

Terras raras em sedimentos aquáticos e o seu potencial para o desenvolvimento de materiais de referência certificados

Juliana Ferreira de Oliveira

*Palestra apresentada no Evento on-line
promovido pela Rede Metrológica do
Estado de São Paulo, 2024. .*

A série “Comunicação Técnica” compreende trabalhos elaborados por técnicos do IPT, apresentados em eventos, publicados em revistas especializadas ou quando seu conteúdo apresentar relevância pública.

PRODIBIDO A REPRODUÇÃO

Terras raras em sedimentos aquáticos e o seu potencial para o desenvolvimento de materiais de referência certificados

TECNOLOGIAS REGULATÓRIAS E METROLÓGICAS
LABORATÓRIO DE REFERÊNCIAS METROLÓGICAS

Juliana Ferreira de Oliveira

SEDIMENTOS AQUÁTICOS

Material sólido no fundo de corpos d'água constituído de partículas que se acumulam de maneira solta e não consolidada.

Classificações

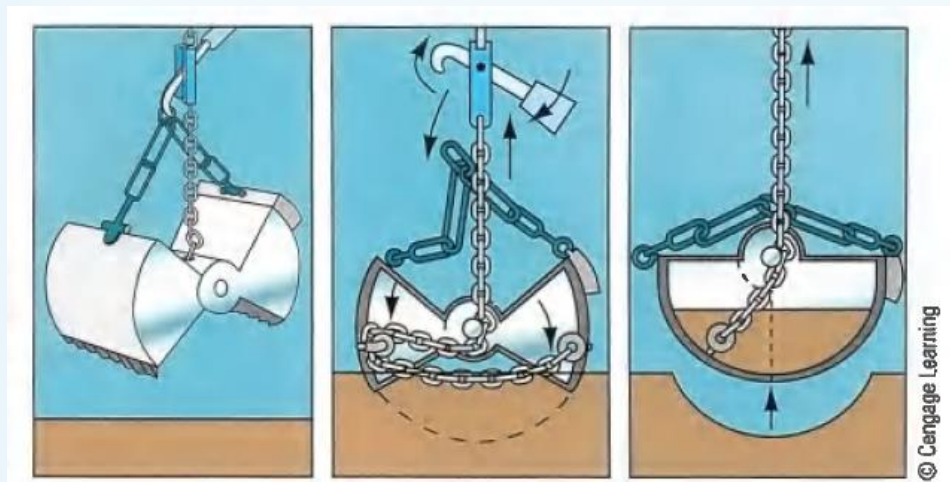
- Quanto ao tamanho de partículas:
 - **Argila:** $\varnothing < 0,004$ mm
 - **Silte:** 0,004 mm a 0,062 mm
 - **Areia:** 0,062 a 2 mm

PRINCIPAIS CONTRIBUIÇÕES

Contribuição antropogênica:
modificação pela ação humana

- Quanto a origem:
 - **Terrígenos:** Erosão, erupções vulcânicas e transporte eólico;
 - **Biogênicos:** Orgânicos, carapaças e partes duras de animais;
 - **Cosmogênicos:** Meteoritos;
 - **Autigênicos:** precipitação de material dissolvido por bactérias, por exemplo.

