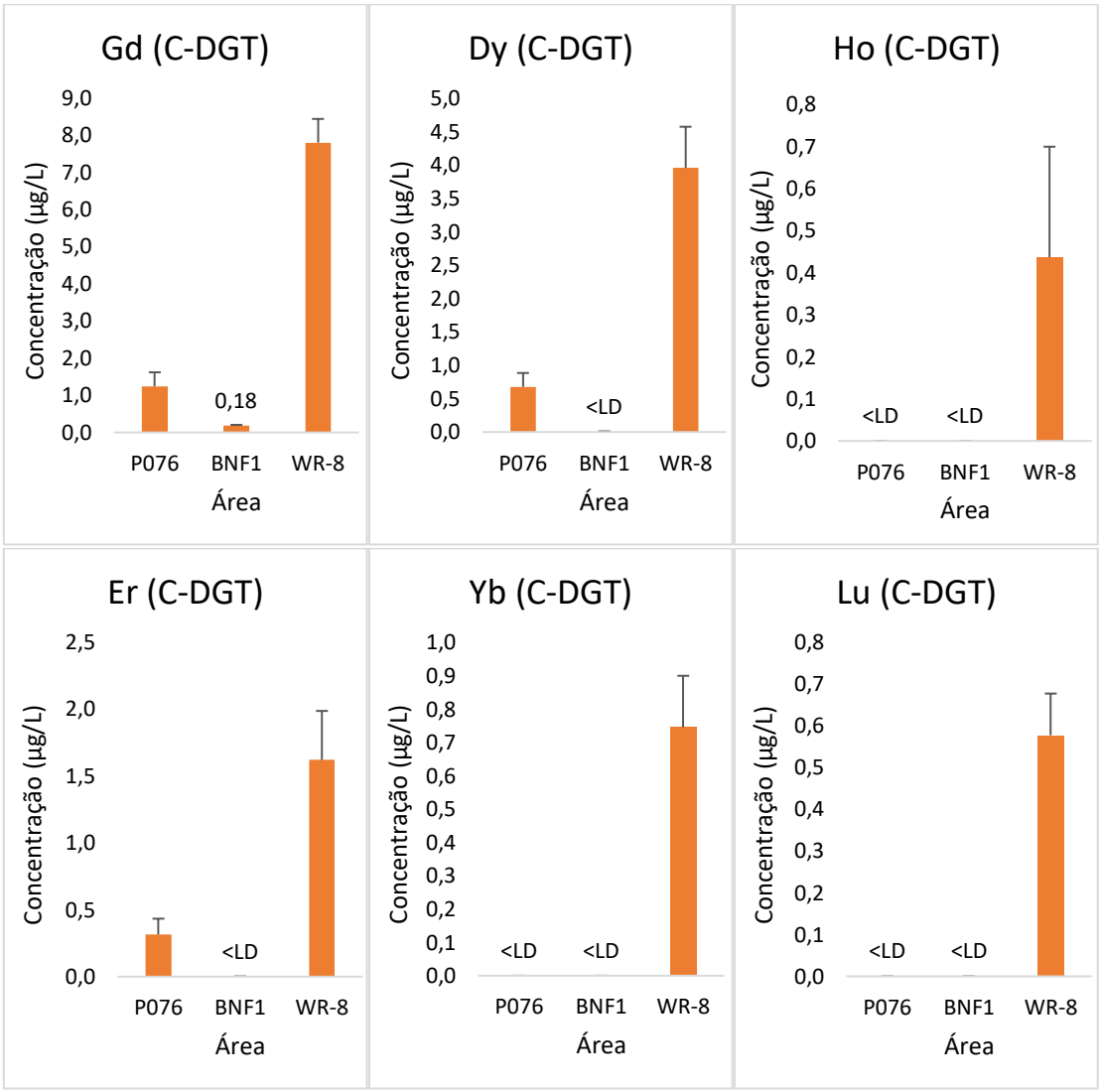
Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

Em seguida, são apresentados os resultados para os elementos pesados (Gd a Lu), analisados tanto na fração lábil (DGT) quanto na solução do solo, nos mesmos pontos de amostragem. Essa abordagem permitiu uma avaliação detalhada do comportamento desses elementos, geralmente menos móveis, no contexto ambiental estudado.

Os resultados obtidos para a fração lábil (Gráfico 39) mostraram variações significativas entre os pontos de amostragem. Para Gd, as concentrações foram de 1,24 µg/L em P076, 0,18 µg/L em BNF1 e 7,80 µg/L em WR-8. Dy apresentou 0,68 µg/L em P076, <LD em BNF1 e 3,95 µg/L em WR-8. O Ho esteve abaixo do LD em P076 e BNF1, sendo detectado apenas em WR-8, com concentração de 0,44 µg/L. Para Er, os resultados foram de 0,32 µg/L em P076, <LD em BNF1 e 1,62 µg/L em WR-8. O Tm não foi detectado em nenhum dos pontos amostrados nessa campanha. Yb esteve abaixo do LD em P076 e BNF1, sendo detectado em WR-8 com concentração de 0,75 µg/L. Lu também esteve abaixo

do LD nos pontos P076 e BNF1, sendo detectado apenas na amostra do ponto WR-8, com concentração de 0,58 µg/L.

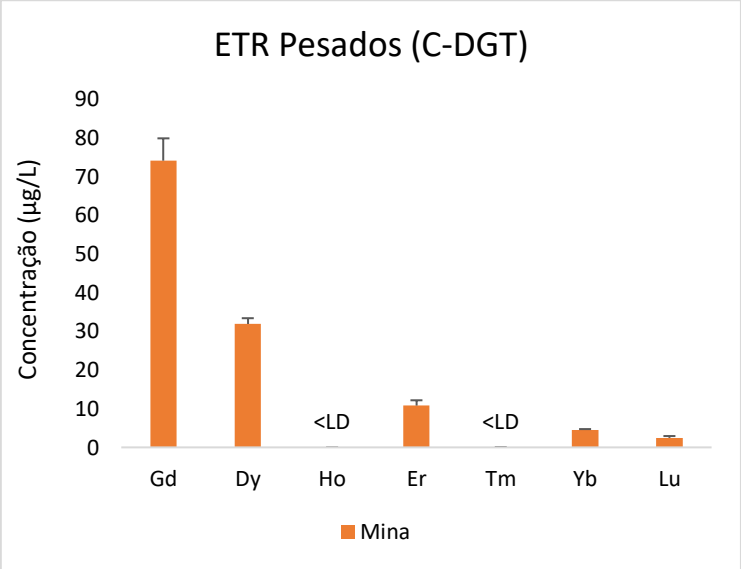
Gráfico 39 – Fração lábil de ETRP por DGT em solos: terceira campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

Na cava da mina, as concentrações dos ETRP (Gráfico 40) foram significativamente mais altas em comparação com os outros pontos amostrados. Os valores dos ETRP variaram de 2,46 µg/L para Lu a 74,10 µg/L para Gd, enquanto Tm também esteve abaixo do LD.

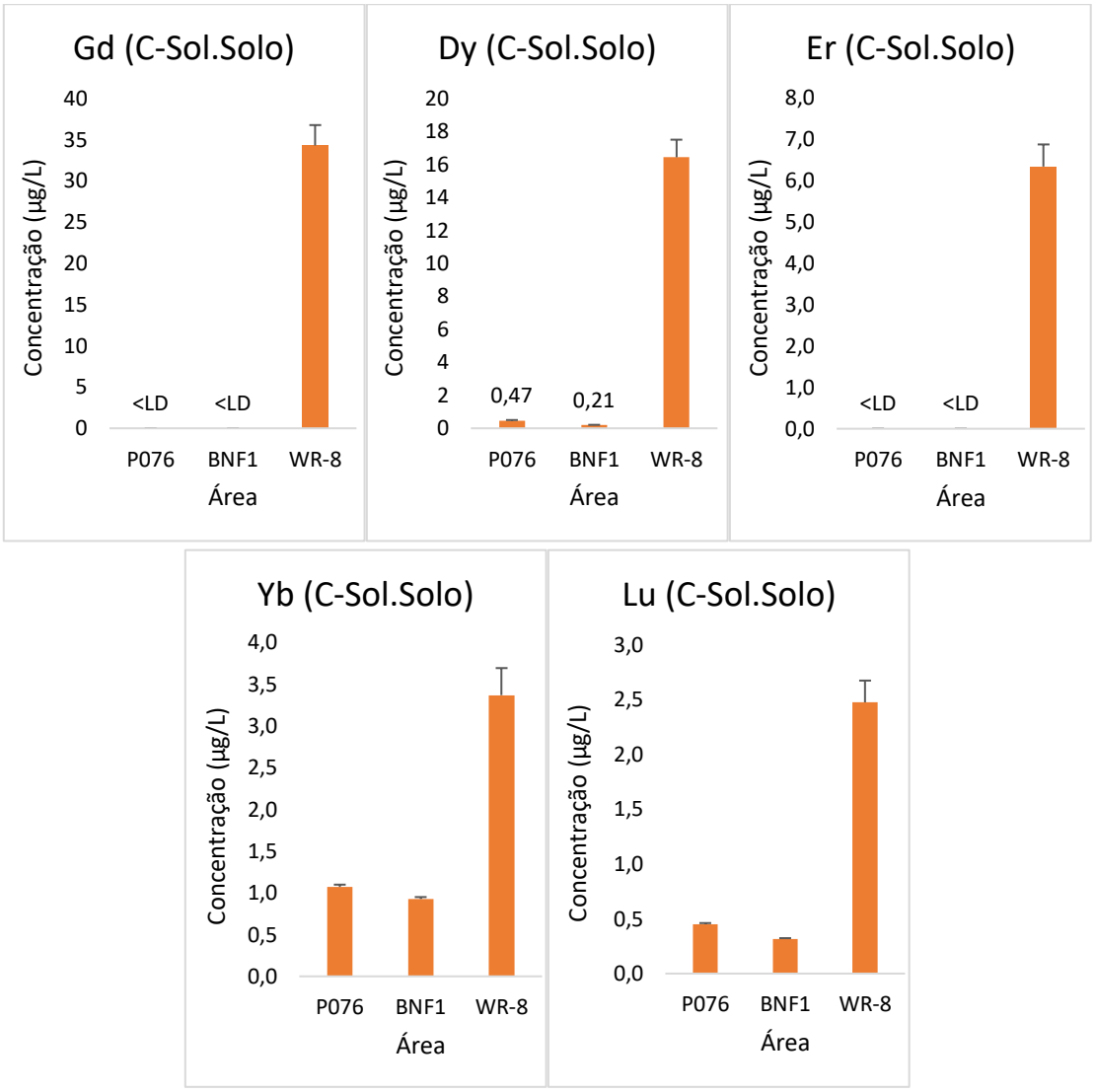
Gráfico 40 – Determinação da fração lábil de ETRP por DGT em solos: terceira campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

Quanto aos dados da solução do solo (Gráfico 41), Gd esteve abaixo do LD em P076 e BNF1, sendo detectado em WR-8 com 34,28 µg/L. Dy apresentou concentrações variando de 0,21 µg/L em BNF1 a 16,42 µg/L em WR-8. Ho e Tm estiveram abaixo do LD em todos os pontos investigados, enquanto Er foi detectado apenas em WR-8, com concentração de 6,34 µg/L. Os valores de Yb variaram de 0,93 µg/L a 3,37 µg/L, e os resultados de Lu variaram de 0,32 µg/L a 2,47 µg/L.

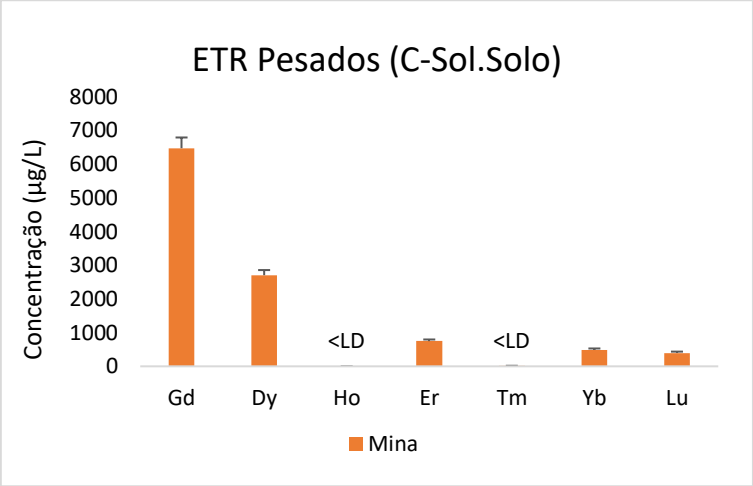
Gráfico 41 – Concentrações médias de ETRP na solução do solo (C-Sol.Solo): terceira campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

As concentrações de ETRP na solução do solo nas amostras da cava da mina (Gráfico 42) também foram elevadas, com destaque para Gd (6472,20 µg/L) e Dy (2704,37 µg/L). Os elementos Er, Yb e Lu apresentaram concentrações significativamente altas, enquanto Ho e Tm estiveram abaixo do LD.

Gráfico 42 – Concentrações médias de ETRP na solução do solo (C-Sol.Solo): terceira campanha



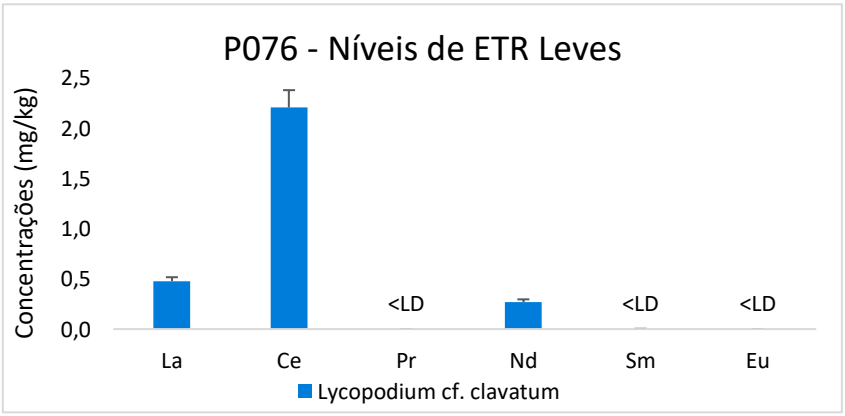
Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

7.3.3.4 Absorção em plantas e fator de transferência

O Ponto 076 se caracteriza por uma área de baixo impacto, com uma presença expressiva de vegetação e da planta *Lycopodium* cf. *clavatum*. Essa área sofreu menor influência de atividades de mineração, o que a torna uma referência para comparações em relação a outros pontos com maior grau de impacto dessa campanha.

As maiores concentrações de ETRL encontradas nas amostras dessa espécie (Gráfico 43) foram: La (0,48 mg/kg), Ce (2,21 mg/kg) e Nd (0,27 mg/kg). Outros elementos do grupo, como Pr, Sm e Eu ficaram abaixo do LD.

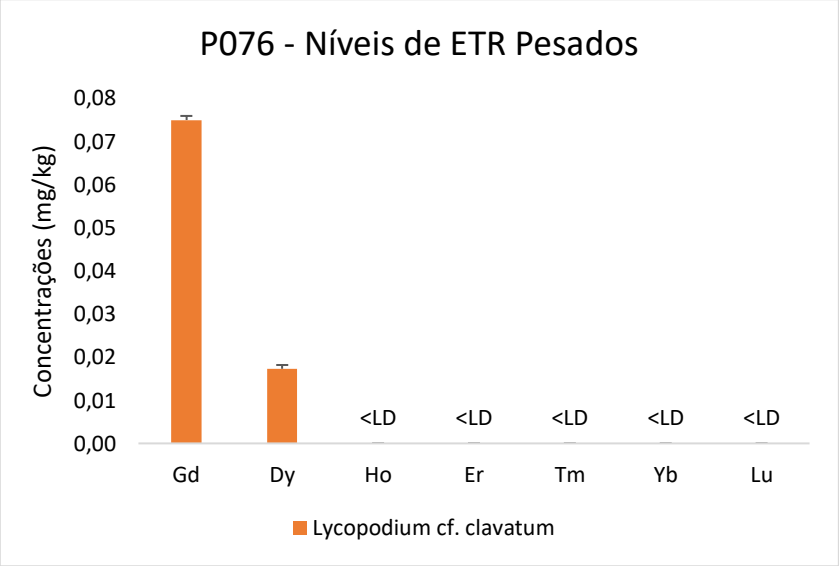
Gráfico 43 – Concentração de ETRL em plantas: ponto 076 - terceira campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

Os elementos pesados (Gráfico 44) exibiram concentrações menores, sendo 0,07 mg/kg para Gd e 0,02 mg/kg para Dy, enquanto Ho, Er, Tm, Yb e Lu estiveram abaixo do LD instrumental. Seguindo um padrão observado em outros pontos da área de estudo, *Lycopodium* cf. *clavatum* tende a acumular menores concentrações de em seus tecidos, especialmente em relação aos elementos pesados. Isso sugere que, independentemente do grau de contaminação (baixo ou alto), a espécie demonstra uma capacidade reduzida de acumulação de ETR, o que pode ser um indicativo de adaptação ou seletividade no acúmulo desses elementos.

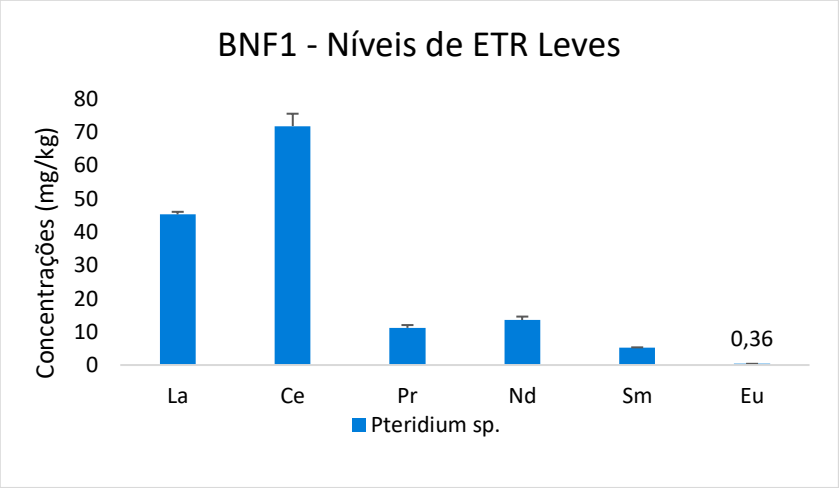
Gráfico 44 – Concentração de ETRP em plantas: ponto 076 - terceira campanha



Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: média (n = 3) ± DP.

No Ponto BNF1 há uma colonização marcante da espécie *Pteridium* sp., sobretudo próximo à pilha de rejeitos. As maiores concentrações de ETRL observadas nessas amostras (Gráfico 45) foram de Ce (71,80 mg/kg) e La (45,26 mg/kg), seguidas por Nd (13,53 mg/kg) e Pr (11,17 mg/kg). Sm também apresentou uma concentração significativa de 5,26 mg/kg, enquanto Eu esteve com os menores valores desse grupo.

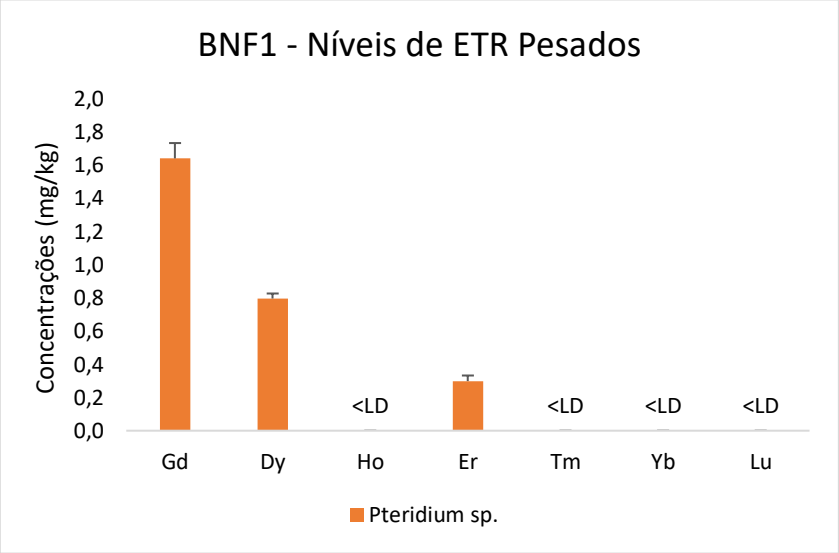
Gráfico 45 – Concentração de ETRL em plantas: ponto BNF1 - terceira campanha



Fonte: Dados da pesquisa. Nota: média (n = 3) ± DP.

Entre os ETRP (Gráfico 46), Gd sobressaiu com a concentração de 1,64 mg/kg, seguido por Dy (0,80 mg/kg) e Er (0,30 mg/kg). Os demais elementos do grupo nessa amostra estiveram abaixo do LD.

Gráfico 46 – Concentração de ETRP em plantas: ponto BNF1 - terceira campanha

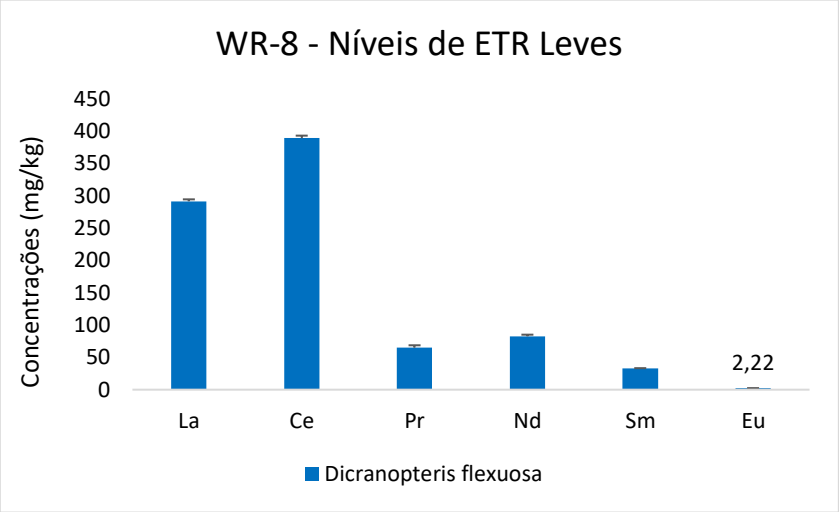


Fonte: Dados da pesquisa. Nota: média (n = 3) ± DP.

O Ponto WR-8 é um dos mais impactados pela atividade de mineração, com uma presença predominante da espécie *Dicranopteris flexuosa* em todo o entorno do bota-fora, destacando-se neste estudo por apresentar elevadas concentrações de ETR. As concentrações dos elementos leves observadas nessa espécie foram altas (Gráfico 47), com destaque para Ce (388,74 mg/kg),

La (291,17 mg/kg) e Nd (82,32 mg/kg), seguidos por Pr (64,76 mg/kg), Sm (32,67 mg/kg) e Eu (2,22 mg/kg).

