



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

JULIANA NUNES QUIRINO

**TRANSPORTE DE GADOLÍNIO NO AMBIENTE:
AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL**

Londrina
2019

JULIANA NUNES QUIRINO

**TRANSPORTE DE GADOLÍNIO NO AMBIENTE:
AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL**

Dissertação de mestrado intitulada Transporte de gadolínio no ambiente: avaliação de risco ambiental, sob orientação da Prof. Dra. Maria Josefa Santos Yabe, apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Josefa Santos Yabe

Londrina
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Quirino, Juliana Nunes .

Transporte de gadolínio no ambiente: avaliação de risco ambiental / Juliana Nunes Quirino. - Londrina, 2019.
66 f.

Orientador: Maria Josefa Santos Yabe.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.
Inclui bibliografia.

1. Química ambiental - Tese. 2. Transporte de metais - Tese. 3. Elemento terra-rara - Tese. I. Yabe, Maria Josefa Santos. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

JULIANA NUNES QUIRINO

**TRANSPORTE DE GADOLÍNIO NO AMBIENTE:
AVALIAÇÃO DE RISCO AMBIENTAL**

Dissertação de mestrado apresentada ao Departamento de Química da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para obtenção do título de Mestre em Química.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Profa. Dra. Maria Josefa Santos
Yabe
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Fabio Luiz Melquiades
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 28 de fevereiro de 2019.

*“O desejo profundo da humanidade pelo conhecimento é justificativa suficiente para
nossa
busca contínua.” (Stephen Hawking)*

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, especialmente à minha irmã Gabriela, pelo suporte ao longo de toda minha trajetória até o presente momento.

À minha orientadora Maria Josefa por todos os ensinamentos, que vão muito além da ciência, e me fizeram crescer tanto no nível profissional quanto no pessoal.

Aos companheiros do grupo LAQUA pela amizade e auxílio, seja este durante os experimentos, nas discussões referentes ao trabalho e também no âmbito pessoal.

Aos profissionais, infraestrutura e equipamentos utilizados dos laboratórios LAPA, LARX e Laboratório de solos, da Universidade Estadual de Londrina.

Ao Programa de pós-graduação em Química da UEL e seus respectivos docentes. Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

A todos os não citados mas que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

QUIRINO, J. N. **Transporte de gadolínio no ambiente:** avaliação de risco ambiental. 67 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

Gadolínio (Gd) é um elemento terra-rara com propriedades paramagnéticas exclusivas, e tem sido utilizado como agente de contraste para exames de ressonância magnética. Há relatos no mundo todo de anomalias na concentração de Gd em águas, originário do uso de agentes de contraste, indicando a ineficiência no tratamento de efluentes quanto à remoção deste contaminante. A compreensão do comportamento do Gd no ambiente pode auxiliar na prevenção do risco de contaminação. Dessa forma, este estudo visa determinar a mobilidade do íon Gd^{3+} em solos e sedimentos fazendo uso de experimentos de sorção e difusão, com o objetivo de avaliar o risco de contaminação ambiental. Experimentos de sorção-dessorção foram realizados em batelada, enquanto experimentos de difusão seguiram o método de fonte espessa, desenvolveu-se um método para quantificação de Gd por WDXRF, usando dois tipos de solo e sedimento. As amostras apresentaram capacidade máxima de sorção variando de 9 a 33%; 25,97; 16,92; 33,48 e 8,71 meq kg^{-1} para SL1, SL2, SD1 e SD2, respectivamente. A dessorção mostrou tendência de deslocamento do contaminante para a fase líquida, especialmente para amostras arenosas. Os fatores de mobilização variaram entre 18 e 47% e os coeficientes de difusão efetiva entre $1,35 \times 10^{-12}$ e $1,60 \times 10^{-12} m^2 s^{-1}$. Embora haja tendência de retenção do Gd nas amostras de solo e sedimento, há elevada tendência de sua mobilização para outros compartimentos ambientais, mostrando a importância deste tipo de avaliação para posterior monitoramento e remediação da contaminação do Gd no ambiente.

Palavras-chave: Difusão. Mobilidade. Sedimentos. Solos. Sorção-dessorção. Terra-rara.

QUIRINO, J. N.. **Transport of gadolinium in the environment:** environmental risk assessment. 67 p. Dissertation (Master's Degree in Chemistry) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

Gadolinium is a rare earth element with exclusive paramagnetic properties, has been usually used as a contrast agent on magnetic resonance imaging. There are reports worldwide mentioning anomalies in gadolinium concentration in water, originating from the use of contrast agents, which may indicate the inefficiency of the sewage treatment, for removal of this contaminant residue. Therefore, the contamination risk can be avoided from the knowledge of Gadolinium behavior in the environment. Sorption, desorption and diffusion processes allow verifying affinity of this contaminant by the soil or sediment, as well as its mobility. In this way, this study aims to determine the mobility of Gd^{3+} ions in soils and sediments using sorption and diffusion experiments to environmental risk assessment. The sorption-desorption experiments were done in batch, while diffusion experiments in thick source method, developed for quantification of Gadolinium by WDXRF, in two types of soil and of sediment. The samples presented high maximum sorption capacity (25,97; 16,92; 33,48 e 8,71 meq kg^{-1} for SL1, SL2, SD1 e SD2 respectively). Desorption showed a high tendency of the contaminant movement to the liquid phase, especially for sandy samples. The mobility factors ranged from 18 to 47% and the effective diffusion coefficients between $1,35 \times 10^{-12}$ e $1,60 \times 10^{-12} m^2 s^{-1}$. Although there is a tendency of gadolinium to retention in soil and sediment, there is a high tendency of mobilization to another environmental compartment, showing the importance of this kind of evaluation for further monitoring and remediation of gadolinium contamination in the environment.

Keywords: Diffusion. Mobility. Sediments. Soils. Sorption-desorption. Rare-earth.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Principais agentes de contraste à base de Gd comerciais	18
2.2	Componentes do processo de adsorção	21
2.3	Exemplos de interações de esfera interna e externa	22
2.4	Adsorção específica com formação de complexo de estrutura aberta (a) e fechada (b).....	23
2.5	Tipos de isotermas de sorção (b: capacidade máxima de sorção; C_{eq} : concentração em equilíbrio)	25
3.1	Locais de coleta das amostras de solo e sedimento, Londrina-PR.....	31
3.2	Procedimento utilizado para os experimentos de sorção.	34
3.3	Procedimento utilizado para os experimentos de dessorção.	35
3.4	Procedimento utilizado para os experimentos de difusão.	37
3.5	Conjunto de seringas acopladas contendo amostra de sedimento referente ao experimento de difusão.	38
4.1	Triângulo textural	40
4.2	Difratogramas de raios X para amostras de solos (a)SL1, (b)SL2. K: caulinita; Q: quartzo; H: hematita.....	41
4.3	Curvas analíticas para amostras de solo contaminadas com Gd (a) SL1, (b) SL2. 43	
4.4	Curvas analíticas para amostras de sedimentos contaminadas com Gd (a) SD1, (b) SD2.....	44
4.5	Gráficos de dispersão de resíduos para amostras de solo contaminadas com Gd (a) SL1, (b) SL2.....	45
4.6	Gráficos de dispersão de resíduos para amostras de sedimento contaminadas com Gd (a) SD1, (b) SD2.	46
4.7	Isotermas de sorção-dessorção de Gd^{3+} das amostras de solo (a) SL1 e (b)SL2	48
4.8	Isotermas de sorção-dessorção de Gd^{3+} nas amostras de sedimento (a) SD1, (b) SD2	49
4.9	Gaussianas obtidas para difusão de Gd^{3+} em amostras de solo (a) SL1, (b) SL2	53
4.10	Gaussianas obtidas para difusão de Gd^{3+} em amostras de sedimento (a) SD1, (b) SD2.	54

A.1	Curvas de titulação referentes a determinação do Ponto de Carga Zero para solos (a) SL1 e (b) SL2.....	58
A.2	Curvas de titulação referentes a determinação do Ponto de Carga Zero para sedimentos (a) SD1 e (b) SD2.	59
A.3	Difratogramas de raios X para amostras de sedimentos (a) SD1 e (b) SD2.	60
B.1	Valores de pH iniciais e finais correspondentes aos experimentos de sorção para solos (a) SL1 e (b) SL2.....	61
B.2	Valores de pH iniciais e finais correspondentes aos experimentos de sorção para sedimentos (a) SD1 e (b) SD2.	62

LISTA DE TABELAS

4.1	Análise Granulométrica das amostras de solo e sedimento. Argila (< 0,002 mm); Areia (0,05–2 mm), Silte(0,002–0,05 mm)	39
4.2	Parâmetros físico-químicos das amostras de solo e sedimento; CO (%), CTC (meq kg ⁻¹), CC (g _H o kg ⁻¹).....	40
4.3	Parâmetros referentes às curvas analíticas para amostras de solo e sedimento.	45
4.4	Concentração e porcentagem de recuperação para amostras de solo e sedimento contaminadas com 50, 500 e 1000 (mg kg ⁻¹) de Gd ³⁺	47
4.5	Parâmetros ajustados do modelo de Langmuir para as isotermas de sorção	47
4.6	Parâmetros ajustados do modelo duplo de Langmuir-Freundlich para as isor- termas de dessorção	50
4.7	Parâmetros calculados a partir das isotermas de sorção-dessorção	51
4.8	Parâmetros descritivos das condições experimentais de difusão de Gd ³⁺	52
4.9	Parâmetros calculados para difusão de Gd ³⁺	52