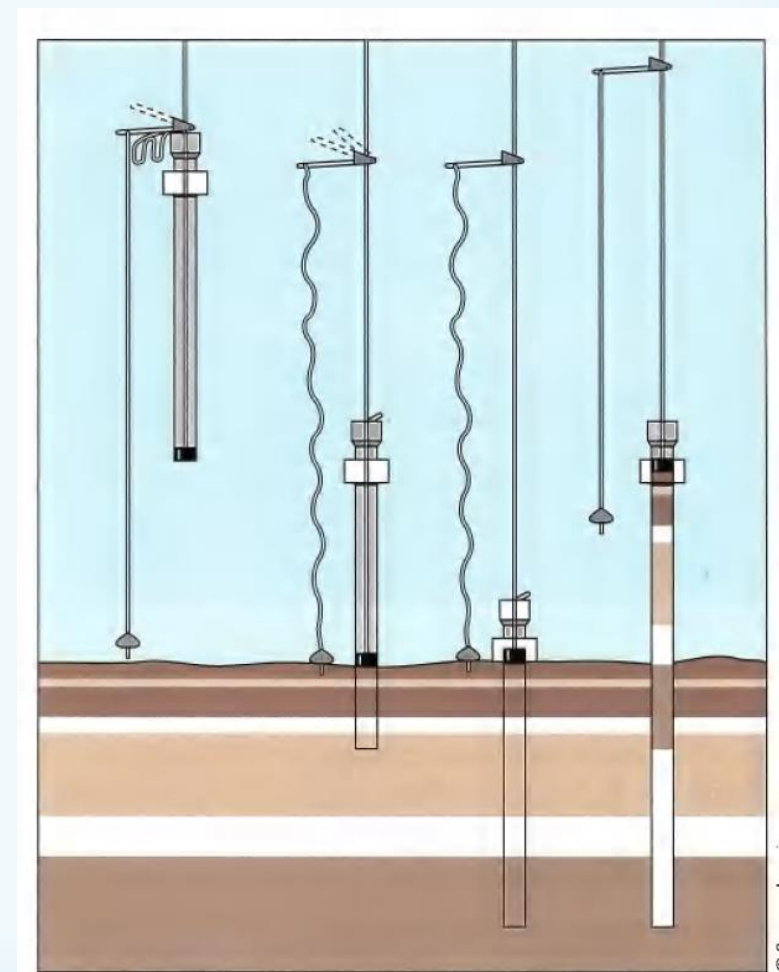
SEDIMENTOS AQUÁTICOS - COLETA



Pegador de fundo – draga

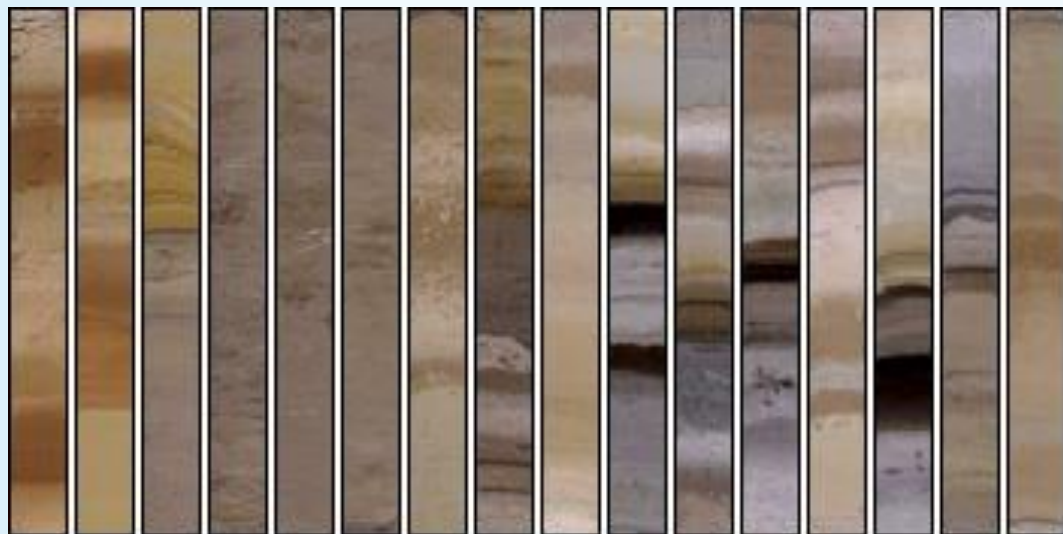
Análise dos sedimentos na superfície do assoalho

Fonte: Garrison, T. Fundamentos de Oceanografia 7Ed., São Paulo: Cengage Learning, 2017. In: _____ Cap. 5 Sedimentos oceânicos.



Testemunho

SEDIMENTOS AQUÁTICOS – PALEOCLIMATOLOGIA



Fonte: NASA. Disponível em https://earthobservatory.nasa.gov/features/Paleoclimatology_SedimentCores/paleoclimatology_sediment_cores_2.php, acesso 11/04/2024.



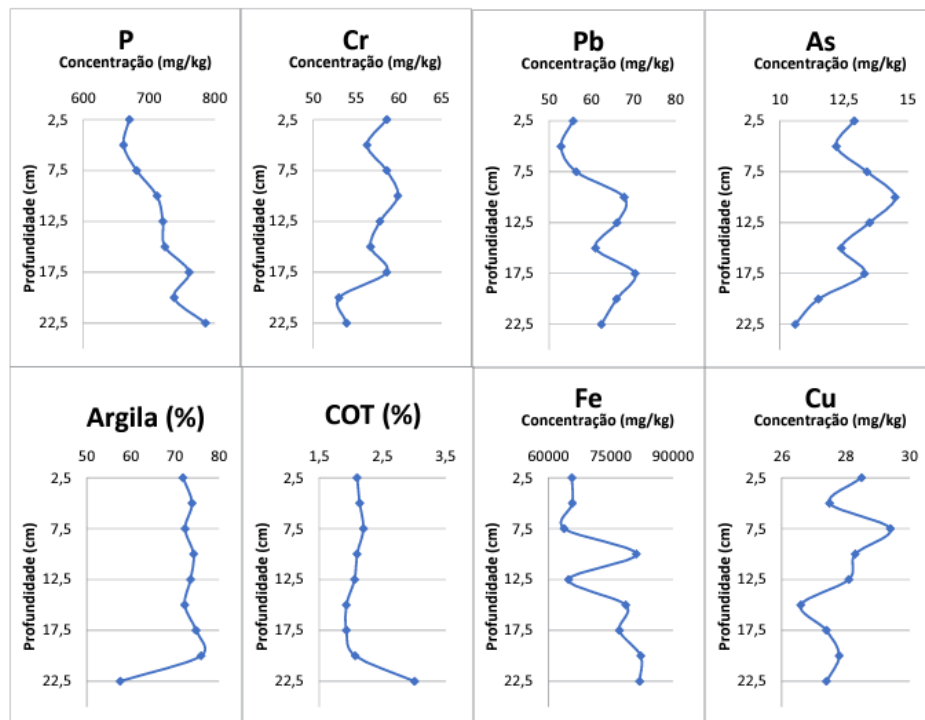
Sub-amostras
do
testemunho

Fonte: University of Bergen. Disponível em <https://www.uib.no/en/geo/111574/sediment-lab>, acesso 11/04/2024.

Datação com ^{14}C x mudanças na composição dos sedimentos permitem verificar mudanças climáticas

SEDIMENTOS AQUÁTICOS – PERFIS SEDIMENTARES

Figura 1 – Concentrações de argila, COT e alguns elementos ao longo do perfil sedimentar coletado no reservatório de Itupararanga (SOIT 02850).



$$EF = \frac{(Me/X)_{loc}}{(Me/X)_{ref}}$$

Onde

EF – Fator de Enriquecimento

Me – Concentração do metal ou elemento de interesse.

X – Concentração do metal ou elemento normalizador.

Loc – Local avaliado

Ref – Valores de referência utilizado.

Categorias	Descrição
EF < 2	Depleção ou baixo enriquecimento
EF entre 2 e 5	Enriquecimento moderado
EF entre 5 e 20	Enriquecimento significante
EF entre 20 e 40	Enriquecimento muito alto
EF > 40	Enriquecimento extremamente alto

Fonte: CETESB. Qualidade das águas interiores no Estado de São Paulo 2022. In: _____ Apêndice Q – Perfis sedimentares coletados em 2022.

