UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JULIO DE MESQUITA FILHO"
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

Trabalho de Graduação

Curso de Graduação em Geografia

Análise da biodisponibilidade de elementos Terras Raras em *Lycopodium cf. clavatum L.* coletadas em área de mineração de Urânio em processo de descomissionamento.

David Michel dos Santos Lima

Orientador: Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

Coorientador: Me. Lucas Pellegrini Elias

Rio Claro (SP)

2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

DAVID MICHEL DOS SANTOS LIMA

ANÁLISE DA BIODISPONIBILIDADE DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM *LYCOPODIUM CF. CLAVATUM L*. COLETADAS EM ÁREA DE MINERAÇÃO DE URÂNIO EM PROCESSO DE DESCOMISSIONAMENTO

Trabalho de Graduação apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel em Geografia.

Rio Claro - SP

2024

L732a

Lima, David Michel dos Santos

Análise da biodisponibilidade de elementos Terras Raras em Lycopodium cf. clavatum L. coletadas em área de mineração de Urânio em processo de descomissionamento / David Michel dos Santos Lima. -- Rio Claro, 2024

45 p. : tabs., fotos, mapas

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado e licenciatura - Geografia) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Amauri Antonio Menegário

Coorientador: Lucas Pellegrini Elias

1. Elementos terras raras (ETR). 2. Bioacumulação. 3. Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). I. Título.

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

DAVID MICHEL DOS SANTOS LIMA

ANÁLISE DA BIODISPONIBILIDADE DE ELEMENTOS TERRAS RARAS EM *LYCOPODIUM CF. CLAVATUM L.* COLETADAS EM ÁREA DE MINERAÇÃO DE URÂNIO EM PROCESSO DE DESCOMISSIONAMENTO.

Trabalho de Graduação apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel em Geografia.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário (Orientador)
Me. Lucas Elias Pellegrini (Coorientador)
Me. Luiz Felipe Pompeu Prado Moreira
Me. Guilherme dos Santos Lima

Rio Claro, 9 de dezembro de 2024

Assinatura do(a) aluno(a)

Assinatura do(a) orientador(a)

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente aos meus pais, Hosana e José, que sempre estiveram ao meu lado em cada etapa dessa jornada. Vocês me ensinaram o valor da perseverança e do compromisso, e, com amor incondicional, me apoiaram mesmo à distância. Às minhas irmãs, Michelle, Mikaelle e Mirelle, por serem minha base e meu refúgio, trazendo leveza e força nos momentos em que mais precisei.

Sou profundamente grato ao meu orientador, Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário, pela orientação cuidadosa e por compartilhar seu conhecimento de forma tão generosa, sempre acreditando em meu potencial e incentivando meu crescimento. Ao meu coorientador, Me. Lucas Pellegrini Elias, agradeço pela paciência, pelas valiosas contribuições ao longo deste trabalho e pela amizade que se construiu durante esse percurso.

Meus sinceros agradecimentos à UNESP, que se tornou um espaço de aprendizado e transformação. Reconheço a importância das políticas de permanência estudantil e da Moradia Estudantil, que me permitiram não só permanecer na universidade, mas também criar laços e memórias que levarei para a vida toda.

Aos meus amigos de faculdade, Bruna e Paloma, que conheci nos primeiros dias de aula e que me acompanharam ao longo dos desafios e alegrias dessa jornada. Vocês foram fundamentais para tornar essa experiência mais leve e significativa. Agradeço também a Raquel, cuja amizade e incentivo foram essenciais em tantos momentos, e aos amigos João Mosna, João Porcel e Tatiana, com quem compartilhei conversas, risadas e apoio mútuo em cada etapa.

Por fim, agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho se tornasse realidade. Cada palavra de incentivo, gesto de apoio e momento compartilhado foi essencial para que eu alcançasse este objetivo.

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

RESUMO

Os Elementos Terras Raras (ETR) são metais críticos presentes em baixas concentrações na crosta terrestre, amplamente utilizados na indústria tecnológica e em aplicações estratégicas. Divididos em leves e pesados, os ETR apresentam comportamentos distintos no ambiente, influenciados pela sua densidade e características químicas. Em áreas de mineração, como a Unidade de Descomissionamento de Caldas (UDC) em Minas Gerais, antiga mina de urânio operada pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB), a presença e mobilidade desses elementos representam uma preocupação ambiental crescente. O uso de espécies vegetais como *Lycopodium cf. clavatum L.* surge como uma abordagem promissora para o monitoramento ambiental de ETR em solos impactados. Essa planta tem demonstrado potencial para absorver diferentes ETR, oferecendo uma alternativa natural para estudos de bioacumulação. Este trabalho avalia as concentrações de ETR leves e pesados em amostras de *Lycopodium cf. clavatum L.*, utilizando a técnica de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), reconhecida por sua alta sensibilidade e capacidade de detecção em baixas concentrações. A partir da análise dos pontos de coleta, foram investigadas a distribuição e a biodisponibilidade dos ETR nos solos minerados e áreas adjacentes, visando compreender o comportamento biogeoquímico desses elementos e sua interação com espécies vegetais.

Palavras-chave: Elementos terras raras; Bioacumulação; Monitoramento ambiental; Mineração; ICP-MS.

ABSTRACT

Rare Earth Elements (REE) are critical metals present in low concentrations in the Earth's crust, widely used in the technological industry and strategic applications. Divided into light and heavy groups, REEs exhibit distinct behaviors in the environment, influenced by density and chemical properties. In mining areas, such as the Caldas Decommissioning Unit (UDC) in Minas Gerais, a former uranium mine operated by the Brazilian Nuclear Industries (INB), the presence and mobility of these elements represent an increasing environmental concern. The use of plant species such as *Lycopodium cf. clavatum L.* emerges as a promising approach for environmental monitoring of REE in impacted soils. This plant has shown potential for absorbing different REEs, providing a natural alternative for bioaccumulation studies. This study evaluates the concentrations of light and heavy REEs in *Lycopodium cf. clavatum L.* samples, using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), a technique known for its high sensitivity and ability to detect low concentrations. By analyzing various collection points, this study investigates the distribution and bioavailability of REEs in mined soils and adjacent areas, aiming to understand the biogeochemical behavior of these elements and their interaction with plant species.

Keywords: Rare Earth Elements; Mining; Bioaccumulation; Environmental monitoring; ICP-MS.

Title in english: Analysis of the Bioavailability of Rare Earth Elements in Lycopodium cf. clavatum L. Collected in a Uranium Mining Area Under Decommissioning Process

.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: *Lycopodium cf. clavatum L* (Fonte: autoria própria) 22
Figura 2: *Lycopodium cf. clavatum L* (Fonte: autoria própria) 22
Figura 3: Pontos de coleta e amostragem (Elaborado pelo autor). 27
Figura 4: Concentrações de ETR Leves no Ponto Controle.....32
Figura 5: Concentrações de ETR Pesados no Ponto Controle 33
Figura 6: Concentrações de ETR Leves no Ponto Bota-fora 8.....33
Figura 7: Concentrações de ETR Pesados no Ponto Bota-fora 8 34
Figura 8: Concentrações de ETR Leves no Ponto Cava da Mina 35
Figura 9: Concentrações de ETR Pesados no Ponto Cava da Mina.....35
Figura 10: Concentrações de ETR Leves no Ponto Ponto 76.....36
Figura 11: Concentrações de ETR Pesados no Ponto Ponto 76.....37
Figura 12: Concentrações de ETR Leves no Ponto Bota-fora 8 (DAM) 37
Figura 13: Concentrações de ETR Pesados no Ponto Bota-fora 8 (DAM) 38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Condições de operação do ICP-MS.....29
Tabela 2: LD e LQ dos ETR por ICP-MS (Campo 1) 30
Tabela 3: LD e LQ dos ETR por ICP-MS (Campo 2).....30
Tabela 4: LD e LQ dos ETR por ICP-MS (Campo 3).....31

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ICP-MS - Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

ETR - Elementos Terras Raras

INB - Indústrias Nucleares do Brasil

DGT - Difusão em Filmes Finos por Gradientes de Concentração

UDC - Unidade em Descomissionamento de Caldas

La - Lantânio

Ce - Cério

Pr - Praseodímio

Nd - Neodímio

Sm - Samário

Eu - Európio

Gd - Gadolínio

Dy - Disprósio

Ho - Hólmio

Er - Érbio

Tm - Túlio

Yb - Itérbio

Lu - Lutécio

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 10
2. OBJETIVO 11
2.1. Objetivos Específicos 11
3. REFERENCIAL TEÓRICO 12
3.1. Elementos Terras Raras (ETRs) 12
3.2. ETR em Áreas de Mineração 13
3.3. ETR e Samambaias 16
3.4. Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS) 19
3.5. *Lycopodium cf. clavatum L* 21
4. MATERIAIS E MÉTODOS 24
4.1. Acessórios e Equipamentos 24
4.2. Area de Estudo 25
4.3. Coleta de amostra 26
4.4. Tratamento e análise de amostras. 28
4.5. Análise por ICP-MS 29
5. RESULTADOS 32
6. DISCUSSÃO 39
7. CONCLUSÃO 41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 42

1. INTRODUÇÃO

Os elementos Terras Raras (ETR) representam um grupo de 17 elementos, incluindo os lantanídeos (La-Lu) mais o Escândio (Sc) e o Ítrio (Y), caracterizados por propriedades físico-químicas semelhantes em função de suas configurações eletrônicas (Henderson, 1984). Embora o termo “terras raras” sugira uma escassez desses elementos, eles são mais comuns do que metais como ouro e platina. Elementos como Túlio (Tm) e Lutécio (Lu) são até 200 vezes mais abundantes que o ouro, embora estejam dispersos na crosta terrestre e geralmente em baixas concentrações (Haxel et al., 2002). A China atualmente lidera a produção global desses elementos, suprindo mais de 97% da demanda mundial (Wall, 2013).

Esses elementos ganharam relevância com o avanço tecnológico, sendo indispensáveis em diversas aplicações, como em baterias recarregáveis, ímãs permanentes, conversores catalíticos, turbinas eólicas e eletrônicos (Balaram, 2019; Voncken, 2016). No entanto, a liberação de ETR no ambiente, especialmente em áreas de mineração e processamento, pode resultar em contaminação do solo e da água, afetando a biota local e a saúde dos ecossistemas (Migaszewski; Gałuszka, 2014). Em concentrações elevadas, alguns ETR podem se acumular em organismos vivos e exercer efeitos tóxicos, sendo liberados por atividades humanas como efluentes industriais, esgotos não tratados e rejeitos de mineração (Gwenzi et al., 2018; Nuss; Blengini, 2017).

Estudos recentes apontam a importância do monitoramento de ETR no ambiente, especialmente em áreas de mineração, onde a utilização de técnicas analíticas, como a Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), possibilita a detecção em baixas concentrações e a avaliação do comportamento desses elementos. Para analisar a biodisponibilidade de ETR no solo, métodos de pré-concentração, como a técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradientes de Concentração (DGT), são também amplamente empregados (Huang et al., 2021; Yuan et al., 2018; Moreira et al., 2023).

Este estudo tem como área de pesquisa a Unidade em Descomissionamento de Caldas, administrada pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB). Localizada no sul de Minas Gerais, essa unidade é um antigo complexo de mineração de urânio atualmente em fase de descomissionamento. Inaugurada em 1982 para a extração e processamento de urânio, o complexo cessou suas atividades em 1995, passando a implementar medidas de gestão ambiental e segurança para o controle dos materiais

remanescentes (INB, 2023). Esse contexto representa uma oportunidade para avaliar a presença e a mobilidade dos ETR em plantas herbáceas e entender seu comportamento no ambiente de mineração.

A planta *Lycopodium cf. clavatum L*., comum em solos ácidos e bem drenados, é uma espécie herbácea selecionada para este estudo. Esta espécie possui ampla distribuição, ocorrendo em regiões temperadas do Hemisfério Norte até montanhas tropicais, incluindo o Brasil. Além disso, é utilizada para tratar distúrbios medicinais não especificados, como alimento para animais, planta ornamental e medicinal, possuindo também usos ambientais, sociais, como combustível e alimento. Pesquisas indicam que algumas espécies de plantas, especialmente samambaias, podem absorver ETR em concentrações significativas (Tyler, 2004), e têm sido utilizadas como bioindicadoras em estudos de contaminação ambiental. Avaliar o comportamento de *Lycopodium cf. clavatum L.* na absorção de ETR pode fornecer informações valiosas sobre a distribuição desses elementos no solo, as condições que afetam sua mobilidade e os possíveis impactos de sua presença em áreas mineradas.

Ao investigar as concentrações de ETR em *Lycopodium cf. clavatum L.* nos pontos de coleta da INB Caldas, este estudo busca contribuir para o desenvolvimento de estratégias de monitoramento e remediação ambiental em locais impactados pela mineração. A compreensão do comportamento dos ETR em plantas e suas interações com o solo e as condições ambientais permitirá uma avaliação dos impactos desses elementos nos ecossistemas.