LISTA DE ABREVIACOES E SIGLAS

CC	Capacidade de Campo
CO	Carbono Orgânico
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
DRX	Difração de Raios X
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
FM	Fator de Mobilização
HILIC-ICP-MS	Cromatografia Líquida de Interação Hidrofílica acoplada a Espectrometria de Massa de Plasma Indutivamente Acoplado
IH	Índice de Histerese
ICP-MS	Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
PCZ	Ponto de Carga Zero
SMP	Shoemaker, Mac lean e Pratt
WDXRF	Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de onda

SUMÁRIO

1	Introdução	15
2	Revisão Bibliográfica	17
2.1	Gadolínio e agentes de contraste para ressonância magnética	17
2.2	Elementos traço presentes no solo	20
2.3	Processos de sorção e dessorção	21
2.4	Modelagem matemática associada aos processos de sorção-dessorção	24
2.4.1	Isotermas.....	24
2.4.2	Modelos Matemáticos	25
2.4.3	Índice de Histerese e Fator de Mobilização	26
2.5	Difusão	27
2.5.1	Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF)	30
3	Parte Experimental	31
3.1	Amostragem.....	31
3.2	Caracterização	31
3.2.1	Capacidade de Troca Catiônica	32
3.2.2	Carbono Orgânico	32
3.2.3	Densidade de Partículas.....	32
3.2.4	pH.....	32
3.2.5	Ponto de Carga Zero.....	32
3.2.6	Umidade na Capacidade de Campo.....	33
3.2.7	Difração de Raios X	33
3.3	Ensaio de Sorção e Dessorção	33
3.4	Quantificação de Gd em amostras de solo e sedimento por WDXRF	35
3.5	Difusão	36
4	Resultados E Discussão	39
4.1	Caracterização Físico-Química	39
4.2	Difração de Raios X	40
4.3	Quantificação de Gd em amostras de solo e sedimento por WDXRF	42
4.4	Sorção-dessorção	47
4.5	Difusão	51

5	Considerações Finais	57
	Apêndice A - Dados Suplementares de Caracterização das Amostras	58
	Apêndice B - Dados suplementares Sorção-Dessorção	61
	Referências	63

1 Introdução

Alguns elementos-traço são essenciais aos organismos vivos, em baixas concentrações, desempenhando um importante papel na manutenção das funções biológicas. No entanto, um aumento, mesmo que muito pequeno, em sua concentração os torna tóxicos e pode levar a sérias consequências (LUO et al., 2017). Os metais, por exemplo, podem ligar-se a sítios presentes em proteínas, tanto em animais quanto em vegetais, substituindo outros elementos nas estruturas acarretando um mal funcionamento celular induzindo efeitos adversos ao organismo (JAISHANKAR et al., 2014).

Com o passar dos anos houve um aumento na preocupação com questões ambientais relacionadas à significativa elevação na concentração, em águas, solos e sedimentos de diversas espécies químicas e biológicas, especialmente os chamados contaminantes emergentes. Contaminantes emergentes são aqueles provenientes de atividade de origem antrópica, e não possuem regulamentação, devido ao fato de seus efeitos ecotoxicológicos não serem compreendidos e pela falta de técnicas com sensibilidade suficiente para sua detecção, pois encontram-se em concentrações muito baixas no ambiente. Os principais contaminantes emergentes encontrados na literatura são espécies químicas provenientes de atividade industrial como solventes e produtos farmacêuticos e de cuidado pessoal, além de agentes biológicos como bactérias antimicrobianas resistentes (GWENZI et al., 2018).

Os elementos terras-raras, apesar de pouco citados como contaminantes emergentes, apresentam todas as características para essa classificação (GWENZI et al., 2018; ROGOWSKA et al., 2018). A crescente utilização de terras-raras não somente na indústria mas também na área da saúde, como agentes de contraste para exames de ressonância magnética, tem sido responsável pela elevação de sua concentração em águas. O fato de que pouco se conhece a respeito de sua toxicidade, efeitos nos seres vivos e mecanismos de contaminação, faz com que haja necessidade da compreensão de seu comportamento no ambiente. Tais contaminantes podem apresentar alta afinidade por componentes de solos e sedimentos e, influenciados por diversos fatores, como as condições climáticas e o tipo de solo da região, podem ser transportados através do ambiente ampliando a área de contaminação e oferecendo risco aos seres vivos.

Processos como a sorção, dessorção e difusão, são responsáveis pelo transporte de con-

taminantes no ambiente. A partir do momento que a espécie contaminante na fase líquida (águas superficiais) entra em contato com a fase sólida (solos e sedimentos), pode ficar retida por processos sortivos, gerando não somente uma contaminação local, mas a possibilidade de outras áreas serem contaminadas por dessorção e conseqüentemente difusão da espécie química. Associando-se o crescente aumento na concentração de espécies metálicas contaminantes com o risco à saúde humana e aos demais seres vivos, é de suma importância o entendimento do transporte dessas espécies no ambiente, para fins de avaliação do risco ambiental envolvido e também na elaboração de estratégias de remediação das regiões afetadas (BRADL, 2004).

O objetivo deste estudo foi portanto, avaliar o transporte de gadolínio no ambiente a partir da caracterização das amostras de solo e sedimento e obtenção de parâmetros como capacidade de sorção-dessorção, fator de mobilização e coeficientes de difusão para determinação do risco ambiental associado.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Gadolínio e agentes de contraste para ressonância magnética

O gadolínio (Gd) é um elemento terra-rara, pertencente ao grupo dos lantanídeos e apresenta propriedades paramagnéticas únicas (RAMALHO; RAMALHO, 2017), por possuir sete elétrons desemparelhados em seus orbitais $4f$. O elemento possui diversas utilizações como em catalizadores automotivos, aditivos para vidros, fabricação de componentes de aparelhos micro-ondas, produção de fosfório usado como ativador de cores nos tubos de televisores, em discos compactos (CDs), em usinas nucleares e em tecnologias de radares (ROGOWSKA et al., 2018; THOMSEN, 2017; VERPLANCK et al., 2005). É também amplamente utilizado como contraste em exames de ressonância magnética devido a suas características paramagnéticas responsáveis por promover um alto impulso magnético que diminui o tempo de relaxamento de spin (T1) dos hidrogênios das moléculas de água próximas ao elemento, o que aumenta a magnitude do sinal das imagens de ressonância (KÜNNEMEYER et al., 2009; LINDNER et al., 2013).

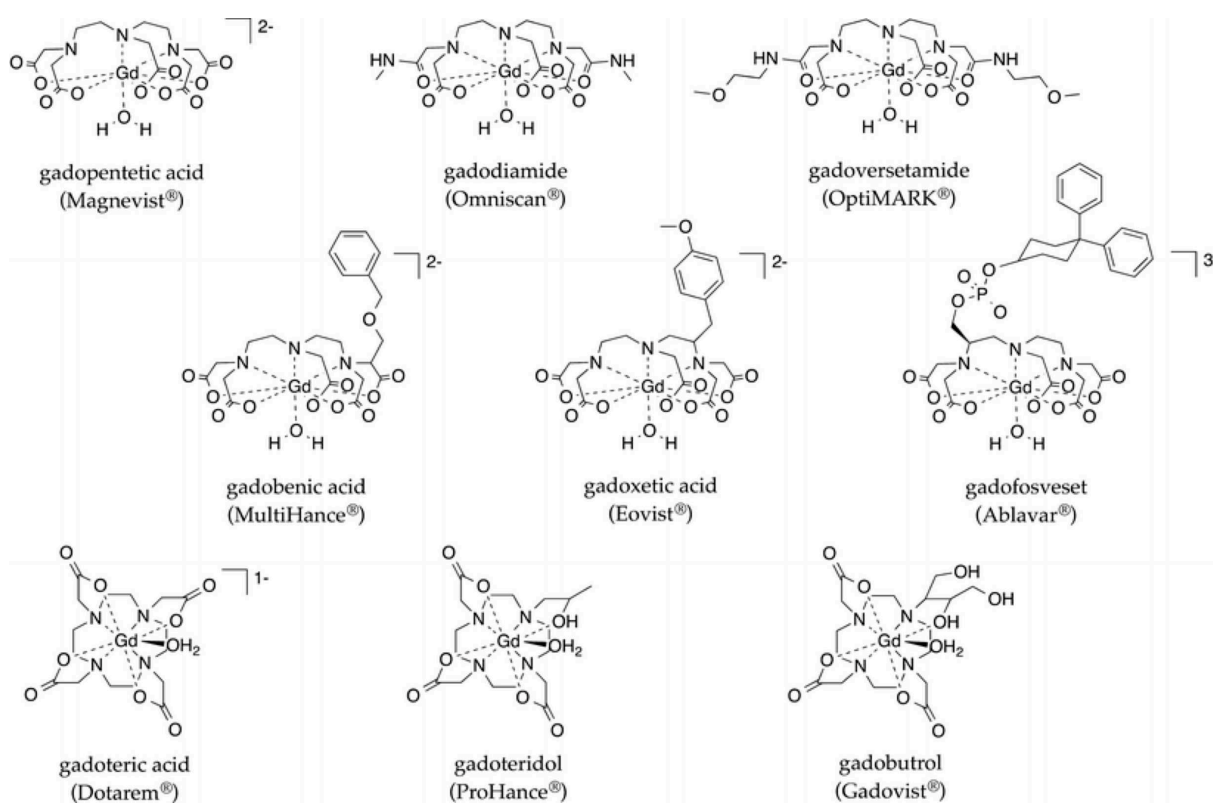
O íon Gd^{3+} é altamente tóxico e alguns estudos apontam seus efeitos adversos ao corpo humano como indução da produção de espécies reativas de oxigênio, precipitação do elemento em tecidos, indução de apoptose (RAMALHO; RAMALHO, 2017), redução da atividade de canais de sódio epitelial (KNOEPP; BETTMER; FRONIUS, 2017). Além disso, o Gd^{3+} é capaz de inibir processos dependentes do íon Ca^{2+} , como transporte de cálcio nos músculos, transmissão de impulsos nervosos e coagulação do sangue. Isso ocorre provavelmente porque o raio iônico do Gd^{3+} (107,8 pm) é comparável ao do Ca^{2+} (114pm). Possivelmente, o Gd apresente comportamento parecido com outros metais cuja toxicidade é mais conhecida, como chumbo e cádmio, sendo capaz de interferir negativamente na homeostase dos ossos (RABIET et al., 2014). Não se conhece nenhuma função biológica positiva do elemento no corpo humano e existem poucos dados de pesquisa a respeito das propriedades tóxicas do Gd (ROGOWSKA et al., 2018).