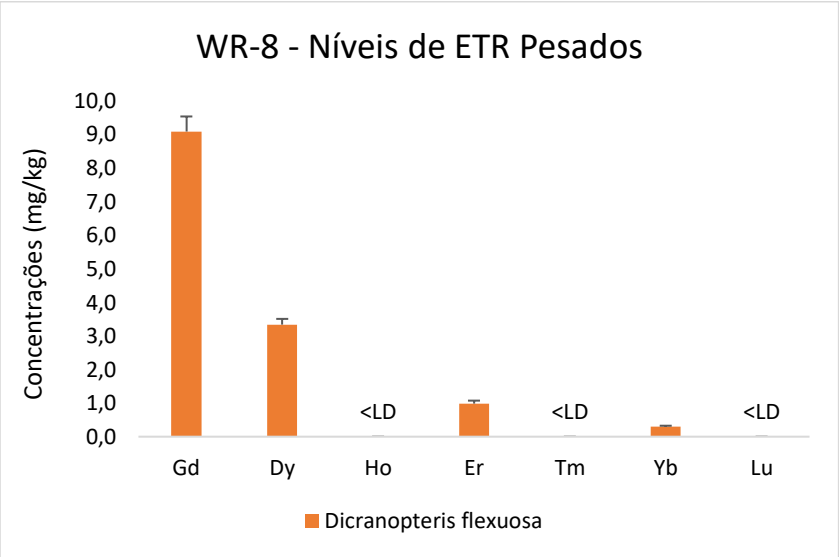
Gráfico 47 – Concentração de ETRL em plantas: ponto WR-8 - terceira campanha



Fonte: Dados da pesquisa. Nota: média (n = 3) ± DP.

Entre os elementos pesados (Gráfico 48), as maiores concentrações foram de Gd (9,07 mg/kg), seguidas por Dy e Er. Por outro lado, os elementos Ho, Tm e Lu estiveram abaixo do LD, indicando baixa biodisponibilidade ou absorção limitada pela planta estudada.

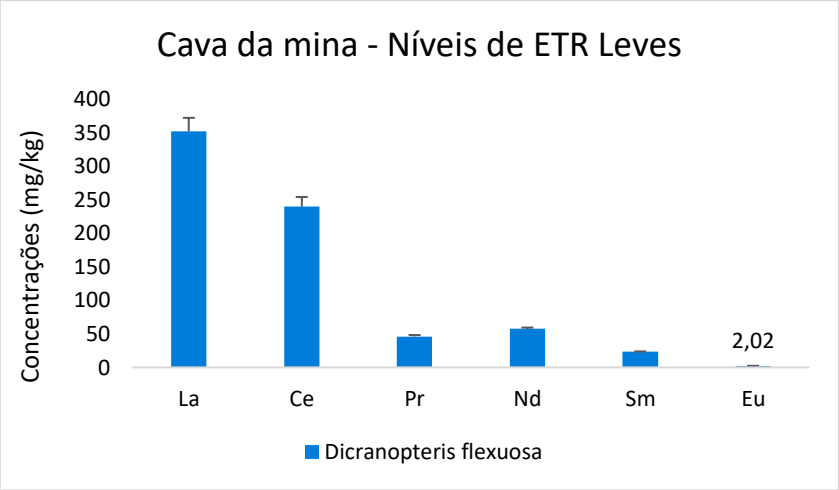
Gráfico 48 – Concentração de ETRP em plantas: ponto WR-8 - terceira campanha



Fonte: Dados da pesquisa. Nota: média (n = 3) ± DP.

O ponto na cava da mina também apresentou uma presença expressiva de *Dicranopteris flexuosa*, semelhante ao Ponto WR-8. As concentrações observadas para os elementos leves nesse local (Gráfico 49) foram altas e similares às do Ponto WR-8, com destaque para La (351,91 mg/kg), seguido por Ce (239,59 mg/kg) nesse caso. Os demais elementos, Nd, Pr, Sm e Eu, exibiram concentrações menores, refletindo um padrão semelhante ao do ponto anterior.

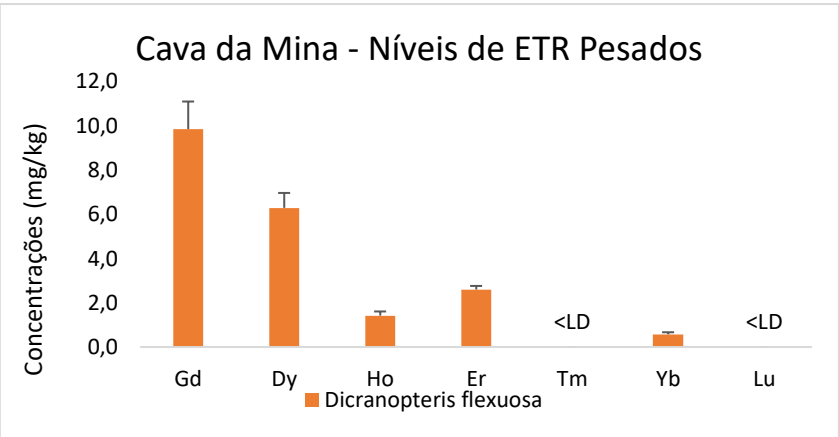
Gráfico 49 – Concentração de ETRL em plantas: ponto cava da mina - terceira campanha



Fonte: Dados da pesquisa. Nota: média (n = 3) ± DP.

Entre os elementos pesados (Gráfico 50), Gd (9,83 mg/kg) e Dy (6,28 mg/kg) apresentam as maiores concentrações, seguidos por Er, Ho e Yb. Nas amostras coletadas desse ponto, Tm e Lu não foram detectados, estando ambos abaixo do LD.

Gráfico 50 – Concentração de ETRP em plantas: ponto cava da mina - terceira campanha



Fonte: Dados da pesquisa. Nota: média (n = 3) ± DP.

Os valores de FT para os pontos da terceira campanha são apresentados na Tabela 14. Para a espécie *Lycopodium* cf. *clavatum* no Ponto 076, mesmo para os ETRL, os valores foram baixos, com La = 0,0018, Ce = 0,0030 e Nd = 0,0041. Para os demais elementos, os valores de FT ficaram abaixo do limite de detecção (LD), indicando que *Lycopodium* cf. *clavatum* não acumulou nem transferiu de maneira significativa os ETR, comportamento semelhante ao observado nas amostras dos outros pontos analisados anteriormente.

Para a espécie *Pteridium* sp. no Ponto BNF1 os valores foram baixos, refletindo transferência limitada dos ETR do solo para a planta. Os valores observados para os elementos leves foram: La = 0,19, Ce = 0,13, Pr = 0,22, Nd = 0,22, Sm = 0,22 e Eu = 0,20. Para os elementos do grupo pesado, os valores de FT também foram baixos, com destaque para Gd (0,19), Dy (0,17) e Er (0,15), enquanto Ho, Tm, Yb e Lu ficaram abaixo do LD.

Tabela 14 – Fator de transferência (FT) calculados para as espécies coletadas: terceira campanha

Elemento	P076	BNF1	WR-8	Cava Mina
	Lycopodium cf. clavatum	*Pteridium* sp.	*Dicranopteris flexuosa*	*Dicranopteris flexuosa*
La	0,0018	0,19	1,57	0,0293
Ce	0,0030	0,13	0,65	0,0071
Pr	<LD	0,22	1,51	0,0206
Nd	0,0041	0,22	1,42	0,0220
Sm	<LD	0,22	1,31	0,0215
Eu	<LD	0,20	0,84	0,0225
Gd	<LD	0,19	0,83	0,0224
Dy	<LD	0,17	0,59	0,0218
Ho	<LD	<LD	<LD	0,0237
Er	<LD	0,15	0,40	0,0211
Tm	<LD	<LD	<LD	<LD
Yb	<LD	<LD	0,20	0,0090
Lu	<LD	<LD	<LD	<LD

Fonte: Dados da pesquisa.
Nota: <LD = concentração abaixo do limite de detecção; FT não calculado.

O FT para *Dicranopteris flexuosa* no ponto WR-8 exibiu valores mais elevados para alguns elementos, evidenciando uma maior transferência de elementos do solo para a planta. Os maiores valores foram observados para La (1,57), seguido por Pr (1,51), Nd (1,42) e Sm (1,31), indicando uma eficiente

absorção e transferência desses elementos. Os valores de FT para Ce (0,65), Eu (0,84), Gd (0,83), Dy (0,59) e Er (0,40) foram abaixo de 1, enquanto Yb apresentou um valor de 0,20. Ho, Tm e Lu ficaram abaixo do LD.

Embora as amostras de *Dicranopteris flexuosa* e do solo circundante apresentem grandes concentrações de ETR na cava da mina, os FT para a planta foram, em geral, baixos. Os valores para os elementos leves foram: La = 0,0293, Ce = 0,0071, Pr = 0,0206, Nd = 0,0220, Sm = 0,0215, Eu = 0,0225, Gd = 0,0224, Dy = 0,0218, Ho = 0,0237, Er = 0,0211 e Yb = 0,0090. Tm e Lu ficaram abaixo do LD. Apesar das elevadas concentrações de ETR nesta amostra, o baixo FT sugere que os elementos podem ter se concentrado nas raízes da planta, ao invés de nos tecidos aéreos.

Os resultados das três campanhas revelam uma distribuição diferenciada dos ETR entre os pontos amostrados, refletindo variações nos níveis de concentração. Nos pontos Ref. A, Ref. B e P076, localizados em áreas pouco ou parcialmente impactadas, foram observadas concentrações elevadas de elementos leves, especialmente Ce e La, possivelmente decorrentes da concentração natural desses elementos na região, bem como da atuação de processos de transporte ou redistribuição. Já as concentrações dos elementos pesados nesses locais apresentaram valores geralmente mais baixos e pouca variação, com destaque para Gd, Dy e Er.

Por outro lado, os pontos BNF1, WR-8 e cava da mina indicaram uma elevação expressiva nas concentrações de todos os elementos, com ampla variação entre os teores observados. Esses resultados indicam um enriquecimento expressivo de ETR nos pontos mais diretamente associados à área dos bota-fora e cava, em comparação às áreas consideradas de referência ou menos impactadas.

8 DISCUSSÃO

8.1 Concentração semi-total

As concentrações de ETR nos solos da região resultam tanto de fontes naturais quanto antropogênicas. Do ponto de vista geogênico, estão relacionadas à geologia local e aos processos pedogenéticos (Waber; Schorscher; Peters, 1992; Ulbric et al., 2005; Fernandes et al., 2008). Já os

fatores antrópicos incluem as atividades minero-industriais anteriormente desenvolvidas que, conforme a literatura, podem contribuir significativamente para a presença de ETR no solo (Li *et al*., 2020; Pereira *et al*., 2022). Além disso, podem também estar relacionadas às práticas agrícolas no entorno do complexo, como o uso de insumos, especialmente fertilizantes, que afetam principalmente a camada superficial do solo (Bispo *et al*., 2021). Nesse contexto, áreas rurais intensamente manejadas, assim como aquelas adjacentes a complexos industriais, podem frequentemente apresentar níveis elevados de ETR (Liu *et al*., 2023b; Martina; Ferroni; Marrocchino, 2025).

Na primeira campanha, o ponto de referência Ref. A apresentou concentrações de ∑ETR (213,66 mg/kg) inferiores às observadas nos pontos localizados no interior do complexo. Apesar dessa área de referência estar situada externamente, há em sua proximidade intensa atividade agrícola. Dessa forma, a concentração elevada registrada pode ser atribuída não apenas à contribuição geológica natural da região, mas também ao uso do solo e às fontes agrícolas, como a aplicação de fertilizantes fosfatados e corretivos, consideradas fontes significativas de entrada de ETR em solos (Ramos *et al*., 2016b; Silva *et al*., 2019; Bispo *et al*., 2021; Ribeiro *et al*., 2021; Zhang *et al*., 2023). Por outro lado, os demais pontos investigados nessa campanha, localizados no interior da área de mineração, exibiram aumento nas concentrações médias, sendo a ∑ETR de 382,02 mg/kg no ponto BNF1 e 346,90 mg/kg no ponto WR-8. Ambos os pontos estão próximos das maiores pilhas de rejeitos da unidade, podendo sofrer intensa influência da DAM (Grawunder; Merten, 2012). Ce, La e Nd foram os ETR mais abundantes presentes nas amostras desses pontos, enquanto Tm e Yb foram os menos abundantes, com Lu abaixo do LD.

A normalização pelos valores da UCC indicou enriquecimento significativo dos ETRL nos pontos mais impactados (BNF1 e WR-8) na primeira campanha, com exceção do Eu. Em contrapartida, os ETRP mostraram tendência de depleção em todos os pontos avaliados, à exceção do Gd. No que se refere às anomalias elementares, observou-se, no ponto Ref. A, uma anomalia positiva de δCe, possivelmente associada à oxidação de Ce^{3+} para Ce^{4+} e sua subsequente imobilização nos minerais de solo, e uma anomalia negativa de δEu. No ponto BNF1 foi registrada uma anomalia negativa de δEu, enquanto no ponto WR-8

verificaram-se anomalias negativas tanto para δCe quanto para δEu, sugerindo maior mobilidade desses elementos sob as condições geoquímicas locais.

Na segunda campanha, os resultados seguiram o padrão observado na campanha anterior, mesmo com a alteração do ponto de referência para o Ref. B. Embora também localizado fora dos limites do complexo minerador, esse ponto está circundado por monoculturas de eucalipto e pastagens, além de ser atravessado por estradas não pavimentadas. A concentração de ∑ETR nesse local foi igualmente elevada (432,81 mg/kg), com destaque para Ce (282,26 mg/kg) e La (78,91 mg/kg). Nos pontos impactados, observaram-se aumentos significativos nas concentrações de ETRL, em contraste com os ETRP. De acordo com os dados obtidos através da normalização UCC, o fracionamento indicou maior presença dos elementos do grupo leve nos pontos impactados, com um aumento significativo nas concentrações desses elementos. Este padrão sugere que os ETRL estão mais mobilizados ou disponíveis nos locais afetados, enquanto os elementos pesados apresentaram concentrações menores. As concentrações dos ∑ETRL nesses pontos foram de 882,74 mg/kg no ponto WR-8, 911,55 mg/kg no ponto BNF1 e 1802,91 mg/kg na cava da mina.

Já a concentração ∑ETR seguiu uma ordem decrescente de WR-8 < BNF1 < cava da mina, sendo que todos os valores registrados foram substancialmente superiores aos observados no ponto Ref. B, com destaque para Ce e La. O ponto localizado nas proximidades da cava da mina demonstrou que esse ambiente específico mantém níveis elevados de enriquecimento, inclusive entre os elementos do grupo pesado. Em comparação com os demais pontos analisados, o ponto Ref. B apresentou depleção da maioria dos ETRP, com exceção de Gd. Em contrapartida, no ponto BNF1 foi possível constatar enriquecimento de Gd, enquanto no ponto WR-8 os elementos Gd, Dy e Tm apresentaram comportamento semelhante, indicando variações no padrão de distribuição dos ETRP associadas às condições geoquímicas locais. Em relação às anomalias, observou-se uma anomalia positiva para δCe e δEu no ponto Ref. B, indicando possível imobilização desses elementos em minerais específicos do solo. O ponto BNF1 apresentou anomalia positiva para δCe e negativa para δEu, sugerindo mobilidade diferenciada desses elementos sob as condições locais. Já o ponto WR-8 e a cava da mina registraram anomalias negativas tanto para δCe quanto para δEu, o que pode refletir processos geoquímicos e

ambientais que favorecem a mobilização ou depleção desses elementos nos respectivos locais.

Na terceira campanha, o ponto menos impactado pelas atividades de mineração (076) apresentou concentrações de ∑ETR superiores em comparação com os pontos próximos às pilhas de rejeitos, sendo de 1165,31 mg/kg. As concentrações de ∑ETR encontradas no BNF1 foi de 951,36 mg/kg, enquanto no ponto WR-8 foi de 935,91 mg/kg. Por outro lado, na cava da mina, observou-se um cenário distinto, com concentrações expressivamente mais elevadas (52634,03 mg/kg), evidenciando a forte influência direta das atividades minerárias e da ressurgência expressiva da DAM nesse compartimento do complexo. Apesar do predomínio dos elementos leves, na terceira campanha observou-se uma concentração expressiva de elementos pesados em todos os pontos analisados. A ∑ETRP no ponto de monitoramento 076 apresentou 24,51 mg/kg, enquanto no BNF1 essa concentração foi de 18,05 mg/kg, no WR-8 de 22,42 mg/kg e na cava da mina a concentração alcançou 1032,86 mg/kg. A normalização em relação à UCC corroborou as concentrações elevadas e o enriquecimento dos elementos nos pontos mais impactados em comparação ao ponto menos impactado, destacando-se os maiores enriquecimentos relativos nos primeiros.

Nesta campanha, observou-se um expressivo enriquecimento dos elementos leves, especialmente La, Ce e Pr, com destaque também para o enriquecimento consistente de Sm em todos os pontos avaliados. O ponto localizado na cava da mina apresentou ordens de magnitude significativamente superior em relação aos demais pontos. Quanto aos elementos pesados, verificou-se enriquecimento de Gd, Dy, Tm e Lu em todas as amostras analisadas. Quanto às anomalias, todos os pontos analisados nesta campanha apresentaram anomalia positiva de δCe e negativa de δEu, incluindo o ponto 076, BNF1, WR-8 e a cava da mina, refletindo padrões de fracionamento associados às condições geoquímicas locais.

O teor de ETR no solo está relacionado ao potencial redox e ao pH, bem como à presença de argila, carbonatos, matéria orgânica e óxidos e oxi-hidróxidos de Al, Fe e Mn (Aide; Aide, 2012; Mihajlovic; Rinklebe, 2018; Aide, 2019; Tang *et al*., 2020; Ogawa *et al*., 2021). Sua concentração geralmente diminui com a redução do pH, dos potenciais redox e dos teores de Al, Mn e Fe

(Aide; Aide, 2012; Grawunder; Merten, 2012; Mihajlovic; Rinklebe, 2018; Aide, 2019). Por outro lado, as áreas impactadas por DAM geralmente são caracterizadas por um enriquecimento em ETR (Grawunder; Merten, 2012; Grawunder; Merten; Büchel, 2014).

A sorção de ETR depende fortemente da composição do solo/sedimento, sendo os minerais de argila identificados como os melhores sorventes para os ETRP (Coppin et al., 2002; Grawunder; Merten, 2012). Laveuf e Cornu (2009) apresentaram o comportamento dos ETR ao longo dos processos pedogenéticos, incluindo o intemperismo, e descreveram o comportamento desses elementos em relação a diferentes minerais de argila reportados na literatura, indicando depleção de ETRL em relação aos ETRP (caulinita, clorita, esmectita, montmorilonita) e enriquecimento de ETRL em relação aos ETRP (ilita, vermiculita) (Laveuf; Cornu, 2009; Grawunder; Merten, 2012).

A caracterização dos solos amostrados evidenciou pH ácido e textura predominantemente argilosa, características que influenciam diretamente a retenção e a mobilidade dos ETR (Ramos *et al*., 2016a; Martina; Ferroni; Marrocchino, 2025). Ressalta-se, no entanto, que o ponto WR-8 apresentou textura franca e a cava da mina, textura franco-arenosa, ambos com baixa porcentagem de argila (<20%) em comparação aos demais pontos analisados. Essas condições texturais contribuem para uma menor capacidade de retenção dos elementos, favorecendo sua mobilidade.

Além da textura do solo, a composição química também contribui significativamente para a retenção ou mobilidade dos ETR. Nesse contexto, Gemeiner (2021) avaliou os teores de Al, Fe e Mn em amostras coletadas em pontos próximos às pilhas de rejeitos e à DAM, utilizando espectrometria de fluorescência de raios X (XRF). Constatou-se concentrações elevadas desses óxidos, com destaque para Al, que atingiu 152087,4 mg/kg no ponto BNF1 e 152645,7 mg/kg no ponto WR-8. Os teores de Fe também foram expressivos: 43111,2 mg/kg em BNF1 e 42705,9 mg/kg em WR-8. Já o Mn apresentou concentrações relativamente menores, sendo 554,0 mg/kg em BNF1 e 906,6 mg/kg em WR-8.

Esses dados indicam que o comportamento dos ETR é também fortemente influenciado pela presença de minerais secundários. Solos de textura fina, ricos em argilas e fases secundárias, oferecem diversos sítios de adsorção.

A elevada área superficial e os grupos funcionais negativamente carregados dos óxidos de Fe e Mn favorecem a retenção dos ETR por meio de complexação de superfície, promovendo sua imobilização no solo (Martina; Ferroni; Marrocchino, 2025). Assim, reforça-se a capacidade desses solos em reter e mobilizar ETR, especialmente em ambientes intensamente contaminados pela DAM (Thomas; Sheridan; Holm, 2023), que contribui significativamente para o aumento da concentração de ETR e de suas frações solúveis em ácido (Hatje *et al*., 2024).

No entanto, concentrações elevadas desses elementos também foram registradas em áreas consideradas menos afetadas pela mineração, indicando que a influência antrópica pode se estender além das zonas diretamente impactadas. Assim como no ponto Ref. A, o ponto Ref. B está localizado fora dos limites do complexo minerador, porém sua proximidade com áreas de uso agrícola intensivo pode ter contribuído para as concentrações elevadas de ETR observadas (Dushyantha *et al*., 2020), afetando significativamente a retenção e distribuição desses elementos nos solos desses locais.

De modo geral, as concentrações dos ETRL apresentaram-se superiores às dos ETRP em todos os pontos investigados, refletindo um padrão característico de fracionamento entre esses grupos. Tal comportamento é compatível com o enriquecimento relativo dos ETRL em relação aos ETRP, o que pode ser atribuído tanto às particularidades mineralógicas quanto aos processos geoquímicos de alteração e mobilização atuantes no ambiente. Ademais, as concentrações de ETR observadas superaram os valores do padrão de referência da UCC (Taylor; McLennan, 1985; McLennan, 1989), indicando um enriquecimento significativo em relação à crosta continental superior.

As concentrações obtidas neste estudo revelaram-se mais elevadas do que aquelas observadas em diferentes tipos de solo de outros estados brasileiros (Silva *et al*., 2016; Paye *et al*., 2016; Silva *et al*., 2018; Silva *et al*., 2021; Andrade *et al*., 2022; Castellano *et al*., 2025), o que sugere uma assinatura composicional diferenciada da região investigada. Essa diferenciação pode estar associada tanto às características locais do substrato geológico quanto à influência de atividades antrópicas. Nesse contexto, é importante destacar que as concentrações de ETR em solos de áreas mineradas podem alcançar valores significativamente elevados, variando de 2.000 a 27.000 mg/kg, enquanto a

concentração média global em solos geralmente se situa entre 100 e 200 mg/kg (Tyler, 2004; Ramos *et al*., 2016a; Le Jean *et al*., 2023).

Com isso, a avaliação da fração semi-total de ETR revelou um padrão consistente entre as áreas de referência e aquelas impactadas no interior do complexo mineiro. No entanto, ambos os pontos analisados apresentaram concentrações elevadas, o que reforça a singularidade geoquímica da região estudada e os impactos das atividades de mineração, destacando a importância de um monitoramento contínuo e mais aprofundado para uma compreensão mais detalhada de sua dinâmica geoambiental.