2. OBJETIVO

Avaliar a biodisponibilidade de elementos Terras Raras (ETR) em plantas herbáceas coletadas na área de mineração do Complexo Mineiro-Industrial INB Caldas. Busca-se ainda, entender como esses elementos interagem com o ecossistema, e como as atividades de mineração podem afetar a distribuição de TR no meio ambiente.

2.1. Objetivos Específicos

• Determinar as concentrações de ETR em *Lycopodium cf. clavatum L*. em diferentes pontos da área de mineração por meio de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS), possibilitando a identificação de áreas com maior acúmulo desses elementos.

• Analisar a capacidade de *Lycopodium cf. clavatum L* de acumular ETR e busca entender os mecanismos de absorção e acúmulo de ETR pela planta, avaliando a potencial utilização de *Lycopodium cf. clavatum L* como bioindicador em áreas contaminadas por ETR.

• Comparar as concentrações de ETR encontrados com dados da literatura, conduzindo uma comparação direta dos dados obtidos no estudo com dados de literatura previamente publicados.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Elementos Terras Raras (ETRs)

Os elementos Terras Raras (ETR) são um conjunto de 17 elementos compostos por: 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). Formados pelos Lantanídeos mais os elementos Escândio (Sc) e Ítrio (Y), esses elementos pertencem ao Grupo 3 da Tabela Periódica e compartilham propriedades químicas e físicas semelhantes devido às suas configurações eletrônicas (Henderson, 1984). Os ETR são divididos em duas categorias: ETR leves e ETR pesados. Os leves, que vão do La ao Gd, possuem menor número atômico e geralmente maior abundância na crosta terrestre, enquanto os pesados, do Tb ao Lu, além do Y, tendem a ter menor abundância e maior valor econômico devido à sua raridade e aplicação em tecnologias específicas. (Gupta; Krishnamurthy, 2005; Binnemans et al., 2013; Haxel et al., 2002).

Na crosta terrestre, os ETR estão presentes em baixas concentrações (HU *et al*., 2006). Embora o termo “terras raras” seja utilizado para caracterizá-los, esses elementos não são necessariamente raros. Eles foram originalmente chamados de “terras” pois foram encontrados em óxidos com aparência terrosa (Voncken, 2016). Além disso, o termo “raras” não é preciso, pois apenas um desses elementos, o Pm, não ocorre naturalmente no meio ambiente, diferente do restante dos ETR (Castor; Hendrik, 2006).

Haxel *et al*. (2002) reportam que os ETR são, na verdade, mais comuns do que outros elementos como ouro e platina. Alguns dos ETR menos abundantes, como Tm e Lu, são cerca de 200 vezes mais abundantes do que o ouro, podendo ser encontrados em muitos minerais diferentes. Apesar de esses elementos estarem

presentes em muitos lugares do mundo, a China é o principal produtor de ETR, suprindo mais de 97% a demanda mundial destes elementos (Wall, 2013).

Com o avanço tecnológico, os ETR começaram a ganhar novos usos e suas características químicas e físicas distintas os marcaram como indispensáveis para uma série de aplicações tecnológicas. Baterias recarregáveis, conversores catalíticos automotivos, turbinas eólicas, lâmpadas economizadoras de energia, eletrônicos e ímãs permanentes são algumas das tecnologias cruciais para as quais os ETR são necessários (Balaram, 2019; Voncken, 2016).

Apesar de sua baixa concentração, estes elementos desempenham um papel na química e na biologia dos ambientes naturais e, em concentrações elevadas, podem ser tóxicos (Migaszewski; Gałuszka, 2014). Alguns desses ETR, considerados estratégicos para diversas tecnologias, já são classificados como contaminantes emergentes devido ao potencial de bioacumulação e persistência no ambiente. Eles podem ser encontrados naturalmente ou devido a ações antrópicas, sendo liberados através de efluentes industriais, esgotos não tratados, rejeitos de mineração, entre outros (Gwenzi et al., 2018; Nuss; Blengini, 2017). Assim, monitorar e controlar sua presença no ambiente e em processos industriais é fundamental para mitigar riscos ambientais e à saúde humana.

3.2. ETR em Áreas de Mineração

A exploração de recursos minerais é uma atividade econômica de grande importância, mas que acarreta significativos impactos ambientais. Entre esses impactos, destacam-se a contaminação do solo e da água, a degradação da paisagem e os riscos geotécnicos associados à mineração subterrânea e a céu aberto (Klukanová; Rapant, 1999; Salomons, 1995). A entrada ETR no ambiente devido às atividades de mineração é um tema particularmente relevante, considerando os potenciais efeitos tóxicos desses elementos e sua crescente demanda no mercado global (Wang et al., 2019). O estudo e a mitigação dos impactos ambientais causados pela presença de ETR em áreas de mineração são essenciais para o desenvolvimento sustentável do setor (Abraham et al., 2017).

A contaminação ambiental por metais pesados, incluindo ETR, é uma consequência inevitável das atividades de mineração (Yi; Cheng, 2019). Esses elementos podem se acumular no solo, sedimentos e cursos d'água, impactando negativamente a biodiversidade local e a saúde humana (Li et al., 2024). Por exemplo,

a oxidação de sulfetos em resíduos de mineração pode gerar drenagem ácida, que mobiliza metais como ferro (Fe), manganês (Mn), alumínio (Al), cobre (Cu) e zinco (Zn**)**, aumentando sua solubilidade e, consequentemente, sua toxicidade (Campaner; Luiz-Silva; Machado, 2014; Ayora et al., 2015). A presença de ETR no ambiente pode ser particularmente problemática devido à sua mobilidade e persistência, com estudos mostrando a transferência desses elementos do solo para plantas, o que pode contaminar a cadeia alimentar (Brioschi et al., 2013; Forsyth et al., 2023).

Um tópico de particular interesse é o comportamento biogeoquímico dos ETR em solos contaminados (Liang et al., 2005). Esses elementos, embora estratégicos em diversas indústrias tecnológicas, apresentam características que podem levar a contaminações de longo prazo (Zhang et al., 2019). Estudos indicam que a especiação química dos ETR, bem como as condições físicas e químicas do solo (como pH e capacidade de troca catiônica), influenciam fortemente a mobilidade e a bioacessibilidade desses elementos (Brioschi et al., 2013). Além disso, a oxidação dos resíduos de mineração pode promover a liberação contínua de ETR para o meio ambiente (Salomons, 1995). Em áreas de mineração de urânio, como as atividades realizadas pela INB, é comum observar uma alta correlação entre ETR e os elementos urânio e tório. A alta concentração de urânio na região impacta diretamente os níveis de ETR, dado que ambos ocorrem naturalmente em associação geológica.

Comparações entre áreas mineradas e não mineradas mostram diferenças significativas nos níveis de ETR, sugerindo que a mineração é uma das principais fontes desses elementos no ambiente (Medas et al., 2013). Em áreas onde os ETR são mobilizados, a intervenção com medidas de remediação, como a adição de soluções alcalinas, pode ajudar a reduzir a mobilidade e a toxicidade dos ETR (Aguilar et al., 2004).

Nesse contexto, as plantas emergem como bioindicadores valiosos para monitorar a contaminação ambiental (Forsyth et al., 2023). A capacidade de certas espécies vegetais de absorver e acumular metais como cádmio (Cd), chumbo (Pb), zinco (Zn), cobre (Cu) e níquel (Ni) permite que elas atuem como indicadores da presença e da concentração desses elementos no solo, fornecendo uma ferramenta essencial para a avaliação do impacto ambiental das atividades de mineração (Brioschi et al., 2013; Liang et al., 2005; Zhang et al., 2019).

O processo de bioacumulação em plantas envolve três etapas principais: absorção, translocação e acumulação. A absorção ocorre quando as raízes das

plantas captam seletivamente os elementos do solo contaminado. Esses elementos são então translocados, das raízes para outras partes da planta, como caules e folhas. Finalmente, a acumulação ocorre quando os elementos se concentram em certos tecidos vegetais, tornando as plantas capazes de refletir os níveis de contaminação do ambiente ao seu redor (Forsyth et al., 2023).

A eficiência desses processos depende de vários fatores, incluindo a espécie vegetal, as características do solo, e o tipo e a forma química dos elementos presentes (Liang et al., 2005). Além disso, o teor de matéria orgânica, as características físicas do solo, como sua textura (por exemplo, solos argilosos), e o pH influenciam significativamente o comportamento dos ETR no ambiente, afetando sua mobilidade e disponibilidade para absorção pelas plantas. Plantas com alta capacidade de bioacumulação pode ser utilizadas em estratégias de fitorremediação, ajudando a remover ou estabilizar contaminantes do solo (Forsyth et al., 2023).

Diversas espécies vegetais foram estudadas quanto à sua capacidade de acumular ETR e outros metais pesados em áreas de mineração. Espécies do gênero *Brassica* têm mostrado uma alta capacidade de acumulação de metais como cádmio e zinco, o que as torna candidatas promissoras para fitorremediação (FORSYTH et al., 2023). Em áreas contaminadas por drenagem ácida de minas, plantas como *Typha latifolia* e *Phragmites australis* também demonstraram uma alta capacidade de acumulação de metais pesados, refletindo os níveis de contaminação ambiental (Campaner; Luiz-Silva; Machado, 2014).

Os níveis de acumulação variam significativamente entre espécies e locais de estudo, mas em geral, plantas que crescem em solos com alta concentração de metais tendem a acumular esses elementos em níveis elevados, o que pode ser utilizado para monitorar e mitigar a contaminação ambiental em áreas mineradas (Brioschi et al., 2013).

Um caso emblemático é o derramamento de uma barragem de rejeitos de pirita na Espanha, que resultou em uma ampla contaminação por metais, incluindo ETR. Estudos posteriores revelaram que, mesmo após várias etapas de remediação, os níveis de contaminação de certos metais e ETR permaneceram elevados em partes do solo afetado, evidenciando a persistência desses contaminantes (Aguilar et al., 2004). Outro exemplo relevante é o impacto ambiental causado pela mineração no distrito de Banská Štiavnica, na Eslováquia, onde as atividades mineradoras levaram

à contaminação significativa de sedimentos e águas subterrâneas por metais pesados, incluindo ETR (Klukanová; Rapant, 1999).

Os estudos que investigam os impactos ambientais dos ETR em áreas de mineração utilizam uma combinação de técnicas analíticas avançadas, como a espectrometria de massas acoplada a plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para quantificar os níveis de ETR e outros metais em amostras de solo e de água. Além disso, segundo Wang *et al*. (2019) experimentos de lixiviação são frequentemente empregados para entender a mobilidade dos ETR em diferentes condições ambientais, como também a metodologia de mapeamento geoespacial sendo aplicada para analisar a distribuição espacial dos contaminantes e identificar áreas de maior risco ambiental.

3.3. ETR e Samambaias

Os ETR têm ganhado crescente relevância devido às suas amplas aplicações na agricultura e setores industriais, como na produção de catalisadores, ímãs permanentes e dispositivos eletrônicos (Binnemans et al., 2013; Gupta; Krishnamurthy, 2005). Contudo a exploração e uso desses elementos resultam em impactos ambientais significativos, especialmente em áreas de mineração, onde a contaminação do solo é uma preocupação crescente. Neste contexto, plantas herbáceas, particularmente samambaias, têm mostrado um notável potencial para a bioacumulação de ETR, oferecendo uma solução natural para a remediação de solos contaminados e bioindicadores (Tyler, 2004; Cunningham et al., 1995).

Embora os ETR pesados, como disprósio (Dy), térbio (Tb) e lutécio (Lu), estejam presentes em concentrações significativas no ambiente, eles tendem a ser menos móveis em comparação aos ETR leves, como lantânio (La) e cério (Ce). Essa diferença de mobilidade pode ser atribuída a fatores como o tamanho do raio iônico e a afinidade dos ETR pesados com certos minerais do solo, o que dificulta sua movimentação na matriz do solo (Brioschi et al., 2013; Gupta; Krishnamurthy, 2005). Essa propriedade torna os ETR pesados menos propensos à lixiviação e transporte em condições ambientais típicas, enquanto os ETR leves, por sua maior mobilidade, podem ser mais facilmente transportados e acumulados em outras partes do ecossistema (Henderson, 1984; Haxel et al., 2002).

Samambaias, como *Dicranopteris dichotoma* e *Dicranopteris linearis*, são conhecidas por sua habilidade de acumular grandes quantidades de ETR em suas

estruturas, tornando-se um foco importante de pesquisa em fitoextração e fitorremediação (Shan et al., 2003; Liu et al., 2021). Estudos indicam que essas plantas não apenas toleram níveis elevados de ETR, mas também os absorvem de forma eficiente, especialmente em solos de áreas contaminadas (Khan et al., 2017; Miao et al., 2011). As samambaias são particularmente interessantes devido à sua robustez e capacidade de prosperar em solos ácidos e pobres em nutrientes, condições comuns em locais contaminados por ETR (Ashraf et al., 2022).