Em 1984 disponibilizou-se o primeiro agente de contraste à base de Gd, para utilização em exames de ressonância, o Gd-DTPA (Magnevist[®]). Atualmente existem diversos ou-

tros tipos, sendo Gd-DTPA, Gd-DTPA-BMA (Omniscan[®]), Gd-DOTA (Dotarem[®]), Gd-BOPTA (MultiHance[®]) e Gd-BT-DO3A (ProHance[®]) (Figura 2.1) os principais complexos utilizados (KÜNNEMEYER et al., 2009; LINDNER et al., 2013). Com o passar dos anos o emprego desses complexos tem aumentado significativamente. Em 1998 ocorriam cerca de 20 milhões de aplicações e em 2008 cerca de 150 a 180 milhões de aplicações foram realizadas (ROGOWSKA et al., 2018).

Os agentes de contraste normalmente são complexos cujo íon Gd^{3+} , devido à sua toxicidade, encontra-se complexado a uma molécula orgânica para prevenir sua liberação no corpo do paciente.

Figura 2.1: Principais agentes de contraste à base de Gd comerciais



Fonte: (GALE et al., 2017)

Os complexos empregados como contraste são classificados em macrocíclicos ou lineares e dentro dessa classificação podem ser divididos de acordo com a carga, como iônicos ou não iônicos (RAMALHO; RAMALHO, 2017). Nos complexos macrocíclicos a molécula orgânica é cíclica e o Gd^{3+} encontra-se coordenado no centro da estrutura, dificultando sua liberação e conferindo maior estabilidade ao complexo, em relação aos lineares, que são formados por uma molécula orgânica linear coordenada ao elemento, sendo que complexos lineares iônicos apresentam maior estabilidade que os não iônicos (RAMALHO et al., 2016).

Após a ingestão, o contraste possui tempo de meia vida que varia entre 1,5 e 30 h, dependendo do complexo administrado e da função renal do paciente (BRUNJES et al., 2016), e teoricamente deve ser excretado de forma não metabolizada pelos rins, sem a liberação do íon Gd^{3+} para o corpo. Apesar da alta estabilidade dos complexos de Gd, a presença de determinados íons pode promover transmetalção, que consiste na substituição do Gd^{3+} no complexo por outro íon. Estudos realizados em condições laboratoriais e fisiológicas utilizando o complexo Gd-DTPA apontam que íons como Fe^{3+} , em ambas condições, promovem alta taxa de dissociação de Gd^{3+} do complexo. Além disso, o íon Cu^{2+} , em condições laboratoriais também apresenta o mesmo efeito. Experimentos *in vivo* demonstraram que íons Zn^{2+} têm habilidade de transmetalção, pois encontram-se em altas concentrações no sangue e seus complexos formados com moléculas orgânicas provenientes dos agentes de contraste possuem altas constantes de estabilidade, sendo apenas poucas ordens de magnitude mais baixas do que as dos complexos com Gd^{3+} (LAURENT et al., 2006; RABIET et al., 2014; TELGMANN et al., 2012).

Um problema grave de saúde relacionado a utilização de complexos à base de Gd é a fibrose sistêmica nefrogênica, doença que ocorre normalmente em pacientes que apresentam problemas renais e fazem o uso de contrastes de Gd; provoca fibrose generalizada dos tecidos do corpo podendo levar o indivíduo à morte. Há também relatos na literatura de pacientes, com atividade renal normal, que após utilizarem o contraste apresentaram o elemento nos ossos e no cérebro, evidência da possível transmetalção dos complexos de Gd^{3+} e sua liberação no corpo. Esse fenômeno é conhecido de duas formas diferentes, como condição de armazenamento de Gd, quando aparentemente o elemento se encontra inerte nos tecidos, e doença de deposição de Gd, responsável por gerar uma resposta do corpo à presença do elemento. Além disso, existem diversos casos isolados, de efeitos tóxicos desses contrastes, também envolvendo pessoas com atividade renal normal, quando alguns pacientes apresentaram quadros de pancreatite e até mesmo de falência renal pouco tempo após a utilização de contrastes à base de Gd (FINGERHUT et al., 2018; RAMALHO et al., 2016; WHITE; GIBBY; TWEEDLE, 2006).

Uma vez ingerido pelo paciente o contraste é excretado e direcionado para a estação de tratamento de efluentes. O processo convencional de tratamento não é capaz de retirar os agentes de contraste completamente da água, e pode ser responsável pela liberação do íon Gd^{3+} do complexo, por transmetalção, efeito este que pode ser causado pela utilização de sais de Fe^{3+} como agentes floculantes no procedimento. A presença de íons Gd^{3+} em águas é corroborada por estudos nos quais foram analisadas, por cromatografia de interação hidrofílica de acoplamento com espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, HILIC-ICP-MS, as concentrações de agentes de contraste à base de Gd, e verificou-se que a concentração total de Gd detectada pela parte do ICP-MS foi maior que a soma das concen-

trações dos contrastes na parte da cromatografia; essa é uma evidência da transmetalização. (KÜMMERER; HELMERS, 2000; KÜNNEMEYER et al., 2009; LINDNER et al., 2013).

Com o passar dos anos, surgiram relatos de anormalidades na concentração de Gd^{3+} em águas de diversos países como Alemanha, França, Brasil, Estados Unidos (CAMPOS; ENZWEILER, 2016; ELBAZ-POULICHET; SEIDEL; OTHONIEL, 2002; HATJE; BRULAND; FLEGAL, 2016; RABIET et al., 2009). O primeiro relato foi de Bau e Dulski (1996) de anomalias na concentração de Gd^{3+} em rios e água de torneira na Alemanha; os autores justificam, utilizando experimentos de acidificação, a habilidade do elemento não ser retirado da água pelo tratamento de efluentes, e nem mesmo pela purificação para consumo, devido à provável formação de complexos aquosos muito estáveis (BAU; DULSKI, 1996).

A maior parte dos relatos de anormalidades nas concentrações de Gd^{3+} em águas demonstram sua relação com a utilização dos agentes de contraste em instalações médicas, considerando que os pontos analisados nesses estudos, apresentaram anomalias na concentração de Gd^{3+} em locais que receberam águas provenientes do tratamento de efluentes (KÜNNEMEYER et al., 2009; RABIET et al., 2009; VERPLANCK et al., 2005).

A presença do Gd nas águas oferece risco de contaminação ambiental, considerando-se a possibilidade do elemento, em meio aquoso, ser sorvido pelo sedimento dos rios e, conseqüentemente, ser transportado para outras regiões, distantes das áreas de descarte de efluentes, afetando as mais diversas formas de vida.

2.2 Elementos traço presentes no solo

O solo é uma matriz extremamente complexa e heterogênea, constituída por fases sólidas e fluídas as quais contém minerais, matéria orgânica, água e gases, que constantemente interagem entre si e também com os mais diversos íons presentes no meio (BRADL, 2004). Existem diferentes denominações para os elementos do solo, utilizadas de acordo com suas características. Embora o termo *metais pesados*, amplamente utilizado, refira-se a elementos metálicos com alta densidade e massa molar, maior que $5,0 \text{ g cm}^{-3}$ e $55,8 \text{ g mol}^{-1}$, respectivamente, o termo mais conveniente é *elementos traço* ao considerar os aspectos ambientais, devido às baixas concentrações, essencialidade aos seres vivos, variabilidade de espécies, incluindo metais pesados, metais-traço e micronutrientes (SPARKS, 2003; PIERZYNSKI; SIMS; VANCE, 2005).

Os elementos traço ocorrem naturalmente em solos, e sua proporção ou mesmo presença dependem da fonte de origem do solo. Aqueles formados *in situ*, diretamente sobre a rocha matriz, apresentarão os elementos característicos de tal rocha, enquanto os formados a partir de sedimentos possuem variedade e quantidade de elementos distintas e de mais difícil

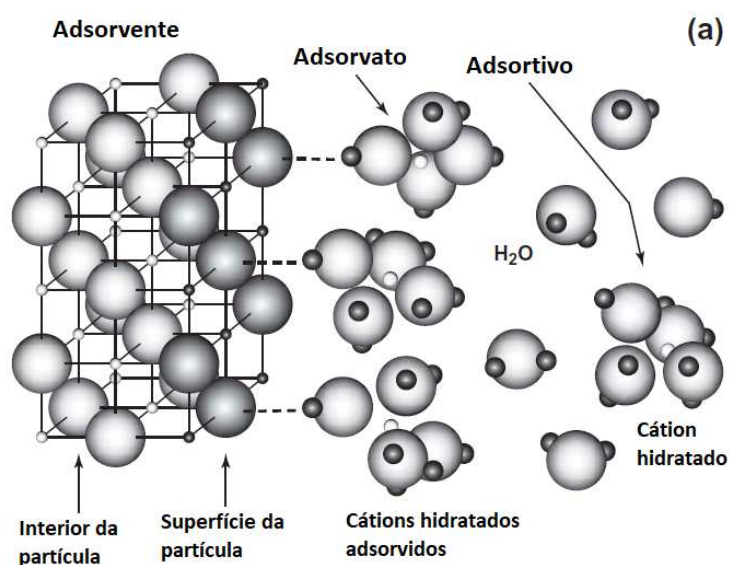
previsão (SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009). Contudo, constantemente observa-se um aumento na concentração de contaminantes nos solos, em grande parte proveniente de atividades antrópicas.