8.2 Avaliação da labilidade

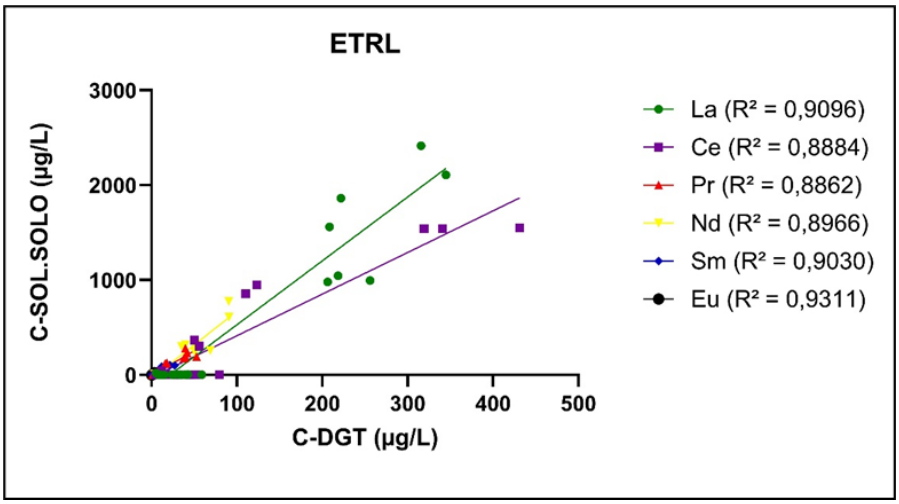
Para determinar a fração lábil, o valor de R de cada elemento foi calculado pela Equação (7). O valor de R foi utilizado como indicador da taxa de dessorção do elemento da fase sólida do solo para a solução do solo, definida como a razão entre a concentração integrada no tempo medida pelo DGT (C_{DGT}) e a concentração da solução do solo medida independentemente ($C_{SOL.SOLO}$).

Valores baixos de R indicam uma taxa de dessorção reduzida, enquanto valores altos de R indicam uma taxa de dessorção elevada. Assim, o valor de R pode refletir a fração lábil e potencialmente biodisponível do elemento no solo. Seu valor varia entre 0 e 1. Um valor de R próximo de 1 indica um reabastecimento muito rápido do analito das partículas do solo para a solução do solo, o que sugere um esgotamento rápido da fase sólida (Babalola; Zhang, 2021).

Para validar os dados de cada elemento, os valores de C_{DGT} foram comparados com os respectivos valores de $C_{SOL.SOLO}$, por meio de gráficos de dispersão, reunindo os dados de todas as campanhas de amostragem. Se as concentrações de ETR na solução do solo forem eficientemente equilibradas pelo reabastecimento da fase sólida, espera-se uma relação linear entre CDGT e $C_{SOL.SOLO}$. Uma relação linear robusta entre esses valores indica que os mesmos *pools* presentes na fase sólida do solo foram representados tanto pela análise da solução do solo quanto pela técnica DGT (Zhang *et al*., 1998; Gemeiner, 2021).

A análise de regressão linear entre as concentrações de ETRL (Gráfico 51) obtidas pelas C_{DGT} e $C_{SOL.SOLO}$ demonstrou R^2 elevados para todos os elementos avaliados. Os maiores valores foram observados para Eu (0,9311), La (0,9096) e Sm (0,9030), seguidos por Nd (0,8966), Ce (0,8884) e Pr (0,8862). Esses resultados indicam uma forte correlação linear entre os dois métodos para os elementos analisados.

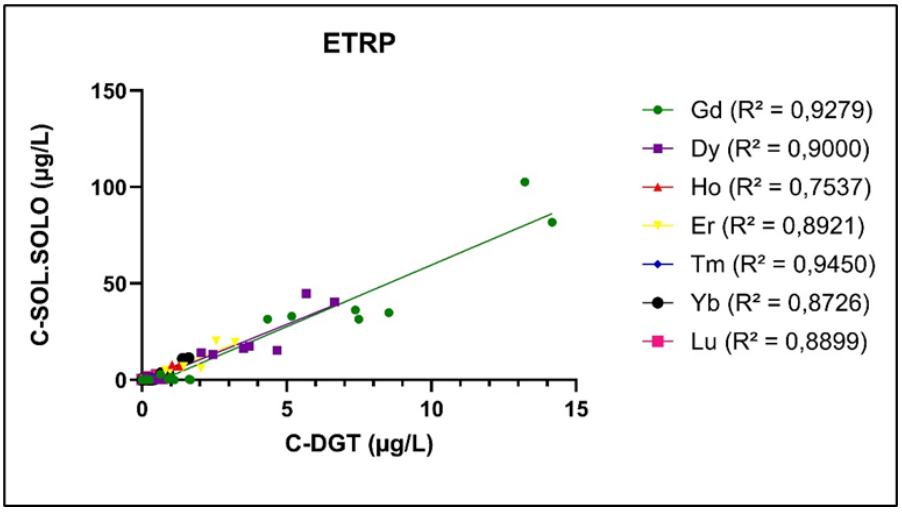
Gráfico 51 – Relação Linear entre C_{DGT} e $C_{SOL.SOLO}$ para ETRL



Fonte: Dados da pesquisa.

No caso dos ETRP (Gráfico 52), a regressão linear entre CDGT e CSOL.SOLO também apresentou coeficientes de determinação elevados. Os maiores valores foram observados para Tm (0,9450), Gd (0,9279) e Dy (0,9000), enquanto os demais elementos apresentaram R^2 variando entre 0,7537 (Ho) e 0,8921 (Er). Apesar de uma leve redução na correlação para Ho, os dados indicam, de forma geral, boa consistência entre os métodos utilizados.

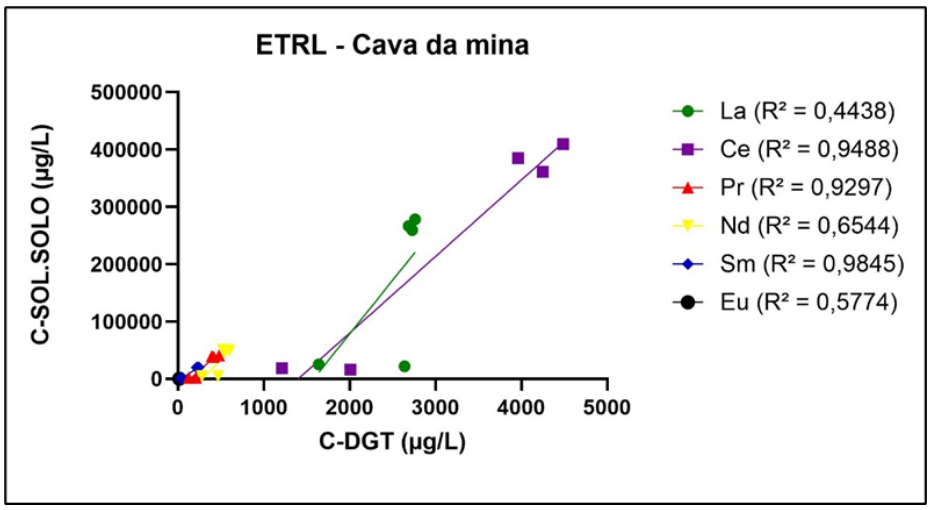
Gráfico 52 – Relação Linear entre C_{DGT} e $C_{SOL.SOLO}$ para ETRP



Fonte: Dados da pesquisa.

Considerando isoladamente os dados da cava da mina (Gráfico 53), os coeficientes de determinação da regressão linear entre as concentrações de ETR leves obtidas por DGT e pela solução do solo apresentaram maior variabilidade. Os melhores ajustes foram observados para Sm (R^2 = 0,9845), Ce (R^2 = 0,9488) e Pr (R^2 = 0,9297), indicando forte correlação linear entre os métodos para esses elementos. Por outro lado, La (R^2 = 0,4438), Eu (R^2 = 0,5774) e Nd (R^2 = 0,6544) apresentaram correlações consideradas moderadas, sugerindo menor consistência entre os resultados obtidos pelas duas técnicas para esses elementos na cava.

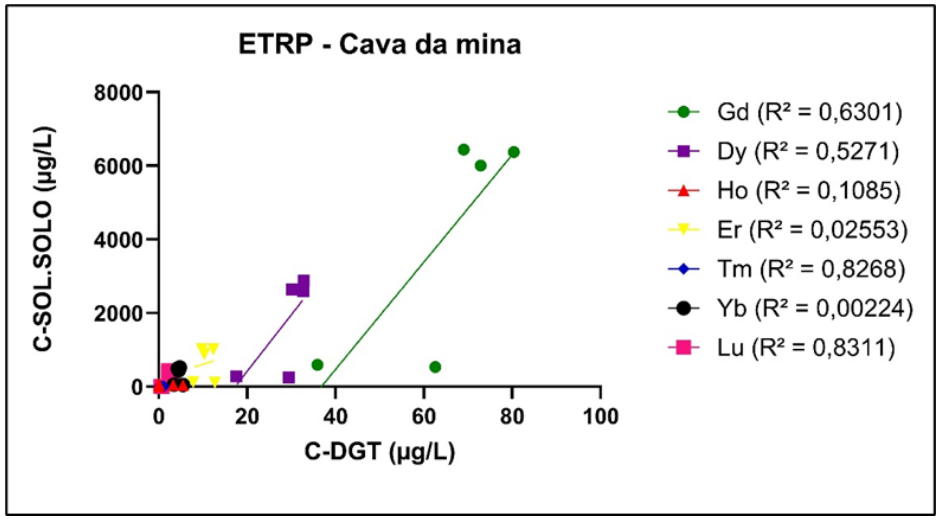
Gráfico 53 – Relação Linear entre C_{DGT} e $C_{SOL.SOLO}$ para ETRL na cava da mina



Fonte: Dados da pesquisa.

Para os elementos ETRP avaliados na cava da mina (Gráfico 54), os coeficientes de determinação entre as concentrações obtidas por DGT e pela solução do solo apresentaram ampla dispersão. Os melhores ajustes foram observados para Lu (R^2 = 0,8311) e Tm (R^2 = 0,8268), os quais indicam uma correlação linear forte entre os métodos. Em seguida, Gd (R^2 = 0,6301) e Dy (R^2 = 0,5271) apresentaram correlações moderadas. No entanto, Ho (R^2 = 0,1085), Er (R^2 = 0,0255) e Yb (R^2 = 0,0022) exibiram coeficientes bastante reduzidos, sugerindo fraca relação linear entre os dados das duas técnicas para esses elementos nesse ambiente específico.

Gráfico 54 – Relação Linear entre C_{DGT} e $C_{SOL.SOLO}$ para ETRP na cava da mina



Fonte: Dados da pesquisa.

Na primeira campanha, as médias das concentrações lábeis de ETRL no ponto Ref. A, avaliadas por meio da técnica DGT, apresentaram a seguinte ordem decrescente no grupo leve: Ce > La > Nd > Pr > Sm > Eu. Para o grupo pesado, a concentração da fração lábil seguiu a ordem: Gd > Dy > Er > Yb > Ho > Tm > Lu (abaixo do LD).

A C_{DGT} nos solos geralmente está relacionado com o seu $C_{SOL.SOLO}$, refletindo a capacidade de reposição dos analitos da solução pela fase sólida. Conforme descrito por Senila *et al*. (2024), os valores do índice R variam tipicamente entre 0,2 para solos com baixa capacidade de reposição e valores superiores a 0,5 para solos com alta capacidade.

Nesse contexto, os valores de R calculados para o ponto Ref. A, utilizando as concentrações médias dos elementos do grupo leve, apresentaram a seguinte ordem decrescente: Eu (>1), Ce (0,48) > Pr (0,48) > Nd (0,46) > La (0,43) > Sm (0,30). Esses resultados indicam uma capacidade de reposição muito elevada para Eu e moderadamente alta para os demais elementos, com exceção de Sm, que apresentou valor inferior. Para os elementos do grupo pesado, observou-se comportamento oposto, com baixa capacidade de reposição para todos os elementos: Gd (0,37), Dy (0,20), Ho (0,15), Er (0,22), Tm (0,13), Yb (0,11) e Lu (0,02).

No ponto BNF1, as concentrações apresentaram valores ligeiramente elevados. Contudo, para todos os elementos, os resultados de C_{DGT} foram superiores aos obtidos para a $C_{SOL.SOLO}$, indicando um sistema altamente lábil. Em áreas impactadas pela DAM, a redução do pH dos efluentes ocorre devido à oxidação de minerais sulfurosos, o que resulta na formação de ácido sulfúrico. Esse processo, por sua vez, favorece a dissolução de metais, especialmente Al, Co, Cu, Fe, Mn, Pb, U e Zn, provenientes das matrizes rochosas. Em ambientes com pH altamente ácido, a dissolução de fases sólidas reativas pode gerar um forte efeito de reposição, tornando os metais mais instáveis e, consequentemente, mais lábeis (Gemeiner *et al*., 2021). Nesse ponto, o índice R foi superior a 1 para todos os elementos leves, exceto para o Eu, que não apresentou reposição. Em relação aos elementos do grupo pesado, a reposição foi forte para Gd e Dy, com valores superiores a 1 para, enquanto os valores para os outros elementos foram os seguintes: Ho (0,61), Er (0,95), Tm (0,79), Yb (0,95) e Lu (0,62).

De maneira similar, o WR-8 também representa uma das principais fontes de DAM no interior do complexo mineiro, apresentando concentrações elevadas de metais (Gemeiner *et al*., 2021), especialmente para os ETRL, tanto para a fração obtida pelos dispositivos DGT quanto na solução do solo. No entanto, os resultados indicaram uma reposição parcialmente sustentada ou não sustentada para todos os ETRL na solução do solo, uma vez que os valores de C_{DGT} foram inferiores aos de $C_{SOL.SOLO}$ (Zhang *et al*., 1998). Os valores de R observados nesse ponto foram os seguintes: La (0,15), Ce (0,16), Pr (0,16), Nd (0,13), Sm (0,15), Eu (0,15), Gd (0,15), Dy (0,14), Ho (0,15), Er (0,14), Tm (0,14), Yb (0,13) e Lu (0,14). Apesar desse ponto apresentar características de grande mobilidade

dos ETR, como solo ácido, textura franco-arenosa e baixo teor de argila (Martina; Ferroni; Marrocchino, 2025), a capacidade de reposição dos analitos da solução pela fase sólida foi relativamente baixa.

O ponto Ref. B, na segunda campanha, apresentou concentrações reduzidas tanto na fração lábil quanto na solução do solo, sendo que os elementos do grupo pesado estiveram, em sua maioria, abaixo do LD, indicando forte retenção em fases sólidas de difícil mobilização (Gemeiner, 2021). Essas fases apresentam uma capacidade de reposição não sustentável, na qual não há reabastecimento do solo para a solução, com valores de reposição iguais a zero (Zhang et al., 1998). Com isso, os valores de R para todos os ETR nesse ponto foram inferiores a 0,1, o que indica baixo reabastecimento da solução do solo e mobilização reduzida de metais a partir da fase sólida (Senila *et al*., 2024). De forma distinta à primeira campanha, o ponto BNF1 apresentou C_{DGT} abaixo do LD para a maioria dos elementos pesados (Dy-Lu), com resultados semelhantes aos da $C_{SOL.SOLO}$, que também apresentou valores <LD para Sm e Eu do grupo leve, além de todos os elementos do grupo pesado (Gd-Lu). No entanto, para os elementos leves (La-Nd), as CDGT foram superiores às encontradas na $C_{SOL.SOLO}$, sugerindo maior mobilidade desses elementos. Isso pode indicar que os dispositivos atuaram como sumidouros dinâmicos, removendo continuamente os elementos lábeis da solução do solo durante a implantação (Lehto, 2016). Para esses elementos, o valor de R foi superior a 0,8, indicando uma rápida e sustentada capacidade de fornecimento a partir da fase sólida do solo (Senila *et al*., 2024).

A fração lábil medida nas amostras dos pontos WR-8 e da cava da mina indicou concentrações significativamente mais elevadas, com as concentrações da solução do solo excedendo esses valores, representando o fluxo parcial de íons do solo para a solução (Zhang et al., 1998). No entanto, para ambos os pontos, os elementos Ho e Yb estiveram abaixo do LD na solução do solo. A taxa de reposição nesses pontos não foi sustentável, com os valores de R para todos os elementos, exceto para Tm e Lu no ponto WR-8, ficando inferiores a 0,2. Isso indica que o fornecimento de íons ao dispositivo DGT ocorre exclusivamente por difusão a partir da solução do solo, que se esgota progressivamente, começando nas proximidades do dispositivo e se estendendo para o restante da solução do solo. Consequentemente, o fluxo DGT diminui com o tempo de implantação

(Zhang et al., 1998; Lehto, 2016; Senila et al., 2024). No caso da cava da mina, apesar das concentrações lábeis elevadas, o valor de R para todos os elementos ficou abaixo de 0,1, o que indica um baixo reabastecimento da solução do solo e mobilização reduzida desses elementos a partir da fase sólida.

Na terceira campanha, as concentrações medidas pelo DGT dos elementos Ho, Tm, Yb e Lu estiveram abaixo do LD nos pontos 076 e BNF1, com o elemento Er também abaixo do LD em C_{DGT}, mas apenas no ponto BNF1. Na solução do solo ($C_{SOL.SOLO}$), os elementos Gd, Ho, Er e Tm apresentaram concentrações abaixo do LD nesses locais. Quanto aos elementos leves, no ponto BNF1, La, Ce e Pr estiveram abaixo do LD, enquanto no ponto P076 apenas Pr ficou abaixo do LD.

A taxa de reposição para La e Ce foi elevada (R > 1) no ponto 076, indicou um fornecimento rápido e sustentado a partir da fase sólida. Para Nd (0,75) e Sm (0,80), como $C_{DGT} \cong$ CSOL.SOLO, a reposição de íons do solo para a solução é considerada parcialmente sustentada. Já o Eu (0,34) apresentou C_{DGT} menores que $C_{SOL.SOLO}$ e $0,1 < R < 0,8$, indicando um reabastecimento intermediário (Babalola; Zhang, 2021; Senila *et al*., 2024). No ponto BNF1, os comportamentos de Nd (0,27) e Sm (0,31) foram distintos em relação ao ponto anterior, com concentrações lábeis inferiores às observadas na solução do solo. Ambos apresentaram $0,1 < R < 0,8$, caracterizando uma reposição intermediária (Babalola; Zhang, 2021; Senila *et al*., 2024).

No ponto WR-8, a fração lábil avaliada foi superior à dos pontos anteriores; no entanto, $C_{DGT} < C_{SOL.SOLO}$, indicando que a solução do solo é parcialmente sustentada ou não sustentada, corroborando os resultados obtidos por meio da razão $C_{DGT} / C_{SOL.SOLO}$. Há algum fornecimento a partir da fase sólida, mas insuficiente para sustentar R (Zhang *et al*., 1998; Lehto, 2016; Senila *et al*., 2024), sendo $0,2 \leq R \leq 0,8$ para a maioria dos elementos, com exceção de Ho. Os valores observados foram: La (0,23), Ce (0,24), Pr (0,23), Nd (0,22), Sm (0,23), Eu (0,22), Gd (0,23), Dy (0,24), Ho (>1), Er (0,26), Tm (CDGT = <LD), Yb (0,22) e Lu (0,23).

Para a cava da mina, nesta campanha, as concentrações na solução do solo foram muito superiores às observadas nos dispositivos DGT. No entanto, ao se calcular a razão entre os resultados, o índice de reabastecimento foi <0,1 para todos os ETR, representando um baixo reabastecimento na solução do solo

e uma mobilização reduzida desses elementos a partir da fase sólida (Senila *et al.*, 2024).

Através da técnica DGT, foi possível investigar não apenas a concentração, mas também o fluxo dinâmico dos ETR nas amostras de solos, permitindo a avaliação da fração lábil dos elementos. A razão C_{DGT} / $C_{SOL.SOLO}$ foi utilizada como indicador da disponibilidade potencial dos elementos, considerando tanto a concentração na solução quanto a taxa de reabastecimento a partir da fase sólida. A condição $C_{DGT} > C_{SOL.SOLO}$, observada em alguns resultados, sugere que, além de estarem presentes na solução do solo, os elementos também se encontram fracamente ligados à fase sólida, sendo suficientemente móveis para reabastecer a solução durante o tempo de exposição do dispositivo.

No entanto, a interpretação das concentrações obtidas por DGT pode ser complexa devido à possível interferência de partículas sólidas em suspensão e a condições ambientais que podem influenciar a amostragem (por exemplo, a acidez do meio). Portanto, a compreensão completa dos vários componentes que contribuem para a quantidade total de soluto ligado pela resina DGT requer informações consideráveis sobre as espécies presentes e seu comportamento dinâmico no sistema durante a implantação (Lehto, 2016).

8.3 Fator de transferência solo-planta

A análise das concentrações de ETR nas amostras de licófitas e samambaias (peso seco), aliada ao cálculo do fator de transferência solo-planta, evidenciou que, apesar das concentrações elevadas de ETR registradas nos solos – e, em menor grau, nas plantas – nos pontos mais impactados, a maioria das espécies apresentou fator de transferência (FT) relativamente baixos. Esse comportamento está em consonância com o que foi proposto por Tyler (2004), que afirma que a transferência de ETR do solo para as plantas tende a ser limitada e, em geral, não diretamente relacionada às concentrações totais desses elementos no solo. No entanto, o autor também destaca a existência de espécies com comportamento atípico, como algumas samambaias, capazes de atuar como acumuladoras extremas, mesmo em ambientes com baixa biodisponibilidade.

De modo geral, o padrão de distribuição relativa entre os ETRL nas partes aéreas das amostras vegetais seguiu a ordem decrescente Ce > La > Nd > Pr > Sm, o que está de acordo com a abundância natural desses elementos na crosta continental e com a regra de Oddo-Harkins (Taylor; McLennan, 1985; Ashraf *et al.*, 2022).

Contudo, em algumas espécies e pontos de coleta, observou-se uma inversão desse padrão, com predominância de lantânio sobre o cério (La > Ce > Nd > Pr > Sm), o que pode refletir variações na forma química dos elementos disponíveis no solo, bem como uma seletividade diferencial na absorção por determinadas espécies. Tal padrão invertido foi identificado na primeira campanha para *Parablechnum* cf. *cordatum* e *Pteridium* sp. no ponto BNF1, e para *Dicranopteris flexuosa* no ponto WR-8. Na segunda campanha, esse comportamento foi novamente registrado para *Lophosoria* cf. *quadripinnata* (BNF1), *Dicranopteris flexuosa* (WR-8), *Lycopodium* cf. *clavatum* e *Dicranopteris flexuosa* na cava da mina. Já na terceira campanha, o padrão La > Ce também persistiu na amostra de *Dicranopteris flexuosa* coletada nas proximidades da mina.

Entre as espécies coletadas no ponto Ref. A, *Amauropelta* sp. e *Anemia* cf. *phyllitidis* destacaram-se por apresentarem concentrações de Ce superiores às do solo, com FT acima de 1, indicando elevada absorção e eficiente translocação desse elemento. Além disso, *Anemia* cf. *phyllitidis* demonstrou níveis expressivos dos demais elementos leves (La, Pr e Nd), com FT moderado, sugerindo uma capacidade de absorção relativamente ampla dentro do grupo dos ETRL. Nesse ponto, *Adiantum* cf. *raddianum* foi a espécie que apresentou as menores concentrações de ETR em comparação às demais espécies coletadas, com exceção de uma absorção significativa de Ce. No entanto, apesar de acumular esse elemento, os fatores FT foram baixos, sugerindo eficiência limitada na translocação de ETR para os tecidos vegetais.

No ponto BNF1, *Amauropelta* sp. apresentou comportamento semelhante, especialmente em relação ao Ce, com alto acúmulo nos tecidos aéreos e FT moderado, próximo de 1, reforçando seu potencial de absorção desse elemento. Já a espécie *Parablechnum* cf. *cordatum*, também coletada em BNF1, apresentou concentrações elevadas de elementos leves – com predominância na ordem La > Ce > Nd > Pr – em detrimento dos elementos pesados. No

entanto, apenas La e Ce exibiram fatores de transferência moderados, enquanto os demais elementos apresentaram FT relativamente baixos, indicando uma absorção seletiva.