A bioacumulação de ETR em samambaias envolve processos complexos que incluem a absorção pelas raízes, translocação pelo xilema e sequestro nos tecidos foliares. Segundo Liu et al. (2021), a absorção inicial ocorre predominantemente nas raízes, onde os ETR são imobilizados nas frações apoplásticas, como as paredes celulares e espaços extracelulares. Eles demonstraram que em *Dicranopteris linearis*, os ETR são frequentemente colocalizados com silício nas raízes, sugerindo que o silício desempenha um papel essencial na estabilização dos ETR e na mitigação de sua toxicidade. Esse sequestro inicial, conforme os autores, funciona como uma barreira crucial contra a entrada excessiva de metais nos tecidos vivos da planta, protegendo suas funções vitais.

Após a absorção pelas raízes, os ETR são translocados para as partes aéreas da planta, como folhas e frondes, através do sistema vascular, principalmente pelo xilema. Durante o transporte, os ETR frequentemente se complexam com compostos orgânicos, como citrato e histidina, que facilitam a mobilidade e reduzem os efeitos tóxicos dos metais (Shan et al., 2003). Nos tecidos foliares, a distribuição dos ETR tende a se concentrar nas paredes celulares e nas lesões necróticas, que funcionam como locais de depósito para minimizar a exposição dos elementos a áreas vitais das células (Liu et al., 2024).

Diversos estudos têm explorado a bioacumulação de ETR em samambaias. Shan et al. (2003) investigaram a acumulação de ETR leves, como La e Ce, em *Dicranopteris dichotoma*, destacando que até 88% dos ETR se acumulam nas paredes celulares das folhas. Além disso, Guo et al. (1996) identificaram proteínas específicas em *Dicranopteris dichotoma*, denominadas RBP-I e RBP-II, que se ligam firmemente aos ETR. Essas proteínas foram observadas como mecanismos potenciais de bioacumulação e detoxificação dos ETR dentro das plantas, mantendo os elementos adsorvidos mesmo sob condições adversas, como alta salinidade e variações de pH.

Adicionalmente, estudos como o de Ashraf et al. (2022) em uma área de mineração em Minas Gerais, Brasil, identificaram a samambaia *Christella dentata* como uma hiperacumuladora potencial de ETR leves, com concentrações notáveis de La e Ce nas frondes. Os resultados indicaram que a capacidade de acumulação varia entre espécies e é fortemente influenciada por fatores do solo, como pH e composição mineral, que afetam a biodisponibilidade dos ETR para as plantas.

Em um estudo similar, Miao et al. (2011) exploraram a acumulação de ETR no campo de ouro de Hetai, na China, onde observaram que os solos apresentavam padrões de enriquecimento de ETR leves e depleção de ETR pesados. As samambaias mostraram maior acumulação de ETR nas folhas, reforçando a ideia de que essas plantas utilizam mecanismos de absorção diferencial, possivelmente relacionados às características específicas das espécies e ao ambiente.

A bioacumulação de ETR em plantas apresenta tanto riscos quanto benefícios. Segundo Tyler (2004), os riscos estão principalmente associados à toxicidade dos ETR para as próprias plantas. Concentrações elevadas de ETR podem interferir nos processos fisiológicos das plantas, como a fotossíntese e a atividade enzimática, além de causar estresse oxidativo e afetar a absorção de nutrientes essenciais (Shah et al., 2010). Uma possível hipótese para o acúmulo de ETR em plantas é a similaridade do raio iônico dos ETR com o do cálcio, o que pode levar esses elementos a seguirem caminhos semelhantes ao cálcio nos processos de absorção e transporte dentro das plantas. Shan et al. (2003) mostraram que, embora *Dicranopteris dichotoma* seja capaz de acumular grandes quantidades de ETR, a presença elevada desses elementos pode resultar em efeitos tóxicos, como a inibição do crescimento e danos estruturais nas folhas.

Além disso, os ETR acumulados nas plantas podem entrar na cadeia alimentar, afetando organismos herbívoros e, potencialmente, seres humanos. A ingestão de plantas hiperacumuladoras de ETR pode levar à bioacumulação desses elementos em animais, com efeitos tóxicos que variam desde distúrbios gastrointestinais até problemas neurológicos e renais (Grosjean et al., 2020). Por exemplo, Liu et al. (2021) demonstraram que a acumulação de ETR nas raízes e folhas de *Dicranopteris linearis* poderia representar um risco ecológico significativo se essas plantas fossem consumidas por herbívoros locais.

Por outro lado, a capacidade de certas plantas de hiperacumular ETR pode ser explorada para benefícios ambientais, especialmente na remediação de solos

contaminados. A fitorremediação utiliza plantas para extrair, estabilizar ou degradar contaminantes, oferecendo uma abordagem sustentável e de baixo custo para a recuperação ambiental (Cunningham et al., 1995). Samambaias como *Dicranopteris dichotoma* e *Christella dentata* têm sido estudadas por sua eficácia em acumular ETR em áreas de mineração, proporcionando uma ferramenta natural para reduzir a carga de contaminantes no solo (Khan et al., 2017; Ashraf et al., 2022).

Os benefícios da fitorremediação com plantas hiperacumuladoras incluem a capacidade de restaurar ecossistemas degradados, diminuir os riscos de contaminação para outras formas de vida e permitir o reaproveitamento de áreas para agricultura ou outras atividades sustentáveis. Para maximizar esses benefícios, é essencial entender os mecanismos de absorção, translocação e sequestro de ETR, bem como o manejo adequado das plantas hiperacumuladoras para evitar a transferência dos contaminantes para outras partes do ecossistema (Grosjean et al., 2020; Liu et al., 2021).

A bioacumulação de ETR em samambaias representa um fenômeno complexo com implicações significativas para a ecologia e o manejo ambiental. Enquanto a toxicidade associada à acumulação desses elementos apresenta desafios, a utilização de plantas hiperacumuladoras na fitorremediação oferece uma oportunidade valiosa para mitigar os impactos da contaminação por ETR. Estudos contínuos são necessários para aprimorar as técnicas de fitorremediação e explorar plenamente o potencial dessas plantas na gestão de solos contaminados, enquanto se minimizam os riscos ecológicos associados à bioacumulação (Tyler, 2004; Cunningham et al., 1995). Com o avanço das pesquisas, espera-se que novas espécies e mecanismos de bioacumulação sejam identificados, ampliando o uso das samambaias e outras plantas hiperacumuladoras em estratégias de remediação ambiental. A integração de conhecimentos sobre a biologia das plantas e os processos químicos envolvidos na acumulação de ETR será crucial para o sucesso da fitorremediação como uma ferramenta de gestão sustentável dos ecossistemas afetados por atividades industriais e mineradoras (Shan et al., 2003; Liu et al., 2021; Guo et al., 1996).

3.4. Espectrometria de Massa com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS)

A espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) é uma técnica analítica que permite a detecção e quantificação de elementos traço em

amostras ambientais, utilizando um plasma de argônio para ionizar os elementos presentes. Os íons gerados são separados com base na sua razão massa/carga (m/z) e detectados, permitindo a análise de múltiplos elementos simultaneamente. O ICP-MS é composto por um nebulizador, que transforma a amostra líquida em aerossol, a tocha de plasma, onde ocorre a ionização dos elementos, e o analisador de massa, que separa e detecta os íons (Moore, 1989).

O ICP-MS é amplamente aplicado na análise de ETR em diferentes matrizes ambientais devido à sua alta sensibilidade e capacidade de detecção de elementos em concentrações muito baixas (Bowen, 1979; Alvarenga, 2019). Estudos como o realizado por Khan et al. (2017), utilizaram ICP-MS para analisar as concentrações de ETR em plantas e solos de área de mineração desativada em Perak, Malásia, fornecendo dados críticos sobre a bioacumulação desses elementos em diferentes partes das plantas. Da mesma forma, Ashraf et al. (2022) empregaram ICP-MS para quantificar ETR leves em plantas coletadas de uma área de mineração em Minas Gerais, Brasil, destacando a capacidade da técnica em avaliar a fração bioacessível dos elementos no solo, o que é fundamental para identificar espécies hiperacumuladoras. Miao et al. (2011) também utilizaram ICP-MS para determinação de ETR no campo de ouro de Hetai, Guangdong, China, contribuindo para a compreensão dos padrões de distribuição desses elementos nos sistemas solo-planta.

Entre as principais vantagens do ICP-MS estão sua alta precisão, baixos limites de detecção, e a capacidade de realizar análises multielementares em um único ensaio, o que é essencial para estudos ambientais que envolvem múltiplos contaminantes. A resolução isotópica do ICP-MS é particularmente útil para a identificação de elementos específicos em amostras complexas, como as que envolvem solos contaminados por ETR. Essa técnica possibilita o monitoramento de metais em níveis traço com precisão, o que é vital para o estudo de bioacumulação e fitorremediação de elementos potencialmente tóxicos (Rodriguez et al., 2021; Sinclair et al., 1998).

Embora o ICP-MS ofereça várias vantagens, a técnica também apresenta algumas limitações e desafios. Conforme destacado por Rodriguez et al. (2021), interferências espectrais, como sobreposições de íons com massas semelhantes, e interferências não espectrais, como a presença de matrizes complexas, podem comprometer a precisão das medições. Esses desafios exigem cuidados na

calibração do equipamento e na seleção dos modos de análise para minimizar os erros. Sinclair et al. (1998) também mencionam que a preparação de amostras, especialmente de matrizes ambientais complexas é um fator crítico para reduzir as interferências e garantir resultados precisos, o que pode complicar o uso do ICP-MS em certas aplicações.

A escolha desta técnica analítica é especialmente relevante em estudos de bioacumulação de ETR em plantas, solos e água. No estudo de Ashraf et al. (2022), por exemplo, o ICP-MS permitiu a análise detalhada dos níveis de ETR em samambaias e outras espécies investigadas, como *Christella dentata*. Essa técnica oferece uma combinação única de sensibilidade, precisão e capacidade multielementar, que é crucial para entender os processos de bioacumulação e distribuição de ETR no ambiente, fornecendo dados essenciais para o desenvolvimento de estratégias de manejo ambiental das áreas contaminadas (Khan et al., 2017; Miao et al., 2011).

3.5. *Lycopodium cf. clavatum L*

Lycopodium cf. clavatum L., comumente conhecido como "musgo-de-clube", é uma planta herbácea perene da família Lycopodiaceae, amplamente distribuída em regiões temperadas e tropicais, particularmente em florestas, áreas montanhosas e pastagens de solos ácidos e bem drenados. Morfologicamente, a planta é caracterizada por caules longos, ramificados e rastejantes, que podem se estender por vários metros. Esse grupo é um dos mais antigos de plantas terrestres, com registros fósseis que remontam ao período Devoniano, aproximadamente 400 milhões de anos atrás, demonstrando uma longa história evolutiva (Øllgaard, 1987).



Figura 1: *Lycopodium cf. clavatum L* (Fonte: autoria própria)



Figura 2: *Lycopodium cf. clavatum L* (Fonte: autoria própria)

As licófitas, incluindo o Lycopodium cf. clavatum, são caracterizadas pela presença de microfilos, folhas pequenas com uma única veia central, e um ciclo de vida que envolve alternância de gerações, onde o esporófito (a fase dominante) produz esporos através de estruturas especializadas chamadas esporângios (Øllgaard, 1975). Esses esporângios são frequentemente agrupados em estróbilos, que se assemelham a cones e são uma característica distintiva do gênero Lycopodium (Øllgaard, 1992). Biologicamente, as licófitas desempenham um papel ecológico

importante em seus habitats, contribuindo para a formação do solo e a retenção de umidade. As estruturas reprodutivas, chamadas esporófitos, lembram pequenos cones, produzindo esporos que são dispersos pelo vento e utilizados tradicionalmente em várias aplicações, incluindo na medicina e na farmacologia (Øllgaard, 1987; Øllgaard & Windisch, 1987).

De acordo com Øllgaard (1992), Lycopodium cf. clavatum se destaca dentro da família Lycopodiaceae por sua capacidade de adaptação a diversos habitats, incluindo áreas perturbadas. Essa adaptabilidade é um fator chave que contribui para seu uso como bioindicador em estudos ambientais, especialmente em áreas sujeitas à contaminação por metais e ETR. A diversidade genética da espécie é evidente nas variações morfológicas observadas em populações de diferentes altitudes e latitudes, sugerindo uma ampla capacidade de ajuste a condições ambientais adversas (Øllgaard, 1995).