Metais tóxicos como Pb, Zn, Cd, Mo, Ni, Cr, V e W têm sido incorporados no ambiente por diversas atividades antrópicas, como mineração, frota automotiva, pesticidas e fertilizantes e atividade industrial em geral (PIERZYNSKI; SIMS; VANCE, 2005). Além dos elementos citados, o Gd como elemento traço, e sua mobilização, têm grande importância como contaminante emergente em solos e sedimentos, proveniente principalmente da aplicação na medicina e da indústria (ROGOWSKA et al., 2018).

2.3 Processos de sorção e dessorção

Um dos processos mais importantes no estudo do transporte de espécies contaminantes no ambiente é a sorção. O termo sorção é utilizado quando o mecanismo de retenção de determinada espécie química na fase sólida é desconhecido, e engloba três fenômenos: adsorção, absorção e precipitação de superfície. A adsorção consiste na agregação de substâncias na região existente entre duas fases. Pode ser entendida como um processo de interação entre a fase líquida e a superfície do sólido, onde as moléculas da fase líquida que possuem potencial para serem adsorvidas são chamadas adsorvato, as moléculas adsorvidas são os adsorvatos e a fase sólida o adsorvente, como ilustrado na Figura 2.2 (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999).

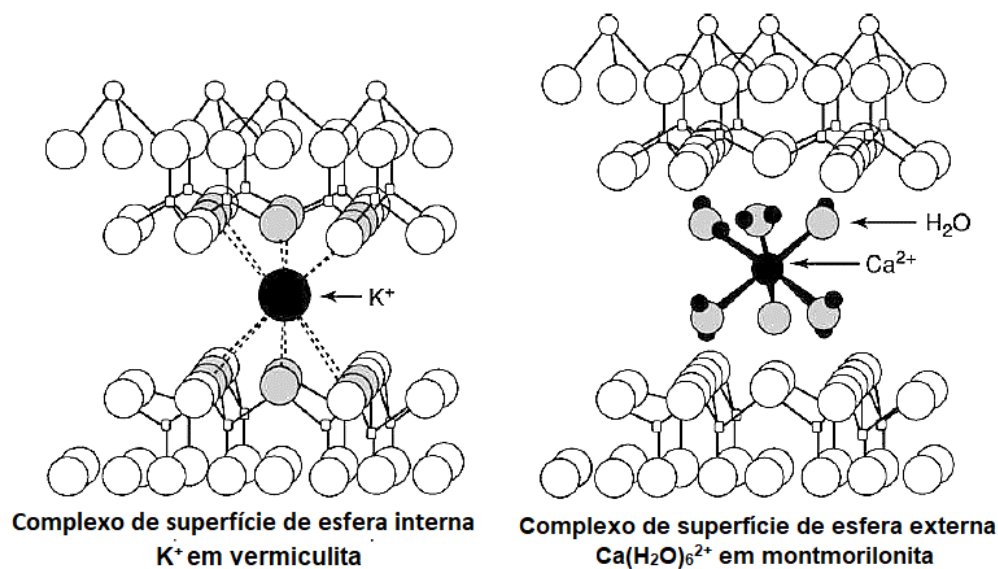
Figura 2.2: Componentes do processo de adsorção



Fonte: Adaptado de (ESSINGTON, 2004)

As interações envolvidas no processo podem ser de esfera interna (adsorção específica), quando a ligação ocorre diretamente aos grupos funcionais do sólido, ou de esfera externa (adsorção não-específica), se a ligação à fase sólida for por intermédio de outra molécula, normalmente de água (Figura 2.3). A absorção consiste na entrada da fase líquida para o interior do sólido, enquanto a precipitação de superfície ocorre quando a interação entre íons da fase líquida e sólida resulta em espécies insolúveis, responsáveis pela formação de uma nova camada sólida em superfície (BRADL, 2004; ESSINGTON, 2004; SPARKS, 2003).

Figura 2.3: Exemplos de interações de esfera interna e externa



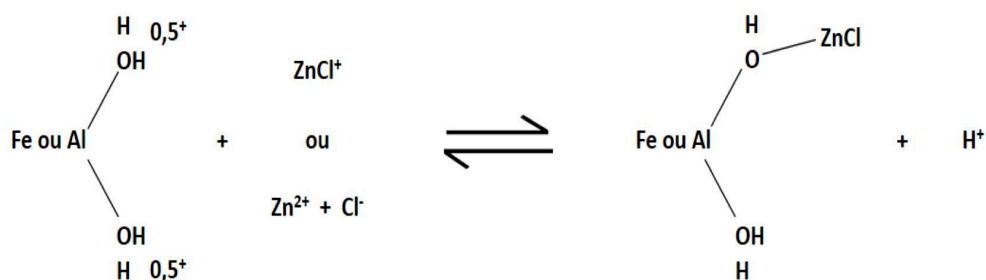
Fonte: Adaptado de (SPOSITO, 1984)

Os processos sortivos são de extrema importância em estudos ambientais, pois permitem avaliar o transporte das espécies contaminantes a partir da compreensão de sua transferência da fase líquida (águas superficiais e subterrâneas) para a fase sólida (solos e sedimentos) (BRADL, 2004). Existem diversos fatores que influenciam a sorção dos metais em solos como a composição do solo, que pode apresentar substâncias húmicas, flossilicatos, carbonatos, minerais de carga trocável e matéria orgânica. Além disso, pH, textura e tamanho de partícula do solo, potencial de oxidação-redução, espécie química e concentração do metal a ser sorvido também afetam o processo (BRADL, 2004; VIOLANTE; KRISHNAMURTI; PIGNA, 2007; WANG et al., 2011).

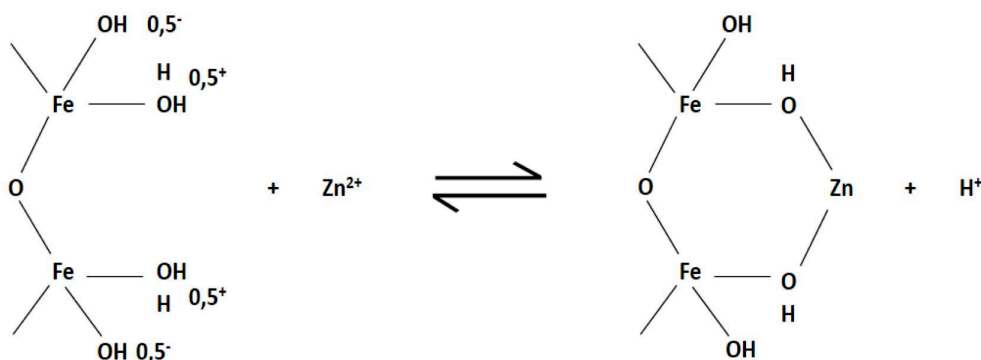
A presença de óxidos de Fe, Mn e Al no solo tem sido apontada como um dos principais fatores que influenciam na sorção de íons metálicos, provavelmente como resultado de sua associação com silicatos formando revestimentos na fase sólida (COVELO; VEGA; ANDRADE, 2007; SIPOS et al., 2009). Tanto a presença de óxidos quanto a de argilominerais silicatados podem promover sorção específica e não-específica do metal aos sítios de interação. A sorção

não-específica (de esfera externa) ocorre quando a interação do metal aos componentes do solo se dá por somente uma molécula protonada, com a liberação de um íon H^+ e a consequente formação de uma hidroxila ligada ao metal, resultando em uma estrutura aberta (Figura 2.4a). Na sorção específica de cátions ocorre forte interação, a princípio entre o metal e duas moléculas protonadas associadas aos óxidos e argilominerais do solo, fazendo com que haja a liberação de dois íons H^+ . Há então a formação de uma ligação fechada com as hidroxilas, caracterizando um complexo de esfera interna (Figura 2.4b).

Figura 2.4: Adsorção específica com formação de complexo de estrutura aberta (a) e fechada (b)



(a)



(b)

Fonte: (SOBRINHO; BARRA; LÃ, 2009)

A matéria orgânica também exerce grande influência, podendo aumentar significativamente a quantidade de metal sorvido, quando encontra-se associada na forma de um revestimento às partículas do solo, e atua como quelante sendo capaz de imobilizar os metais. Contudo, quando se trata da matéria orgânica dissolvida, ocorre a formação de complexos solúveis entre a matéria orgânica e o metal, promovendo diminuição da energia de ligação entre metal e sólido, afetando sua mobilidade (BRADL, 2004; FAN et al., 2016).

A dessorção também consiste em um processo de grande relevância para o estudo do transporte de contaminantes no ambiente sendo responsável por descrever a reversibilidade do processo sortivo. Estudos de dessorção normalmente são realizados após os de sorção, uti-

lizando as amostras cuja fase sólida contém a espécie de interesse sorvida (LAIR; GERZABEK; HABERHAUER, 2007), para investigar a intensidade de sua interação e a facilidade com que a espécie será mobilizada para outras regiões.