M³⁺

1

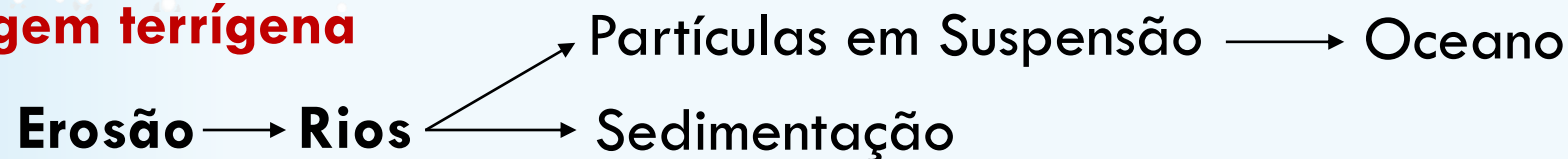
Comportamento geoquímico similar



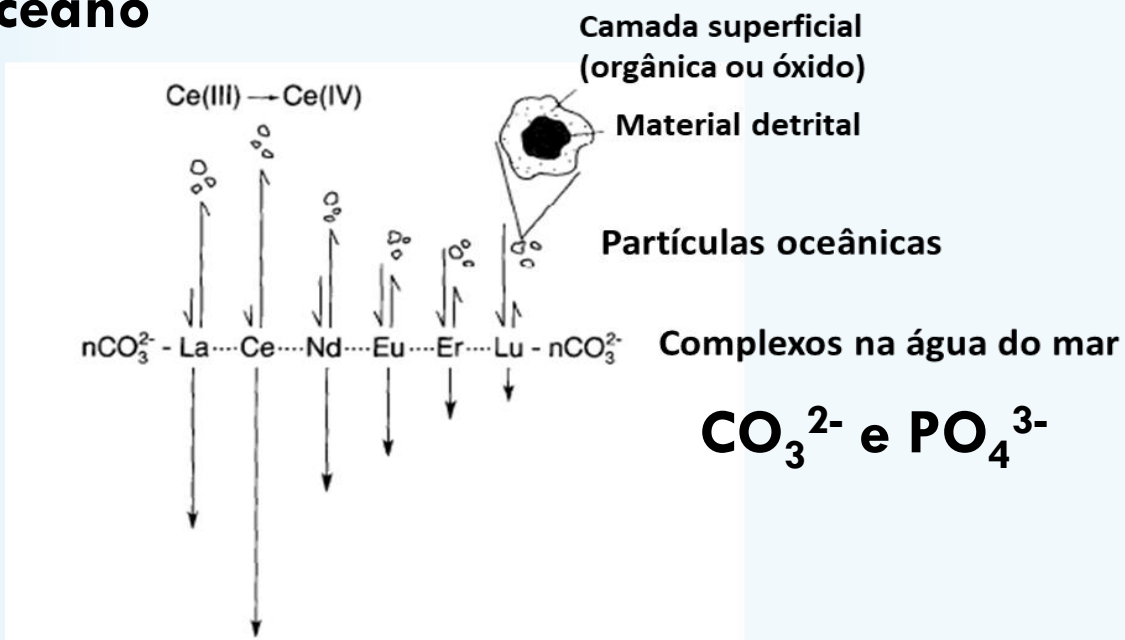
Fonte: Sousa Filho, P. C.; Serra, O.A. Quím. Nova, v.37, n.4, 2014.

ETRs EM SEDIMENTOS AQUÁTICOS

Origem terrígena



Oceano



Remoção do oceano via
sedimentação de partículas

Enriquecimento na fração ETRP

Normalização: *Upper
Continental Crust (UCC)*

Proxy $\Sigma ETRL / \Sigma ETRP$

Fonte: Sholkovitz et al. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, v. 58, n. 6, 1994 - Tradução livre.

ETRs EM SEDIMENTOS AQUÁTICOS

Origem Biogênica: Não há presença de ETRs.



ETRs são bons traçadores geoquímicos, indicadores de proveniência.

Contribuição Antrópica



Rochas fosfáticas utilizadas para a fabricação de fertilizantes são ricas em ETRs.

ETRs EM SEDIMENTOS AQUÁTICOS

Contribuição Antrópica

► [Environ Monit Assess.](#) 2016 May;188(5):281. doi: 10.1007/s10661-016-5282-7. Epub 2016 Apr 11.

Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia River and Anhumas Creek, Southeast Brazil

Francisco Ferreira de Campos^{1 2}, Jacinta Enzweiler³

Affiliations + expand

PMID: 27068533 DOI: 10.1007/s10661-016-5282-7

REVIEW article

Front. Environ. Sci., 07 September 2022
Sec. Toxicology, Pollution and the Environment
Volume 10 - 2022 | <https://doi.org/10.3389/fenvs.2022.948041>

This article is part of the Research Topic
Further Rare Earth Elements Environmental Dissemination: Observation,
Analysis and Impacts
[View all 8 Articles >](#)

Toxicity of rare earth elements: An overview on human health impact

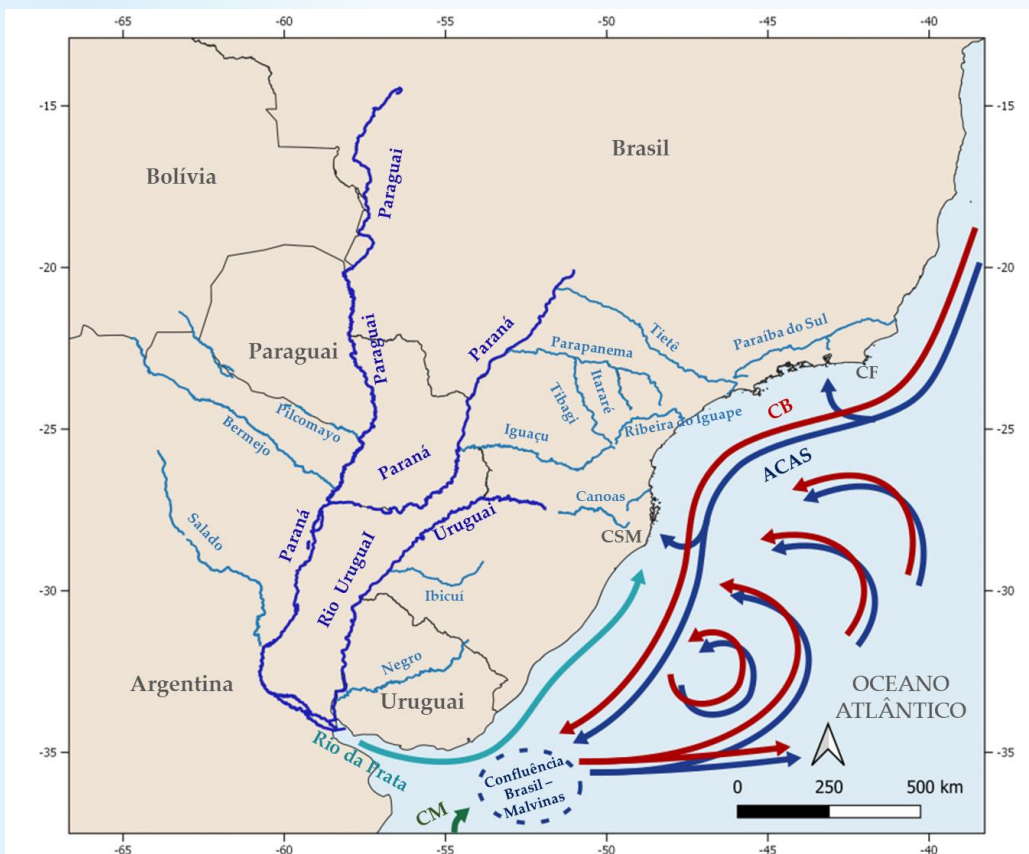
 Antonios Apostolos Brouziotis^{1,2*}  Antonella Giarra²  Giovanni Libralato^{1,3}  Giovanni Pagano^{2,3}  Marco Guida^{1,3}
 Marco Trifuoggi^{2,3*}