O Lycopodium cf. clavatum foi escolhido primeiramente por sua abundância em todos os pontos de coleta na área da INB Caldas, o que facilita a comparação dos resultados em diferentes locais de amostragem. Além disso, a espécie foi selecionada para estudos de bioacumulação devido à sua capacidade de crescer em ambientes adversos e acumular metais e ETRs, o que é crucial para avaliar a biodisponibilidade desses elementos em áreas de mineração, como a INB Caldas. Sua escolha se justifica pela resiliência da planta e pela sua eficácia como bioindicador, que reflete com precisão as condições de contaminação do solo (Øllgaard, 1995).

A combinação de suas propriedades bioativas e resiliência ambiental faz do Lycopodium cf. clavatum uma ferramenta importante na mitigação dos impactos ecológicos associados à mineração e outras atividades industriais que envolvam ETR.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Acessórios e Equipamentos

Para a realização deste estudo, foram utilizados diversos acessórios e equipamentos específicos que garantiram a precisão e a eficiência dos processos de preparação e análise das amostras vegetais. A seguir, são detalhados os principais equipamentos utilizados:

- 6875 Freezer/Mill (SPEX SamplePrep, EUA)

Este equipamento foi utilizado para moer as amostras vegetais, possibilitando a obtenção de um pó fino e homogêneo. A moagem criogênica com o Freezer/Mill é fundamental para preservar a integridade dos compostos e evitar a perda de elementos voláteis, além de assegurar que as amostras estejam adequadamente preparadas para os processos subsequentes de digestão e análise.

- Sistema de Digestão por Micro-ondas (Milestone, modelo ETHOS UP, Itália).

O sistema de micro-ondas foi utilizado para a digestão das amostras vegetais, utilizando ácido nítrico (HNO_3) concentrado e bidestilado. Esse método é eficiente para quebrar a matriz orgânica das amostras, facilitando a liberação dos elementos traços (TR) para posterior análise. A escolha do sistema de micro-ondas se deu pela sua capacidade de realizar digestões rápidas e seguras, com controle rigoroso de temperatura e pressão, garantindo a completa decomposição das amostras.

- Espectrômetro de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (Thermo Scientific™, modelo iCAP RQ ICP-MS, Alemanha)

Este equipamento foi utilizado para a determinação quantitativa dos elementos TR nas amostras vegetais. O ICP-MS foi calibrado e testado previamente com padrões certificados para assegurar a exatidão dos resultados.

- Sistema de Purificação de Água (Merck Millipore, modelo Direct-Q® 5 UV, Alemanha)

A água ultrapura utilizada em todas as etapas de lavagem e diluição das amostras foi obtida através deste sistema de purificação. O uso de água ultrapura é crucial para minimizar possíveis contaminações que possam comprometer a qualidade dos resultados analíticos.

- Outros Acessórios

Incluem balanças analíticas para pesagem precisa das amostras, pipetas automáticas para a adição controlada de reagentes, e materiais de vidro devidamente lavados e acidificados para evitar contaminações cruzadas.

Todos os acessórios e equipamentos foram calibrados e mantidos conforme as especificações dos fabricantes, garantindo a reprodutibilidade e a confiabilidade dos resultados obtidos ao longo do estudo. Além disso, os materiais de laboratório, como balões volumétricos, pinças, espátulas, entre outros, foram descontaminados em banho ácido (HNO_3) a 20% por 24 horas e lavados diversas vezes com água ultrapura para evitar contaminações e assegurar a precisão das análises.

4.2. Area de Estudo

A área de estudo desta pesquisa é a Unidade em Descomissionamento de Caldas (UDC), localizada próxima ao município de Caldas, ao sul do estado de Minas Gerais, Brasil. Esta unidade é administrada pelas Indústrias Nucleares do Brasil (INB) e representa um importante complexo minerador em fase de descomissionamento e restauração ambiental. Inaugurada em 1982, a unidade de Caldas foi a primeira no país a realizar a extração e processamento de minério para a produção de concentrado de urânio, atendendo, assim, a demanda interna de energia nuclear. Suas atividades de mineração e beneficiamento ocorreram até 1995, quando, com o esgotamento econômico dos recursos de urânio, a unidade foi desativada e entrou em um processo de descomissionamento (INB, 2023).

Atualmente, a UDC é objeto de uma série de iniciativas de gestão ambiental com o objetivo de minimizar os impactos das atividades de mineração e promover a recuperação da área. Essas medidas incluem o monitoramento e controle dos resíduos remanescentes e da qualidade do solo e da água, além de práticas de revegetação e manejo de rejeitos. O local apresenta características geológicas e ambientais específicas, resultado de anos de atividade mineradora, o que torna o ambiente ideal para estudos sobre a dispersão e a bioacumulação de ETR em organismos vegetais (INB, 2020).

A região de Caldas, em Minas Gerais, é conhecida por suas atividades de mineração que resultaram em solos com concentrações variáveis de Elementos de Terras Raras (ETR). Esses elementos frequentemente estão associados a minerais de urânio e fosfato, influenciando o comportamento e a saúde dos ecossistemas locais. Estudos indicam que o Complexo Alcalino de Poços de Caldas (CAPC) abriga

ocorrências significativas de urânio, tório e ETR, com destaque para mineralizações de urânio-molibdênio (U-Mo), urânio-zircônio (U-Zr) e tório-ETR (Figueredo *et al.*, 2018). A escolha da UDC como área de estudo é relevante para a pesquisa, pois permite avaliar como as atividades de mineração de urânio e os processos de restauração ambiental afetam a distribuição e a biodisponibilidade dos ETR no solo e nas plantas, oferecendo informações valiosas para o desenvolvimento de estratégias de monitoramento e remediação ambiental.

A vegetação local inclui espécies herbáceas e arbustivas adaptadas às condições edafoclimáticas da região. Entre essas espécies, *Lycopodium cf. clavatum L.* foi selecionada para o presente estudo por seu potencial de absorção de metais e ETR, além de sua presença em áreas impactadas pela mineração. A análise das concentrações de ETR em *Lycopodium cf. clavatum L.* na UDC permitiu uma avaliação detalhada da distribuição desses elementos no ambiente.

4.3. Coleta de amostra

A coleta de amostras vegetais foi realizada na área da INB Caldas em pontos internos e externos, previamente estabelecidos. Esses pontos foram selecionados com base em critérios internos e já são parte de um monitoramento contínuo das condições ambientais da região. A coleta ocorreu em três diferentes campanhas de campo, e incluiu áreas com diferentes históricos de uso e exposição a atividades antrópicas, como bota-foras, áreas de controle, e a cava da mina.

Os pontos de coleta e suas respectivas coordenadas geográficas, fornecidas pela INB, são descritos a seguir: no Campo 1, foi coletada amostra no local próximo ao Bota-fora 8, localizado nas coordenadas S 21.95796, W 046.51058 (ou S 21º 57.478, W 046º 30.635 em formato alternativo). No Campo 2, foram feitas coletas em três pontos: o primeiro, identificado como Controle, encontra-se nas coordenadas S 21.96938, W 046.48207 (ou S 21º 58.163, W 046º 28.925); o segundo, novamente no Bota-fora 8, está nas coordenadas S 21.95775, W 046.51063 (ou S 21º 57.465, W 046º 30.637); e o terceiro, na Cava da Mina, encontra-se em S 21.94715, W 046.49754 (ou S 21º 56.829, W 046º 29.852). Finalmente, no Campo 3, a coleta ocorreu no Ponto 076, localizado nas coordenadas S 21.93887, W 046.48706 (ou S 21º 56.333, W 046º 29.224).

As plantas coletadas foram imediatamente colocadas em sacos plásticos limpos e rotulados com as informações pertinentes, como o ponto de coleta, a data e

o tipo de amostra. Todo o material coletado foi transportado em caixas térmicas para o laboratório, garantindo a integridade das amostras até o processamento. No laboratório, as amostras passaram por um processo de secagem a temperatura ambiente, sendo uma etapa essencial para a remoção de umidade e preparação adequada para moagem, digestão e posterior análise.

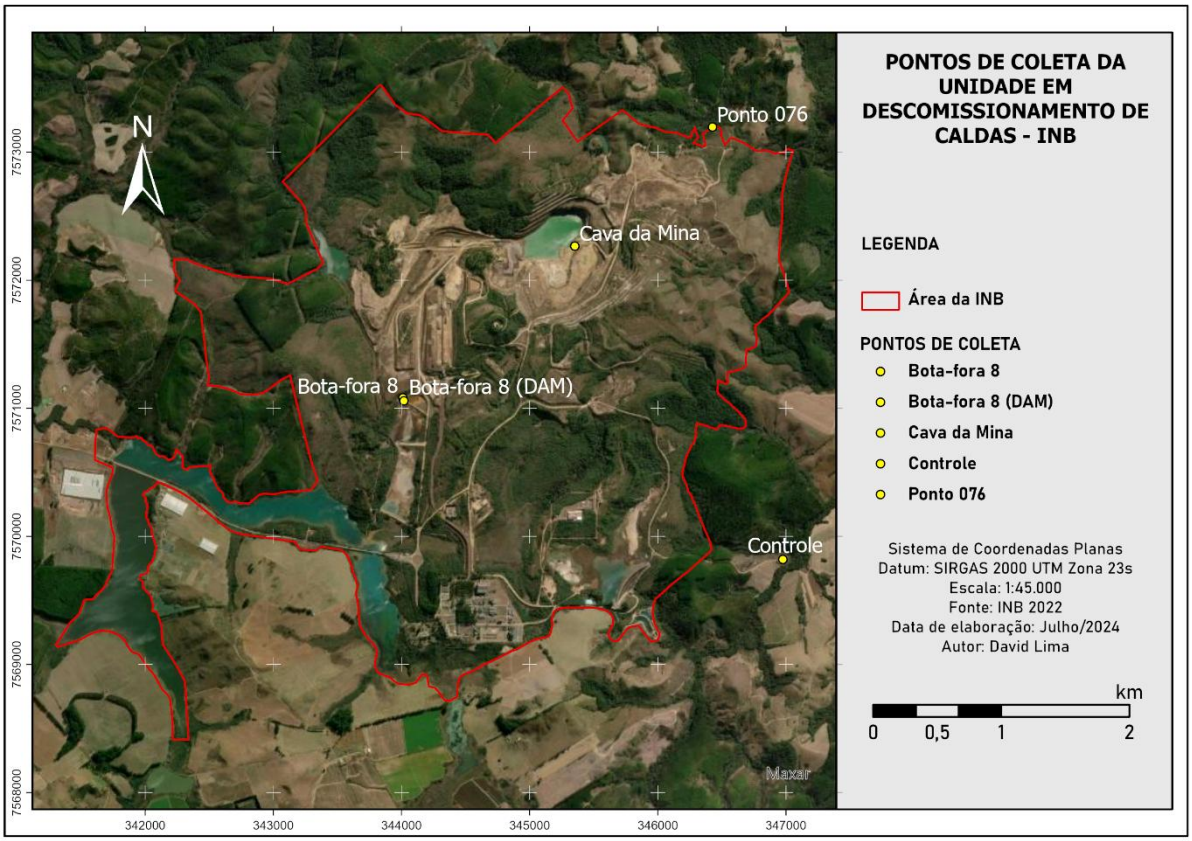


Figura 3: Pontos de coleta e amostragem (Elaborado pelo autor).

4.4. Tratamento e análise de amostras.

O tratamento e a análise das amostras vegetais coletadas seguiram uma metodologia rigorosa para garantir a precisão sobre a biodisponibilidade de ETR na espécie *Lycopodium cf. clavatum L*. Este processo envolveu várias etapas, desde a preparação inicial das amostras até a análise final utilizando a técnica ICP-MS.

Após a coleta, as amostras vegetais foram lavadas cuidadosamente com água ultrapura para remover qualquer impureza superficial, como poeira ou partículas de solo que poderiam interferir nos resultados da análise. As amostras foram compostas exclusivamente pela parte aérea das plantas, incluindo caules e folhas, para avaliar a distribuição dos ETR nessas estruturas específicas.

As partes aéreas das plantas foram submetidas a um processo de secagem a temperatura ambiente, por um período de 24 horas, para remover completamente a umidade. A secagem adequada das amostras é uma etapa crítica, pois assegura que o peso das amostras permaneça constante, eliminando a variabilidade causada pelo conteúdo de água. Após a secagem, as partes das plantas foram moídas utilizando o 6875 Freezer/Mill, um moinho criogênico que permite a obtenção de um pó fino e homogêneo. A moagem criogênica é particularmente importante para manter a integridade dos compostos presentes nas amostras, evitando a perda de elementos voláteis e garantindo a uniformidade necessária para as análises subsequentes.

As amostras moídas foram submetidas ao processo de digestão utilizando um sistema de micro-ondas, eficaz na decomposição da matriz orgânica das plantas. Foram pesados aproximadamente 0,5 gramas de cada amostra, e durante a digestão, as amostras foram tratadas com 10 mL de ácido nítrico (HNO_3) concentrado e bidestilado. A digestão sob micro-ondas oferece controle rigoroso sobre temperatura e pressão, resultando em uma digestão rápida e eficiente que garante a liberação dos elementos traço na forma de íons solúveis.