2.4 Modelagem matemática associada aos processos de sorção-dessorção

2.4.1 Isotermas

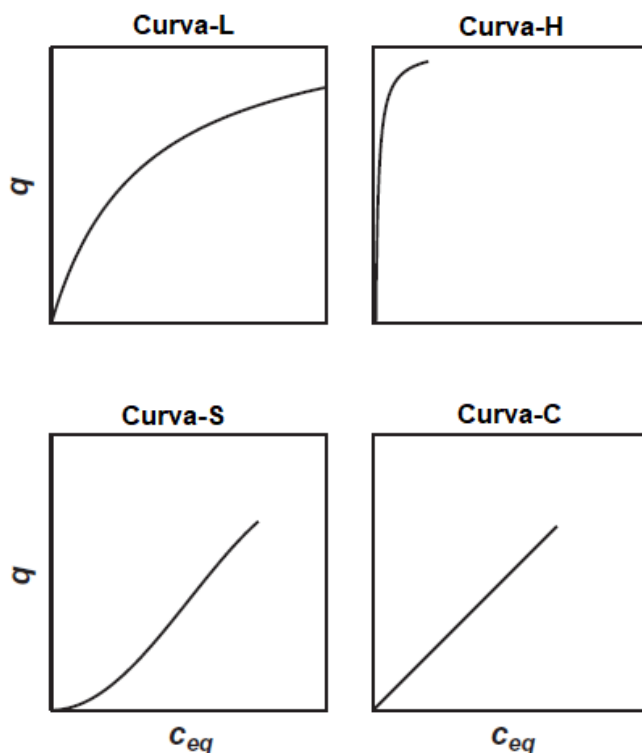
A utilização de modelagem matemática consiste em uma ferramenta fundamental para predição de risco ambiental bem como na elaboração de estratégias para remediação da contaminação ocasionada pelos mais diversos tipos de substâncias (FAN et al., 2016).

Os processos de sorção e dessorção podem ser descritos por diferentes equações, as quais originam modelos matemáticos responsáveis pela definição dos parâmetros que descrevem o processo sortivo. Isotermas de sorção-dessorção são obtidas a partir desses modelos e apresentam formatos característicos, de acordo com a afinidade do sorvato e da fase sólida, apresentando-se em quatro tipos principais: curva-L, curva-S, curva-H e curva-C (Figura 2.5) (ESSINGTON, 2004).

Em ciência do solo, a isoterma do tipo-L é a mais comum, como resultado dos processos sortivos que ocorrem em tal matriz, e caracteriza-se pela representação de um sorvente que possui alta afinidade pelo sorvato quando presente em baixas concentrações, diminuindo a afinidade de acordo como aumento na saturação dos sítios sortivos. A isoterma do tipo-H pode ser considerada uma extrapolação da isoterma tipo-L, e representa um sorvente de altíssima afinidade pelo sorvato, normalmente relacionada à formação predominante de complexos de esfera interna.

A isoterma do tipo-S indica a presença de um impedimento inicial na sorção para baixas concentrações do sorvato. Isso ocorre, devido à presença de outras moléculas em solução, como o carbono orgânico dissolvido, com capacidade de interação ou retenção do sorvato. Aumentando-se a concentração do sorvato, quando não existem mais moléculas suficientes para promover a retenção, há um rompimento na barreira e o sorvato remanescente fica disponível para sorção na fase sólida, fazendo com que a isoterma passe a assemelhar-se com uma do tipo-L. Uma isoterma do tipo-C caracteriza a sorção independente da composição da superfície do sorvato, que ocorre normalmente para compostos não-iônicos e hidrofóbicos (ESSINGTON, 2004).

Figura 2.5: Tipos de isotermas de sorção (b: capacidade máxima de sorção; C_{eq} : concentração em equilíbrio)



Fonte: Adaptado de (ESSINGTON, 2004)

2.4.2 Modelos Matemáticos

Os parâmetros obtidos por modelos matemáticos utilizados para a construção de isotermas fornecem informações importantes sobre afinidade e interação sorvente/sorvato, mecanismos sortivos e também sobre algumas propriedades da superfície do sólido. Os modelos mais conhecidos e aceitos são os de Freundlich e Langmuir.

O modelo de Freundlich caracteriza-se como o mais antigo a descrever uma isoterma de adsorção; considera sistemas heterogêneos nos quais ocorre interação entre as moléculas adsorvidas e normalmente é utilizado para adsorção em soluções muito diluídas, e pode ser descrito de acordo com a Equação (2.1).

$$C_{sorb} = K_f C_{eq}^{n_F} \quad (2.1)$$

na qual C_{sorb} é a concentração sorvida após o equilíbrio, K_f a constante de Freundlich, e C_{eq} a concentração do adsorvato em solução no equilíbrio. Um parâmetro interessante determinado pela isoterma de Freundlich, o fator de heterogeneidade (n_F), indica se a adsorção é linear ($n_F=1$), se o processo se trata de quimiossorção ($n_F<1$) ou fisiossorção ($n_F>1$), indicando

que quanto mais próximo de zero maior a heterogeneidade dos sítios e sua ampla distribuição (ESSINGTON, 2004; HE et al., 2010; VARGAS et al., 2011).

De acordo com o modelo de Langmuir a superfície do sorvente é homogênea, apresentando sítios sortivos específicos de mesma energia e a interação entre sorvato e sorvente ocorre formando uma monocamada, onde as espécies químicas sorvidas não interagem entre si. A equação que caracteriza o modelo (2.2) apresenta duas constantes que são a capacidade máxima de sorção b , e um parâmetro de afinidade de sorção K (ESSINGTON, 2004; VARGAS et al., 2011).

$$C_{sorb} = \frac{bKC_{eq}}{1 + KC_{eq}} \quad (2.2)$$

A isoterma de Langmuir fornece um parâmetro importante denominado fator de separação (R_L), calculado a partir da Equação (2.3),

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_0} \quad (2.3)$$

sendo C_0 a maior concentração inicial. O parâmetro pode ser utilizado para estimar o tipo de sorção como favorável ($0 < R_L < 1$), desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) ou irreversível ($R_L = 0$).

O modelo duplo de Langmuir-Freundlich, descrito pela Equação (2.4), foi desenvolvido, a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich, com o objetivo de superar as limitações apresentadas pelos modelos individualmente, considerando a existência de sítios sortivos com diferentes afinidades e energias.

$$C_{sorb} = \frac{b_1(K_1 \cdot C_{eq})^{n_1}}{1 + (K_1 \cdot C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2(K_2 \cdot C_{eq})^{n_2}}{1 + (K_2 \cdot C_{eq})^{n_2}} \quad (2.4)$$

na qual K_1 e K_2 representam as energias de interação sorvato-sorvente; n_1 e n_2 são constantes que descrevem a heterogeneidade dos sítios; e b_1 e b_2 a capacidade máxima de sorção em relação a cada tipo de sítio de interação (GALUNIN et al., 2010, 2014)

2.4.3 Índice de Histerese e Fator de Mobilização

Histerese é descrita a partir da não coincidência das isotermas de sorção e dessorção, apresentando determinado espaço entre as mesmas, devido à existência de diferentes forças que regem os processos (ESSINGTON, 2004). O índice de histerese (IH) é um parâmetro calculado pela Equação (2.5), considerando-se a integração das áreas entre as curvas de sorção e dessorção.

$$IH = \frac{A_d - A_s}{\max(A_s, A_d)} \quad (2.5)$$

na qual A_s e A_d representam as áreas entre as curvas de sorção e dessorção, respectivamente. Um comportamento histerético negativo indica que, após atingir a capacidade máxima de sorção o sólido não foi capaz de manter o sorvato e sua dessorção ocorre.

O fator de mobilização (FM) proposto por Constantino et al. (2017) é calculado pela Equação (2.6); a partir do IH e de um fator de normalização B (Equação (2.7)), FM varia de 0 a 1, e expressa numericamente a extensão da dessorção, e implica na quantidade de sorvato, retida na fase sólida, possível de ser mobilizada para a fase líquida.

$$FM = (1 - IH) \cdot B \quad (2.6)$$

$$B = abs \left(1 - \frac{A_D}{A_{Di}} \right) \quad (2.7)$$

sendo A_D a área de dessorção, A_{Di} a área de dessorção ideal e abs representa o operador modular para o cálculo do valor absoluto.

Além do IH e do FM como parâmetros importantes na descrição da mobilidade de íons no ambiente, a difusão e todo o seu desenvolvimento matemático se somam à descrição dos processos de mobilidade de espécies contaminantes.

2.5 Difusão

A difusão é um processo no qual determinada espécie química é transportada de uma parte do sistema a outra. Normalmente segue um fluxo em direção a regiões de menor concentração, denominado gradiente de concentração (SHACKELFORD; MOORE, 2013). O transporte de um contaminante é diretamente afetado pelos processos difusivos em fase líquida, que determinam a taxa de deslocamento entre uma área saturada e áreas não saturadas, permitindo a estimativa de contaminação de regiões com padrões de fluxo heterogêneo (SCHAEFER et al., 1995).

O processo difusivo pode ser definido pelas Leis de Fick, cujas equações matemáticas descrevem o fluxo de massa e a distribuição na concentração com o tempo de diferentes espécies químicas em meio aquoso.

De maneira geral, a primeira lei de Fick, descreve a distribuição do fluxo de massa no sistema de acordo com a Equação (2.8).

$$J_d = -D_o \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.8)$$

na qual J_d é o fluxo de massa difusivo, D_o representa o coeficiente de difusão para espécies químicas em meio aquoso, C é a concentração das espécies em fase aquosa e x refere-se à

direção do transporte. O sinal negativo na equação se deve à difusão ocorrer em direção a áreas de menor concentração da espécie química. A segunda Lei de Fick difere da primeira lei ao descrever a distribuição na concentração da espécie química em relação ao tempo de difusão, conforme Equação (2.9) (CRANK, 1975; SHACKELFORD; MOORE, 2013).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_o \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.9)$$

Os processos difusivos no solo ocorrem como consequência da dessorção do contaminante das partículas do sólido, induzindo seu deslocamento pela fase líquida. Isso torna o grau de saturação do solo um dos fatores mais influentes no processo difusivo; quanto maior o grau de saturação, mais ampla a difusão do contaminante. A difusão pode ocorrer de duas maneiras: intrapartícula, na qual o contaminante percorre o interior das partículas, e interpartícula, onde o percurso ocorre entre partículas adjacentes (SCHAEFER et al., 1995).