Gadolínio é utilizado como contraste em exames de ressonância magnética e é eliminado na urina.

Impacto à saúde humana vem sendo estudado, devido ao aumento da exploração para fabricação de equipamentos eletrônicos.

Determinação de terras raras em sedimentos da região dos *mudbelts* do Sul e Sudeste do Brasil

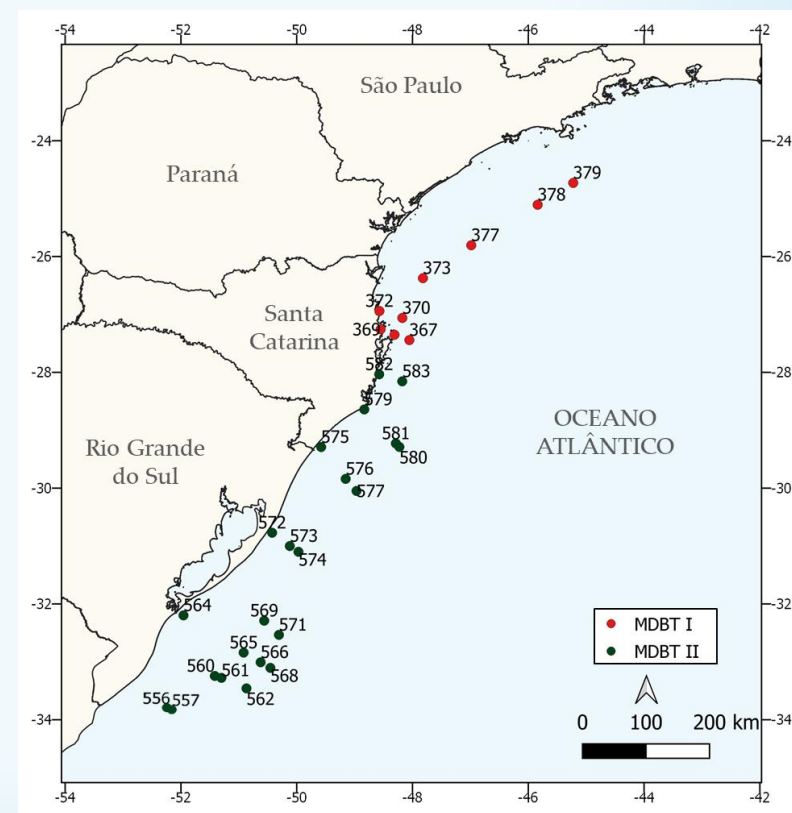
Bacia do Rio da Prata



Mudbelts: “Cinturões de lama” – Ricos na fração **argila**.