Após a digestão, as soluções resultantes foram cuidadosamente filtradas para remover quaisquer resíduos sólidos e diluídas para um volume final adequado para análise por ICP-MS. Esta etapa de filtragem e diluição é fundamental para assegurar que as concentrações dos elementos estejam dentro da faixa de detecção do equipamento, além de reduzir o risco de obstrução dos componentes sensíveis do ICP-MS.

4.5. Análise por ICP-MS

A determinação dos analitos foi realizada por ICP-MS. As soluções diluídas foram introduzidas no ICP-MS, onde o plasma acoplado indutivamente gerou íons dos elementos presentes, que foram então separados e detectados com base em suas razões massa/carga. A calibração do ICP-MS foi realizada com padrões multielementares certificados, garantindo a acurácia dos resultados. Além disso, controles de qualidade, como brancos de reagente e padrões de controle, foram analisados para monitorar e corrigir qualquer possível contaminação ou variação sistemática durante o processo analítico.

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

Tabela 1: Condições de operação do ICP-MS

Para assegurar a precisão dos resultados, o Limite de Detecção (LD) e o Limite de Quantificação (LQ) foram determinados para cada elemento. Este cálculo foi realizado por meio de 10 análises de amostras "Branco" para cada ETR, nas quais se obteve o desvio padrão (DP) dos valores registrados. Em conformidade com os procedimentos analíticos, o LD foi calculado multiplicando-se o desvio padrão por 3, enquanto o LQ foi determinado multiplicando-se o desvio padrão por 10. Essa

metodologia proporciona uma estimativa confiável dos menores níveis de concentração detectáveis e quantificáveis pelo equipamento.

Amostras	139La (STDR)	140Ce (STDR)	141Pr (STDR)	146Nd (STDR)	147Sm (STDR)	153Eu (STDR)	157Gd (STDR)	163Dy (STDR)	165Ho (STDR)	166Er (STDR)	169Tm (KEDR)	172Yb (STDR)	175Lu (KEDR)
Branco	0,143	-0,196	0,193	0,092	0,099	-0,052	0,276	0,365	0,661	0,605	0,139	0,495	0,290
Branco	0,143	-0,197	0,192	0,094	0,096	-0,051	0,276	0,364	0,661	0,605	0,138	0,494	0,291
Branco	0,143	-0,197	0,193	0,094	0,096	-0,052	0,275	0,364	0,660	0,604	0,138	0,494	0,288
Branco	0,150	-0,189	0,193	0,095	0,096	-0,051	0,278	0,365	0,661	0,604	0,138	0,494	0,286
Branco	0,146	-0,194	0,193	0,093	0,098	-0,050	0,276	0,365	0,661	0,607	0,138	0,496	0,289
Branco	0,145	-0,192	0,193	0,095	0,096	-0,051	0,276	0,364	0,660	0,605	0,138	0,496	0,256
Branco	0,148	-0,195	0,192	0,094	0,095	-0,049	0,276	0,365	0,661	0,605	0,139	0,495	0,257
Branco	0,147	-0,195	0,194	0,095	0,097	-0,051	0,278	0,365	0,661	0,606	0,138	0,495	0,264
Branco	0,154	-0,193	0,194	0,097	0,096	-0,051	0,277	0,365	0,660	0,605	0,138	0,495	0,256
Branco	0,148	-0,195	0,194	0,095	0,097	-0,050	0,275	0,364	0,661	0,606	0,139	0,497	0,248
Branco	0,149	-0,195	0,193	0,096	0,096	-0,050	0,278	0,365	0,661	0,606	0,138	0,496	0,249
Branco	0,150	-0,195	0,193	0,095	0,098	-0,050	0,277	0,364	0,661	0,605	0,138	0,495	0,233
DP	0,0032	0,0023	0,0006	0,0014	0,0011	0,0009	0,0012	0,0006	0,0004	0,0008	0,0005	0,0009	0,0201
LD	0,0096	0,0069	0,0019	0,0041	0,0034	0,0027	0,0035	0,0018	0,0013	0,0024	0,0015	0,0026	0,0604
LQ	0,0320	0,0228	0,0063	0,0138	0,0113	0,0089	0,0118	0,0059	0,0045	0,0079	0,0051	0,0086	0,2014

Tabela 2: LD e LQ dos ETR por ICP-MS (Campo 1)

Amostras	139La (STDR)	140Ce (STDR)	141Pr (STDR)	146Nd (STDR)	147Sm (STDR)	153Eu (STDR)	157Gd (STDR)	163Dy (STDR)	165Ho (STDR)	166Er (STDR)	169Tm (KEDR)	172Yb (STDR)	175Lu (KEDR)
Branco	-0,0760	0,5955	0,4199	0,4343	-0,4890	-0,4258	-0,4610	-0,5564	-0,6636	-0,5410	-0,0090	-0,5295	0,1031
Branco	-0,0891	0,8343	0,4076	0,4195	-0,5061	-0,4448	-0,4796	-0,5775	-0,6798	-0,5592	-0,0258	-0,5461	0,0866
Branco	-0,0344	0,6505	0,4222	0,4626	-0,4826	-0,4282	-0,4587	-0,5596	-0,6683	-0,5446	-0,0208	-0,5312	0,0950
Branco	-0,0406	0,8530	0,4102	0,4498	-0,5046	-0,4508	-0,4766	-0,5779	-0,6864	-0,5631	-0,0344	-0,5523	0,0808
Branco	0,0016	0,6484	0,4067	0,4283	-0,5130	-0,4540	-0,4882	-0,5841	-0,6890	-0,5674	-0,0373	-0,5552	0,0778
Branco	-0,0629	0,5881	0,3999	0,4125	-0,5192	-0,4570	-0,4916	-0,5868	-0,6921	-0,5706	-0,0392	-0,5591	0,0761
Branco		0,7187	0,4187	0,4538	-0,5053	-0,4477	-0,4643	-0,5792	-0,6850	-0,5609	-0,0323	-0,5487	0,0835
Branco	-0,0530	0,6478	0,4053	0,4184	-0,5109	-0,4502	-0,4866	-0,5822	-0,6865	-0,5636	-0,0298	-0,5521	0,0847
Branco	-0,0372	0,9375	0,4143	0,4435	-0,5086	-0,4487	-0,4796	-0,5779	-0,6858	-0,5631	-0,0315	-0,5505	0,0826
Branco	-0,0492	0,7178	0,4183	0,4350	-0,4975	-0,4343	-0,4715	-0,5628	-0,6697	-0,5482	-0,0111	-0,5381	0,1016
DP	0,0516	0,1184	0,0074	0,0165	0,0111	0,0109	0,0116	0,0108	0,0099	0,0100	0,0105	0,0101	0,0095
LD	0,1549	0,3552	0,0223	0,0496	0,0333	0,0326	0,0348	0,0323	0,0296	0,0301	0,0314	0,0302	0,0286
LQ	0,5164	1,1839	0,0745	0,1654	0,1111	0,1087	0,1162	0,1077	0,0988	0,1003	0,1045	0,1007	0,0952

Tabela 3: LD e LQ dos ETR por ICP-MS (Campo 2)

Amostras	139La (STD)	140Ce (STD)	141Pr (STD)	146Nd (STD)	147Sm (STD)	151Eu (STD)	157Gd (STD)	162Dy (STD)	165Ho (STD)	166Er (STD)	169Tm (KED)	172Yb (STD)	176Lu (KED)
Branco	0,0994	-1,2753	-0,4934	2,5225	0,8359	0,4114	0,8873	0,2649	-0,7195	0,1699	-0,3799	0,4239	0,6366
Branco	-0,1046	-1,6517	-0,8740	2,3379	0,6359	0,1588	0,6943	0,0483	-1,0833	-0,0409	-1,4178	0,2052	0,0761
Branco	-0,0905	-1,6324	-0,8599	2,3453	0,6459	0,1659	0,7003	0,0559	-1,0704	-0,0329	-1,3950	0,2122	0,0896
Branco	-0,0945	-1,6379	-0,8701	2,3376	0,6382	0,1604	0,6950	0,0508	-1,0818	-0,0390	-1,4227	0,2063	0,0722
Branco	-0,0757	-1,6080	-0,8350	2,3572	0,6561	0,1814	0,7164	0,0714	-1,0492	-0,0211	-1,3261	0,2248	0,1248
Branco	0,2106	-1,1509	-0,7893	2,4147	0,6579	0,1821	0,7184	0,0667	-1,0536	-0,0232	-1,3572	0,2212	0,1074
Branco	0,2686	-0,8734	-0,8012	2,4108	0,6465	0,1636	0,7090	0,0573	-1,0794	-0,0370	-1,4197	0,2094	0,0824
Branco	0,1400	-1,2591	-0,8275	2,3896	0,6451	0,1653	0,7044	0,0560	-1,0757	-0,0365	-1,4100	0,2113	0,0813
Branco	0,1320	-1,2704	-0,8263	2,3892	0,6447	0,1628	0,7045	0,0546	-1,0791	-0,0370	-1,4200	0,2080	0,0747
Branco	0,1303	-1,2688	-0,8285	2,3890	0,6450	0,1641	0,7040	0,0540	-1,0788	-0,0373	-1,4196	0,2088	0,0765
DP	0,1399	0,2608	0,1114	0,0549	0,0604	0,0777	0,0582	0,0660	0,1122	0,0648	0,3238	0,0674	0,1745
LD	0,4198	0,7824	0,3341	0,1647	0,1812	0,2330	0,1745	0,1981	0,3367	0,1944	0,9714	0,2021	0,5236
LQ	1,3994	2,6079	1,1135	0,5491	0,6040	0,7767	0,5815	0,6604	1,1222	0,6479	3,2379	0,6735	1,7453

Tabela 4: LD e LQ dos ETR por ICP-MS (Campo 3)

Os dados obtidos do ICP-MS foram processados utilizando softwares específicos que realizaram a correção dos sinais com base nos fatores de calibração e nas respostas dos controles de qualidade. As concentrações dos ETR foram então calculadas e comparadas com valores de referência para avaliar a presença e a biodisponibilidade desses elementos nas diferentes partes das plantas.

5. RESULTADOS

Os dados de concentração dos ETRs nos diferentes pontos amostrados mostram variações significativas entre os elementos leves (La-Gd) e pesados (Dy-Lu), refletindo o impacto das atividades mineradoras em cada local.

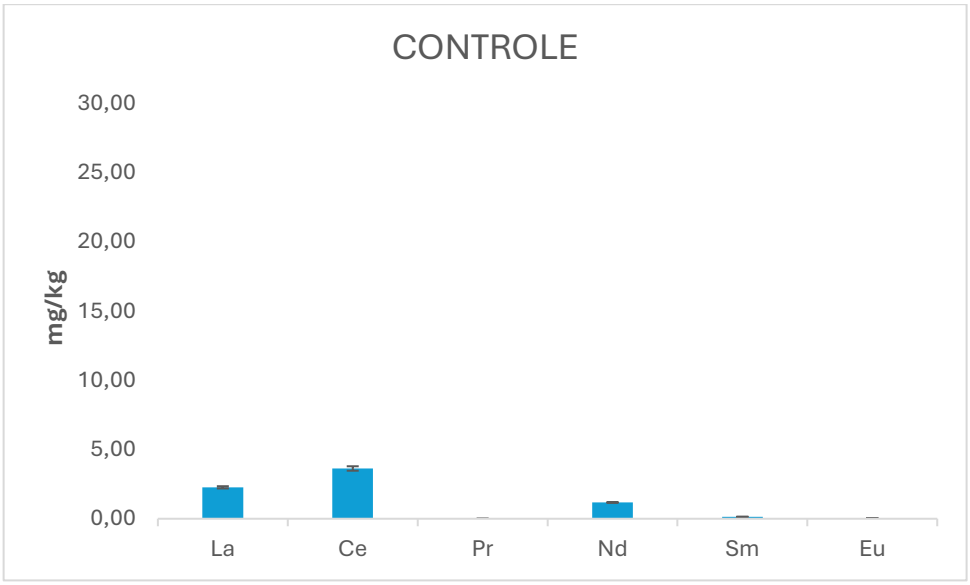


Figura 4: Concentrações de ETR Leves no Ponto Controle

No ponto Controle, os ETR apresentaram as menores concentrações, refletindo uma área sem impacto direto de atividades mineradoras. Entre os ETR leves, destacam-se o La e o Ce com valores de 2,27 mg/kg e 3,63 mg/kg, respectivamente. O praseodímio (Pr) e Nd apresentaram concentrações menores , sendo Pr abaixo do limite de detecção (LD) e Nd em 1,17 mg/kg, o que indica uma baixa mobilidade desses elementos no solo.