Do ponto de vista microscópico, existem duas formas de distribuição da fase aquosa no solo. Pode ocorrer de forma contínua em tubos capilares conectados entre si (poros), quando a quantidade de água da fase aquosa é elevada (entre 0,05 e 0,5 cm³ cm⁻³), favorecendo a continuidade do caminho difusivo. Para quantidades inferiores de água (entre 0,005 e 0,05 cm³ cm⁻³), a distribuição ocorre pela formação de anéis pendulares em torno das partículas do solo, uma espécie de "filme aquoso", resultando em uma menor continuidade do caminho difusivo. Adicionalmente, uma transferência da fase aquosa dos poros para a fase pendular pode ser responsável pela diminuição do coeficiente de difusão do soluto (CHOU et al., 2012).

Considerando-se a heterogeneidade do solo como matriz, além do grau de saturação, a porosidade do meio, a tortuosidade e a constritividade influenciam diretamente o processo difusivo. Portanto, é necessário que algumas alterações sejam feitas nas Leis de Fick, para considerar a influência desses fatores no processo de difusão.

Para solos insaturados cuja permeabilidade de água é negligenciável, o fluxo de massa (J) é dado pela Equação (2.10).

$$J = -\frac{\varepsilon D_w}{\tau} \frac{\partial c}{\partial x} = -D_e \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.10)$$

na qual ε representa a porosidade total do meio, D_w o coeficiente de difusão do soluto a diluição infinita em água a 25°C, τ a tortuosidade e D_e o coeficiente de difusão efetivo (ALDABA et al., 2010; CRANK, 1975). A tortuosidade, relativa à natureza não reta dos poros presentes no solos, descreve a sinuosidade relacionando a razão entre o comprimento do caminho de fluxo da fase líquida através dos poros com o comprimento do caminho direto, espaço vazio ocupado pela água, de forma a caracterizar a interconectividade do espaço poroso. A tortuosidade influencia diretamente no caminho percorrido pela fase líquida no interior do sólido, pois envolve a presença de poros responsáveis por dificultar o fluxo difusivo.

A tortuosidade é descrita pela Equação (2.11) (ALDABA et al., 2010; CLENNELL, 1997):

$$\tau = \frac{\varepsilon^{-1/3}}{RS^{7/3}} \quad (2.11)$$

na qual ε refere-se à porosidade total do meio e RS à saturação relativa, dependente da quantidade de espaço vazio no solo ocupado pela água, parâmetros estes descritos pelas Equações (2.12) e (2.13), respectivamente.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (2.12)$$

ρ_1 consiste na densidade do sólido seco no tubo de difusão ($\text{kg}_{\text{solo}} \text{m}_{\text{solo}}^{-3}$) e ρ_2 na densidade efetiva do sólido sem poros ($\text{kg}_{\text{solo}} \text{m}_{\text{solo}}^{-3}$).

$$RS = \frac{F_{\text{umid}}\rho_1}{\varepsilon} \quad (2.13)$$

sendo F_{umid} o fator de umidade, determinado pela quantidade de água na amostra.

Para difusão em meio poroso no qual ocorrem processos sortivos, como no caso dos solos, a segunda Lei de Fick, Equação (2.14), é utilizada para descrição do processo difusivo.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_e}{\varepsilon R_f} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.14)$$

na qual o termo R_f representa o fator de atraso; taxa relativa de transporte do soluto não-sorvido em relação a um soluto passível a processos sortivos reversíveis. R_f leva em consideração o coeficiente de distribuição K_d , que relaciona o soluto presente na fase sólida com o soluto na solução em equilíbrio, de acordo com a Equação (2.15) (ALDABA et al., 2010; ALDABA; RIGOL; VIDAL, 2010).

$$R_f = 1 + \frac{K_d\rho_1}{\varepsilon RS} \quad (2.15)$$

As leis de Fick são utilizadas para o desenvolvimento de um modelo matemático que descreve experimentos de difusão na forma de uma gaussiana, resultando em coeficientes de difusão como resposta. Os experimentos são realizados em coluna, que a partir da difusão do íon de interesse é fatiada e pode ser analisada em fase sólida por técnicas como a utilizada neste estudo: espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda.

2.5.1 Espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF)

A fluorescência de raios X consiste em um processo no qual, a partir da irradiação de determinado material por fótons ou partículas de alta energia (raios X, radiação gama, elétrons ou prótons), ocorre a emissão de fótons de raios X de energia discreta característicos de um elemento. Os raios X emitidos são dispersos em comprimentos de onda ou energias individuais, e em seguida detectados de acordo com a medida de intensidade da linha de emissão.

Na técnica de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF), os espectrômetros possuem cristais únicos ou microestruturas sintéticas em camadas responsáveis pela dispersão da radiação fluorescente secundária por difração de raios X (DRX), cujo fenômeno envolve a interferência construtiva de fótons de raios X incidente interagindo com planos dos átomos no cristal regularmente espaçados. A DRX ocorre sob condições descritas pela Lei de Bragg, Equação (2.16), na qual n é a ordem de difração, λ o comprimento de onda difratada, d o espaçamento interplanar do cristal e θ o ângulo de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.16)$$

Quando se utiliza um cristal com d conhecido, pode-se isolar raios X característicos (λ) e medi-los pelo posicionamento preciso do cristal e do detector (TAYLOR; PAPP; POLLARD, 1994) e relacionar à quantidade do íon de interesse na amostra.

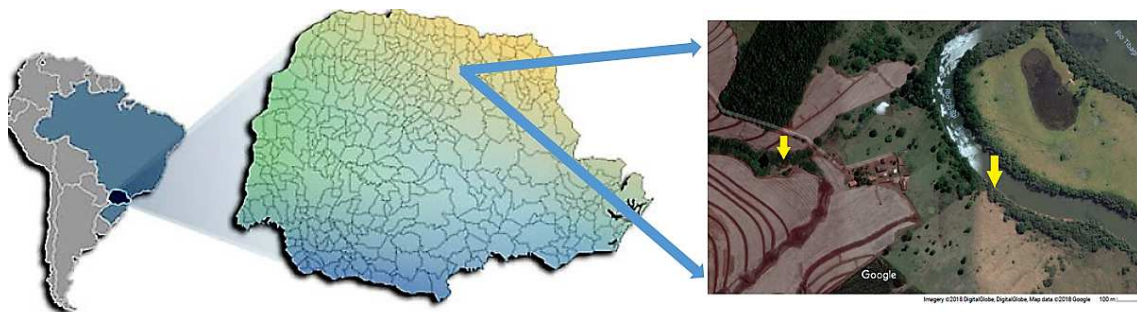
Para análise de elementos terras-raras, como o Gd, a técnica mais aceita atualmente é o ICP-MS. Porém, para amostras ambientais como solos e sedimentos existe a necessidade de extração dos elementos das amostras, pois a técnica analisa apenas amostras líquidas. A utilização de metodologias para extração de metais em matrizes ambientais, como a digestão ácida, fornece diversas desvantagens como custo elevado, devido à utilização de ácidos de alta pureza e a necessidade, em alguns casos, de equipamentos micro-ondas, geração de resíduos tóxicos e também maior tempo gasto com preparo de amostra. Além disso, possuem maior risco na execução e também são fonte de erros analíticos pela necessidade de diluição das amostras para análise. Neste estudo, as amostras provenientes dos experimentos de difusão são sólidas, e para sua análise, a fim de evitar a digestão ácida, optou-se pelo desenvolvimento de uma metodologia analítica para análise por WDXRF. A técnica é não-destrutiva possibilitando a análise direta do sólido, fornecendo um custo menor pela facilidade de preparo de amostra. Também apresenta um custo menor de execução da análise por amostra quando comparada ao ICP-MS.

3 Parte Experimental

3.1 Amostragem

As amostras foram coletadas no distrito de Maravilha ($23^{\circ}24'37.5''\text{S}$ $50^{\circ}59'51.4''\text{W}$ e $23^{\circ}24'35.7''\text{S}$ $50^{\circ}59'39.0''\text{W}$), situado no município de Londrina-Paraná, em dois pontos distintos, sendo um de característica arenosa, próximo ao Rio Tibagi, e o outro de característica argilosa, adjacente a uma nascente de água (Figura 3.1). Nos dois pontos foram coletadas amostras de solo a 30 cm de profundidade, sendo SL1 solo de característica argilosa e SL2 arenosa, e também o sedimento de fundo dos dois cursos de água presentes na região (SD1 argiloso e SD2 arenoso). As amostras foram secas em estufa com circulação de ar a 40°C , peneiradas em malha de ferro de 2 mm e armazenadas em recipientes de polietileno.

Figura 3.1: Locais de coleta das amostras de solo e sedimento, Londrina-PR.



Fonte: Adaptado de Google Maps e Secretaria do Planejamento e Coordenação Geral do Paraná.

3.2 Caracterização

As análises físico-químicas das amostras foram realizadas de acordo com EMBRAPA (2011).

3.2.1 Capacidade de Troca Catiônica

A capacidade de Troca Catiônica (CTC) total para as amostras foi determinada a partir da concentração dos cátions trocáveis (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Al^{3+} e H^+). Para quantificação de Ca^{2+} e Mg^{2+} foi realizada extração da amostra em KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ durante 24 horas; retirou-se o sobrenadante e a quantificação foi obtida por titulação complexométrica com EDTA. Para K^+ foi utilizado o extrator Melich-1 nas amostras, e o extrato foi analisado por fotometria de chama. Al^{3+} e H^+ foram extraídos das amostras utilizando o reagente SMP e a análise foi realizada por potenciometria.