Por outro lado, *Pteridium* sp., coletada no mesmo ponto, apresentou concentrações mais baixas de ETRL em comparação com as demais espécies analisadas, e os fatores de transferência foram muito baixos, sugerindo baixa capacidade de absorção e translocação desses elementos para as partes aéreas. No ponto WR-8, *Lycopodium* cf. *clavatum* exibiu concentrações reduzidas e FT baixo para todos os elementos, indicando baixa absorção e transferência. Em contraste, *Dicranopteris flexuosa*, coletada no mesmo local, apresentou concentrações elevadas de ETRL, com destaque para La, cuja concentração superou a do solo. Os fatores de transferência dessa espécie foram altos para La e Eu, sugerindo transferência efetiva, e moderados para Pr e Nd. Apesar de também acumular elementos do grupo pesado, esses apresentaram concentrações menores e FT baixos, o que indica preferência ou seletividade pelos elementos leves.

Nos quatro pontos da segunda campanha (Ref. B, BNF1, WR-8 e cava da mina), as espécies predominantes coletadas foram *Lycopodium* cf. *clavatum* e *Dicranopteris flexuosa*. O comportamento de *Lycopodium* cf. *clavatum* foi semelhante ao observado na campanha anterior, apresentando acumulação moderada de ETR nos pontos mais impactados (WR-8, com 10,40 mg/kg, e cava da mina, com 63,53 mg/kg). No entanto, os FT para ambos os pontos foram próximos de zero para todos os elementos analisados, sugerindo baixa eficiência na absorção e translocação. Por outro lado, *Dicranopteris flexuosa* apresentou concentrações elevadas de ETR em BNF1 (∑ETR = 776,76 mg/kg) e WR-8 (∑ETR = 417,17 mg/kg). No ponto cava da mina, foram coletadas duas amostras de *Dicranopteris flexuosa*, apresentando diferentes concentrações de ETR, com destaque para Ce e La. A primeira amostra, próxima à DAM, apresentou ∑ETR de 2075,47 mg/kg, enquanto a segunda amostra, mais distante da DAM, exibiu uma concentração menor de ∑ETR 1510,59 mg/kg. Essas diferenças indicam uma possível heterogeneidade nas concentrações nessa área, refletindo variações espaciais nas condições do solo e nos processos de mobilização e acúmulo dos elementos.

Em relação aos FT, no ponto BNF1, *Dicranopteris flexuosa* apresentou valores elevados para os elementos La, Nd, Pr, Sm e Gd, indicando transferência significativa desses elementos para os tecidos vegetais. No ponto WR-8, os FT foram menores, mas ainda assim foi observado uma transferência expressiva para os elementos Pr, Sm e Lu. Por outro lado, na cava da mina, a amostra próxima à DAM exibiu FT elevado para Ce, Pr, Sm e Lu. A amostra mais distante da DAM apresentou um comportamento similar, com FT > 1 para Pr, Sm, Ho e Lu, sugerindo uma transferência eficaz desses elementos no sistema solo-planta.

Na terceira campanha, os resultados mais relevantes referem-se às amostras de *Dicranopteris flexuosa*, coletadas nos pontos WR-8 e cava da mina. A amostra do ponto WR-8 apresentou concentrações elevadas de ETR, principalmente Ce (388,74 mg/kg) e La (291,17 mg/kg), seguidos por Nd e Pr. O Sm também exibiu uma concentração expressiva (32,67 mg/kg). Entre os elementos pesados, as concentrações seguiram a ordem Gd > Dy > Er > Yb, enquanto Ho, Yb e Lu ficaram abaixo do LD. O FT nesse ponto foi >1 para La, Pr, Nd e Sm, com FT moderado para Ce, Eu e Gd. No ponto cava da mina, o comportamento dos elementos leves foi semelhante, com La apresentando a maior concentração (351,91 mg/kg), seguido por Ce > Nd > Pr. Apesar das elevadas concentrações observadas nesse ponto, a amostra de *Dicranopteris flexuosa* apresentou FT < 1 para todos os elementos, sugerindo uma baixa eficiência na transferência dos ETR, mesmo em solos altamente enriquecidos. Já as amostras do ponto de monitoramento 076 (*Lycopodium* cf. *clavatum*) e do ponto BNF1 (*Pteridium* sp.) apresentaram baixas concentrações de ETR, em comparação com as amostras de *Dicranopteris flexuosa*, com FT abaixo de 1 para todos os elementos, indicando menor capacidade de absorção e transferência.

Embora os mecanismos envolvidos na absorção de ETR ainda não sejam completamente compreendidos, sabe-se que esse processo é fortemente influenciado pela biodisponibilidade desses elementos nos solos (Ashraf *et al*., 2022). Esse processo, por sua vez, depende de diversos fatores, como a concentração de ETR no substrato, o tipo e as propriedades do solo, o pH, a composição da matéria orgânica, a espécie vegetal e a natureza do material de origem (Brioschi *et al*., 2013; Ashraf *et al*., 2022; Hatje *et al*., 2024). De acordo

com Tyler (2004), a absorção de ETR está particularmente relacionada à acidez do solo, à presença de frações solúveis desses elementos e ao teor de matéria orgânica. Além disso, os ETR tendem a se acumular preferencialmente nas partes subterrâneas das plantas (Brioschi *et al*., 2013; Xu *et al*., 2002), comportamento atribuído à maior eficiência de absorção pelas raízes em comparação à sua translocação para os tecidos aéreos (Tyler, 2004).

As concentrações totais de ETR nos solos geralmente não são indicadores confiáveis das concentrações presentes nas plantas (Santos *et al*., 2023), pois a biodisponibilidade desses elementos é determinada por interações complexas entre o solo, as raízes das plantas e os microrganismos, que podem aumentar sua disponibilidade para as plantas (Tyler, 2004; Zaharescu *et al*., 2017). Adicionalmente, a biodisponibilidade dos ETR varia conforme o elemento específico (Brito *et al*., 2021; Sena *et al*., 2022), com a especiação desempenhando um papel crucial na mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade desses elementos (Hatje *et al*., 2024).

Apesar de a transferência de ETR do ambiente para os organismos ser limitada (Hatje *et al*., 2024), estudos recentes indicam que determinadas espécies de plantas, como a samambaia *Dicranopteris linearis*, possuem capacidade de hiperacumulação de ETR, com concentrações que variaram de mais de 400 mg/kg a superiores a 1000 mg/kg (Zhenggui *et al*., 2001; Jally *et al*., 2021; Liu *et al*., 2020b; Liu *et al*., 2021a; Liu *et al*., 2021b; Wang *et al*., 2023). Em consonância com esses dados, *Dicranopteris flexuosa*, avaliada ao longo das campanhas realizadas nesta pesquisa, também apresentou concentrações elevadas de ETR, especialmente em solos enriquecidos. Pertencente ao mesmo gênero da hiperacumuladora *Dicranopteris linearis*, essa espécie apresentou concentrações significativamente mais elevadas de ETR nos tecidos aéreos, além de FT superiores. Esses resultados sugerem uma maior eficiência nos processos de absorção e transferência de ETR em áreas severamente contaminadas, além de possíveis mecanismos adaptativos que conferem tolerância a esses elementos. Esses achados reforçam o potencial de *Dicranopteris linearis* como espécie hiperacumuladora e bioindicadora em ambientes impactados por ETR.

Das plantas coletadas nas três campanhas realizadas, observou-se uma variação significativa na transferência de elementos do solo para as plantas,

dependendo da espécie e do grupo de elementos. Em particular, os elementos pertencentes ao grupo leve, como La, Ce, Pr, Nd, Sm e Eu, foram os mais facilmente transferidos para as plantas devido à maior mobilidade no solo (Ramos *et al*., 2016a; Kovaříková; Tomášková; Soudek, 2019). Dentre os elementos do grupo pesado, Gd e Lu, apresentaram maior capacidade de transferência em algumas espécies. Esses resultados sugerem que fatores como as características do solo, incluindo a composição e o pH, e a fisiologia das plantas, como a atividade das raízes e os mecanismos de absorção (Brioschi *et al*., 2012; Le Jean *et al*., 2023), desempenham papéis cruciais na mobilidade e na absorção dos elementos, refletindo diferenças significativas entre os grupos de elementos.

8.4 Tratamento estatístico complementar e análise Integrada

Inicialmente, os dados de concentração dos ETR obtidos pela técnica DGT foram avaliados quanto à normalidade, uma vez que apenas esses resultados apresentaram número amostral suficiente para a aplicação dos testes estatísticos, ao contrário das concentrações totais no solo e nas plantas. Os resultados indicaram que as distribuições não seguiram o padrão normal para todos os elementos analisados.

Em função disso, foi aplicado o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis para comparar os teores entre os três grupos amostrais: Áreas de referência, pilhas rejeitos e cava da mina. Os resultados indicaram diferenças estatisticamente significativas entre pelo menos dois grupos para todos os elementos ($p < 0,05$).

Para identificar entre quais grupos as diferenças ocorriam, realizou-se o teste post hoc de Dunn. Observou-se que, para a maioria dos ETRL, as diferenças significativas ocorreram principalmente entre o ponto cava da mina e os demais. Por exemplo, para o elemento La, não houve diferença significativa entre as áreas de referência e pilhas de rejeitos ($p = 0,1807$), mas foram observadas diferenças significativas entre os pontos de referência e a cava da mina ($p = 0,0003$) e entre os pontos no entorno das pilhas de rejeitos e a cava da mina ($p = 0,0248$). Esse padrão foi semelhante para os demais elementos analisados (Tabela 15), evidenciando que as amostras do entorno da cava da

mina apresentam concentrações distintas em comparação às outras áreas. Sendo assim, esses resultados indicam que o impacto e as condições ambientais desse ponto diferem significativamente dos demais locais, refletindo-se nas concentrações dos ETR.

Tabela 15 – Testes estatísticos para ETRL entre áreas de coleta

					Valor p post hoc		
ETRL	**Distribuição**	**Teste**	**Valor p**	**Post hoc**	**Ref. x Pilhas rejeitos**	**Ref. x Cava mina**	**Pilhas rejeitos x Cava mina**
La	Não normal	Kruskal-Wallis	0,0005	Dunn	0,1807	0,0003	0,0248
Ce	Não normal	Kruskal-Wallis	0,0031	Dunn	>0,9999	0,0085	0,0045
Pr	Não normal	Kruskal-Wallis	0,0008	Dunn	0,3129	0,0005	0,0195
Nd	Não normal	Kruskal-Wallis	0,0013	Dunn	0,5748	0,001	0,0144
Sm	Não normal	Kruskal-Wallis	0,0005	Dunn	0,1805	0,0003	0,0247
Eu	Não normal	Kruskal-Wallis	0,0015	Dunn	0,6756	0,0012	0,0129

Fonte: Elaboração própria.

Os dados referentes aos ETRP (Tabela 16) foram inicialmente avaliados quanto à normalidade, constatando que a maioria apresentou distribuição não normal, exceto o elemento Er, que foi analisado por ANOVA devido à sua normalidade. Para os demais elementos, aplicou-se o teste não paramétrico de Kruskal-Wallis para comparação dos grupos amostrais: Áreas de referência, pilhas de rejeitos e cava da mina.

Os resultados indicaram diferenças estatisticamente significativas entre os grupos para os elementos Gd, Dy, Yb e Lu ($p < 0,05$), enquanto para Ho e Tm não foram observadas diferenças significativas. O elemento Er apresentou diferenças significativas entre grupos conforme a análise de ANOVA ($p < 0,0001$).

O teste post hoc, realizado por Dunn para os elementos não paramétricos e Tukey para Er, evidenciou que as diferenças significativas ocorreram principalmente nas comparações envolvendo a cava da mina. Por exemplo, para o elemento Gd, não houve diferença significativa entre as áreas de referência e pilhas de rejeitos ($p = 0,8797$), mas as comparações entre referência x cava da mina ($p = 0,0017$) e pilhas de rejeitos x cava da mina ($p = 0,0112$) mostraram

diferenças estatisticamente significativas. Padrão semelhante foi observado para Dy, Yb e Lu. No caso do Ho, apenas a comparação entre referência e pilhas rejeitos apresentou diferença significativa (p = 0,0332). Já o elemento Tm não apresentou diferenças significativas entre os grupos. Esses resultados indicam que a área da cava da mina apresenta concentrações distintas dos ETRP em relação às outras áreas, assim como os elementos do grupo leve, refletindo assim possíveis variações nas condições ambientais dos pontos investigados.

Tabela 16 – Testes estatísticos para ETRP entre áreas de coleta

					Valor p post hoc		
ETRP	**Distribuição**	**Teste**	**Valor p**	**Post hoc**	**Ref. x Pilhas rejeitos**	**Ref. x Cava mina**	**Pilhas rejeitos x Cava mina**
Gd	Não normal	Kruskal-Wallis	0,0018	Dunn	0,8797	0,0017	0,0112
Dy	Não normal	Kruskal-Wallis	0,0012	Dunn	0,5100	0,0009	0,0151
Ho	Não normal	Kruskal-Wallis	0,0352	Dunn	0,0332	0,2468	>0,9999
Er	Normal	ANOVA	<0,0001	Tukey	0,2916	<0,0001	<0,0001
Tm	Não normal	Kruskal-Wallis	0,1517	Dunn	0,3163	0,236	>0,9999
Yb	Não normal	Kruskal-Wallis	0,0011	Dunn	0,4526	0,0008	0,016
Lu	Não normal	Kruskal-Wallis	0,0019	Dunn	0,4596	0,0013	0,0249

Fonte: Elaboração própria

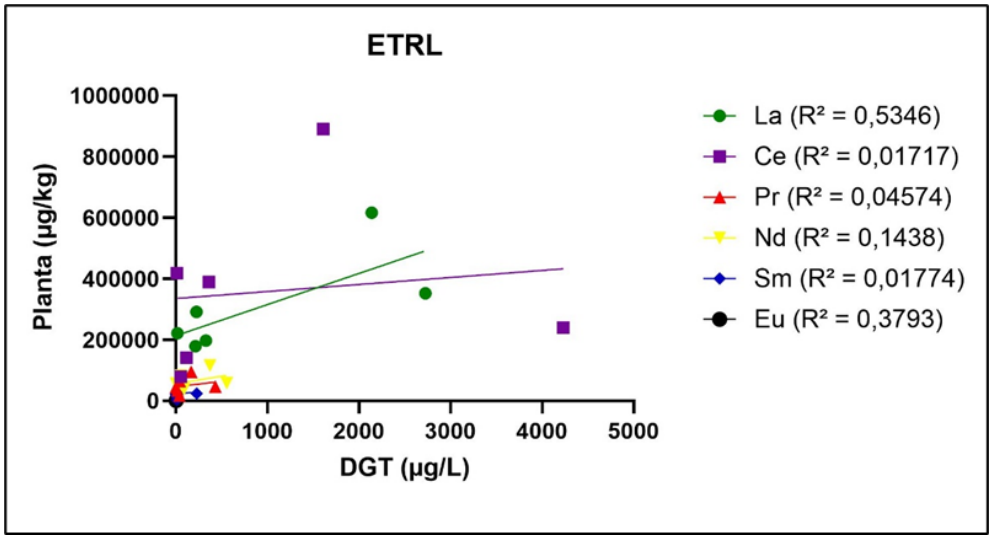
As relações entre as concentrações de ETR nas plantas, na solução do solo e as medições de C_{DGT} também foram investigadas, calculando-se as linhas de regressão linear para cada elemento separadamente. A análise foi realizada para explorar a possível correlação entre essas variáveis e entender melhor a dinâmica de absorção dos elementos pelas plantas, levando em consideração tanto as concentrações no solo quanto as quantificadas nas plantas. Os elementos foram agrupados em ETRL e ETRP, e os coeficientes de determinação (R^2) foram utilizados como medida da força da associação entre as variáveis.

A regressão linear foi realizada exclusivamente utilizando os dados da espécie *Dicranopteris flexuosa*, devido ao maior número amostral disponível e à sua destacada capacidade de absorção de ETR. Além disso, essa espécie apresentou um alto fator de transferência solo-planta, o que a torna

particularmente relevante para a avaliação das relações entre as concentrações de ETR no solo e nas plantas.

Na análise entre os dados obtidos por DGT e as concentrações nas plantas, observou-se uma variação considerável nos valores de R^2 entre os ETRL (Gráfico 55). O elemento La apresentou um R^2 de 0,5346, indicando uma correlação linear moderada a forte entre as concentrações medidas por DGT e os teores nas plantas. Em menor escala, os elementos Eu (R^2 = 0,3793) e Nd (R^2 = 0,1438) também demonstraram relações que, embora mais fracas, sugerem algum grau de associação. Por outro lado, Ce (R^2 = 0,01717), Sm (R^2 = 0,01774) e Pr (R^2 = 0,04574) apresentaram R^2 muito baixos, indicando ausência de correlação linear relevante entre as duas matrizes para esses elementos.

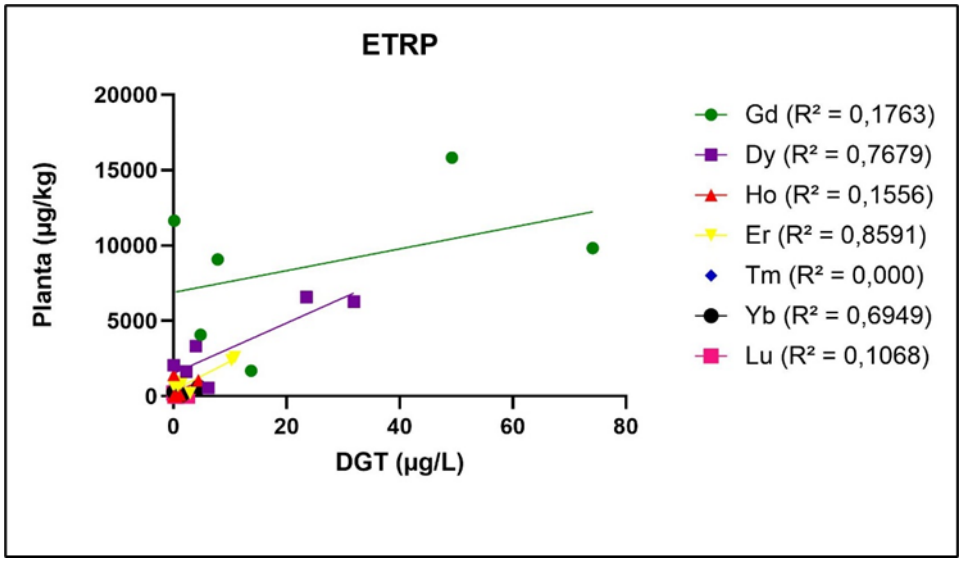
Gráfico 55 – Relação linear entre C_{DGT} e C_{PLANTA} para ETRL



Fonte: Dados da pesquisa.

Entre os ETRP, alguns elementos apresentaram relações mais expressivas (Gráfico 56). O elemento Er destacou-se com um R^2 de 0,8591, indicando uma correlação linear muito forte entre os valores de DGT e os teores acumulados nas plantas. Dy (R^2 = 0,7679) e Yb (R^2 = 0,6949) também apresentaram associações fortes, enquanto Gd (R^2 = 0,1763), Ho (R^2 = 0,1556) e Lu (R^2 = 0,1068) indicaram correlações fracas. O elemento Tm, por sua vez, apresentou R^2 igual a zero, indicando ausência total de relação entre as concentrações obtidas por DGT e as observadas nas plantas.

Gráfico 56 – Relação linear entre C_{DGT} e C_{PLANTA} para ETRP

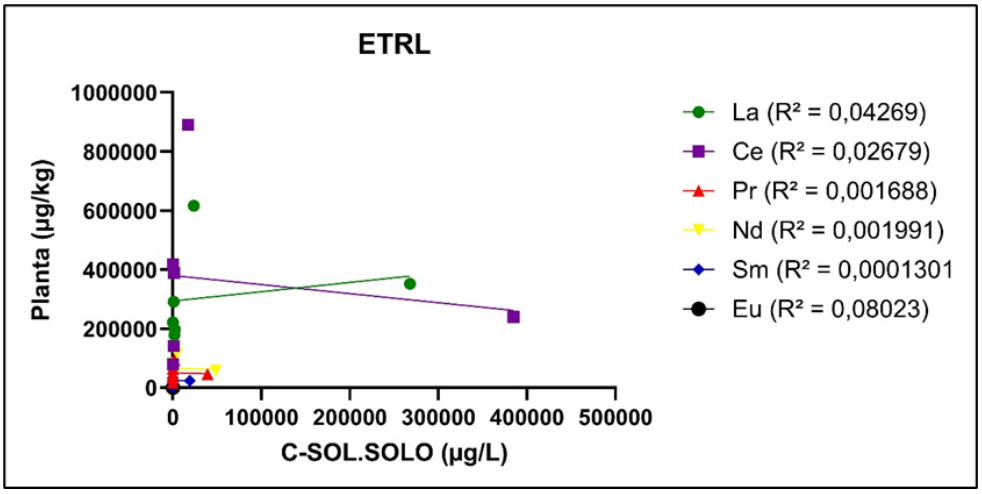


Fonte: Dados da pesquisa.

De forma geral, os resultados sugerem que a técnica DGT é eficaz para estimar a disponibilidade de alguns elementos pesados, especialmente para os elementos Er, Dy e Yb. Já para os ETRL, foi mais limitada, com destaque apenas para o elemento La. Esses dados reforçam a hipótese de que a fração lábil avaliada por DGT pode representar de forma precisa a biodisponibilidade de certos elementos, em especial os de maior peso atômico, refletindo-se em melhores correlações com o acúmulo nas plantas.

A análise de regressão linear entre as concentrações de ETR na solução do solo e nas plantas evidenciou uma variação expressiva nos coeficientes de determinação. Os ETRL (Gráfico 57) apresentaram valores de R^2 bastante reduzidos, variando de 0,0001 (Sm) a 0,0802 (Eu). Tais resultados indicam que a concentração desses elementos na solução do solo explica uma proporção muito pequena da variabilidade observada nas concentrações nas plantas. Isso sugere uma correlação linear fraca ou inexistente entre essas variáveis para os elementos leves, podendo indicar que outros fatores, como a complexação no solo, mecanismos específicos de absorção em diferentes partes das plantas ou mesmo competição iônica, podem influenciar de forma mais expressiva a disponibilidade desses elementos.

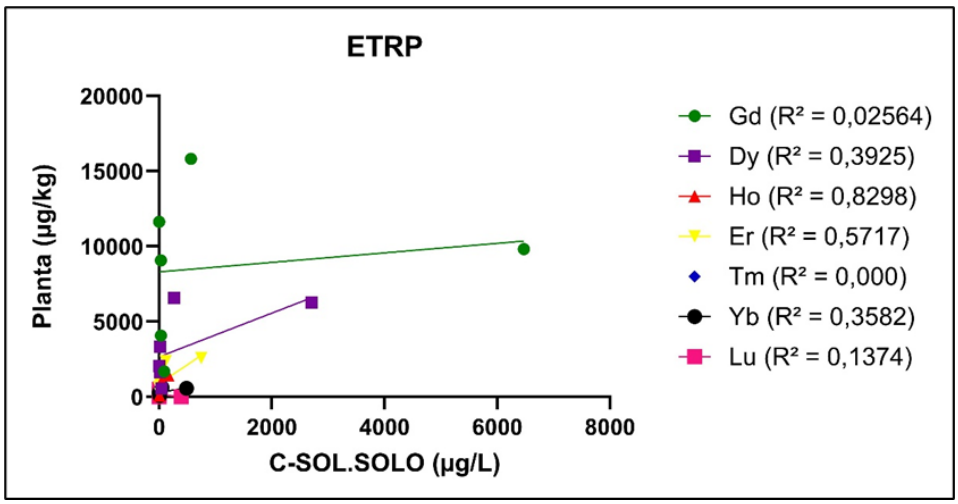
Gráfico 57 – Relação linear entre $C_{SOL.SOLO}$ e C_{PLANTA} para ETRL



Fonte: Dados da pesquisa.