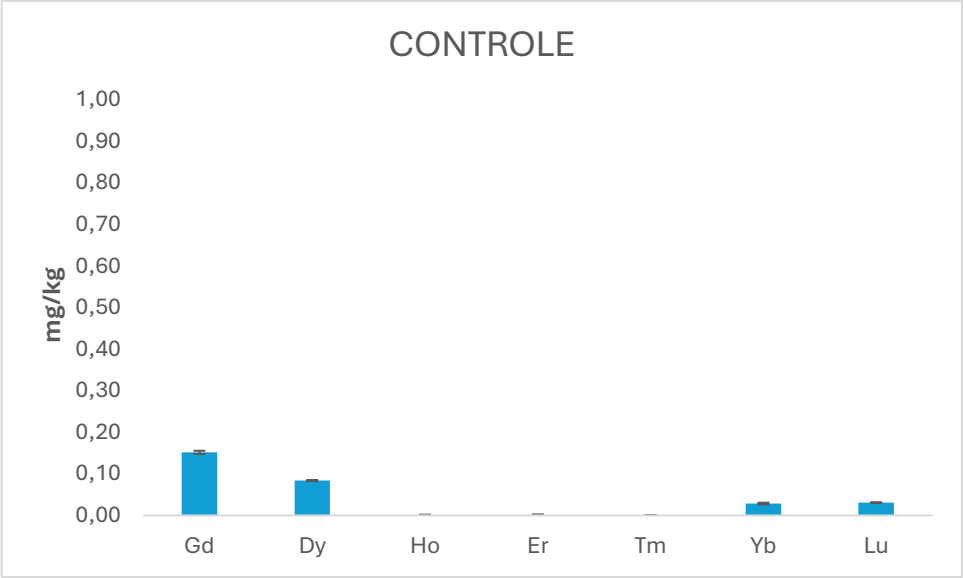


Figura 5: Concentrações de ETR Pesados no Ponto Controle

Entre os ETR pesados, os valores também foram menores, com Gd em 0,15 mg/kg e Dy em 0,08 mg/kg. Outros elementos pesados, como Ho, Er, Tm e Lu, estão próximos ou abaixo do LD. Esses baixos níveis sugerem que, na ausência de atividades de mineração, tanto os ETR leves quanto os pesados têm mobilidade limitada e permanecem em concentrações residuais no solo e plantas.

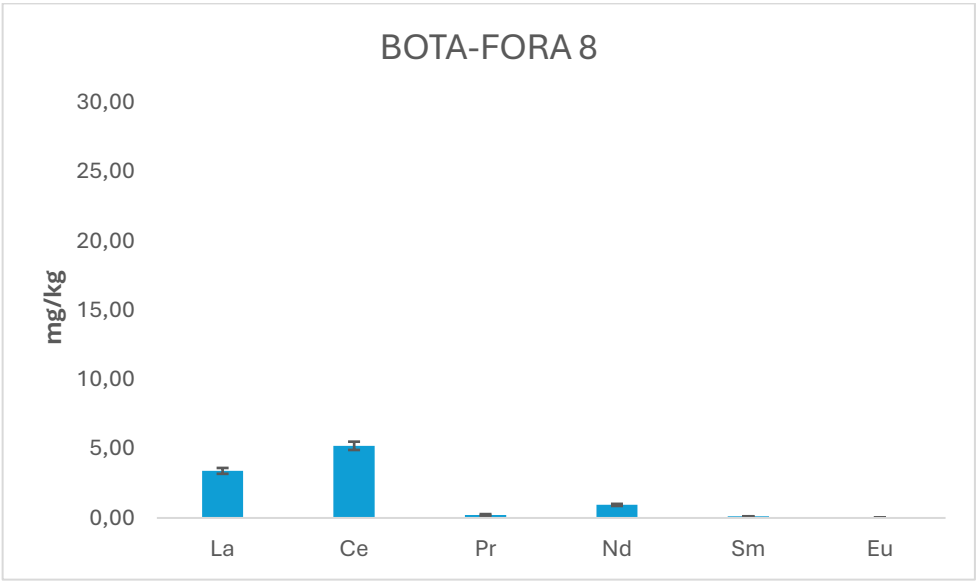


Figura 6: *Concentrações de ETR Leves no Ponto Bota-fora 8*

No Bota-fora 8, as concentrações de ETR aumentaram em relação ao ponto controle, evidenciando a influência da pilha de rejeitos. Entre os ETR leves, o La e o Ce apresentam valores de 3,40 mg/kg e 5,21 mg/kg, respectivamente, enquanto o Pr está em 0,21 mg/kg e o Nd em 0,94 mg/kg. Esse aumento moderado pode indicar que o Bota-fora 8 possa ser uma área de acumulação intermediária, onde o descarte de resíduos contribui para a elevação das concentrações de ETR leves.

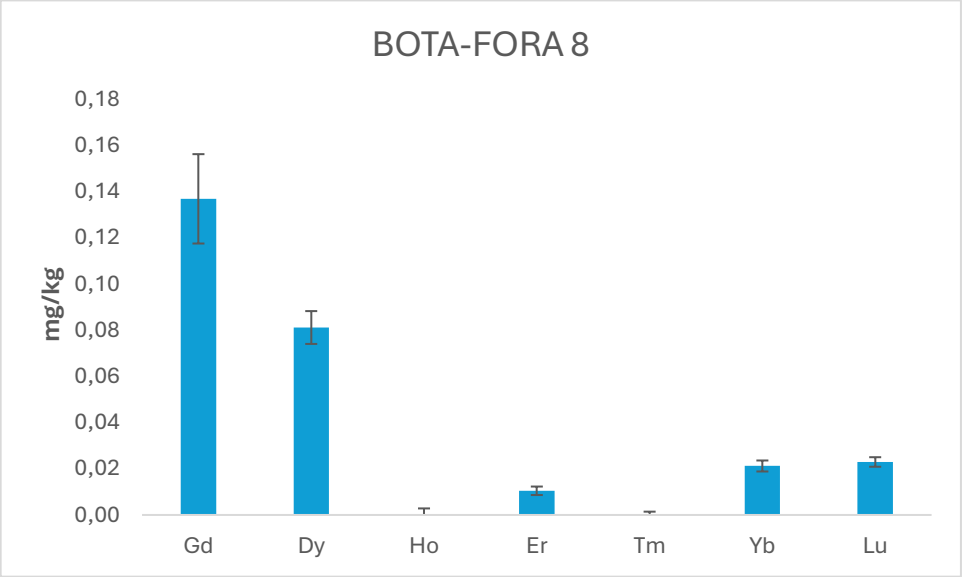


Figura 7: Concentrações de ETR Pesados no Ponto Bota-fora 8

Para os ETR pesados, os valores são ligeiramente mais baixos do que os dos leves. O Gd e o Dy foram registrados em 0,14 mg/kg e 0,08 mg/kg, respectivamente, e o Er em 0,01 mg/kg, enquanto Ho, Tm e Lu estão abaixo do LD. Estes dados sugerem que os ETR pesados têm menor mobilidade em comparação com os leves do Bota-fora 8, refletindo a dispersão limitada em locais de descarte.

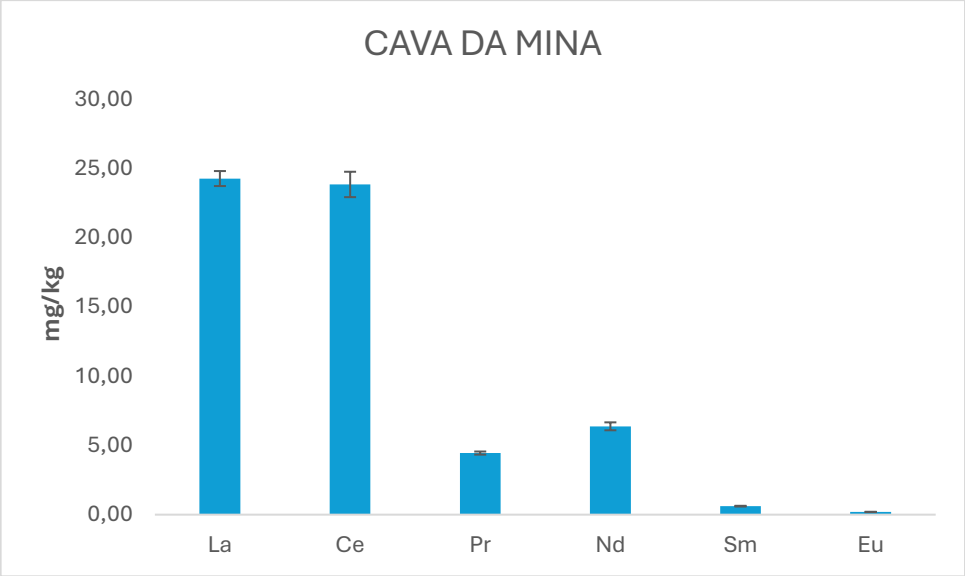


Figura 8: Concentrações de ETR Leves no Ponto Cava da Mina

A Cava da Mina apresentou as maiores concentrações tanto para os ETR leves quanto para os pesados, destacando-se como a área maior impactada. Entre os ETR leves, o La e o Ce registraram os valores mais elevados, com 24,26 mg/kg e 23,84 mg/kg, respectivamente, seguidos por Pr em 4,45 mg/kg e Nd em 6,38 mg/kg. Esses altos níveis são indicativos de intensa mobilidade e biodisponibilidade dos ETR leves em solos sujeitos à mineração intensiva.

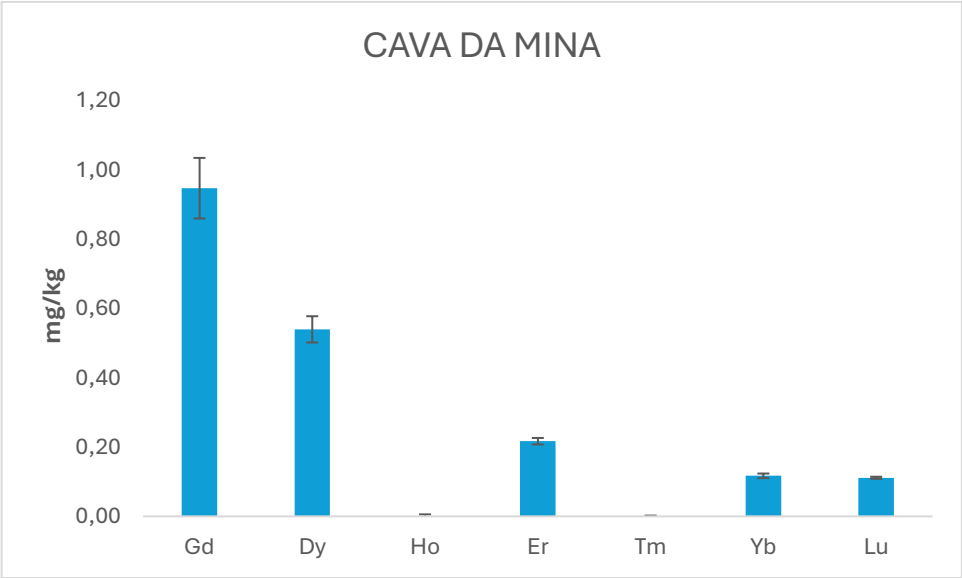


Figura 9: Concentrações de ETR Pesados no Ponto Cava da Mina

Os ETR pesados na Cava da Mina também atingiram valores elevados em comparação com os outros pontos. O Gd foi registrado em 0,95 mg/kg, o Dy em 0,54 mg/kg e o Er em 0,22 mg/kg. Outros elementos pesados, como Ho e Lu, não foram detectados. Esses resultados indicam que, conforme a literatura, os ETR pesados, embora presentes em concentrações significativas, apresentam menor mobilidade em comparação com os ETR leves, possivelmente devido a interações com minerais do solo que limitam sua movimentação.