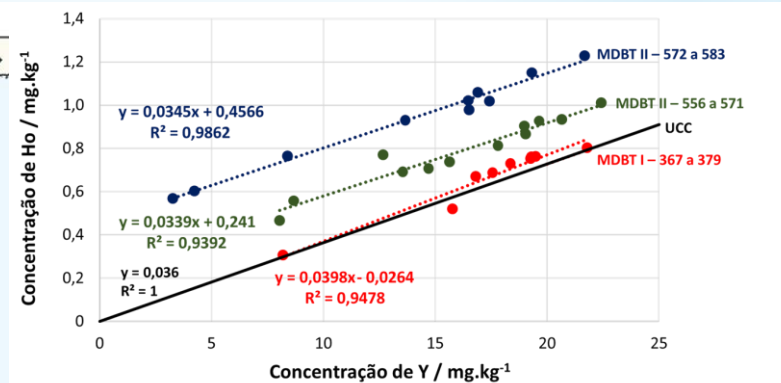
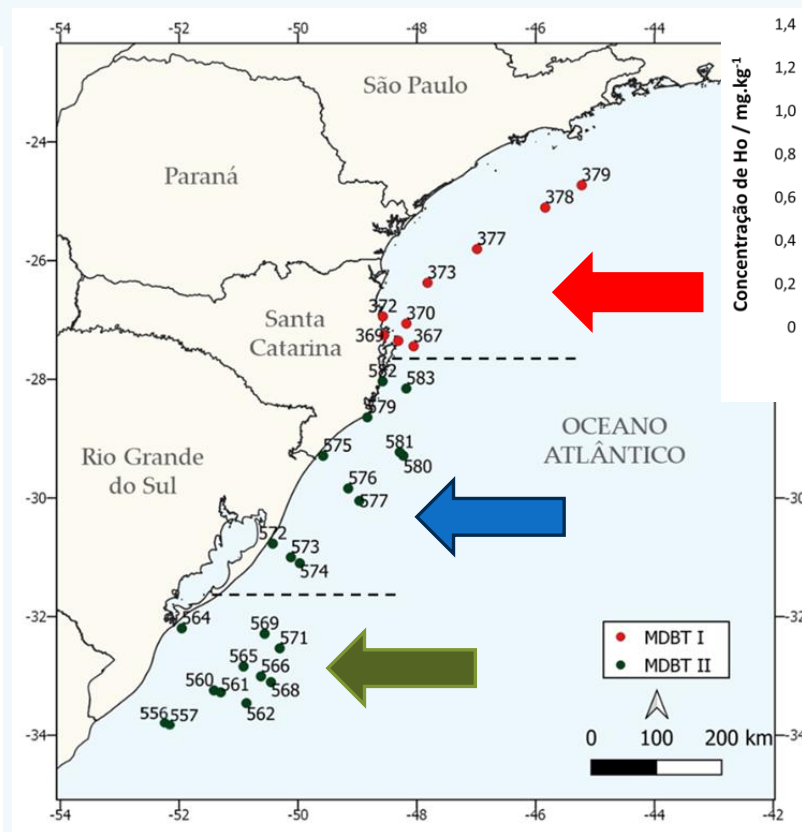
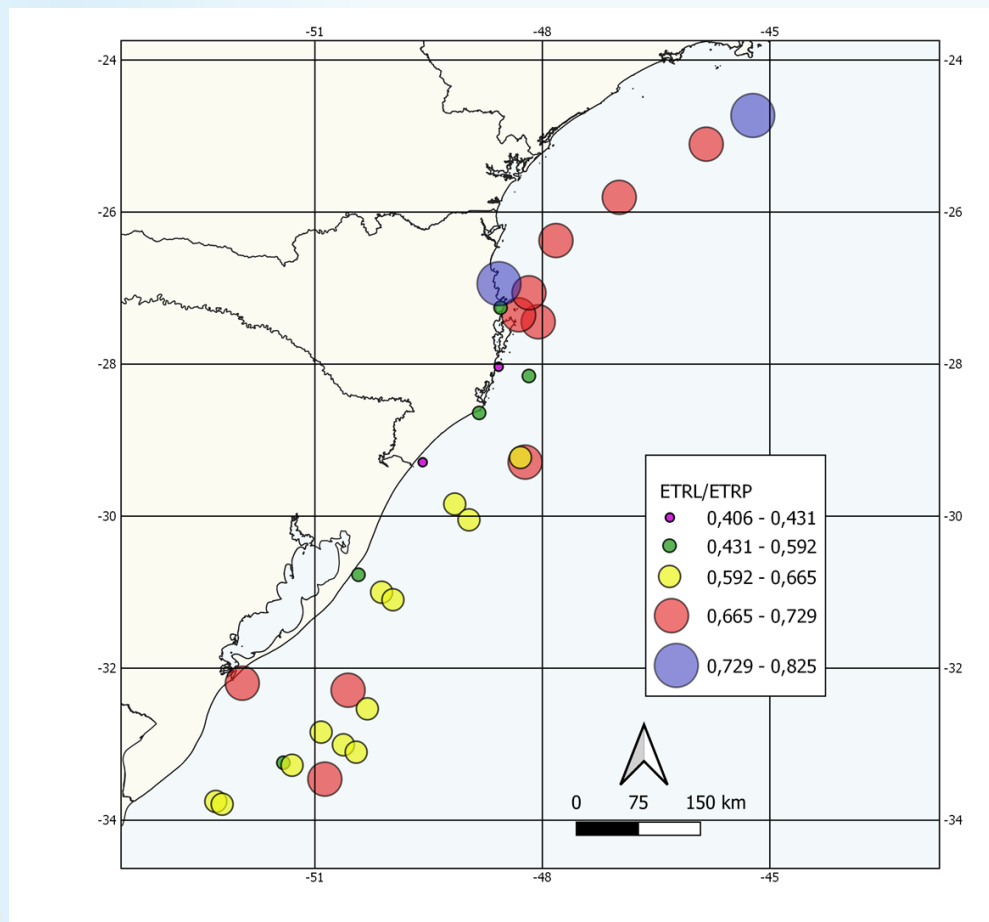
A fração **argila** é absorvedora de poluentes



CF = Cabo Frio
CSM = Cabo de Santa Marta
CB = Corrente do Brasil
ACAS = Água Central do Atlântico Sul
CM = Corrente das Malvinas

Determinação de terras raras em sedimentos da região dos *mudbelts* do Sul e Sudeste do Brasil