Em contraste, os ETRP (Gráfico 58) apresentaram maior variação nos valores de R^2, com alguns elementos evidenciando correlações mais expressivas. O elemento Ho apresentou a maior associação (R^2 = 0,8298), seguido de Er (R^2 = 0,5717), Dy (R^2 = 0,3925) e Yb (R^2 = 0,3582), indicando que, nesses casos, uma parcela considerável da variação nas concentrações vegetais pode ser explicada pela fração solúvel presente na solução do solo. Por outro lado, elementos como Tm (R^2 = 0,0000), Gd (R^2 = 0,02564) e Lu (R^2 = 0,1374) apresentaram relações fracas ou inexistentes.

Gráfico 58 – Relação linear entre C_{DGT} e C_{PLANTA} para ETRP



Fonte: Dados da pesquisa.

De forma geral, os resultados sugerem que os ETRP tendem a apresentar maior correspondência entre suas concentrações na solução do solo e nas plantas, em comparação aos leves. Esse comportamento pode estar relacionado a diferenças nos mecanismos de transporte, afinidade com componentes orgânicos do solo ou características físico-químicas específicas dos elementos pesados que favoreçam sua biodisponibilidade em solução.

As regressões lineares entre a fração potencialmente biodisponível e o acúmulo nas amostras de *Dicranopteris linearis* apresentaram R^2 baixos, sugerindo que, apesar da elevada transferência solo-planta para essa espécie, a baixa correlação é influenciada pela interação de múltiplos fatores, tanto fisiológicos quanto ambientais, ao longo do tempo e do espaço, como a heterogeneidade da composição do solo e as complexas interações bióticas. Assim, os resultados estatísticos obtidos reforçam a complexidade do ciclo biogeoquímico dos ETR na área estudada, determinado pela interação entre fatores geológicos naturais e os impactos decorrentes da atividade mineradora.

9 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados das três campanhas (2021, 2022, 2023) revelaram uma distribuição diferenciada dos ETR entre os pontos amostrados, refletindo variações nos níveis de concentração. Nas áreas de referência e no ponto de monitoramento 076, localizados em zonas pouco ou parcialmente impactadas, foram observadas concentrações elevadas de elementos leves, especialmente Ce e La, possivelmente devido à concentração natural desses elementos na região, bem como à atuação de processos de transporte ou redistribuição. As concentrações dos elementos pesados nesses locais apresentaram valores geralmente mais baixos e pouca variação, com destaque para Gd, Dy e Er.

Por outro lado, os pontos BNF1, WR-8 e a cava da mina indicaram elevações expressivas nas concentrações de todos os elementos, com ampla variação entre os teores observados. Esses resultados indicam um enriquecimento substancial de ETR nos pontos mais impactados, diretamente associados à área dos bota-foras e à cava da mina, em comparação às áreas consideradas de referência ou menos impactadas.

Nas áreas mais afetadas pelas atividades de mineração, foram observados aumentos significativos nas concentrações de ETRL em relação aos ETRP. A normalização UCC indicou um fracionamento com maior presença de elementos leves nesses pontos, evidenciando um aumento considerável nas suas concentrações. Esse padrão sugere uma maior mobilização ou disponibilidade dos ETRL nas áreas impactadas, enquanto os elementos pesados apresentaram concentrações reduzidas. Foram também identificadas anomalias e enriquecimento dos elementos leves em todos os pontos investigados.

A combinação entre a técnica DGT, a análise da solução do solo e amostras de plantas herbáceas mostrou-se uma abordagem eficaz para avaliar a potencial contaminação e mobilidade desses elementos no solo. O fator de transferência de algumas espécies de samambaias apresentou valores elevados, sugerindo que esses elementos estão em formas biodisponíveis e prontamente acessíveis ao ambiente e à biota. Adicionalmente, *Dicranopteris flexuosa* demonstrou um potencial significativo para acumulação de ETR, o que sugere que essa espécie pode desempenhar um papel relevante na absorção desses elementos em concentrações elevadas. Esse resultado aponta para a viabilidade do uso dessa planta como bioindicadora de contaminação, ampliando as possibilidades de monitoramento ambiental.

Entretanto, a análise de regressão linear indicou uma correlação de moderada a baixa entre as variáveis analisadas, com exceção de alguns elementos, o que limita a possibilidade de estabelecer relações diretas entre a fração lábil/biodisponível e a mobilização desses elementos. Esse resultado sugere que os processos que governam a disponibilidade de ETR no sistema solo-planta podem ser mais complexos ou depender de fatores adicionais. A baixa correlação também pode indicar que a metodologia utilizada não foi completamente eficaz para identificar a mobilização dessas substâncias, sendo necessárias abordagens complementares para um entendimento mais aprofundado do seu comportamento e risco ambiental.

Os fatores ambientais, sejam endógenos ou exógenos, desempenham um papel decisivo no comportamento dos ETR, influenciando sua disponibilidade e mobilidade. No entanto, as atividades antrópicas também têm um impacto significativo, alterando esses parâmetros e promovendo o aumento das

concentrações de ETR no meio ambiente. Diante disso, torna-se fundamental o monitoramento contínuo dos ETR em diversos sistemas, com o objetivo de compreender de forma mais aprofundada seu ciclo biogeoquímico, bem como avaliar os valores de *background* naturais e antrópicos desses elementos, considerando seus efeitos a longo prazo em solos, plantas, recursos hídricos, animais e saúde humana.

Apesar de sua relevância estratégica nos setores energético, agropecuário e industrial, os ETR também são classificados como contaminantes emergentes. Isso evidencia a necessidade de estabelecer padrões regulatórios e diretrizes que definam concentrações-limite seguras para o ecossistema, abrangendo tanto fatores abióticos quanto os impactos sobre os organismos vivos. Tais medidas são essenciais não apenas para a mitigação dos riscos ambientais, mas também para a promoção de práticas sustentáveis de manejo e uso dos recursos naturais, especialmente em contextos em que a exploração de ETR tende a se expandir.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEEL, M.; LEE, J. Y.; ZAIN, M.; RIZWAN, M.; NAWAB, A.; AHMAD, M. A.; SHAFIQ, M.; YI, H.; JILANI, G.; JAVED, R.; HORTON, R.; RUI, Y.; TSANG, D. C. W.; XING, B. Cryptic footprints of rare earth elements on natural resources and living organisms. **Environment International**, v. 127, p. 785-800, 2019.

AIDE, M. T.; AIDE, C. Rare Earth Elements: Their Importance in Understanding Soil Genesis. **International Scholarly Research Network**, v. 2012, p. 1-11, 2012.

AIDE, M. Lanthanide soil chemistry and its importance in understanding soil pathways: Mobility, plant uptake, and soil health. In: Awwad, N.; Mubarak, A. T. (Eds). **Lanthanides**. Reino Unido: IntechOpen, 2019, p. 49-65.

AKCIL, A.; KOLDAS, S. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 14, p. 1139-1145, 2006.

ALMEIDA, T. E. As relações filogenéticas de samambaias e licófitas. In: SANTOS, M. G.; SANTIAGO, A. C. P.; SYLVESTRE, L. da. S. (Eds.). **Samambaias e licófitas do Brasil**: Biologia e taxonomia. Rio de Janeiro: EdUERJ, 2023, p. 79-97.

ALSAFRAN, M.; USMAN, K.; AHMED, B.; RIZWAN, M.; SALEEM, M. H.; JABRI, H. A. Understanding the Phytoremediation Mechanisms of Potentially Toxic Elements: A Proteomic Overview of Recent Advances. **Frontiers in Plant Science**, v. 13, 2022.

ALVARES, C. A.; STAPE, J. L.; SENTELHAS, P. C.; GONÇALVES, J. L. de. M.; SPAROVEK, G. Köppen's climate classification map for Brazil. **Meteorologische Zeitschrift**, v. 22, n. 6, p. 711-728, 2014.

ANDRADE, G. R. P.; CUADROS, J.; BARBOSA, J. M. P.; VIDAL-TORRADO, P. Clay minerals control rare earth elements (REE) fractionation in Brazilian mangrove soils. **Catena**, v. 209, 2022.

ANDREOLA, A.; ROSINI, D. N.; CAMPOS, M. L.; BIASI, J. P.; CITADINI-ZANETTE, V.; BORTOLUZZI, R. L. da. C.; MIQUELUTTI, D. J.; NICOLEITE, E. R. Ferns and lycophytes in coal mining waste and tailing landfills. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, 2022.

ANTONIADIS, V.; LEVIZOU, E.; SHAHEEN, S. M.; OK, Y. S.; SEBASTIAN, A.; BAUM, C.; PRASAD, M. N. V.; WENZEL, W. W.; RINKLEBE, J. Trace elements in the soil-plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation – A review. **Earth-Science Reviews**, v. 171, p. 621-645, 2017a.

ANTONIADIS, V.; SHAHEEN, S. M.; BOERSCH, J.; FROHNE, T.; LAING, G. D.; RINKLEBE, J. Bioavailability and risk assessment of potentially toxic elements in garden edible vegetables and soils around a highly contaminated former mining area in Germany. **Journal of Environmental Management**, v. 186, p. 192-200, 2017b.

ANTONIADIS, V.; GOLIA, E. E.; SHAHEEN, S. M.; RINKLEBE, J. Bioavailability and health risk assessment of potentially toxic elements in Thriasio Plain, near Athens, Greece. **Environ Geochem Health**, v. 39, p. 319–330, 2017c.

ARAÚJO, A. L. L. de.; FERNANDES, E. A. de. N.; BACCHI, M. A.; FRANÇA, E. J. de. Bioaccumulation pattern of lanthanides in pteridophytes and magnoliophytes species from Atlantic Forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 291, p. 187-192, 2012.

ASHRAF, N.; RODRIGUES, E. S.; ALMEIDA, E. de.; MONTANHA, G. S.; ABREU-JUNIOR, C. H.; VÍTOVÁ, M.; GARCIA, R. H. L.; KÜPPER, H.; CARVALHO, H. W. P. de. Identification of potential plant species hyperaccumulating light rare earth elements (LREE) in a mining area in Minas Gerais, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, 2022.

ATINKPAHOUN, C. N. H.; PONS, M.; LOUIS, P.; LECLERC, J.; SOCLO, H. H. Rare earth elements (REE) in the urban wastewater of Cotonou (Benin, West Africa). **Chemosphere**, v. 251, 2020.

BABALOLA, B.; ZHANG, H. Diffusive Gradient in thin film technique as tool for assessment of metal availability and kinetics of resupply in remediated soils. **Groundwater for Sustainable Development**, v. 12, 2021.

BACHA, A. L. R.; SARDINHA, D. de. S.; GODOY, L. H.; ANCELMI, M. F. Geoquímica de piroclastos intemperizados da Caldeira Vulcânica de Poços de Caldas, Minas Gerais. **Geol. USP, Sér. cient.**, v. 20, n. 3, p. 63-80, 2020.

BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, v. 10, n. 4, p. 1285-1303, 2019.

BALARAM, V. Rare Earth Element Deposits: Sources, and Exploration Strategies. **Journal of the Geological Society of India**, v. 98, p. 1210-1216, 2022.

BANAEE, M.; MOSSOTTO, C.; MAGANZA, A.; AZIZI, R.; PREARO, M.; PASTORINO, P.; FAGGIO, C. Rare earth elements on aquatic organisms: Toxicity, detoxification, and ecological implications. **Emerging Contaminants**, v. 11, 2025.

BAU, M.; DULSKI, P. Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. **Precambrian Research**, v. 79, p. 37-55, 1996.

BDiA - **Banco de Dados e Informações Ambientais** (2023). Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). Disponível em: <https://bdiaweb.ibge.gov.br/#/home>. Acesso em: abr. 2024.

BENNETT, W. W. **Development of the Diffusive Gradients in Thin Films Technique for the Measurement of Inorganic Arsenic Speciation in Water and the Investigation of Arsenic Sediment Biogeochemistry**. 2011, 103 f. Thesis (Doctor of Philosophy), Griffith University, Australia, dec. 2011.

BENNETT, W. W.; ARSIC, M.; PANTHER, J. G.; WELSH, D. T.; TEASDALE, P. R. Binding Layer Properties. In: DAVISON, W. (Ed.), **Diffusive Gradients in Thin-Films for Environmental Measurements** (Cambridge Environmental Chemistry Series). Cambridge: Cambridge University Press, p. 66-92, 2016.

BENNICELLI, R.; STEZPNIEWSKA, Z.; BANACH, A.; SZAJNOCHA, K.; OSTROWSKI, J. The ability of *Azolla caroliniana* to remove heavy metals (Hg(II), Cr(III), Cr(VI)) from municipal waste water. **Chemosphere**, v. 55, p. 141-146, 2004.

BIELAWSKI, R. Rare Earth Elements – a Novelty in Energy Security. **Journal of Ecological Engineering**, v. 21, n. 4, p. 134-149, 2020.

BISPO, F. H. A.; MENEZES, M. D. de.; FONTANA, A.; SARKIS, J. E. de. S.; GONÇALVES, C. M.; CARVALHO, T. S. de.; CURI, N.; GUILHERME, L. R. G. Rare earth elements (REEs): geochemical patterns and contamination aspects in Brazilian benchmark soils. **Environmental Pollution**, v. 289, n. 15, 2021.

BRADY, N. C.; WEIL, R. R. **Elementos da natureza e propriedades dos solos**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013, 686 p.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. Estabelece critérios e valores orientadores para qualidade do solo. Brasília, 2009.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. **Plano Nacional de Mineração 2030**: Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Brasília: MME, 2010. 178 p.

BREWER, A.; DROR, I.; BERKOWITZ, B. Electronic waste as a source of rare earth element pollution: Leaching, transport in porous media, and the effects of nanoparticles. **Chemosphere**, v. 287, 2022.

BRILHANTE, S. A. *et al*. Geochemistry of rare Earth elements in rocks and soils along a Cretaceous volcano-sedimentary Basin in Northeastern Brazil. **Geoderma Regional**, v. 36, 2024.

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

BRITO, P.; CAETANO, M.; MARTINS, M. D.; CAÇADOR, I. Effects of salt marsh plants on mobility and bioavailability of REE in estuarine sediments. **Science of The Total Environment**, v. 759, 2021.

BROWN JR, G. E.; FOSTER, A. L.; OSTERGREN, J. D. Mineral Surfaces and bioavailability of heavy metals: A molecular-scale perspective. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 96, 1999.

BRUCE, S. L.; NOLLER, B. N.; GRIGG, A. H.; MULLEN, B. F.; MULLIGAN, D. R.; RITCHIE, P. J.; CURREY, N.; NG, J. C. A field study conducted at Kidston Gold Mine, to evaluate the impact of arsenic and zinc from mine tailing to grazing cattle. **Toxicology Letters**, v. 137, p. 23-34, 2003.

CAMPBELL, G. A. Rare earth metals: a strategic concern. **Mineral Economics**, v. 27, p. 21-31, 2014.

CAMPOS, M. B.; AZEVEDO, H. de.; NASCIMENTO, M. R. L.; ROQUE, C. V.; RODGHER, S. Environmental assessment of water from a uranium mine (Caldas, Minas Gerais State, Brazil) in a decommissioning operation. **Environ Earth Sci**, v. 62, p. 857-863, 2011.

CARVALHO, L.; REIS, A. T.; SOARES, E.; TAVARES, C.; MONTEIRO, R. J. R.; FIGUEIRA, P.; HENRIQUES, B.; VALE, C.; PEREIRA, E. A Single Digestion Procedure for Determination of Major, Trace, and Rare Earth Elements in Sediments. **Water Air Soil Pollut**, v. 231, n. 541, 2020.

CASAGRANDE, M. F. S.; MOREIRA, C. A.; TARGA, D. A. Study of Generation and Underground Flow of Acid Mine Drainage in Waste Rock Pile in an Uranium Mine Using Electrical Resistivity Tomography.
Pure Appl. Geophys., v. 177, p. 703-721, 2020.

CASTELLANO, G. R.; SANTOS, J. S. dos.; ZANATTA, M. B. T.; ALVES, R. S. C.; SOUZA, Z. M. de.; RIBEIRO, M. C.; MENEGÁRIO, A. A. Rare Earth Elements in Tropical Agricultural Soils: Assessing the Influence of Land Use, Parent Material, and Soil Properties. **Agronomy**, v. 15, 2025.

CERN (Consultoria e Empreendimentos de Recursos Naturais). **Estudo de impacto ambiental – EIA**: Projeto Caldeira. Caldas, 2024. 3 v.

CHANG, J.; YOON, I.; KIM, K. Heavy metal and arsenic accumulating fern species as potential ecological indicators in As-contaminated abandoned mines. **Ecological Indicators**, v. 9, 2009.

CHEN, H.; CHEN, H.; CHEN, Z. A review of in situ phytoextraction of rare earth elements from contaminated soils. **International Journal of Phytoremediation**, v. 24, n. 6, p. 557-566, 2022.

CHEN, H.; CHEN, Z.; CHEN, Z.; OU, X.; CHEN, J. Calculation of Toxicity Coefficient of Potential Ecological Risk Assessment of Rare Earth Elements. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 104, p. 582-587, 2020.

CHORMARE, R.; KUMAR, M. A. Environmental health and risk assessment metrics with special mention to biotransfer, bioaccumulation and biomagnification of environmental pollutants. **Chemosphere**, v. 302, 2022.

CHOSTAK, C. L.; DE CAMPOS, M. S.; DA SILVA, S. B.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Dispositivos DGT modificados com materiais alternativos para uso na especiação de elementos traço. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 356-363, 2015.

COPPIN, F.; BERGER, G.; BAUER, A.; CASTET, S.; LOUBET, M. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. **Chemical Geology**, v. 182, p. 57-68, 2002.

COUTINHO, L. M. O bioma cerrado. In: KLEIN, A.L. (Org.). **Eugen Warming e o cerrado brasileiro:** um século depois. São Paulo: Editora UNESP. 2002. p. 77-91.

COUSELO, J. L., CORREDOIRA, E., VIEITEZ, A. M., BALLESTER, A. Plant Tissue Culture of Fast-Growing Trees for Phytoremediation Research. In: LOYOLA-VARGAS, V., OCHOA-ALEJO, N. (Eds.). **Plant Cell Culture Protocols**. Methods in Molecular Biology, v. 877. Humana Press: New Jersey, 2012, p. 247-263.

CUNHA, M. do. C. L.; PEREIRA, V. P.; NARDI, L. V. S.; NETO, A. C. B.; VEDANA, L. A.; FORMOSO, M. L. L. REE Distribution Pattern in Plants and Soils from Pitinga Mine – Amazon, Brazil. **Open Journal of Geology**, v. 2, p. 253-259, 2012.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 105-126, 1999.

DAVISON, W.; ZHANG, H. *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. **Nature**, v. 367, p. 546-548, 1994.

DAVISON, W.; ZHANG, H. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) – back to basics. **Environmental Chemistry**, v. 9, p. 1-13, 2012.

DAVISON, W.; ZHANG, H. Introduction to DGT. In: DAVISON, W. (Ed.), **Diffusive Gradients in Thin-Films for Environmental Measurements** (Cambridge Environmental Chemistry Series). Cambridge: Cambridge University Press, p. 1-9, 2016.

DAVISON, W.; ZHANG, H. Diffusion Layer Properties. In: DAVISON, W. (Ed.), **Diffusive Gradients in Thin-Films for Environmental Measurements** (Cambridge Environmental Chemistry Series). Cambridge: Cambridge University Press, p. 32-65, 2016.

DAVISON, W.; ZHANG, H.; WARNKEN, K. W. Theory and applications of DGT measurements in soils and sediments. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 48, p. 353-378, 2007.

DARY, M.; CHAMBER-PÉREZ, M. A.; PALOMARES, A. J.; PAJUELO, E. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 323-330, 2010.

DE ARAÚJO, A. L. L., DE NADAI FERNANDES, E. A., BACCHI, M. A.; DE FRANÇA, E. J. Bioaccumulation pattern of lanthanides in pteridophytes and magnoliophytes species from Atlantic Forest. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 291, p. 187-192, 2012.

DEGRYSE, F.; SMOLDERS, E.; ZHANG, H.; DAVISON, W. Predicting availability of mineral elements to plants with the DGT technique: a review of experimental data and interpretation by modelling. **Environmental Chemistry**, v. 6, n. 3, p. 198-218, 2009.

DELLA, A. P.; FALKENBERG, D. de. B. Pteridophytes as ecological indicators: an overview. **Hoehnea**, v. 46, n. 1, 2019.

delos ANGELES, M. D.; RADBOUCHOOM, S.; NGAREGA, B. K.; LAPUZ, R. S.; SCHNEIDER, H. Spatial diversity and distribution of fern and lycophyte species in karst and non-karst landscapes towards conservation needs. **Frontiers in Plant Science**, v. 16, p. 1-12, 2025.

DINALI, G. S.; ROOT, R. A.; AMISTADI, M. K.; CHOROVER, J.; LOPES, G.; GUILHERME, L. R. G. Rare earth elements (REY) sorption on soils of contrasting mineralogy and texture. **Environment International**, v. 128, p. 279-291, 2019a.

DINALI, G. S.; RAMOS, S. J.; CARVALHO, T. S. de.; CARVALHO, G. S.; OLIVEIRA, C. de.; SIQUEIRA, J. O.; GUILHERME, L. R. G. Dissolution techniques for determination of rare earth elements in phosphate products: Acid digestion or alkaline fusion? **Journal of Geochemical Exploration**, v. 197, p. 114-121, 2019b.

DINH, T.; DOBO, Z.; KOVACS, H. Phytomining of rare earth elements – A review. **Chemosphere**, v. 297, 2022.

DHIR, B.; SHARMILA, P.; SARADHI, P. P. SHARMA, S.; KUMAR, R.; MEHTA, D. Heavy metal induced physiological alterations in *Salvinia natans*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 74, 2011.

DORANTI, C.; HACKSPACHER, P. C.; NETO, J. C. H.; RIBEIRO, M. C. S.; LIMA, H. C. Evolução do Relevo da Região do Planalto de Poços de Caldas: Correlações Entre Níveis Planálticos e Termocronologia por Traços de Fissão em Apatitas. **Geografias**, v. 4, n. 2, 2008.

DURIGAN, G.; RATTER, J. A. Successional changes in cerrado and cerrado/forest ecotonal vegetation in western São Paulo State, Brazil, 1962–2000. **Edinburgh Journal of Botany**, UK, v. 63, n. 1, p. 119-130, 2006.

DUSHYANTHA, N.; BATAPOLA, N.; ILANKOON, I.M.S.K.; ROHITHA, S.; PREMASIRI, R.; ABEYSINGHE, B.; RATNAYAKE, N.; DISSANAYAKE, K. The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. **Ore Geology Reviews**, v. 122, 2020.

EASH, N. S.; SAUER, T. J.; O'DELL, D.; ODOI, E. **Soil science simplified**. 6. ed. Estados Unidos: Wiley-Blackwell, 2015, 272 p.