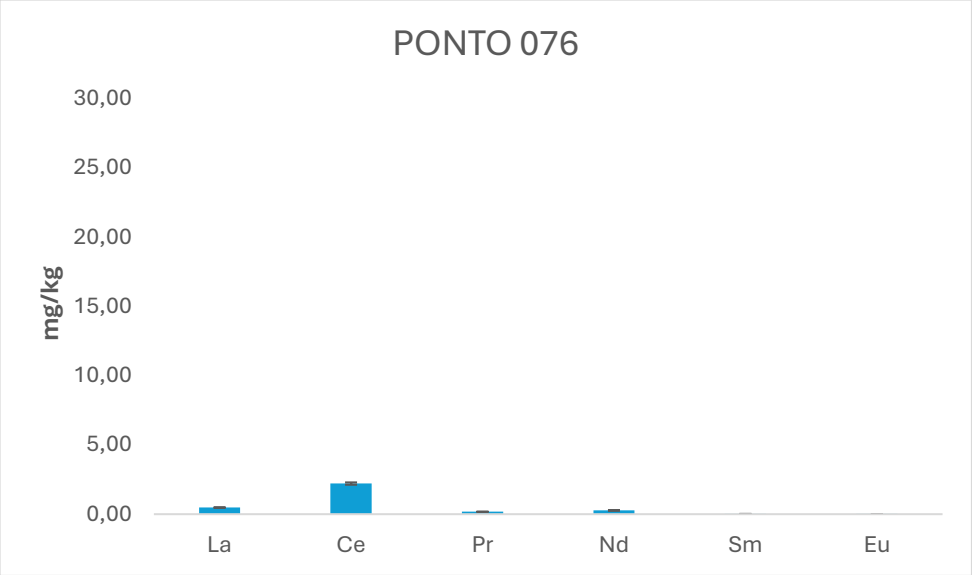


Figura 10: Concentrações de ETR Leves no Ponto Ponto 076

O Ponto 076 apresentou concentrações intermediárias de ETR leves e pesados, refletindo uma área de transição com menor impacto das atividades mineradoras. Entre os ETR leves, o La foi registrado em 0,48 mg/kg e o Ce em 2,21 mg/kg, enquanto Pr e Nd apresentaram valores de 0,18 mg/kg e 0,27 mg/kg, respectivamente. Esses valores são superiores aos do ponto controle, mas significativamente menores do que os da Cava da Mina, indicando uma exposição limitada.

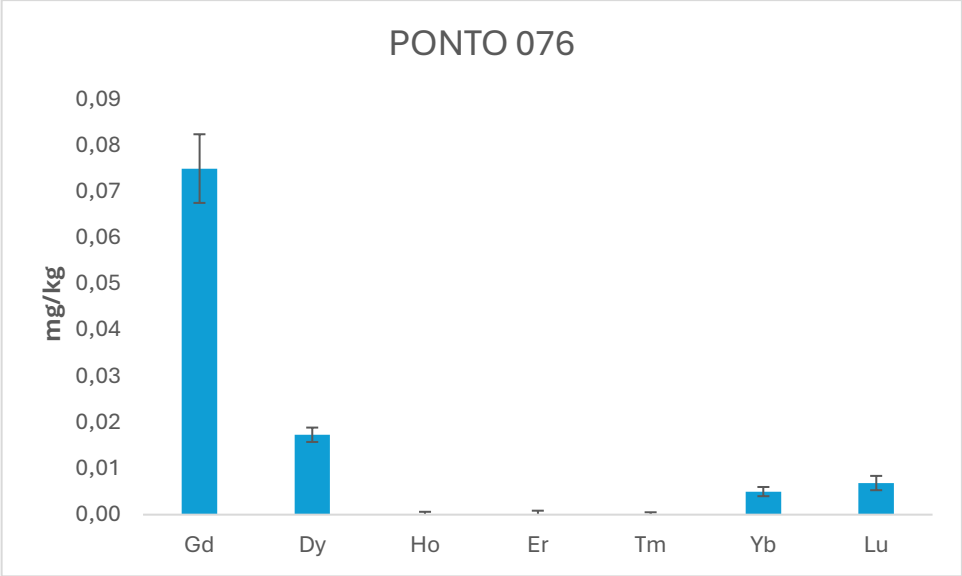


Figura 11: Concentrações de ETR Pesados no Ponto Ponto 76

Quanto aos ETR pesados, o Gd e o Dy apresentaram as menores concentrações entre os pontos impactados, com valores de 0,07 mg/kg e 0,02 mg/kg, respectivamente. Ho, Er, Tm e Lu estão abaixo do LD, sugerindo uma mobilidade ainda mais limitada dos ETR pesados neste ponto.

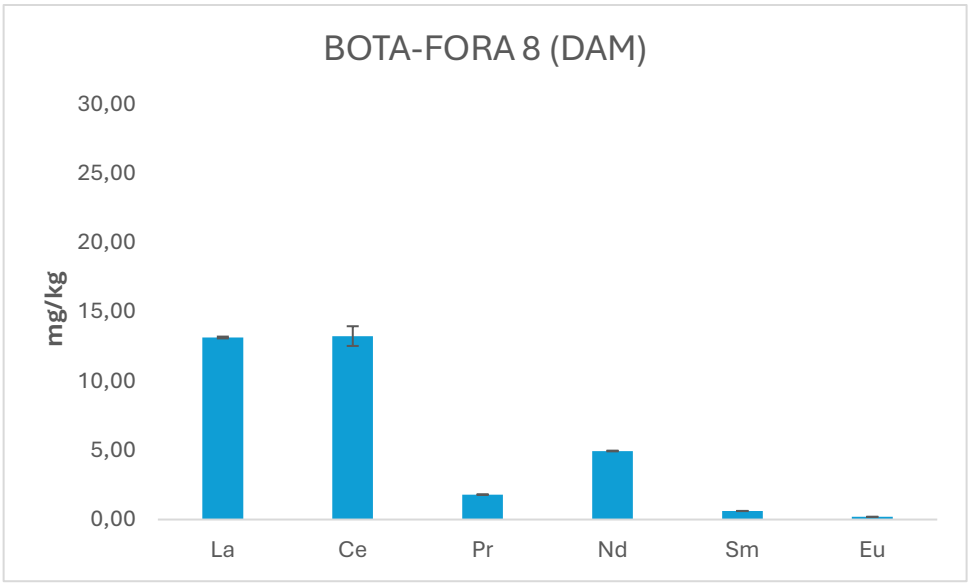


Figura 12: Concentrações de ETR Leves no Ponto Bota-fora 8 (DAM)

No Bota-fora 8 (DAM), próximo à área de drenagem ácida da mina, as concentrações de ETR são relativamente elevadas, embora ainda menores que na

Cava da Mina. Entre os ETR leves, o La e o Ce foram registrados em 13,14 mg/kg e 13,24 mg/kg, respectivamente, enquanto o Pr foi de 1,80 mg/kg e o Nd de 4,95 mg/kg. Esses valores refletem o impacto do descarte direto de materiais minerados, que enriquece o solo com elementos leves. A drenagem ácida da mina (DAM) pode atuar como uma fonte significativa de ETR, com concentrações que podem ser até duas ordens de magnitude mais altas do que em águas continentais e oceânicas, resultando em um enriquecimento adicional do solo com esses elementos (Ayora et al., 2015).

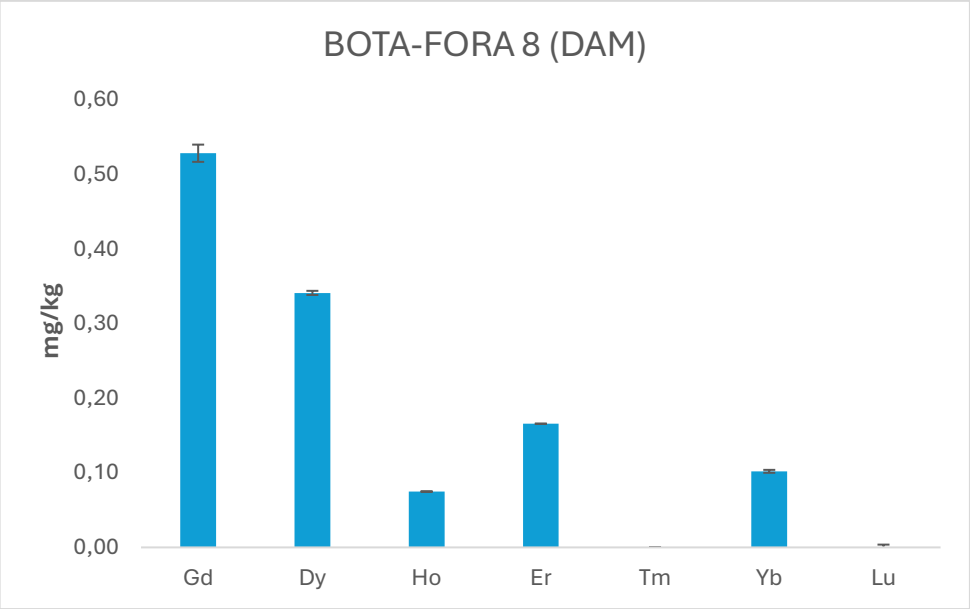


Figura 13: Concentrações de ETR Pesados no Ponto Bota-fora 8 (DAM)

Para os ETR pesados, o Gd e o Dy foram registrados em 0,53 mg/kg e 0,34 mg/kg, com uma presença notável de Er em 0,17 mg/kg. Esses dados indicam que, embora os ETR pesados sejam menos móveis, o descarte de resíduos no Bota-fora 8 (DAM) ainda contribui para uma concentração significativa desses elementos no solo.

6. DISCUSSÃO

A análise das concentrações de ETR nos pontos de coleta revelou uma distribuição desigual desses elementos, indicando o impacto direto das atividades de mineração e descarte de rejeitos sobre a mobilidade e biodisponibilidade de ETR no solo. Observou-se que a Cava da Mina apresentou as maiores concentrações dos ETR leves, especialmente de La e Ce, que apresentaram 24,26 mg/kg e 23,84 mg/kg, respectivamente. Estes níveis reforçam a elevada mobilidade e disponibilidade dos ETR leves em áreas onde há mineração intensa. Em contraste, o ponto controle registrou as menores concentrações desses elementos, sugerindo que, em locais sem atividades de mineração, os ETR permanecem em níveis baixos, com baixa mobilidade no solo. No ponto controle, os níveis de ETR foram baixos, indicando a baixa mobilidade em áreas sem influência mineradora. Esses dados sugerem que a planta pode ser um bioindicador eficaz para monitorar a presença de ETR em áreas mineradas, além de potencialmente auxiliar em estratégias de fitorremediação.

A presença de elementos terras raras (ETR) no ambiente tem sido amplamente estudada devido ao seu impacto potencial em sistemas ecológicos e agrícolas. Em solos agrícolas, estudos demonstram que a bioacumulação de ETR, como lantânio (La) e cério (Ce), é influenciada por fatores químicos e físicos do solo (Tyler, 2004). No entanto, diretrizes específicas para limites seguros de concentração ainda são limitadas em muitos países, incluindo os Estados Unidos, onde a EPA não define padrões específicos para ETR. Por outro lado, na China, onde o uso de fertilizantes à base de ETR é comum, estudos ressaltam a importância de controlar a acumulação desses elementos no solo para evitar efeitos ambientais adversos (Liang *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2019).

Esses resultados corroboram estudos anteriores que associam o aumento da mobilidade dos ETR em solos ácidos e ricos em matéria orgânica, típicos de áreas mineradas (Forsyth *et al.*, 2023). Esses padrões foram consistentes com o observado por Brioschi *et al.* (2013), que relatam uma distribuição preferencial de elementos leves (La-Gd) em áreas impactadas por rejeitos e mineração, em comparação aos elementos pesados (Dy-Lu). Essa diferença de comportamento entre ETR leves e pesados também foi identificada nos pontos de descarte do Bota-fora 8 e do Bota-fora 8 (DAM), onde os ETR leves foram dominantes em concentração, refletindo sua maior capacidade de dispersão.

A planta *Lycopodium cf. clavatum L.*, embora não seja tradicionalmente considerada uma hiperacumuladora de ETR, demonstrou um padrão de acumulação interessante em áreas impactadas. Comparando com outras plantas conhecidas por sua habilidade de bioacumulação em solos contaminados, nota-se que *Christella dentata*, uma hiperacumuladora estudada no Brasil, alcança concentrações muito superiores de La e Ce em áreas mineradas, variando de 190 a 1872 mg/kg em folhas (Ashraf *et al.*, 2022). Embora *Lycopodium cf. clavatum L.* apresente concentrações mais baixas, o padrão de maior concentração de ETR leves em áreas mineradas se assemelha ao comportamento de espécies hiperacumuladoras.

Outro exemplo relevante é a *Dicranopteris linearis*, que em solos ácidos de áreas mineradas apresenta altos níveis de Ce e La, (Khan *et al.*, 2017). Assim como a *Dicranopteris linearis*, *Lycopodium cf. clavatum L.* demonstrou uma predisposição para a acumulação de ETR leves, especialmente nos pontos de maior impacto minerador, como a Cava da Mina. Esses resultados sugerem que*Lycopodium cf. clavatum L.* possui um potencial de absorção alinhado ao de outras espécies adaptadas a ambientes minerados, indicando que essa planta pode ser útil para monitorar a presença de ETR em áreas impactadas.

Os resultados destacaram uma tendência de maior abundância de ETR leves La-Gd em relação aos pesados Dy-Lu em todas as áreas de impacto minerador. Na Cava da Mina, os valores dos ETR leves, como La e Ce, foram notavelmente mais elevados do que os dos ETR pesados, indicando uma mobilidade superior dos elementos leves em solos minerados. Em comparação, os ETR pesados, como o Dy e o Tm, foram detectados em concentrações significativamente menores, mesmo nos pontos com maior contaminação. Esse padrão é corroborado por Liang *et al.* (2005), que identificaram alta mobilidade dos ETR leves em ambientes com características geológicas e químicas similares às de áreas mineradas. Os resultados deste estudo sugerem que *Lycopodium cf. clavatum L.* absorve preferencialmente ETR leves em detrimento dos pesados, indicando que sua utilização para bioindicação ou fitorremediação pode ser especialmente eficaz para elementos como La e Ce, que são mais móveis e biodisponíveis em solos ácidos (Shan *et al.*, 2003).