3.2.2 Carbono Orgânico

A porcentagem de carbono orgânico (CO) nas amostras foi determinada pelo método Walkley-Black, pela adição de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e H_2SO_4 concentrado para oxidação do carbono orgânico às amostras, que foram esfriadas durante 30 minutos; em seguida foi adicionado H_3PO_4 e a quantificação do carbono orgânico foi realizada por titulação com sulfato ferroso amoniacal.

3.2.3 Densidade de Partículas

Para o cálculo da densidade das partículas (ρ_1) constituintes das amostras de solo e sedimento, uma massa de 20 g do material foi seca em estufa a 105°C durante 12 horas. Em seguida o sólido foi inserido em um balão volumétrico de 50 mL e o volume foi completado com etanol P.A., com agitação ocasional para eliminação de bolhas formadas, utilizando uma bureta para o controle do volume gasto.

3.2.4 pH

Na determinação do potencial hidrogeniônico (pH) das amostras, foram adicionados 25 mL de água ultrapura a 10 g de solo, a amostra foi agitada com auxílio de bastão de vidro e deixada em repouso durante uma hora, em seguida homogenizou-se a amostra e a leitura do pH foi realizada utilizando potenciômetro (MARCONI-PA200).

3.2.5 Ponto de Carga Zero

Para a determinação do ponto de carga zero (PCZ), pH no qual todas as cargas superficiais dos sólidos são neutralizadas, foram utilizadas três curvas de titulação, obtidas pela variação do pH, utilizando ácido e base, em três forças iônicas diferentes. Foram utilizadas 45 amostras, divididas em três grupos enumerados de 1 a 15, em que cada um correspondia a uma força

iônica diferente. A cada tubo foram adicionados 4 g de solo ou sedimento; no primeiro grupo adicionou-se 10 mL de KCl 0,2 mol L⁻¹, no segundo 10 mL de KCl 0,02 mol L⁻¹ e no terceiro 10 mL KCl 0,002 mol L⁻¹. Nos tubos de 1 a 7 foram adicionados diferentes volumes de HCl 0,01 mol L⁻¹ e nos tubos de 9 a 11 NaOH 0,1 mol L⁻¹. Os tubos de número 8 foram definidos como branco. Completou-se com água o volume de todos os tubos até 20 mL. As amostras foram deixadas em repouso durante quatro dias e agitadas ocasionalmente. Ao final mediu-se o pH e a partir dos resultados foram construídas as curvas de titulação.

3.2.6 Umidade na Capacidade de Campo

Para a medida da umidade na capacidade de campo (CC) as amostras foram contidas por uma membrana em cilindros de PVC, de volume conhecido, para permitir a passagem de água e impedir a passagem do sólido. Em seguida as amostras foram colocadas em água até 0,5 cm da borda dos cilindros e a saturação ocorreu por capilaridade durante 24 horas. Decorrido o tempo, as amostras foram pesadas e levadas para a mesa de tensão durante 16 horas, a seguir pesadas e levadas para estufa a 105°C, até atingirem peso constante.

3.2.7 Difração de Raios X

As análises por Difração de Raios X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Análise por Raios X (LARX) da UEL, utilizando um difratômetro (PANalytical modelo X'Pert PRO MPD) com radiação CuK α , e a técnica θ -2 θ , geometria Bragg Brentano. Foi empregada uma tensão de 40 KV e 30 mA de corrente. O intervalo de varredura 2 θ foi de 5 a 80° com passo angular de 0,03° e tempo de contagem por ponto de 2,0 s. A fim de desprezar possíveis orientações preferenciais oriundas do processo de preparação das amostras em pó, estas foram giradas ciclicamente ao longo do processo de medida durante 1 segundo.

3.3 Ensaio de Sorção e Dessorção

Para os ensaios de sorção uma solução-estoque de Gd³⁺ (Gd(NO₃)₃.5H₂O) foi preparada a 10 meq L⁻¹ e diluída para obter concentrações na faixa de 0,05 a 5 meq L⁻¹. Foram pesados 0,5 g de solo ou sedimento e em seguida adicionados 10 mL de solução composta por Gd³⁺ e Ca(NO₃)₂ 0,01 mol L⁻¹. As amostras foram submetidas a agitação durante 24 h, centrifugadas 3000 rpm (2062g) e uma alíquota de 5 mL de solução foi retirada de cada amostra, filtrada e separada para análise. O procedimento utilizado encontra-se esquematizado na Figura 3.2. As amostras referentes ao último ponto da sorção (10 meq L⁻¹) foram separadas para o experimento de dessorção. A concentração sorvida foi calculada de acordo

com a Equação (3.1).

$$C_{sorb} = (C_i - C_{eq}) \frac{V}{m} \quad (3.1)$$

sendo V o volume de solução utilizado (L) e m a massa do sólido (kg).

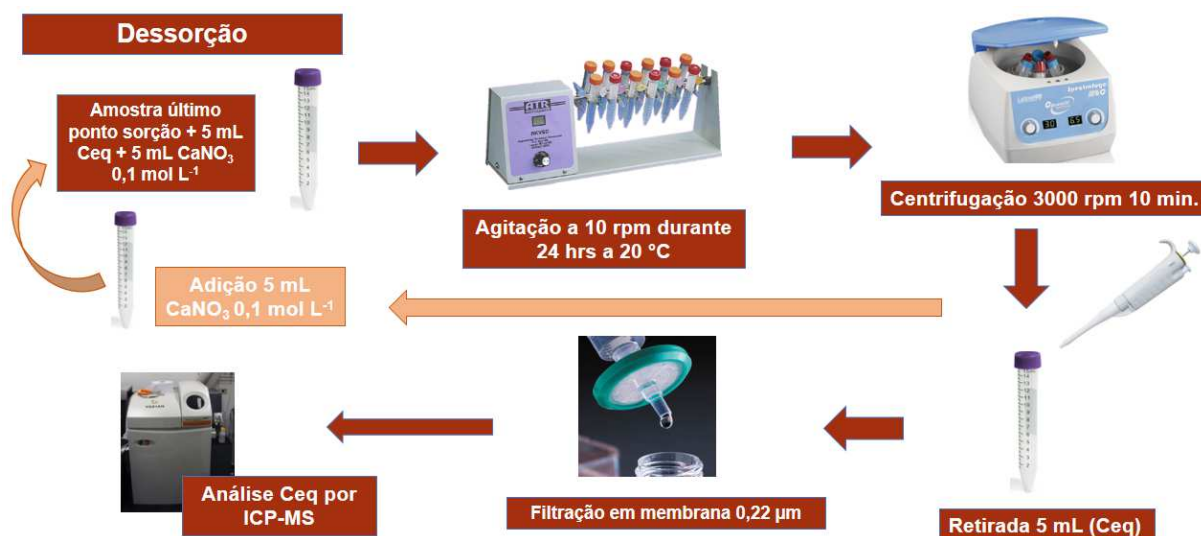
Figura 3.2: Procedimento utilizado para os experimentos de sorção.



A dessorção foi executada por diluição sequencial fracionada, de acordo com a Figura 3.3 a partir do último ponto do experimento de sorção e consistiu em 10 etapas. Na primeira etapa foram adicionados 5 mL de solução de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,1 mol L⁻¹ às amostras, correspondendo a 50 % do volume total, com agitação durante 24 h. Em seguida as amostras foram centrifugadas, filtradas e uma alíquota de 5,0 mL foi retirada para análise, e substituída por 5,0 mL de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ para início da segunda etapa. O procedimento foi repetido durante 10 dias consecutivos. A concentração restante do sorvato, ao final de cada etapa foi calculada de acordo com a Equação (3.2).

$$C_{sorb,D(N)} = (C_{i,D(N-1)} - C_{i,D(N)} - C_{eq,D(N)}) \frac{V}{m} \quad (3.2)$$

na qual os termos $C_{i,D(N)} = 0,5C_{i,D(N-1)}$ e $C_{i,D(N-1)}$ representam as concentrações iniciais em solução de cada etapa N , e da etapa anterior $N - 1$, e $C_{eq,D(N)}$ a concentração em equilíbrio de cada etapa.

Figura 3.3: Procedimento utilizado para os experimentos de dessorção.

Todos os experimentos foram realizados em batelada e em triplicata. A temperatura foi mantida constante no decorrer dos processos ($20^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$); a agitação utilizada foi do tipo *end-over-end* a 10 rpm, a centrifugação das amostras foi a 3000 rpm ($2062g$) durante 10 min e a filtração foi realizada, com o auxílio de seringas de polipropileno, em membrana de $0,22\ \mu\text{m}$. As análises das amostras foram efetuadas utilizando espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (Varian 820-MS) localizado no Laboratório de Apoio a Pesquisa Agropecuária (LAPA) da UEL, em plasma de argônio com vazão de $17\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$, nebulizador de vazão $0,21\ \text{L}\ \text{min}^{-1}$ e potência de radiofrequência $1,4\ \text{kW}$ utilizando-se o isótopo Gd 157.

3.4 Quantificação de Gd em amostras de solo e sedimento por WDXRF

Inicialmente, para verificação da variação de resposta do equipamento, em função do aumento da concentração de Gd^{3+} , foram utilizadas apenas amostras de solo, arenoso e argiloso, considerando-se a similaridade em sua composição em relação às amostras de sedimento com mesma característica. As amostras foram preparadas utilizando $0,500\ \text{g}$ de solo, às quais foram adicionados 100 , 250 e $500\ \mu\text{L}$ de solução de Gd^{3+} a $10\ \text{meq}\ \text{L}^{-1}$, para obtenção das concentrações 100 , 250 e $500\ \text{mg}\ \text{kg}^{-1}$, respectivamente. Os sólidos foram saturados com água ultrapura, agitados e levados para secagem em estufa a 50°C . O processo de saturação e secagem foi repetido três vezes, e ao final as amostras foram maceradas para garantir homogeneidade.