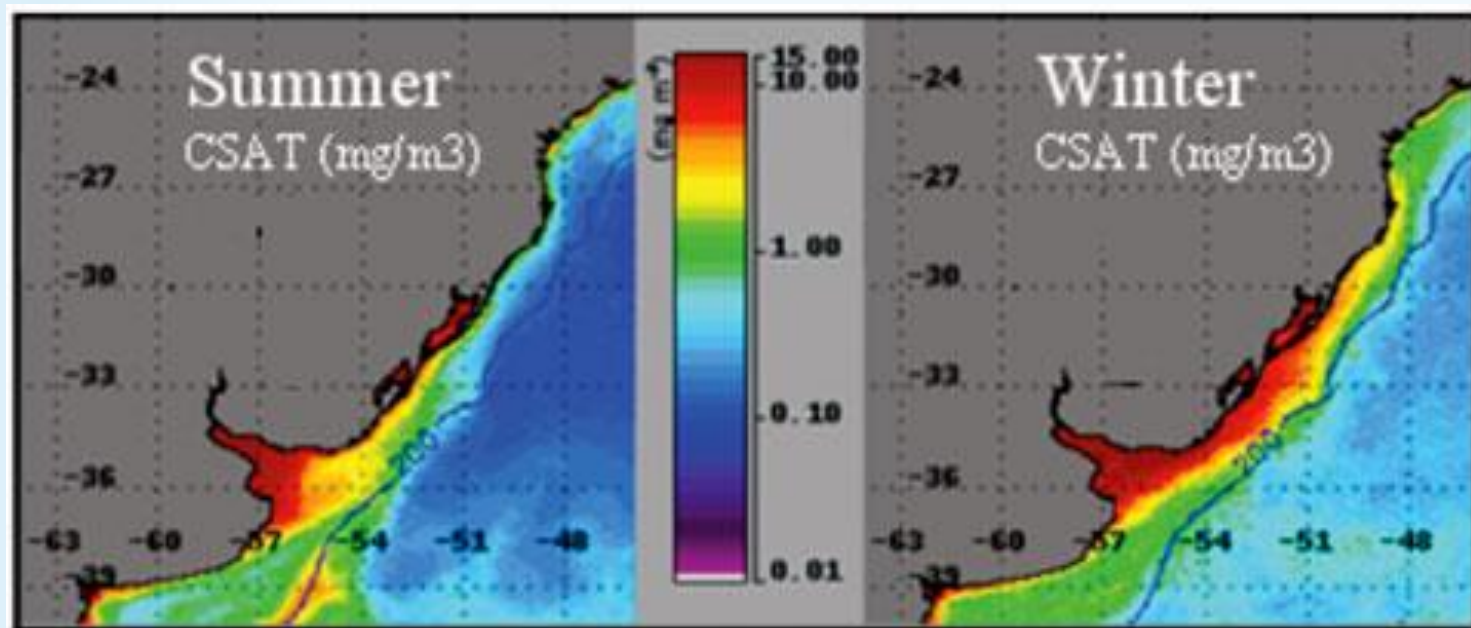
Proxy $ETRL_{UCC}/ETRP_{UCC}$



Fracionamento Ho/Y

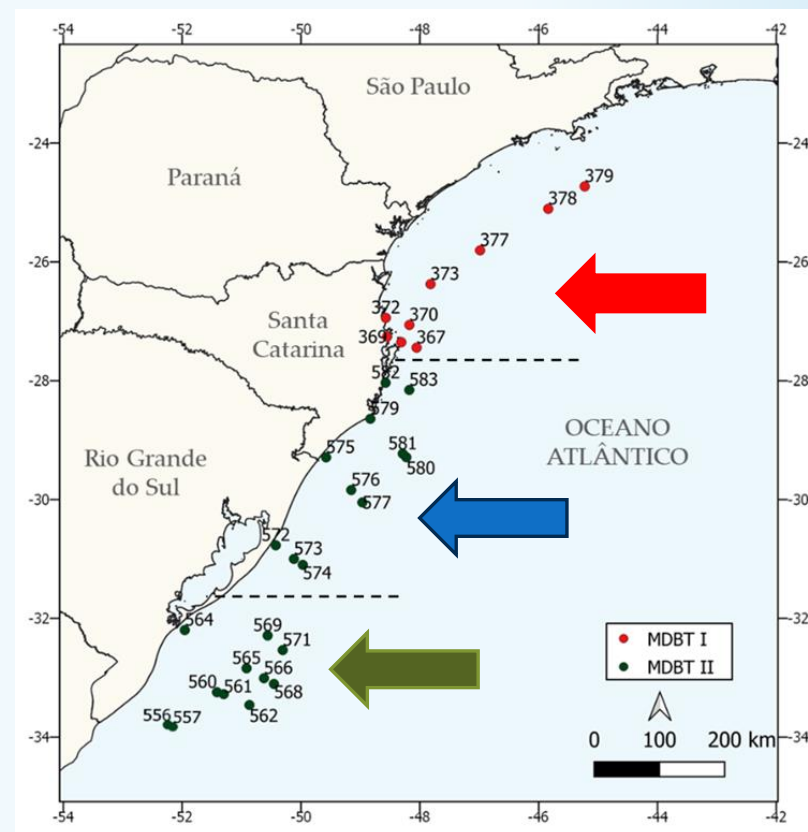
ETRL = Elementos Terras Raras Leves
ETRP = Elementos Terras Raras Pesados
UCC = Upper Continental Crust

Determinação de terras raras em sedimentos da região dos *mudbelts* do Sul e Sudeste do Brasil



Fonte: Piola e Romero (2004).

Ação dos ventos → Pluma do Rio da Prata pode atingir 27°S no inverno. No verão fica confinada no Sul até 32°S.



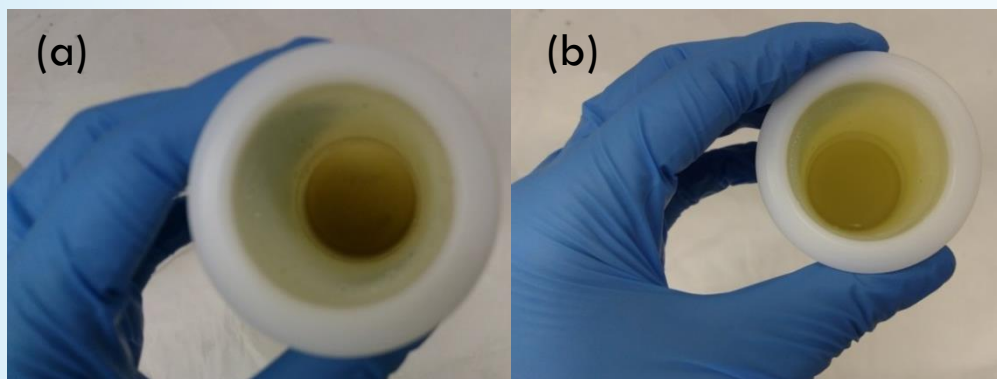
ANÁLISE DE ETRs EM SEDIMENTOS

Principais técnicas Analíticas

- **Via seca:** FRX e INAA; **Custo**
Limite de Quantificação **Técnica primária**
- **Via úmida:** FAAS, GFAAS, ICP-OES, ICP-MS.
Interferências

PREPARO DE AMOSTRAS

Digestão ácida assistida por micro-ondas



(a) NIST 2702 e (b) BCR 667.

DESAFIO ANALÍTICO:

- ETRs presentes em silicatos insolúveis, necessário HF;
- Os fluoretos de ETR são insolúveis, eliminar HF;
- Alguns alumino-silicatos são insolúveis mesmo com HF.