EGLER, S. G.; NIEMEYER, J. C.; CORREIA, F. V.; SAGGIORO, E. M. Effects of rare earth elements (REE) on terrestrial organisms: current status and future directions. **Ecotoxicology**, v. 31, p. 689-699, 2022.

ELLERT, R. Contribuição à Geologia do Maciço Alcalino de Poços de Caldas. **Boletim da Faculdade de Filosofia Ciências e Letras**, **Universidade de São Paulo. Geologia**, [*S. l.]*, n. 18, p. 5-60, 1959.

EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária). **Sistema brasileiro de classificação de solos (SiBCS)**. 5. ed. Brasília: Embrapa, 2018.

EISMANN, C. E. **Avaliação *in situ* da biogeodisponibilidade de metais em área de mineração usando as técnicas de peixes transplantados e DGT**. 2017. 103 f. Dissertação (Mestrado em Geociências e Meio Ambiente). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro (SP). 2017.

EISMANN, C. E.; MENEGÁRIO, A. A.; JUNIOR, E. G. de. O.; ELIAS, L. P.; VIANA, J. L. M.; ZANATTA, M. B. T.; BARBIERO, L.; FOSTIER, A. H. A simple, green and low-cost agarose-based binding layer for simultaneous determination of cations and anions in aquatic systems using DGT. **Analytical Methods**, v. 15, n. 27, p. 3289-3374, 2023.

FASANI, E; LI, M; VAROTTO, C; FURINI, A; DALCORSO, G. Metal detoxification in land plants: from bryophytes to vascular plants: state of the art and opportunities. **Plants**, v. 11, n. 3, p. 1-13, 2022.

FEDOTOV, P. S.; ROGOVA, O. B.; DZHENLODA, R. K.; KARANDASHEV, V. K. Metal–organic complexes as a major sink for rare earth elements in soils. **Environmental Chemistry**, v. 16, p. 323-332, 2019.

FEITOSA, M. M.; SILVA, Y. J. A. B. da.; BIONDI, C. M.; ALCANTARA, V. C.; NASCIMENTO, C. W. A. do. Rare Earth elements in rocks and soil profiles of a tropical volcanic archipelago in the Southern Atlantic. **Catena**, v. 194, 2020.

FERNANDES, H. M.; FRANKLIN, M. R.; VEIGA, L. H. S.; FREITAS, P.; GOMIERO, L. A. Management of uranium mill tailing: Geochemical processes and radiological risk assessment. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 30, n. 1, p. 65-96, 1996.

FERNANDES, H. M.; FRANKLIN, M. R.; VEIGA, L. H. Acid rock drainage and radiological environmental impacts. A study case of the Uranium mining and milling facilities at Poços de Caldas. **Waste Management**, v. 18, n. 3, p. 169-181, 1998.

FERNANDES, H. M.; FRANKLIN, M. R. Assessment of acid rock drainage pollutants release in the uranium mining site of Poços de Caldas – Brazil. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 54, n. 1, p. 5-25, 2001.

FERNANDES, H. M.; FRANKLIN, M. R.; GOMIERO, L. A. Critical analysis of the waste management performance of two uranium production units in Brazil – part I: Poços de Caldas production centre. **Journal of Environmental Management**, v. 87, p. 59-72, 2008.

FERREIRA, M. da. S.; FONTES, M. P. F.; BELLATO, C. R.; NETO, J. de. O. M.; LIMA, H. N.; FENDORF, S. Geochemical signatures and natural background values of rare earth elements in soils of Brazilian Amazon. **Environmental Pollution**, v. 277, 2021.

FERREIRA, M. da. S.; FONTES, M. P. F.; LIMA, M. T. W. D. C.; CORDEIRO, S. G.; WYATT, N. L. P.; LIMA, H. N.; FENDORF, S. Human health risk assessment and geochemical mobility of rare earth elements in Amazon soils. **Science of the Total Environment**, v. 806, 2022.

FIDALGO, O.; BONONI, V. L. **Técnicas de coleta, preservação e herborização de material botânico**. São Paulo: Instituto de Botânica, 1984, 66 p.

FILHO, P. C. de. S.; SERRA, O. A. Terras Raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.

FILHO, P. C. de. S.; GALAÇO, A. R. B. S.; SERRA, O. A. Terras Raras: Tabela Periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. **Química Nova**, v. 42, n. 10, p. 1208-1224, 2019.

FILHO, W. L.; KOTTER, R.; ÖZUYAR, P. G.; ABUBAKAR, I. R.; EUSTACHIO, J. H. P. P.; MATANDIROTYA, N. R. Understanding Rare Earth Elements as critical raw materials. **Sustainability**, v. 15, n. 3, p. 1-18, 2023.

FLEURBAIX, E.; PARANT, M.; MAUL, A.; COSSU-LEGUILLE, C. Toxicity of lanthanides on various fish cell lines. **Ecotoxicology**, v. 31, p. 1147–1157, 2022.

FLORA E FUNGA DO BRASIL. Samambaias e Licófitas. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <https://floradobrasil.jbrj.gov.br/FB128483>. Acesso em: jan. 2025.

FONTANA, A.; VIANA, J. H. M.; DONAGEMMA, G. K.; ALMEIDA, B. G. de.; CORREA, J. C. de. O.; OLIVEIRA, E. M. de. Preparo de amostras e separação de terra fina, cascalho e calhaus. In: TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (Eds.). **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Brasília (DF): Embrapa, p. 21-28, 2017.

GAO, X.; HAN, G.; LIU, J.; ZHANG, S. Spatial Distribution and Sources of Rare Earth Elements in Urban River Water: The Indicators of Anthropogenic Inputs. **Water**, v. 15, n. 654, p. 2-16, 2023.

GARMO, Ø. A.; RØYSET, O.; STEINNES, E.; FLATEN, T. P. Performance Study of Diffusive Gradients in Thin Films for 55 Elements. **Analytical Chemistry**, v. 75, 2003.

GBIF – GLOBAL BIODIVERSITY INFORMATION FACILITY. Get data: search species. Disponível em: <https://www.gbif.org/species/search>. Acesso em: jun. 2025.

GEMEINER, H. **Assessment of Lability and Bioavailability of Metals in a Uranium Mining Restoration site using DGT and Phytoscreening techniques**. 2021. 144 f. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro (SP). 2021.

GEMEINER, H.; MENEGÁRIO, A. A.; WILLIAMS, P. N.; ROSA, A. E. M.; SANTOS, C. A.; PEDROBOM, J. H.; ELIAS, L. P.; CHANG, H. K. Lability and bioavailability of Co, Fe, Pb, U and Zn in a uranium mining restoration site using DGT and phytoscreening. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, 2021.

GONZALEZ, V.; VIGNATI, D. A. L.; LEYVAL, C.; GIAMBERINI, L. Environmental fate and ecotoxicity of lanthanides: Are they a uniform group beyond chemistry?. **Environment International**, v. 71, p. 148-157, 2014.

GONZALEZ, V.; VIGNATI, D. A. L.; PONS, M.; MONTARGES-PELLETIER, E.; BOJIC, C.; GIAMBERINI, L. Lanthanide ecotoxicity: First attempt to measure environmental risk for aquatic organisms. **Environmental Pollution**, v. 199, p. 139-147, 2015.

GRAWUNDER, A.; MERTEN, D. Rare Earth Elements in Acidic Systems – Biotic and Abiotic Impacts. In: KOTHE, E., VARMA, A. (Eds.). Bio-Geo Interactions in Metal-Contaminated Soils. **Soil Biology**, v. 31. Berlim: Springer, 2012, p. 81-97.

GRAWUNDER, A.; MERTEN, D.; BÜCHEL, G. Origin of middle rare earth element enrichment in acid mine drainage-impacted areas. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 212014.

GROSJEAN, N.; LE JEAN, M.; BERTHELOT, C; CHALOT, M.; GROSS, E. M.; BLAUDEZ, D. Accumulation and fractionation of rare earth elements are conserved traits in the Phytolacca genus. **Scientific Reports**, v. 9, 2019.

GUARINO, V.; LUSTRINO, M.; ZANETTI, A. TASSINARI, C. C. G.; RUBERTI, E.; GENNARO, R. de'.; MELLUSO, L. Mineralogy and geochemistry of a giant agpaitic magma reservoir: The Late Cretaceous Poços de Caldas potassic alkaline complex (SE Brazil). **LITHOS**, v. 398-99, 2021.

GUZMÁN-CORNEJO, L.; PACHECO, L.; CAMARGO-RICALDE, S. L.; GONZÁLEZ-CHÁVEZ, M. del. C. Endorhizal fungal symbiosis in lycophytes and metal(loid)-accumulating ferns growing naturally in mine wastes in Mexico. **International Journal of Phytoremediation**, v. 25, n. 4, p. 538-549, 2023.

GWENZI, W.; MANGORI, L.; DANHA, C.; CHAUKURA, N.; DUNJANA, N.; SANGANYADOE, E. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. **Science of the Total Environment**, v. 636, p. 299-313, 2018.

HARMSEN, J. Measuring Bioavailability: From a scientific approach to standard methods. **Journal of Environmental Quality**, v. 36, p. 1420-1428, 2007.

HATJE, V.; SCHIJF, J.; JOHANNESSON, K. H.; ANDRADE, R.; CAETANO, M.; BRITO, P.; HALEY, B. A.; LAGARDE, M.; JEANDEL, C. The Global Biogeochemical Cycle of the Rare Earth Elements. **Global Biogeochemical Cycles**, v. 38, p. 1-53, 2024.

HOLMES, D. C.; PITTY, A. E.; NOY, D. J. Geomorphological and hydrogeological features of the Poços de Caldas caldera analogue study sites. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 45, p. 215-247, 1992.

HUANG, J.; HILLS, J.; TEASDALE, P. R.; PANTHER, J. G.; WANG, F.; WELSH, D. T. Evaluation of the Chelex-DGT technique for the measurement of rare Earth elements in the porewater of estuarine and marine sediments. **Talanta**, v. 230, 2021.

HUANGFU, Y.; ESSINGTON, M. E.; HAWKINS, S. A.; WALKER, F. R.; SCHWARTZ, J. S.; LAYTON, A. C.; HULL, R. A. Evaluation of Nitric Acid Extraction of Elements from Soils and Sediments in Two watersheds in East Tennessee. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v. 50, n. 11, p. 1358-1369, 2019.

HUMEZ, N.; HUMEZ, A. L.; JUSTE, C.; PROST, R. A new assessment of mobility of elements in sediments and wastes. **Chemical Speciation & Bioavailability**, v. 9, n. 2, p. 57-65, 1997.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Manual técnico de pedologia. 3. ed. Rio de Janeiro: IBGE, 2015. 428p. (Manuais técnicos em geociências, n. 4).

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Mapa de biomas e sistema costeiro-marinho do Brasil. Rio de Janeiro: IBGE, 2019. 1 mapa: color. Escala 1:25.000.000. Projeção Policônica. Sistema de Coordenadas Geográficas. Disponível em: https://www.ibge.gov.br/apps/biomas/pdf/Lim08_BiomSist.pdf. Acesso em: jan. 2024

INMET – INSTITUTO NACIONAL DE METEOROLOGIA. Banco de Dados Meteorológicos (2021/2023). Brasília, DF, Brasil.
Disponível em: https://bdmep.inmet.gov.br/. Acesso em: abr. 2024.

ISO – INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARDIZATION. 17402. Soil quality – requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials. Geneva, Switzerland, 2008.

IUPAC – INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Compendium of Chemical Terminology: Gold Book, version 2.3.3, 2014.

JALALI, J.; LEBEAU, T. The Role of Microorganisms in Mobilization and Phytoextraction of Rare Earth Elements: A Review. **Frontiers in Environmental Science**, v. 9, 2021.

JALLY, B.; LAUBIE, B.; CHOUR, Z.; MUHR, L.; QIU, R.; MOREL, J. L.; TANG, Y.; SIMONNOT, M. A new method for recovering rare earth elements from the hyperaccumulating fern *Dicranopteris linearis* from China. **Minerals Engineering**, v. 166, 2021.

JOUINI, M.; ROYER-LAVALLÉE, A.; PABST, T.; CHUNG, E.; KIM, R.; CHEONG, Y.; NECULITA, C. M. Sustainable Production of Rare Earth Elements from Mine Waste and Geoethics. **Minerals**, v. 12, n. 809, p. 1-16, 2022.

KAFLE, A.; TIMILSINA, A.; GAUTAM, A.; ADHIKARI, K.; BHATTARAI, A.; ARYAL, N. Phytoremediation: Mechanisms, plant selection and enhancement by natural and synthetic agents. **Environmental Advances**, v. 8, p. 100203, 2022.

KESSLER, K. Biogeography of ferns. In: MEHLTRETER, K. *et al.* (Eds.). **Fern ecology**. Cambridge: Cambride University Press, 2010, p. 22-60.

KIM, R. Y.; YOON, J. K.; KIM, T. S.; YANG, J. E.; OWENS, G.; KIM, K. R. Bioavailability of heavy metals in soils: definitions and practical implementation - a critical review. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 37, p. 1041-1061, 2015.

KHAN, A. M.; BAKAR, N. K. A.; BAKAR, A. F. A.; ASHRAF, M. A. Chemical speciation and bioavailability of rare earth elements (REEs) in the ecosystem: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, 2017.

KOTELNIKOVA, A. D.; ROGOVA, O. B.; STOLBOVA, V. V. Lanthanides in the Soil: Routes of Entry, Content, Effect on Plants, and Genotoxicity (a Review). **Eurasian Soil Science**, v. 54, n. 1, p. 117-134, 2021.

KOVAŘÍKOVÁ, M.; TOMÁŠKOVÁ, I.; SOUDEK, P. Rare earth elements in plants. **Biologia Plantarum**, v. 63, p. 20-32, 2019.

KOWALSKA, J. B.; MAZUREK, R.; GĄSIOREK, M.; ZALESKI, T. Pollution indices as useful tools for the comprehensive evaluation of the degree of soil contamination – A review. **Environ Geochem Health**, v. 40, 2018.

KUMAR, P. B. A.; DUSHENKOV, V.; MOTTO, H.; RASKIN, I. Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils. **Environmental Science and Technology**, v. 29, p. 1232–1238, 1995.

KURADE, M. B.; HA, Y.; XIONG, J.; GOVINDWAR, S. P.; JANG, M.; JEON, B. Phytoremediation as a green biotechnology tool for emerging environmental pollution: A step forward towards sustainable rehabilitation of the environment. **Chemical Engineering Journal**, v. 415, 2021.

LANDIM, J. S. P.; SILVA, Y. J. A. B. da.; NASCIMENTO, C. W. A. do.; SILVA, Y. J. A. B. da.; NASCIMENTO, R. C.; BOECHAT, C. L.; SILVA, C. M. C. A. C.; OLINDA, R. A. de.; BARBOSA, R. S.; SILVA, T. dos. S.; BIONDI, C. M.; COLLINS, A. L. Distribution of rare earth elements in soils of contrasting geological and pedological settings to support human health assessment and environmental policies. **Environmental Geochemistry and Health,** v. 44, p. 861-872, 2022.

LACHAUX, N.; COSSU-LEGUILLE, C.; POIRIER, L.; GROSS, E. M.; GIAMBERINI, L. Integrated environmental risk assessment of rare earth elements mixture on aquatic ecosystems. **Frontiers in Environmental Science**, v. 10, 2022.

LAVEUF, C.; CORNU, S. A review on the potentiality of Rare Earth Elements to trace pedogenetic processes. **Geoderma**, v. 154, p. 1-12, 2009.

LEHTO, N. J. Principles and Application in Soils and Sediments. In: DAVISON, W. (Ed.), **Diffusive Gradients in Thin-Films for Environmental Measurements** (Cambridge Environmental Chemistry Series). Cambridge University Press: Cambridge, p. 146-173, 2016.

LEI, Y.; CARLUCCI, L.; RIJNAARTS, H.; LANGENHOFF, A. Phytoremediation of micropollutants by Phragmites australis, Typha angustifolia, and Juncus effuses. **International Journal of Phytoremediation**, v. 25, n. 1, p. 82-88, 2023.

LE JEAN, M.; MONTARGÈS-PELLETIER, E.; RIVARD, C.; GROSJEAN, N.; CHALOT, M.; VANTELON, D.; SPIERS, K. M.; BLAUDEZ, D. Locked up Inside the Vessels: Rare Earth Elements Are Transferred and Stored in the Conductive Tissues of the Accumulating Fern *Dryopteris erythrosora*. **Environmental Science & Technology**, v. 57, n. 7, 2023.

LEPSCH, I. F. **Formação e conservação dos solos**. 2. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2020, 216 p.

LEPSCH, I. F. **19 lições de pedologia**. 2. ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2021, 310 p.

LI, X.; CHEN, Z.; CHEN, Z.; ZHANG, Y. A human health risk assessment of rare earth elements in soil and vegetables from a mining area in Fujian Province, Southeast China. **Chemosphere**, v. 93, p. 1240-1246, 2013.

LI, Z.; LIANG, T.; LI, K.; WANG, P. Exposure of children to light rare earth elements through ingestion of various size fractions of road dust in REEs mining areas. **Science of the Total Environment**, v. 743, 2020.

LI, Y.; AJMONE-MARSAN, F.; PADOAN, E. Combining DGT with bioaccessibility methods as tool to estimate potential bioavailability and release of PTEs in the urban soil environment. **Science of the Total Environment**, v. 857, 2023.

LIMA, A. T.; OTTOSEN, L. Recovering rare earth elements from contaminated soils: Critical overview of current remediation technologies. **Chemosphere**, v. 265, 2021.

LIU, W.; GUO, M.; LIU, C.; YUAN, M.; CHEN, X.; HUOT, H.; ZHAO, C.; TANG, Y.; MOREL, J. L.; QIU, R. Water, sediment and agricultural soil contamination from an ion adsorption rare earth mining area. **Chemosphere**, v. 216, p. 75-83, 2019.

LIU, S.; YANG, B.; LIANG, Y.; XIAO, Y.; FANG, J. Prospect of phytoremediation combined with other approaches for remediation of heavy metal-polluted soils. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, 2020a.

LIU, W.; VAN DER ENT, A.; ERSKINE, P. D.; MOREL, J. L.; ECHEVARRIA, G.; SPIERS, K, M.; MONTARGÈS-PELLETIER, E.; QIU, R.; TANG, Y. Spatially Resolved Localization of Lanthanum and Cerium in the Rare Earth Element Hyperaccumulator Fern *Dicranopteris linearis* from China. **Environmental Science and Technology**, v. 54, 2020b.

LIU, W.; ZHENG, H.; LIU, C.; GUO, M.; ZHU, S.; CAO, Y.; QIU, R.; MOREL, J. L.; VAN DER ENT, A.; TANG, Y. Variation in rare earth element (REE), aluminium (Al) and silicon (Si) accumulation among populations of the hyperaccumulator *Dicranopteris linearis* in Southern China. **Plant Soil**, v. 461, p. 565–578, 2021a.

LIU, W.; LAIRD, J. S.; RYAN, C. G.; TANG, Y.; QIU, R.; ECHEVARRIA, G.; MOREL, J. L.; VAN DER ENT, A. Rare earth elements, aluminium and silicon distribution in the fern Dicranopteris linearis revealed by µPIXE Maia analysis. **Annals of Botany**, v. 128, p. 17-30, 2021b.

LIU, S.; FAN, H.; LIU, X.; MENG, J. BUTCHER, A. R.; YANN, L.; YANG, K.; LI, X. Global rare earth elements projects: New developments and supply chains. **Ore Geology Reviews**, v. 157, 2023a.

LIU, Q.; SHI, H.; AN, Y.; MA, J.; ZHAO, W.; QU, Y.; CHEN, H.; LIU, L.; WU, F. Source, environmental behavior and potential health risk of rare earth elements in Beijing urban park soils. **Journal of Hazardous Materials**, v. 445, p. 130451, 2023b.

LOUREIRO, F. E. L.; SANTOS, R.L.C. **O Brasil e a Reglobalização da Indústria das Terras Raras**. In: O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013, p. 69-144.

MAANAN, M.; SADDIK, M.; MAANAN, M.; CHAIBI, M.; ASSOBHEI, O.; ZOURARAH, B. Environmental and ecological risk assessment of heavy metals in sediments of Nador lagoon, Morocco. **Ecological Indicators**, v. 48, p. 616-626, 2015.

MANAHAN, S. **Química Ambiental**. 9. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013, 912 p.

MARKICH, S. J.; HALL, J. P.; DORSMAN, J. M.; BROWN, P. L. Toxicity of rare earth elements (REEs) to marine organisms: Using species sensitivity distributions to establish water quality guidelines for protecting marine life. **Environmental Research**, v. 261, 2024.

MARQUES, A. C. G.; MOREIRA, C. A.; CASAGRANDE, M. F. S.; ARCILA, E. J. A. Gamma-ray spectrometry applied in the identification of potential acid mine drainage generation zones in waste rock pile with uranium ore and associated sulfides (Caldas, Brazil). **Geofísica Internacional**, v. 61, n. 3, p. 251-266, 2022.

MARTINA, A.; FERRONI, L.; MARROCCHINO, E. The Soil–Plant Continuity of Rare Earth Elements: Insights into an Enigmatic Class of Xenobiotics and Their Interactions with Plant Structures and Processes. **Journal of Xenobiotics**, v. 15, n. 46, p. 1-39, 2025.

MARRUGO-MADRID, S.; TURULL, M.; ZHANG, H.; DÍEZ, S. Diffusive gradients in thin films for the measurement of labile metal species in water and soils: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 19, 2021.

MAY, T. W.; WIEDMEYER, R. H. A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS. **Atomic Spectroscopy**, v. 19, n. 5, 1998.

McLENNAN, S. M. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. In: LIPIN, B. R.; MCKAY, G. A. (Eds.). **Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements**. Berlim, Boston: De Gruyter, 1989, p. 169-200.

MIAO, L.; MA, Y.; XU, R.; YAN, W. Environmental biogeochemical characteristics of rare earth elements in soil and soil-grown plants of the Hetai goldfield, Guangdong Province, China. **Environmental Earth Sciences**, v. 63, n. 3, p. 501-511, 2011.

MIGASZEWSKI, Z. M.; GAŁUSZKA, A.; DOŁEGOWSKA, S. Rare earth and trace element signatures for assessing an impact of rock mining and processing on the environment: Wiśniówka case study, south-central Poland. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, 2016.

MIGASZEWSKI, Z. M.; GAŁUSZKA, A.; DOŁEGOWSKA, S. Extreme enrichment of arsenic and rare earth elements in acid mine drainage: Case study of Wiśniówka mining area (south-central Poland). **Environmental Pollution**, v. 244, p. 898-906, 2019.

MIHAJLOVIC, J.; RINKLEBE, J. Rare earth elements in German soils – A review. **Chemosphere**, v. 205, p. 514-523, 2018.

MINAS GERAIS. Conselho Estadual de Política Ambiental (COPAM). **Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011**. Estabelece Valores de Referência de Qualidade dos Solos para o Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2011.

MIRETZKY, P.; SARALEGUI, A.; CIRELLI, A. F. Aquatic macrophytes potential for the simultaneous removal of heavy metals (Buenos Aires, Argentina). **Chemosphere**, v. 57, p. 997-1005, 2004.

MOCEK-PŁÓCINIAK, A.; MENCEL, J.; ZAKRZEWSKI, W.; ROSZKOWSKI, S. Phytoremediation as an effective remedy for removing trace elements from ecosystems. **Plants**, v. 12, p. 1-29, 2023.