Embora *Lycopodium cf. clavatum L.* não acumule ETR em níveis tão altos quanto as plantas hiperacumuladoras, seus padrões de absorção, especialmente para os ETR leves, sugerem um potencial para o uso em fitorremediação seletiva e monitoramento ambiental. A presença constante de La e Ce em áreas impactadas

indica que essa espécie poderia ser aplicada para monitorar a dispersão de ETR em áreas de mineração e descarte de rejeitos. Além disso, sua baixa absorção de ETR pesados, como Dy e Tm, pode ser uma vantagem em programas de fitorremediação que buscam remover seletivamente elementos pesados do solo.

7. CONCLUSÃO

Este estudo avaliou a distribuição e absorção de ETR pela planta *Lycopodium cf. clavatum L.* em diferentes pontos de uma área de mineração. Os resultados confirmaram que esta espécie é eficaz na acumulação de ETR, especialmente em áreas diretamente impactadas pela atividade mineradora, onde as concentrações dos elementos leves La e Ce, foram mais elevadas. Observou-se uma clara variabilidade nas concentrações entre os locais de amostragem, destacando a relação entre a intensidade das atividades de mineração e a mobilidade desses elementos no solo, com maior prevalência dos ETR leves em relação aos pesados nos pontos avaliados.

A análise comparativa com outras espécies de plantas hiperacumuladoras, como *Christella dentata* e *Dicranopteris linearis*, reforça que *Lycopodium cf. clavatum L.* compartilha a capacidade de absorver e acumular ETR leves. Ainda que não alcance os níveis de bioacumulação observados em espécies comumente empregadas para fitorremediação, *Lycopodium cf. clavatum L.* demonstrou potencial como bioindicador de contaminação por ETR em áreas mineradas, devido à sua resposta diferenciada em ambientes com variações de contaminação.

Os resultados deste estudo indicam que *Lycopodium cf. clavatum L.* pode ser útil para monitoramento ambiental em áreas mineradas e para entender a dinâmica dos ETR no sistema solo-planta. A presença significativa de ETR leves e a menor acumulação dos ETR pesados sugerem que essa planta pode ser utilizada em estratégias de bioindicação e como ferramenta de manejo ambiental em locais impactados pela mineração.

Estudos futuros serão realizados para aprofundar a compreensão dos mecanismos de absorção de ETR por *Lycopodium cf. clavatum L.*, além da investigação das condições de solo que potencializem sua capacidade de bioacumulação. Esses estudos são essenciais para otimizar o uso desta espécie em programas de remediação ambiental e desenvolver práticas de mineração mais sustentáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRAHAM, J.; DOWLING, K.; FLORENTINE, S. Assessment of potentially toxic metal contamination in the soils of a legacy mine site in Central Victoria, Australia. *Chemosphere*, 2017.

AGUILAR, J.; DORRONSORO, C.; FERNÁNDEZ, E.; FERNÁNDEZ, J.; GARCÍA, I.; MARTÍN, F.; SIMÓN, M. Soil pollution by a pyrite mine spill in Spain: evolution in time. *Environmental Pollution*, v. 132, p. 395-401, 2004.

ALVARENGA, C. F. Validação de metodologias analíticas para determinação de terras raras em amostras ambientais por ICP-MS. 2019. Dissertação (Mestrado em Geologia) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2019.

ASHRAF, N.; RODRIGUES, E. S.; ALMEIDA, E.; 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, 2022.

AYORA, C.; TORRES, E.; LOZANO, A.; MACÍAS, F.; CARRERO, S.; PÉREZ-LÓPEZ, R.; NIETO, J. M. Acid mine drainage: A possible source of rare earth elements. Conference Paper, August 2015.

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, jul. 2019.

BINNEMANS, K.; JONES, P. T.; BLANPAIN, B.; VAN GERVEN, T.; YANG, Y.; WALTON, A.; BUCHERT, M. Recycling of rare earths: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, v. 51, p. 1-22, 2013.

BOWEN, H. J. M. Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press, 1979.

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 and Soil*, v. 366, p. 143-163, 2013.

CAMPANER, V. P.; LUIZ-SILVA, W.; MACHADO, W. Geochemistry of acid mine drainage from a coal mining area and processes controlling metal attenuation in stream waters, southern Brazil. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, v. 86, n. 2, p. 539-554, 2014.

CASTOR, S. B.; HEDRICK, J. B. Rare earth elements. *Industrial minerals and rocks*, v. 7, p. 769-792, 2006.

CUNNINGHAM, S. D.; BERTI, W. R.; HUANG, J. W. Phytoremediation of contaminated soils. *Trends in Biotechnology*, v. 13, p. 393-397, 1995.

FIGUEREDO, V. P. de A.; CARVALHO FILHO, C. A. de; FREITAS, M. E.; MENEZES, M. Â. de B. C.; MOURA, R. R. de; POSSAS, C. R. Aplicação da técnica de ativação neutrônica para avaliação da distribuição de ETR, U e Th em sedimentos fluviais e rejeitos da mina de urânio de Caldas-MG. In: SEMANA DE ENGENHARIA NUCLEAR E CIÊNCIAS DAS RADIAÇÕES, 4., 2018, Belo Horizonte. Anais... Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2018.

FORSTHY, Kaisa; DIA, Aline; MARQUES, Rosa; PRUDÊNCIO, Maria Isabel; DIAMANTINO, Catarina; CARVALHO, Edgar; RUSSO, Dulce; DIONISIO, Isabel; DAVRANCHE, Melanie; BOUHNIK-LE-COZ, Martine; PÉDROT, Mathieu. Bioconcentration and translocation of rare earth elements in plants collected from three legacy mine sites in Portugal. *Frontiers in Environmental Science*, v. 11, 2023.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*. Boca Raton: CRC Press, 2005.

GROSJEAN, Nicolas; BLAUDEZ, Damien; CHALOT, Michel; GROSS, Elisabeth Maria; LE JEAN, Marie. Identification of new hardy ferns that preferentially accumulate light rare earth elements: a conserved trait within fern species. *Environmental Chemistry*, v. 17, n. 3, p. 191-200, 2020.

GWENZI, W. et al. 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, 15 set. 2018.

HAXEL, G. B.; HEDRICK, J. B.; ORRIS, G. J. Rare Earth Elements – Critical Resources for High Technology. *United States Geological Survey Fact Sheet*, v. 87, p. 4, 2002.

HENDERSON, P. General Geochemical Properties and Abundances of the Rare Earth Elements. *Rare Earth Element Geochemistry*, p. 1–32, 1984.

HU, Z. et al. Rare Earth Elements in Soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, v. 37, n. 9-10, p. 1381–1420, jun. 2006.

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, p. 122315, 2021.

INB – INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL, 2023. Disponível em: http://www.inb.gov.br/. Acesso em: 26 maio. 2023.

INB - INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL, 2021. Relatório Integrado 2020. Disponível em: https://www.inb.gov.br/Detalhe/Conteudo/relatorio-integrado-2020/Origem/1670

KHAN, A. M.; YUSOFF, I.; ABU BAKAR, N. K.; ABU BAKAR, A. F.; ALIAS, Y.; MISPAN, M. S. Accumulation, uptake and bioavailability of rare earth elements (REEs)

in soil grown plants from ex-mining area in Perak, Malaysia. *Applied Ecology and Environmental Research*, v. 15, n. 3, p. 117-133, 2017.

LIANG, T.; ZHANG, S.; WANG, L.; KUNG, H.; WANG, Y. elements in soil–plant systems. *Environmental Geochemistry and Health*, v. 27, p. 301-311, 2005.

LIU, W.-S.; LAIRD, J. S.; RYAN, C. G.; TANG, Y.-T.; QIU, R.-L.; 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, n. 1, p. 17-30, 2021.

MEDAS, D.; CIDU, R.; DE GIUDICI, G.; PODDA, F. Geochemistry of rare earth elements in water and solid materials at abandoned mines in SW Sardinia (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, v. 133, p. 149-159, 2013.

MIGASZEWSKI, Z. M.; GAŁUSZKA, A. The Characteristics, Occurrence, and Geochemical Behavior of Rare Earth Elements in the Environment: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 45, n. 5, p. 429–471, 19 nov. 2014.

MLECZEK, P.; BOROWIAK, K.; BUDKA, A.; NIEDZIELSKI, P. Relationship between concentration of rare earth elements in soil and their distribution in plants growing near a frequented road. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 25, n. 24, p. 23695–23711, 5 jun. 2018.

MOORE, G.L. Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Elsevier Science Publishers B.V.*, 1989.

MOREIRA, L. F. P. P.; JUNIOR, E. G. O.; ZANATTA, M. B. T.; MENEGÁRIO, A. A.; GEMEINER, H. Use of carminic acid immobilized in agarose gel as a binding phase for DGT: A new approach for determinations of rare earth elements. *Anal Chim Acta*, v. 1263, p. 341259–341259, 1 abr. 2023.

NUSS, P.; BLENGINI, G. A. Towards better monitoring of technology critical elements in Europe: Coupling of natural and anthropogenic cycles. *Science of The Total Environment*, v. 613-614, p. 569–578, fev. 2018.

ØLLGAARD, B. A revised classification of the Lycopodiaceae sensu lato. Opera Botanica, v. 92, p. 153-178, 1987.

ØLLGAARD, B. Lycopodiaceae. In: STANNARD, B.L. (ed.). Flora do Pico das Almas, Bahia, Brazil. Royal Botanic Gardens, Kew, 1995. p. 80-83.

ØLLGAARD, B. Neotropical Lycopodiaceae - an overview. Annals of the Missouri Botanical Garden, v. 79, p. 687-717, 1992.

ØLLGAARD, B. Studies in Lycopodiaceae, I. Observations on the Structure of the Sporangium Wall. American Fern Journal, v. 65, p. 19-27, 1975.

ØLLGAARD, B.; WINDISCH, P.G. Sinopse das licopodiáceas do Brasil. Bradea, v. 5, p. 1-43, 1987.

POWO – Plants of the World Online. *Lycopodium cf. clavatum L*. Disponível em: https://powo.science.kew.org/taxon/urn:lsid:ipni.org:names:304307-2. Acesso em: 4 out. 2024.

RODRÍGUEZ, J. G. et al. Assessing variability in the ratio of metal concentrations measured by DGT-type passive samplers and spot sampling in European seawaters. *Science of the Total Environment*, v. 783, n. April, p. 147001, 2021.

SALOMONS, W. Environmental impact of metals derived from mining activities: Processes, predictions, prevention. *Journal of Geochemical Exploration*, v. 52, p. 5-23, 1995.

SHAH, F. U. R.; AHMAD, N.; MASOOD, K. R.; PERALTA-VIDEA, J. R.; AHMAD, F. U. D. Heavy Metal Toxicity in Plants. In: ASHRAF, M.; OZTURK, M.; AHMAD, M. S. A. (Eds.). Plant Adaptation and Phytoremediation. Springer, 2010. p. 85-123.

SHAN, X.; WANG, H.; ZHANG, S.; ZHOU, H.; ZHENG, Y.; YU, H.; WEN, B. Accumulation and uptake of light rare earth elements in a hyperaccumulator Dicranopteris dichotoma. *Plant Science*, v. 165, p. 1343–1353, 2003.

SINCLAIR, D. J.; KINSLEY, L. P. J.; MCCULLOCH, M. T. High resolution analysis of trace elements in corals by laser ablation ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 62, n. 11, p. 1889–1901, 1998.

TYLER, Germund. Rare earth elements in soil and plant systems — A review. *Plant and Soil*, v. 267, n. 1/2, p. 191–206, 2004.

VONCKEN, J. H. L. *The Rare Earth Elements*. Cham: Springer International Publishing, 2016.

WALL, F. Rare earth elements. *Critical Metals Handbook*, p. 312–339, 27 dez. 2013.
YI, Qin; CHENG, Huang. Review of heavy metal pollution by mining. *E3S Web of Conferences*, v. 118, p. 04028, 2019.

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, p. 108804, 2019.

YI, Q.; CHENG, H.. Review of heavy metal pollution by mining. E3S Web of Conferences, v. 118, p. 04028, 2019.

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. xxx, p. 1-10, 2018.

ZHANG, W.; CHEN, W. T.; GAO, J. F.; CHEN, H. K.; LI, J. H. Two episodes of REE mineralization in the Qinling Orogenic Belt, Central China: in-situ U-Th-Pb dating of bastnäsite and monazite. *Mineralium Deposita*, v. 54, p. 1265-1280, 2019.