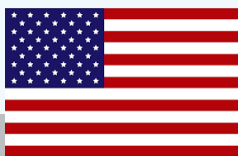
HClO₄

- ✓ Alto poder desidratante;
- ✓ Alto ponto de ebulição (203°C);
- X Potencial explosivo.

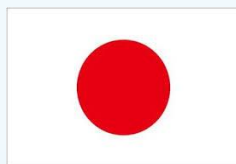
FUSÃO ALCALINA

- ✓ Dissolução total;
- X Alto TDS;
- X Alta Diluição.

MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS



BCR 667 – Sedimento Estuarino -
é o único com todas as terras
raras.



BRASIL: RESOLUÇÃO CONAMA N°454 DE 2012

“Estabelece as diretrizes gerais e os procedimentos referenciais para o gerenciamento do material a ser dragado em águas sob jurisdição nacional.”

DRAGAGEM: remoção dos sedimentos do fundo de rios, lagoas, mares, baías e canais para limpeza, desassoreamento, alargamento, desobstrução, recuperação ambiental etc.

“As análises físicas, químicas e ecotoxicológicas previstas nesta Resolução deverão ser realizadas em laboratórios que possuam esses processos acreditados pelo Instituto Nacional de Metrologia - INMETRO, ou em laboratórios qualificados ou aceitos pelo órgão ambiental licenciador.”

“Os resultados das determinações e ensaios analíticos deverão ser reportados em laudos analíticos contendo, no mínimo:
[...] VII - os resultados dos ensaios com amostras de sedimento certificado (Material de Referência Certificado - MRC).”

CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL A SER DRAGADO

- Metais e Semi-metais: As, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Ni e Zn;
- TBT, Pesticidas organoclorados, PCBs e HPAs.

PREPARO DE LOTE PILOTO DE MRC

Coleta em Julho de 2018



Ponte sobre o Rio Jurubatuba, vista da Rodovia Cônego Domênico Rangoni, km 253.

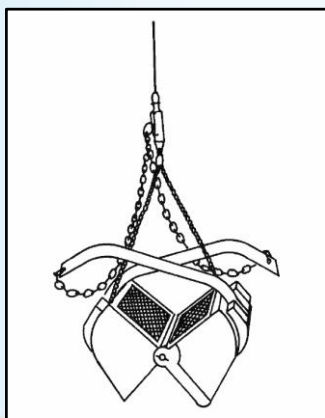


Estuário de Santos

Complexo industrial de Cubatão.



PREPARO DE LOTE PILOTO DE MRC



Pegador do tipo Van Veen

Fonte: Mudroch e MacKnight (1994).



Esterilização no irradiador
multipropósito de ^{60}Co

PREPARO DE LOTE PILOTO DE MRC

Processamento no IPT



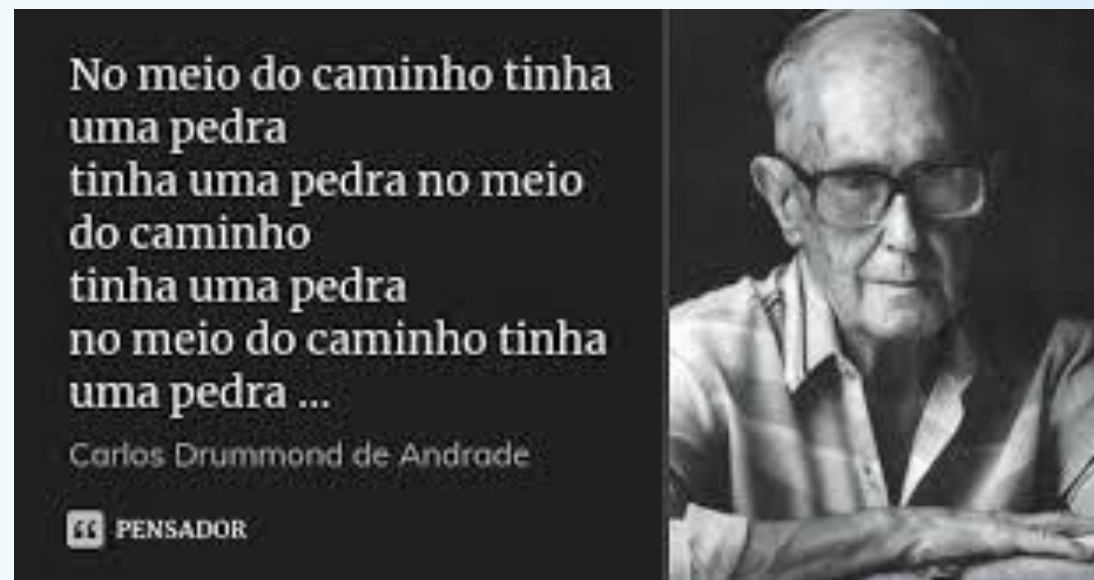
170 frascos

PREPARO DE LOTE PILOTO DE MRC

Desafios:



Corrosão!