MONTES, C. R.; MELFI, A. J.; CARVALHO, A.; VIEIRA-COELHO, A. C. Polygenetic processes in the genesis of clay deposits of Poços de Caldas alkaline massif in southeastern Brazil. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 424-430, 2016.

MOREIRA, C. A.; CASAGRANDE, M. F. S.; BÜCHI, F. M. de. S.; TARGA, D. A. Hydrogelogical characterization of a waste rock pile and bedrock affected by acid mine drainage from geophysical survey. **SN Applied Sciences**, v. 2, 2020.

NASCIMENTO, M. M. P. F. do.; MOREIRA, C. A.; DUZ, B. G.; SILVEIRA, A. J. T. da. Geophysical Diagnosis of Diversion Channel Infiltration in a Uranium Waste Rock Pile. **Mine Water and the Environment**, v. 41, p. 704-720, 2022.

NEDJIMI, B. Phytoremediation: a sustainable environmental technology for heavy metals decontamination. **SN Applied Sciences**, v. 3, 2021.

NIKOLOVSKI, Z.; ISAILOVIĆ, J.; JEREMIĆ, D.; KOVAČ, S.; BRČESKI, I. Some examples of interactions between certain rare earth elements and soil. **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 87, n. 1, p. 83-94, 2022.

NRC – NATIONAL RESEARCH COUNCIL. Bioavailability of contaminants in soils and sediments: Processes, tools, and applications. Washington: The National Academic Press, 2003.

OGAWA, Y.; ISHIYAMA, D.; ĐORĐIEVSKI, S.; PETROVIC, J.; MILIVOJEVIC, M.; SAINI-EIDUKAT, B.; WOOD, S. A. Geochemical mobility of rare earth elements (REEs) and actinides (U and Th) originating from Kusatsu acid thermal waters during neutralization and river transport: Effect of aqueous speciation on sorption onto suspended materials and fractionation among REEs and actinides. **Chemical Geology**, v. 586, 2021.

ORLOWSKI, N.; PRATT, D.; MCDONNELL, J. Intercomparison of soil pore water extraction methods for stable isotope analysis. **Hydrological Processes**, v. 30, n. 19, 2016.

OZAKI, T.; ENOMOTO, S.; MINAI, Y.; AMBE, S.; MAKIDE, Y. A survey of trace elements in pteridophytes. **Biological Trace Element Research**, v. 74, p. 259-273, 2000.

PAGANO, G.; THOMAS, P. J.; NUNZIO, A. D.; TRIFUOGGI, M. Human exposures to rare earth elements: Present knowledge and research prospects. **Environmental Research**, v. 171, p. 493–500, 2019.

PALACIOS-MENENDEZ, M. A.; VAQUERA-IBARRA, M. O.; CHOROVER, J. Ecosystem Composition Controls the Fate of Rare Earth Elements during Incipient Soil Genesis. **Scientific Reports**, v. 7, p. 1–15, 2017.

PAYE, H, de. S.; MELLO, J. W. V. de.; MASCARENHAS, G. R. L. de. M.; GASPARON, M. Distribution and fractionation of the rare earth elements in Brazilian soils, **Journal of Geochemical Exploration**, v. 161, p. 27-41, 2016.

PEREIRA, B. de. A.; SILVA, Y. J. A. B. da.; NASCIMENTO, C. W. A. do.; SILVA, Y. J. A. B. da.; NASCIMENTO, R. C.; BOECHAT, C. L.; BARBOSA, R. S.; SINGH, V. P. Watershed scale assessment of rare earth elements in soils derived from sedimentary rocks. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 191, n. 514, 2019.

PEREIRA, W. V. da. S.; RAMOS, S. J.; MELO, L. C. A.; BRAZ, A. M. de. S.; DIAS, Y. N.; ALMEIDA, G. V. de.; FERNANDES, A. R. Levels and environmental risks of rare earth elements in a gold mining area in the Amazon. **Environmental Research**, v. 211, 2022.

PEREIRA, W. V. da. S.; RAMOS, S. J.; MELO, L. C. A.; DIAS, Y. N.; MARTINS, G. C.; FERREIRA, L. C. G.; FERNANDES, A. R. Human and environmental exposure to rare earth elements in gold mining areas in the northeastern Amazon. **Chemosphere**, v. 340, 2023.

PIARULLI, S. *et al*. Sources, distribution and effects of rare earth elements in the marine environment: Current knowledge and research gaps. **Environmental Pollution**, v. 291, 2021.

PONIEDZIAŁEK, B.; RZYMSKI, P.; PIĘT, M.; NIEDZIELSKI, P.; MLECZEK, M.; WILCZAK, M.; RZYMSKI, P. Rare-earth elements in human colostrum milk. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, 2017.

POPEK, E. Environmental Chemical Pollutants. In: POPEK, E. (Ed.) **Sampling and Analysis of Environmental Chemical Pollutants** – A Complete Guide. Países Baixos: Elsevier, 2018, p. 13-69.

PRADO, J. *et al*. Diversity of ferns and lycophytes in Brazil. **Rodriguésia**, v. 66, n. 4, p. 1073-1083, 2015.

PRASAD, M. N. V.; FREITAS, H. M. de. O. Metal hyperaccumulation in plants - Biodiversity prospecting for phytoremediation technology. **Electronic Journal of Biotechnology**, v. 6, n. 3, p. 285-321.

PRAVEEN, A.; PANDEY, V. C. Pteridophytes in phytoremediation. **Environmental Geochemistry and Health**, v. 42, p. 2399-2411, 2020.

QIU, Z.; TAO, C.; MA, W.; HU, S.; YANG, K.; ZHANG, W.; ZHANG, K.; XIAO, S. Migration and exchange of rare earth elements between phosphate and iron manganese phase: A case study from fish tooth-bearing nodules. **Ore Geology Reviews**, v. 164, 2024.

QUI, H.; GU, H.; HE, E.; WANG, S.; QUI, R. Attenuation of Metal Bioavailability in Acidic Multi-Metal Contaminated Soil Treated with Fly Ash and Steel Slag. **Pedosphere**, v. 22, n. 4, p. 544-553, 2012.

RAMOS, S. J.; DINALI, G. S.; OLIVEIRA, C., MARTINS, G. C.; MOREIRA, C. G.; SIQUEIRA, J. O.; GUILHERME, L. R. G. Rare Earth Elements in the soil environment. **Current Pollution Reports**, n. 2, p. 28-50, 2016a.

RAMOS, S. J.; DINALI, G. S.; CARVALHO, T. S. de.; CHAVES, L. C.; SIQUEIRA, J. O.; GUILHERME, L. R. G. Rare earth elements in raw materials and products of the phosphate fertilizer industry in South America: Content, signature, and crystalline phases. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 168, p. 177–186, 2016b.

RIBEIRO, J. F.; WALTER, B. M. T. Fitofisionomias do bioma cerrado. In: SANO, S. M.; ALMEIDA, S. P.; RIBEIRO, J. F. (Org.). **Cerrado**: ecologia e flora. Brasília, DF: Embrapa Cerrados, 2008. p. 151-199.

RIBEIRO, P. G.; DINALI, G. S.; BOLDRIN, P. F.; CARVALHO, T. S. de.; OLIVEIRA, C. de.; RAMOS, S. J.; SIQUEIRA, J. O.; MOREIRA, C. G.; GUILHERME, L. R. G. Rare Earth Elements (REEs) Rich-Phosphate Fertilizers Used in Brazil are More Effective in Increasing Legume Crops Yield Than Their REEs-Poor Counterparts. **International Journal of Plant Production**, v. 15, p. 1-11, 2021.

RIBEIRO, P. G.; OLIVEIRA, C. de.; GUERRA, M. B. B.; CARVALHO, T. S. de.; MARTINS, G. C.; PEREIRA, W. V. da. S.; RAMOS, S. J.; GUILHERME, L. R. G. Rare Earths as Emerging Trace Element Contaminants in the Soil. **Current Pollution Reports**, v. 10, p. 443–458, 2024.

ROBERTS, D.; NACHTEGAAL, M.; SPARKS, D. L. Speciation of metals in Soils. In: TABATABAI, M. A.; SPARKS, D. L. (Eds.). **Chemical Processes in Soils**. Madison: SSSA Book Series, n. 8, 2005, p. 619-654.

RODRIGUES, S. C.; AUGUSTIN, C. H. R. R.; NAZAR, T. I. S. M. Mapeamento Geomorfológico do Estado de Minas Gerais: uma proposta com base na morfologia. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 24, n. 1, 2023.

SAGER, M.; WICHE, O. Rare Earth Elements (REE): Origins, Dispersion, and Environmental Implications – A Comprehensive Review. **Environments**, v. 11, n. 24, p. 1-50, 2024.

SALINO, A.; ALMEIDA, T. E.; DITTRICH, V. A. de. O.; GÓES-NETO, L. A. de. A.; GASPER, A. L. de. Sinopse das famílias e gêneros de samambaias e licófitas do Brasil. In: SANTOS, M. G.; SANTIAGO, A. C. P.; SYLVESTRE, L. da. S. (Eds.). **Samambaias e licófitas do Brasil**: Biologia e taxonomia. Rio de Janeiro: EdUERJ, 2023, p. 99-150.

SANTIAGO, A. C. P.; FARIAS, R. de. P.; SCHWARTSBURD, P. B.; PEREIRA, A. F. de. N.; COSTA, L. E. N. da.; XAVIER, S. R. da. S.; BARROS, I. C. L.; SILVA, I. A. A. da. Considerações sobre distribuição, diversidade e ecologia de samambaias e licófitas. In: SANTOS, M. G.; SANTIAGO, A. C. P.; SYLVESTRE, L. da. S. (Eds.). **Samambaias e licófitas do Brasil**: Biologia e taxonomia. Rio de Janeiro: EdUERJ, 2023, p. 152-189.

SANTOS, P. A. B. dos.; MONTI, C. A. U.; CARVALHO, L. G. de.; LACERDA, W. S.; SCHWERZ, F. Air temperature estimation techniques in Minas Gerais state, Brazil, Cwa and Cwb climate regions according to the Köppen-Geiger climate classification system. **Ciênc. agrotec**., v. 45, 2021.

SANTOS, A. C. S. S.; SOUZA, L. A.; ARAUJO, T. G.; REZENDE, C. E. de.; HATJE, V. Fate and Trophic Transfer of Rare Earth Elements in a Tropical Estuarine Food Web. **Environmental Science and Technology**, v. 57, p. 2404-2414, 2023.

SANTOS, M. G.; MORAES, M. G. de.; PAIVA, S. R.; ROCHA, L.; GARRETT, R.; NONATO, F. R.; KELECOM, A. Ecologia química, atividade biológica e identificação molecular de substâncias em samambaias e licófitas no Brasil. In: SANTOS, M. G.; SANTIAGO, A. C. P.; SYLVESTRE, L. da. S. (Eds.).

Samambaias e licófitas do Brasil: Biologia e taxonomia. Rio de Janeiro: EdUERJ, 2023, p. 278-315.

SARDINHA, D. de. S.; GODOY, L. H.; JIMÉNEZ-RUEDA, J. R.; MORENO, M. M. T. Discussão da evolução da caldeira vulcânica de Poços de Caldas (MG) a partir de uma análise pedogeoquímica em uma topossequência. **Revista Brasileira de Geomorfologia**, v. 16, n. 2, 2015.

SCHORSCHER, H. D.; SHEA, M. E. The regional geology of the Poços de Caldas alkaline complex: mineralogy and geochemistry of selected nepheline syenites and phonolites. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 45, p. 25-51, 1992.

SENA, I. C. M.; SOUZA, L. A.; PATIRE, V. F.; ARIAS-ORTIZ, A.; CREED, J. C.; CRUZ, I.; HATJE, V. Environmental settings of seagrass meadows control rare earth element distribution and transfer from soil to plant compartments. **Science of The Total Environment**, v. 843, 2022.

SENILA, M.; KOVACS, E. Use of diffusive gradients in thin-film technique to predict the mobility and transfer of nutrients and toxic elements from agricultural soil to crops – an overview of recent studies. **Environmental Science and Pollution Research,** v. 31, 2024.

SENILA, M.; RESZ, M.; SENILA, L.; TOROK, I. Application of Diffusive Gradients in Thin-films (DGT) for assessing the heavy metals mobility in soil and prediction of their transfer to *Russula virescens*. **Science of the Total Environment**, v. 909, 2024.

SHAHEEN, S. M.; RINKLEBE, J. Phytoextraction of potentially toxic elements by Indian mustard, rapeseed, and sunflower from a contaminated riparian soil. **Environ Geochem Health**, v. 37, p. 953–967, 2015.

SHAHEEN, S. M.; SHAMS, M. S.; KHALIFA, M. R.; EL-DALI, M. A.; RINKLEBE, J. Various soil amendments and environmental wastes affect the (im) mobilization and phytoavailability of potentially toxic elements in a sewage effluent irrigated sandy soil. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 142, p. 375–387, 2017.

SHARMA, S.; SINGH, B.; MANCHANDA, V. K. Phytoremediation: role of terrestrial plants and aquatic macrophytes in the remediation of radionuclides and heavy metal contaminated soil and water. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 22, p. 946-962, 2015.

SHARPE, J. M.; MEHLTRETER, K.; WALKER, L. R. Ecological importance of ferns. In: MEHLTRETER, K. *et al.* (Eds.). **Fern ecology**. Cambridge: Cambride University Press, 2010, p. 1-21.

SHEN, X.; DAI, M.; YANG, J.; SUN, L.; TAN, X.; PENG, C.; ALI, I.; NAZ, I. A critical review on the phytoremediation of heavy metals from environment: Performance and challenges. **Chemosphere**, v. 291, 2022.

SILVA, J. D.; CASTELETI, C. H. M. Estado da biodiversidade da Mata Atlântica brasileira. In: GALINDO-LEAL, C.; CÂMARA, I. G. (Eds.). **Mata Atlântica: biodiversidade, ameaças e perspectivas**. Belo Horizonte: Fundação SOS Mata Atlântica; Conservação Internacional, 2005. 472 p.

SILVA, Y. J. A. B.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, Y. J. A. B.; BIONDI, C. M.; SILVA, C. M. C. A. C. Rare earth element concentrations in brazilian benchmark soils. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 40, p. 1-13, 2016.

SILVA, V. L.; MEHLTRETER, K.; SCHMITT, J. L. Ferns as potential ecological indicators of edge effects in two types of Mexican forests. **Ecological Indicators**, v. 93, p. 669–676, 2018.

SILVA, C. M. C. A. C.; BARBOSA, R. S.; NASCIMENTO, C. W. A. do.; SILVA, Y. J. A. B. da.; SILVA, Y. J. A. B. da. Geochemistry and Spatial Variability of Rare Earth Elements in Soils under Different Geological and Climate Patterns of the Brazilian Northeast. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 42, p. 1-17, 2018.

SILVA, F. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; ALVAREZ, A. M.; ARAÚJO, P. R. M. Inputs of rare earth elements in Brazilian agricultural soils via P-containing fertilizers and soil correctives. **Journal of Environmental Management**, v. 232, p. 90–96, 2019.

SILVA, C. M. C. A. C.; NASCIMENTO, R. C.; SILVA, Y. J. A. B. da.; BARBOSA, R. S.; SILVA, Y. J. A. B. da.; NASCIMENTO, C. W. A. do.; STRAATEN, P. van. Combining geospatial analyses to optimize quality reference values of rare earth elements in soils. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 192, n. 453, 2020

SILVA, Y. J. A. B. da.; OLIVEIRA, E. B. de.; SILVA, Y. J. A. B. da.; NASCIMENTO, C. W. A. do.; SILVA, T. dos. S.; BOECHAT, C. L.; TEIXEIRA, M. P. R.; BARBOSA, R. S.; SINGH, V. P.; SENA, A. F. S. de. Quality reference values for rare earth elements in soils from one of the last agricultural frontiers in Brazil. **Scientia Agricola**, v. 78, 2021.

SIMPSON, M. G. **Plant Systematics**. 3. ed. Burlington: Academic Press, 2019, 774 p.

SOUZA, A. M; SILVEIRA, C. S.; PEREIRA, R. M. Contribuições dos metais provenientes das pilhas de rejeito da mina Osamu Utsumi a drenagens do Complexo Alcalino de Poços de Caldas, Minas Gerais. **Geochimica Brasiliensis**, v. 27, n. 1, p. 63-76, 2013.

SQUADRONE, S.; BRIZIO, P.; STELLA, C.; MANTIA, M.; BATTUELLO, M.; NURRA, N.; SARTOR, R. M.; ORUSA, R.; ROBETTO, S.; BRUSA, F.; MOGLIOTTI, P.; GARRONE, A.; ABETE, M. C. Rare earth elements in marine and terrestrial matrices of Northwestern Italy: Implications for food safety and human health. **Science of the Total Environment**, v. 660, p. 1383-1391, 2019.

STEHMANN, J. R.; FORZZA, R. C.; SALINO, A.; SOBRAL, M.; COSTA, D. P. da.; KAMINO, L. H. Y. (Eds.). **Plantas da Floresta Atlântica**. Rio de Janeiro: Jardim Botânico do Rio de Janeiro, 2009. 516 p.

SZYNKOWSKA, M. I.; PAWLACZYK, A.; MAĆKIEWICZ, E. Bioaccumulation and Biomagnification of Trace Elements in the Environment. In: CHOJNACKA, K.; SAEID, A. (Eds.) **Recent Advances in Trace Elements**. Estados Unidos: John Wiley & Sons Ltd, 2018, p. 251-276.

TAIZ, L.; ZEIGER, E.; MØLLER, I. M.; MURPHY, A. **Fisiologia e desenvolvimento vegetal**. 6. ed. Porto Alegre: Artmed Editora, 2017, 888 p.

TALAN, D.; HUANG, Q. A review of environmental aspect of rare earth element extraction processes and solution purification techniques. **Minerals Engineering**, v. 179, 2022.

TAN, Q.; LI, J.; ZENG, X. Rare Earth Elements Recovery from Waste Fluorescent Lamps: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 7, p. 749-776, 2015.

TANG, S.; ZHENG, C.; CHEN, M.; DU, W.; XU, X. Geobiochemistry characteristics of rare earth elements in soil and ground water: a case study in Baotou, China. **Scientific Reports**, v. 10, 2020.

TAO, Y.; SHEN, L.; FENG, C.; YANG, R.; QU, J.; JU, H.; ZHANG, Y. Distribution of rare earth elements (REEs) and their roles in plant growth: A review. **Environmental Pollution**, v. 298, 2022.

TAYLOR, S. R.; McLENNAN, S. M. **The Continental Crust**: Its Composition and Evolution. Oxford: Blackwell, 1985. 312 p.

TEIXEIRA, P. C.; CAMPOS, D. V. B. de.; SALDANHA, M. F. C. pH do solo. In: TEIXEIRA, P. C.; DONAGEMMA, G. K.; FONTANA, A.; TEIXEIRA, W. G. (Eds.). **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Brasília (DF): Embrapa, p. 199-202, 2017.

TIAN, S.; LIANG, T.; LI, K.; WANG, L. Source and path identification of metals pollution in a mining area by PMF and rare earth element patterns in road dust. **Science of the Total Environment**, v. 633, p. 958-966, 2018.

TILL, C. P.; SHELLEY, R. U.; LANDING, W. M.; BRULAND, K. W. Dissolved scandium, yttrium, and lanthanum in the surface waters of the North Atlantic: Potential use as an indicator of scavenging intensity. **Journal of Geophysical Research**: Oceans, v. 122, n. 8, p. 6684-6697, 2017.

THE PTERIDOPHYTE PHYLOGENY GROUP I (PPG I). A community-derived classification for extant lycophytes and ferns. **Journal of Systematics and Evolution**, v. 54, n. 6, p. 563–603, 2016.

THOMAS, G.; SHERIDAN, C.; HOLM, P. E. A critical review of phytoremediation for acid mine drainage impacted environments. **Science of the Total Environment**, v. 811, 2022.

THOMAS, G.; SHERIDAN, C.; HOLM, P. E. Arsenic contamination and rare earth element composition of acid mine drainage impacted soils from South Africa. **Minerals Engineering**, v. 203, 2023.

TOMASSI, F.; THOMAS, P. J.; PAGANO, G.; PERONO, G. A.; ORAL, R.; LYONS, D. M.; TOSCANESI, M.; TRIFUOGGI, M. Review of Rare Earth Elements as fertilizers and feed additives: A knowledge gap analysis. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 81, p. 531–540, 2021.

TRAPASSO, G.; CHIESA, S.; FREITAS, R.; PEREIRA, E. What do we know about the ecotoxicological implications of the rare earth element gadolinium in aquatic ecosystems? **Science of the Total Environment**, v. 781, 2021.

TURRA, C. Sustainability of rare earth elements chain: from production to food - a review. **International Journal of Environmental Health Research**, v. 28, n. 1, p. 23-42, 2018.

TURRA, C.; FERNANDES, E. A. DE. N.; BACCHI, M. A.; SARRIÉS, G. A.; REYES, A. E. L. Uptake of rare earth elements by citrus plants from phosphate fertilizers. **Plant Soil**, v. 437, p. 291-299, 2019.

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

ULBRICH, H.H.G.C., VLACH, S.R.F., DEMAIFFE, D., ULBRICH, M.N.C. Structure and origin of the Poços de Caldas alkaline massif, SE Brazil. In: P. COMIN-CHIARAMONTI, P.; GOMES, C. B. (Eds.). **Mesozoic and Cenozoic Alkaline Magmatism in the Brazilian Platform**. São Paulo: EDUSP, p. 367-418, 2005.

ULBRICH, H. H. G. J.; VLACH, S. R. F.; ULBRICH, M. N. C.; KAWASHITA, K. Penecontemporaneous syenitic-phonolitic and basicultrabasic-carbonatitic rocks at the Poços de Caldas alkaline massif, SE Brazil: Geologic and geochronologic evidence. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 32, n. 1, p. 15–26, 2002.

U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency). **Method 3051A**: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils. Revision 1. Washington (EUA): U.S. EPA, 2007.

VALETICH, M.; ZIVAK, D.; SPANDLER, C.; DEGELING, H.; GRIGORESCU, M. REE enrichment of phosphorites: An example of the Cambrian Georgina Basin of Australia. **Chemical Geology**, v. 588, 2022.

VAN DER ENT, A.; BAKER, A. J. M.; REEVES, R. D.; POLLARD, A. J.; SCHAT, H. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: Facts and fiction. **Plant Soil**, v. 362, p. 319-334, 2013.

VAN LEEUWEN, H. P. Revisited: the conception of lability of metal complexes. **Electroanalysis**: An International Journal Devoted to Fundamental and Practical Aspects of Electroanalysis, v. 13, n. 10, p. 826-830, 2000.

VELOSO, C. A. C.; BORGES, A. L.; MUNIZ, A. S.; VEIGAS, J. M. Efeito de diferentes materiais no pH do solo. **Scientia Agricola**, v. 49, n. 1, p. 123-128, 1992.

VELOSO, C. A. C.; ARAUJO, S. M. B.; RODRIGUES, J. E. L. F.; SILVA, A. R. Correção da acidez do solo. In: BRASIL, E. C.; CRAVO, M. da. S.; VIEGAS, I. de J. M. (Eds.). **Recomendações de calagem e adubação para o estado do Pará**. 2. ed. Brasília (DF): Embrapa, p. 121-131, 2020.

WABER, N.; SCHORSCHER, H. D.; PETERS, T. Hydrothermal and supergene uranium mineralization at the Osamu Utsumi mine, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 45, p. 53-112, 1992.