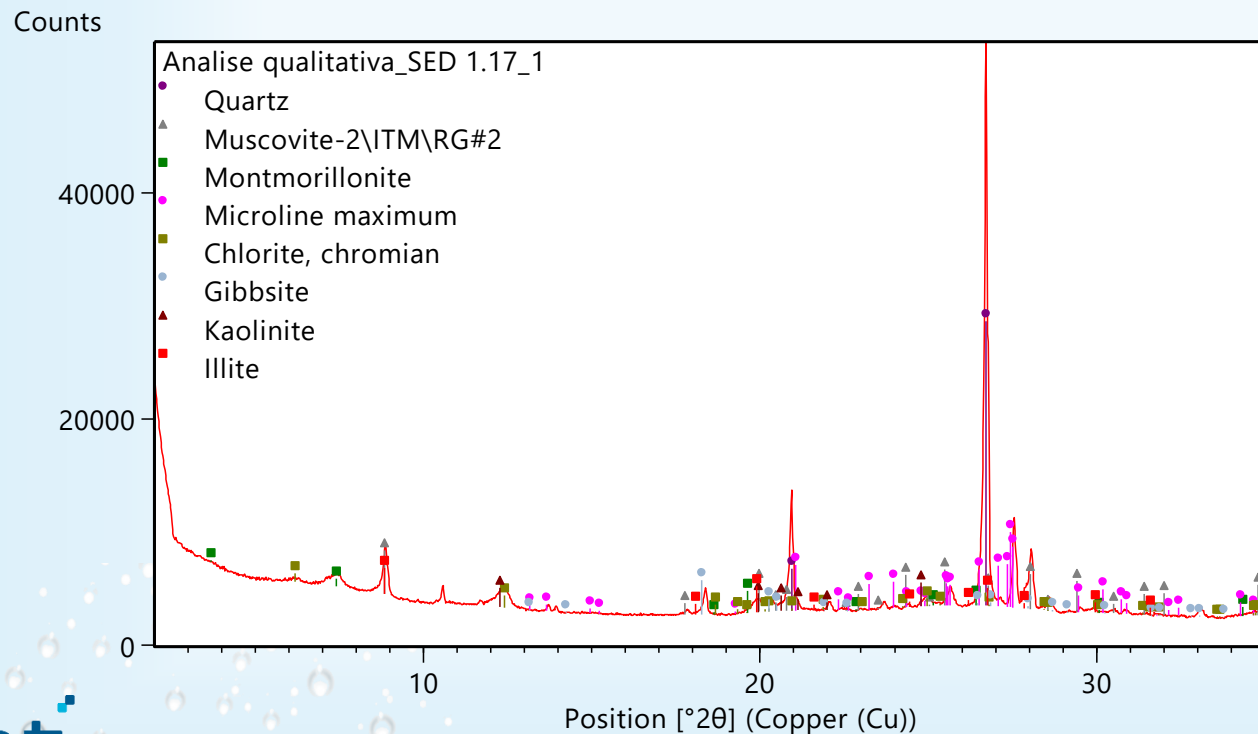
Lote pequeno

PREPARO DE LOTE PILOTO DE MRC

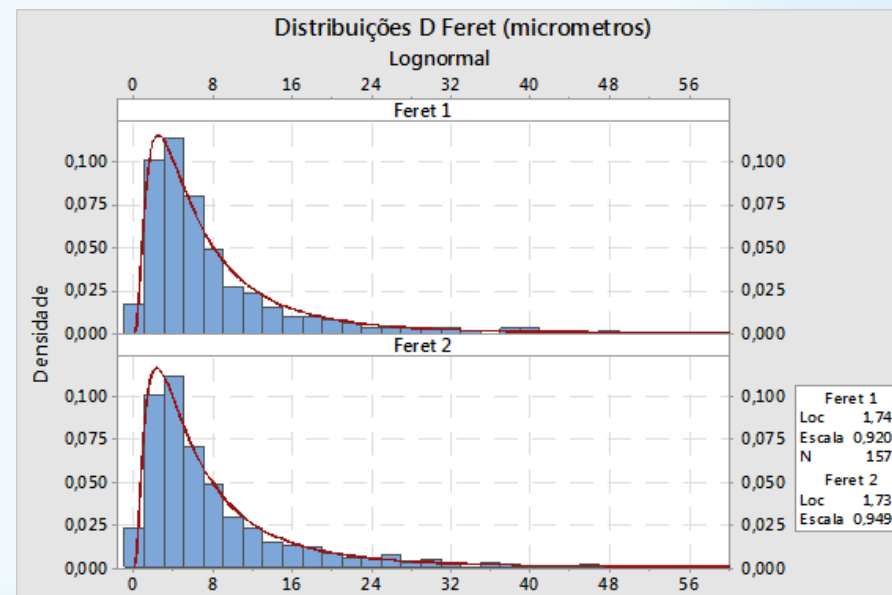
Caracterização inicial

Mineralogia:

Difratograma de raios-X do material candidato a MRC do IPT



Distribuição do tamanho de partículas:
Material fino, homogêneo



PREPARO DE LOTE PILOTO DE MRC

Teste de homogeneidade

Grupo	Elementos
Maiores - ICP-OES	Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr, Ti e Zn
Menores I - ICP-MS	As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Ni, P, Pb, Se, Tl e V
Menores II - ICP-MS	Ag, Hg, Mo, Nb, Sb, Sn, W e Zr
Terras Raras + Th e U – ICP-MS	Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, U, Y e Yb

PREPARO DE LOTE PILOTO DE MRC

Programa de Certificação

1) Atendimento à CONAMA N°454 de 2012

Digestão parcial e análise via úmida – Métodos EPA 3050B, 3051A e 7471B (Hg)

Elementos: Al, As, Cd, Pb, Co, Cu, Cr, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Sc, V e Zn.

2) Estudos geoquímicos e terras raras

Digestão total ou via seca

Elementos: Al, Mn, Fe, Ti, Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th e U.

PREPARO DE LOTE PILOTO DE MRC

Programa de Certificação

- Em andamento com a participação de 9 laboratórios: Universidades, Centros de Pesquisas, Órgão ambiental e Laboratórios de prestação de serviços ambientais;
- Participação voluntária e gratuita;
- Previsão de término no 1º Semestre de 2024.



AGRADECIMENTOS

Equipe :

- Téc. Quím. Yasuo Ogaki;
- Quím. Msc. Patricia Hama;
- Eng. Quím. Msc. Ricardo Zucchini.

APOIO FINANCEIRO:



APOIO TÉCNICO:

IO – USP - Projeto *Mudbelts*:

- Prof. Dr. Rubens Figueira;
- Prof. Dr. Michel Mahiques;
- Prof. Dr^a. Márcia Bicego.

Geociências USP - Mineralogia:

- Dr. Flávio Machado de Souza Carvalho.

Subgeo – Amostragem:

- Oceanógrafo Rodolfo Jasão Dias.

IPEN – Esterilização:

- Equipe do Irradiador Multipropósito de ⁶⁰Co.

MetroÁguas

2024

jfoliveira@ipt.br

(11) 3767-4702

(11) 99893-3656