WALKER, L. R.; SHARPE, J. M. Ferns, disturbance and succession. In: MEHLTRETER, K. *et al.* (Eds.). **Fern ecology**. Cambridge: Cambridge University Press, 2010, p. 177-219.

WANG, Z.; YIN, L.; XIANG, H.; QIN, X.; WANG, S. Accumulation patterns and species-specific characteristics of yttrium and rare earth elements (YREEs) in biological matrices from Maluan Bay, China: Implications for biomonitoring. **Environmental Research**, v. 179, 2019.

WANG, Y.; HE, L.; DONG, S.; FU, H.; WANG, G.; LIANG, X.; TAN, W.; HE, H. ZHU, R.; ZHU, J. Accumulation, translocation, and fractionation of rare earth elements (REEs) in fern species of hyperaccumulators and non-hyperaccumulators growing in urban areas. **Science of the Total Environment**, v. 905, 2023.

WANG, P.; YANG, Y.; HEIDRICH, O.; CHEN, L.; CHEN, L.; FISHMAN, T.; CHEN, W. Regional rare-earth element supply and demand balanced with circular economy strategies. **Nature Geoscience**, v. 17, p. 94-102, 2024a.

WANG, H.; CHEN, Z.; FENG, L.; CHEN, Z.; OWENS, G.; CHEH, Z. Uptake and transport mechanisms of rare earth hyperaccumulators: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 351, 2024b.

WANI, Z. A.; AHMAD, Z.; ASGHER, M.; BHAT, J. A.; SHARMA, M.; KUMAR, A.; SHARMA, V.; KUMAR, A.; PANT, S.; LUKATKIN, A. S.; ANJUM, N. A. Phytoremediation of Potentially Toxic Elements: Role, Status and Concerns. **Plants**, v. 12, p. 1-22, 2023.

WEI, J.; WANG, C.; YIN, S.; PI, X.; JIN, L.; LI, Z.; LIU, J.; WANG, L.; YIN, C.; REN, A. Concentrations of rare earth elements in maternal serum during pregnancy and risk for fetal neural tube defects. **Environment International**, v. 137, 2020.

WEI, T.; GUAN, D.; LI, X.; HAO, Y.; TENG, H. H.; YANG, J.; XU, Y.; LI, G. Analysis of studies on environmental measurements using diffusive gradients in thin-films (DGT) from 1994 to 2020. **Journal of Soils and Sediments**, v. 22, p. 1069-1079, 2022.

WHITTY-LÉVEILLÉ, L.; DROUIN, E.; CONSTANTIN, M.; BAZIN, C.; LARIVIÈRE, D. Scandium analysis in silicon-containing minerals by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 118, p. 112-118, 2016.

WORSHAM, L.; MARKEWITZ, D.; NIBBELINK, N.; WEST, L. A Comparison of Three Field Sampling Methods to Estimate Soil Carbon Content. **Forest Science**, v. 58, p. 513-522, 2012.

WU, Q.; WANG, S.; THANGAVEL, P.; LI, Q.; ZHENG, H.; BAI, J.; QIU, R. Phytostabilization Potential of Jatropha Curcas L. in Polymetallic Acid Mine Tailings. **International Journal of Phytoremediation**, v. 13, n. 8, p. 788-804, 2011.

WU, C.; CHU, M. HUANG, K. HSEU, Z. Rare earth elements associated with pedogenic iron oxides in humid and tropical soils from different parent materials. **Geoderma**, v. 423, 2022.

WU, J.; GONG, Z.; JIN, Q.; ZHANG, M.; HUANG, C. Enhanced enrichment of rare earth elements during pedogenesis under subtropical climate. **Geochemistry**: Exploration, Environment, Analysis, v. 24, p. 1-10, 2024.

XU, X.; ZHU, W.; WANG, Z.; WITKAMP, G. Distributions of rare earths and heavy metals in field-grown maize after application of rare earth-containing fertilizer. **The Science of the Total Environment**, v. 293, p. 97-105, 2002.

YAN, A.; WANG, Y.; TAN, S. N.; YUSOF, M. L. M.; GHOSH, S.; CHEN, Z. Phytoremediation: A promising approach for revegetation of heavy metal-polluted land. **Frontiers in Plant Science**, v. 11, p. 1-15, 2020.

YUAN, Y.; DING, S.; WANG, Y.; ZHANG, L.; REN, M.; ZHANG, C. Simultaneous measurement of fifteen rare earth elements using diffusive gradients in thin films. **Analytica Chimica Acta**, v. 1031, p. 98-107, 2018.

ZACHARIADIS, G. A.; VOGIATZIS, C. An Overview of the Use of Yttrium for Internal Standardization in Inductively Coupled Plasma–Atomic Emission Spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 45, n. 3, p. 220-239, 2010.

ZAHARESCU, D. G., BURGHELEA, C. I., DONTSOVA, K., PRESLER, J. K., MAIER, R. M., Huxman, T.; DOMANIK, K. J.; HUNT, E. A.; AMISTADI, M. K.; GADDIS, E. E.; PALACIOS-MENENDEZ, M. A.; VAQUERA-IBARRA, M. O.; CHOROVER, J. Ecosystem Composition Controls the Fate of Rare Earth Elements during Incipient Soil Genesis. **Scientific Reports**, v. 7, 2017.

ZUQUIM, G.; COSTA, F. R. C.; PRADO, J.; TUOMISTO, H. **Guia de samambaias e licófitas da REBIO Uatumã – Amazônia Central**. Manaus: Attema, 2008, 316p.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Performance-characteristics of diffusion gradients in thin-films for the in-situ measurement of trace-metals in aqueous-solution. **Analytical Chemistry**, v. 67, p. 3391-4000, 1995.

ZHANG, H.; DAVISON, W.; KNIGHT, B.; MCGRATH, S. In Situ Measurements of Solution Concentrations and Fluxes of Trace Metals in Soils Using DGT. **Environmental Science and Technology**, v. 32, p. 704-710, 1998.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Direct *in situ* measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. **Analytical Chemistry**, v. 72, p. 4447-4457, 2000.

ZHANG, C., DING, S., XU, D.; TANG, Y.; WONG, M. H. Bioavailability assessment of phosphorus and metals in soils and sediments: a review of diffusive gradients in thin films (DGT). **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, p. 7367-7378, 2014.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Use of diffusive gradientes in thin-films for studies of chemical speciation and bioavailability. **Environmental Chemistry**, v. 12, p. 85-101, 2015.

ZHANG, X.; HU, Z.; PAN, H.; BAI, Y.; HU, Y.; JIN, S. Effects of rare earth elements on bacteria in rhizosphere, root, phyllosphere and leaf of soil–rice ecosystem. **Scientific Reports**, v. 12, 2022.

ZHANG, Y.; SU, B.; SHAO, S.; LI, N.; JIAO, H.; DAN, Y.; ZHANG, H.; GAO, C. Geochemical behavior and source analysis of rare earth elements in intensive agriculture soils through high-resolution sampling. **Science of the Total Environment**, v. 905, 2023.

ZHENGGUI, W.; MING, Y.; XUN, Z.; FASHUI, H.; BING, L.; YE, T.; GUIWEN, Z.; CHUNHUA, Y. Rare earth elements in naturally grown fern Dicranopteris linearis in relation to their variation in soils in South-Jiangxi region (Southern China). **Environmental Pollution**, v. 114, p. 345-355, 2001.

ZHOU, W.; HAN, G.; LIU, M.; SONG, C.; LI, X. Geochemical Distribution Characteristics of Rare Earth Elements in Different Soil Profiles in Mun River Basin, Northeast Thailand. **Sustainability**, v. 12, n. 457, p. 1-11, 2020.

ZHU, X.; KUANG, Y.; XI, D.; LI, J.; WANG, F. Absorption of Hazardous Pollutants by a Medicinal Fern Blechnum orientale L. **BioMed Research International**, 2013.

APÊNDICE A – CONCENTRAÇÕES LÁBEIS DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (µg/L) MEDIDAS POR DGT (C-DGT) EM AMOSTRAS DE SOLO DA PRIMEIRA CAMPANHA (2021). MÉDIA (n = 2), DESVIO PADRÃO (DP) E LIMITE DE DETECÇÃO (LD)

C-DGT		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ref. A	Média	6,30	13,78	1,43	3,70	0,51	0,15	0,82	0,18	0,03	0,10	0,01	0,08	<LD
	DP	1,41	3,11	0,21	0,56	0,11	0,04	0,26	0,06	0,01	0,03	0,00	0,02	<LD
BNF1	Média	35,17	9,11	4,95	10,77	1,13	0,27	1,27	0,51	0,11	0,32	0,05	0,31	0,04
	DP	10,57	3,28	1,29	3,04	0,40	0,10	0,52	0,23	0,05	0,12	0,03	0,17	0,03
WR-8	Média	330,34	53,16	40,54	90,54	11,72	3,54	13,70	6,16	1,15	2,89	0,31	1,51	0,21
	DP	20,69	4,15	1,30	0,22	0,02	0,09	0,67	0,70	0,16	0,47	0,02	0,15	0,00
LD		0,010	0,007	0,002	0,004	0,003	0,003	0,004	0,002	0,001	0,002	0,002	0,003	0,060

APÊNDICE B – CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (µg/L) MEDIDAS NA SOLUÇÃO DO SOLO (C-SOL.SOLO) EM AMOSTRAS DE SOLO DA PRIMEIRA CAMPANHA (2021). MÉDIA (n = 2), DESVIO PADRÃO (DP) E LIMITE DE DETECÇÃO (LD)

C-SOL.SOLO		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ref. A	Média	14,71	28,73	2,97	8,12	1,71	0,12	2,19	0,93	0,23	0,46	0,10	0,72	0,22
	DP	10,80	20,41	2,24	5,48	1,42	0,17	1,03	0,67	0,04	0,06	0,03	0,52	0,08
BNF1	Média	5,99	0,83	1,56	4,46	0,49	<LD	0,45	0,32	0,18	0,34	0,07	0,33	0,06
	DP	0,34	0,16	0,04	0,01	0,01	<LD	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02	0,01
WR-8	Média	2262,01	336,16	257,31	693,40	80,47	24,05	92,27	42,61	7,63	19,93	2,16	11,23	1,53
	DP	217,01	47,13	34,99	116,96	12,66	4,62	14,81	3,07	0,48	0,53	0,12	0,31	0,20
LD		0,010	0,007	0,002	0,004	0,003	0,003	0,004	0,002	0,001	0,002	0,002	0,003	0,060

APÊNDICE C – CONCENTRAÇÕES LÁBEIS DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (µg/L) MEDIDAS POR DGT (C-DGT) EM AMOSTRAS DE SOLO DA SEGUNDA CAMPANHA (2022). MÉDIA (n = 2), DESVIO PADRÃO (DP) E LIMITE DE DETECÇÃO (LD)

C-DGT		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ref. B	Média	8,34	29,65	1,03	2,97	0,10	<LD	0,18	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	DP	0,60	2,26	0,09	0,49	0,03	<LD	0,05	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BNF1	Média	19,36	11,96	1,55	3,29	0,08	<LD	0,11	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	DP	6,74	7,22	0,70	1,43	0,19	<LD	0,20	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
WR-8	Média	215,13	116,84	16,96	37,46	4,24	0,99	4,76	2,25	0,10	0,89	0,11	0,29	0,08
	DP	9,59	9,54	1,25	3,32	0,50	0,16	0,59	0,29	0,05	0,11	0,02	0,06	0,01
Cava	Média	2140,22	1610,94	168,71	374,01	43,19	11,20	49,24	23,49	4,36	10,25	0,96	4,44	0,57
	DP	705,64	563,12	58,13	132,22	15,41	4,15	18,86	8,41	1,58	3,49	0,37	1,47	0,23
LD		0,155	0,355	0,022	0,050	0,033	0,033	0,035	0,032	0,030	0,030	0,031	0,030	0,029

APÊNCIDE D – CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (µg/L) MEDIDAS NA SOLUÇÃO DO SOLO (C-SOL.SOLO) EM AMOSTRAS DE SOLO DA SEGUNDA CAMPANHA (2022). MÉDIA (n = 2), DESVIO PADRÃO (DP) E LIMITE DE DETECÇÃO (LD)

C-SOL.SOLO		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ref. B	Média	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	DP	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BNF1	Média	2,00	2,00	0,13	0,42	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	DP	1,72	1,34	0,16	0,37	0,04	0,01	0,04	0,00	<LD	0,01	0,00	<LD	0,00
WR-8	Média	1711,78	904,36	124,57	309,42	26,77	5,47	32,30	13,69	<LD	4,90	0,46	<LD	0,31
	DP	213,64	66,45	5,55	11,97	0,40	0,15	1,11	0,75	<LD	0,26	0,11	<LD	0,01
Cava	Média	23638,41	17241,49	1811,73	4622,35	490,62	129,76	566,07	270,24	48,47	118,40	11,02	51,48	6,60
	DP	2498,78	1831,16	158,77	381,12	37,21	10,14	43,76	21,73	4,39	10,81	1,13	5,73	0,61
LD		0,155	0,355	0,022	0,050	0,033	0,033	0,035	0,032	0,030	0,030	0,031	0,030	0,029

APÊNDICE E – CONCENTRAÇÕES LÁBEIS DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (µg/L) MEDIDAS POR DGT (C-DGT) EM AMOSTRAS DE SOLO DA TERCEIRA CAMPANHA (2023). MÉDIA (n = 3), DESVIO PADRÃO (DP) E LIMITE DE DETECÇÃO (LD)

C-DGT		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
P076	Média	43,59	59,82	7,44	10,24	3,91	0,29	1,24	0,68	<LD	0,32	<LD	<LD	<LD
	DP	13,28	17,91	2,62	3,39	1,12	0,08	0,38	0,21	<LD	0,12	<LD	<LD	<LD
BNF1	Média	11,06	4,98	1,71	2,84	1,14	<LD	0,18	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
	DP	0,02	1,03	0,03	0,10	0,02	0,00	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
WR-8	Média	226,86	363,69	43,39	56,95	23,00	1,80	7,80	3,95	0,44	1,62	<LD	0,75	0,58
	DP	25,85	59,45	8,04	10,27	3,56	0,30	0,64	0,62	0,26	0,37	0,03	0,15	0,10
Cava	Média	2726,88	4232,92	431,44	556,08	228,19	15,83	74,10	31,89	<LD	10,81	<LD	4,51	2,46
	DP	37,69	262,42	42,35	37,21	14,30	0,80	5,77	1,50	<LD	1,36	0,08	0,22	0,47
LD		0,420	0,782	0,334	0,165	0,181	0,233	0,174	0,198	0,337	0,194	0,971	0,202	0,524

APÊNDICE F – CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (µg/L) MEDIDAS NA SOLUÇÃO DO SOLO (C-SOL.SOLO) EM AMOSTRAS DE SOLO DA TERCEIRA CAMPANHA (2023). MÉDIA (n = 3), DESVIO PADRÃO (DP) E LIMITE DE DETECÇÃO (LD)

C-SOL.SOLO		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
P076	Média	3,36	3,11	<LD	13,72	4,92	0,83	<LD	0,47	<LD	<LD	<LD	1,07	0,45
	DP	0,77	1,41	<LD	0,39	0,12	0,01	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD	0,03	0,01
BNF1	Média	<LD	<LD	<LD	10,70	3,66	0,71	<LD	0,21	<LD	<LD	<LD	0,93	0,32
	DP	<LD	<LD	<LD	0,26	0,09	0,02	<LD	0,00	<LD	<LD	<LD	0,02	0,01
WR-8	Média	1007,60	1545,36	189,34	255,45	99,10	8,08	34,28	16,42	<LD	6,34	<LD	3,37	2,47
	DP	33,93	6,15	8,92	14,00	5,68	0,38	2,48	1,07	<LD	0,54	<LD	0,32	0,20
Cava	Média	268000,33	384941,96	39440,88	48752,92	19267,49	1398,73	6472,20	2704,37	<LD	747,46	<LD	487,63	395,23
	DP	9353,55	24199,41	1294,50	2324,36	1370,59	116,76	319,17	153,20	<LD	49,63	<LD	43,10	42,26
LD		0,420	0,782	0,334	0,165	0,181	0,233	0,174	0,198	0,337	0,194	0,971	0,202	0,524

APÊNDICE G – CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (mg/kg, peso seco) EM AMOSTRAS DE PLANTAS DA PRIMEIRA CAMPANHA (2021). MÉDIA (n = 3), DESVIO PADRÃO (DP) E LIMITE DE DETECÇÃO (LD)

		Elementos	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
REF. A	***Adiantum* cf. *raddianum***	Média	7,07	24,01	0,73	1,76	0,16	0,05	0,19	0,05	0,02	0,04	<LD	0,02	<LD
		DP	0,07	0,71	0,01	0,03	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	<LD	0,00	<LD
	***Amauropelta* sp.**	Média	22,86	128,30	3,01	7,72	0,63	0,15	0,83	0,15	0,04	0,08	<LD	0,05	<LD
		DP	0,16	1,37	0,02	0,03	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	<LD	0,00	<LD
	Anemia* cf. *phyllitidis	Média	40,62	196,25	6,28	16,58	1,84	0,50	1,84	0,64	0,12	0,29	0,01	0,24	<LD
		DP	0,51	1,66	0,13	1,18	0,02	0,04	0,08	0,04	0,00	0,02	0,00	0,02	<LD
BNF1	***Parablechnum* cf. *cordatum***	Média	99,05	63,22	6,76	13,52	0,98	0,30	1,06	0,53	0,12	0,28	<LD	0,14	<LD
		DP	0,65	0,75	0,07	0,12	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	<LD	0,00	<LD
	***Amauropelta* sp.**	Média	85,49	88,75	8,20	18,03	1,47	0,38	1,34	0,73	0,16	0,40	<LD	0,29	<LD
		DP	0,98	0,92	0,10	0,16	0,00	0,01	0,03	0,01	0,00	0,00	<LD	0,00	<LD
	***Pteridium* sp.**	Média	17,21	9,85	2,20	5,04	0,39	0,10	0,30	0,15	0,04	0,08	<LD	0,05	<LD
		DP	0,09	0,05	0,06	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	<LD	0,00	<LD
WR-8	***Lycopodium* cf. *clavatum***	Média	13,14	13,24	1,80	4,95	0,62	0,19	0,53	0,34	0,07	0,17	<LD	0,10	<LD
		DP	0,14	0,15	0,02	0,06	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	<LD	0,00	<LD
	Dicranopteris flexuosa	Média	197,20	78,73	16,96	37,83	2,73	0,61	1,69	0,55	0,10	0,21	<LD	0,09	<LD
		DP	1,53	0,48	0,35	0,49	0,04	0,02	0,09	0,03	0,00	0,00	<LD	0,00	<LD
LD			0,010	0,007	0,002	0,004	0,003	0,003	0,004	0,002	0,001	0,002	0,002	0,003	0,060

APÊNDICE H – CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (mg/kg, peso seco) EM AMOSTRAS DE PLANTAS DA SEGUNDA CAMPANHA (2022). MÉDIA (n = 3), DESVIO PADRÃO (DP) E LIMITE DE DETECÇÃO (LD)

		Elementos	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
REF. B	***Lycopodium* cf. *clavatum***	Média	2,27	3,63	<LD	1,17	0,48	0,05	<LD	0,08	<LD	<LD	<LD	0,03	0,03
		DP	0,067	0,173	<LD	0,034	0,031	0,004	<LD	0,003	<LD	<LD	<LD	0,003	0,000
BNF1	***Dicranopteris flexuosa***	Média	220,87	418,33	44,59	56,24	20,91	0,91	11,65	2,06	<LD	0,67	<LD	0,28	0,22
		DP	6,88	8,28	2,01	2,34	1,36	0,07	0,41	0,13	<LD	0,03	<LD	0,02	0,01
	Lophosoria* cf. *quadripinnata	Média	30,73	24,25	4,44	5,48	2,06	0,14	0,54	0,38	<LD	0,15	<LD	0,09	0,08
		DP	0,32	0,78	0,84	0,81	0,17	0,01	0,05	0,01	<LD	0,03	<LD	0,00	0,01
WR-8	***Dicranopteris flexuosa***	Média	178,53	140,94	33,80	40,12	16,01	1,01	4,08	1,64	<LD	0,58	<LD	0,24	0,21
		DP	18,75	15,48	4,41	3,10	2,58	0,10	0,59	0,10	<LD	0,09	<LD	0,03	0,04
	Lycopodium* cf. *clavatum	Média	3,40	5,21	0,21	0,94	0,39	0,04	0,05	0,08	<LD	0,01	<LD	0,02	0,02
		DP	0,30	0,39	0,10	0,11	0,04	0,00	0,01	0,00	<LD	0,01	<LD	0,00	0,00
CAVA	***Lycopodium* cf. *clavatum***	Média	24,26	23,84	4,45	6,38	2,50	0,19	0,94	0,54	<LD	0,22	<LD	0,12	0,11
		DP	0,79	1,84	0,69	0,93	0,15	0,01	0,11	0,01	<LD	0,04	<LD	0,01	0,01
	***Dicranopteris flexuosa* (próx.)**	Média	596,34	1172,32	101,95	125,76	51,97	3,09	15,83	5,24	0,42	1,57	<LD	0,52	0,45
		DP	0,87	62,18	8,50	8,62	4,71	0,67	3,01	0,57	0,13	0,37	<LD	0,12	0,05
	Dicranopteris flexuosa	Média	636,51	608,29	86,55	104,95	41,63	2,73	15,80	7,90	1,70	3,21	<LD	0,72	0,57
		DP	115,42	110,93	16,84	19,98	2,81	0,51	1,71	1,47	0,16	0,83	<LD	0,11	0,07
LD			0,155	0,355	0,022	0,050	0,033	0,033	0,035	0,032	0,030	0,030	0,031	0,030	0,029

APÊNDICE I – CONCENTRAÇÕES DE ELEMENTOS TERRAS RARAS (mg/kg, peso seco) EM AMOSTRAS DE PLANTAS DA TERCEIRA CAMPANHA (2023). MÉDIA (n = 3), DESVIO PADRÃO (DP) E LIMITE DE DETECÇÃO (LD)

		Elementos	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
P076	***Lycopodium* cf. *clavatum***	Média	0,48	2,21	<LD	0,27	<LD	<LD	0,07	0,02	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
		DP	0,04	0,17	<LD	0,03	<LD	<LD	0,00	0,00	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BNF1	***Pteridium* sp.**	Média	45,26	71,80	11,17	13,53	5,26	0,36	1,64	0,80	<LD	0,30	<LD	<LD	<LD
		DP	0,78	3,71	0,84	1,04	0,06	0,01	0,09	0,03	<LD	0,03	<LD	<LD	<LD
WR-8	***Dicranopteris flexuosa***	Média	291,17	388,74	64,76	82,32	32,67	2,22	9,07	3,33	<LD	0,98	<LD	0,30	<LD
		DP	3,06	4,00	3,83	2,69	0,54	0,15	0,45	0,17	<LD	0,09	<LD	0,03	<LD
CAVA	***Dicranopteris flexuosa***	Média	351,91	239,59	46,01	58,04	23,60	2,02	9,83	6,28	1,42	2,59	<LD	0,57	<LD
		DP	20,16	14,52	2,22	1,34	0,22	0,32	1,24	0,67	0,19	0,16	<LD	0,09	<LD
LD			0,420	0,782	0,334	0,165	0,181	0,233	0,174	0,198	0,337	0,194	0,971	0,202	0,524