Em seguida, para as mesmas amostras, foi realizado um teste preliminar, utilizando o procedimento citado acima. Foram preparadas duas curvas analíticas de soluções sólidas contendo 10 pontos, uma para cada tipo de solo (0, 25, 50, 100, 175, 250, 375, 500, 750 e 1000 mg kg⁻¹) de Gd³⁺, para verificação da possível faixa de trabalho a ser utilizada posteriormente nos experimentos de difusão.

Na validação da metodologia analítica, após a determinação da faixa de trabalho nos experimentos a partir dos testes preliminares, preparou-se curvas analíticas de soluções sólidas na faixa de 0 a 1000 mg kg⁻¹ (0, 50, 100, 250, 500 e 1000 mg kg⁻¹), em triplicata, para as amostras de solo e sedimento. Foram realizadas três medidas para todas as amostras das respectivas curvas. A partir das curvas analíticas foram calculados os limites de detecção e quantificação, de acordo com as Equações (3.3) e (3.4), respectivamente (RIBANI et al., 2004).

$$LD = \frac{DPB \times 3,3}{IC} \quad (3.3)$$

$$LQ = \frac{DPB \times 10}{IC} \quad (3.4)$$

nas quais *DPB* refere-se ao desvio padrão de 10 medidas do branco e *IC* à inclinação da respectiva curva analítica.

Para verificação da exatidão do método foram realizados testes de recuperação, utilizando amostras de solo e sedimento contaminadas com três concentrações distintas de Gd³⁺ (50, 500 e 1000 mg kg⁻¹), preparadas de acordo com o método empregado nas amostras das curvas analíticas. A porcentagem de recuperação foi calculada a partir da Equação (3.5).

$$\%Rec = \frac{C1 - C2}{C3} \times 100 \quad (3.5)$$

na qual *C1* representa a concentração medida para a amostra contaminada, *C2* a concentração do branco e *C3* a concentração teórica.

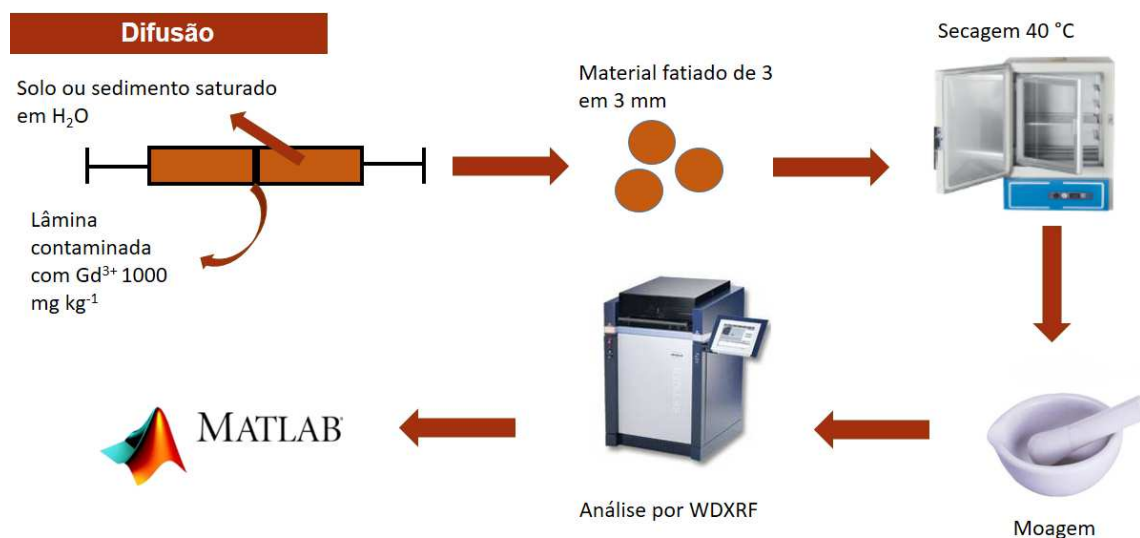
Todas as análises foram realizadas utilizando espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF, Bruker S8-Tiger) localizado no laboratório LARX da UEL, com tubo de Rh e janela de Be (75 μm) em atmosfera de hélio, fonte de excitação de 1 kW, 50 kV e 50 mA de corrente.

3.5 Difusão

Os experimentos de difusão foram executados utilizando conjuntos, formados por duas seringas de polipropileno de 20 mL, as quais foram preenchidas com solo ou sedimento, saturado com água em sua capacidade de campo, sendo que os 6 mm centrais do conjunto foram preenchidos com o mesmo material, contaminado com 1000 mg kg⁻¹ de Gd³⁺. Em seguida

as seringas foram acopladas horizontalmente como mostrado na Figura 3.5. O conjunto foi envolto em plástico filme e mantido em ambiente com umidade e temperatura constante (20°C), durante 888 horas (37 dias) para as amostras de solo e 744 horas (31 dias) para as amostras de sedimento. Decorrido o tempo, o conjunto foi desacoplado e cada lado foi fatiado de 3 em 3 mm, utilizando um fio de náilon. As fatias foram pesadas e levadas para secagem em estufa à 40°C, pesadas novamente para os cálculos do fator de umidade (F_{umid}) e da saturação relativa (SR) das amostras. As fatias foram então maceradas e analisadas por fluorescência de raios X com dispersão de comprimento de onda (WDXRF). O procedimento é ilustrado na Figura 3.4.

Figura 3.4: Procedimento utilizado para os experimentos de difusão.



Os valores do coeficiente de difusão aparente (D_a) foram calculados, a partir das gaussianas, obtidas utilizando o modelo matemático “fonte espessa” descrito pela Equação (3.6)

$$C = \frac{1}{2}C_0 \left[\operatorname{erf} \left(\frac{x+h}{2\sqrt{D_a t}} \right) - \operatorname{erf} \left(\frac{x-h}{2\sqrt{D_a t}} \right) \right] \quad (3.6)$$

na qual C representa a concentração do contaminante em difusão, C_0 a concentração inicial do contaminante, x a distância de cada fatia em relação ao ponto central do experimento, h a espessura da fonte de contaminação, t o tempo de difusão e erf uma função erro (CRANK, 1975; GARCÍA-GUTIÉRREZ et al., 2006).

Figura 3.5: Conjunto de seringas acopladas contendo amostra de sedimento referente ao experimento de difusão.



4 Resultados E Discussão

4.1 Caracterização Físico-Química

A partir da análise granulométrica (Tabela 4.1), com base no triângulo textural (Figura 4.1), foi possível determinar as classes texturais dos solos e sedimentos. SL1 e SD1 foram classificados como argilosos, enquanto que SL2 e SD2 são considerados arenosos (SANTOS et al., 2006). Esse resultado foi almejado desde a coleta das amostras, a fim de se obter características distintas entre as mesmas, para aprimorar a avaliação do comportamento do íon Gd^{3+} em diferentes matrizes.

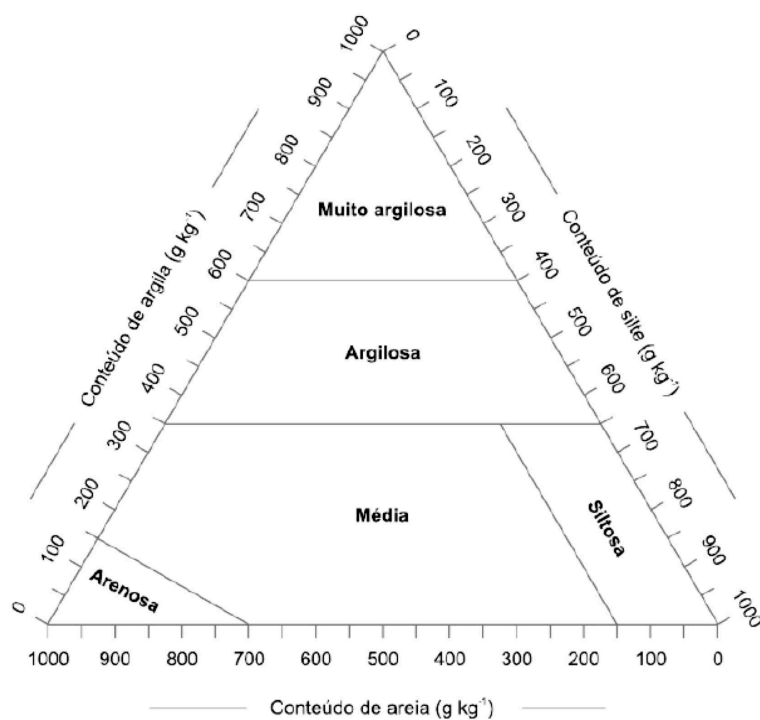
Tabela 4.1: Análise Granulométrica das amostras de solo e sedimento. Argila (< 0,002 mm); Areia (0,05–2 mm), Silte (0,002–0,05 mm).

Amostra	% Argila	% Areia	% Silte
SL1	49	34	17
SL2	13	81	6
SD1	48	39	13
SD2	9	86	5

A Tabela 4.2 apresenta os resultados dos parâmetros referentes à caracterização dos solos e sedimentos. Os valores de pH para os solos e sedimentos variaram de 5,28-6,36, sendo todos os valores de pH maiores que os respectivos valores de PCZ, indicando a predominância de cargas elétricas superficiais negativas na superfície dos sólidos.

As amostras SL1 e SD1, de característica argilosa, apresentaram maior porcentagem de carbono orgânico. Considerando a alta afinidade da matéria orgânica por metais, espera-se influência positiva na capacidade de sorção para essas amostras. Em relação a CTC, as amostras argilosas apresentaram valores superiores aos encontrados para as arenosas, em parte devido à presença de maior quantidade de matéria orgânica, mas também pela influência de argilominerais e oxi-hidróxidos de ferro em maior proporção em sua composição.

Figura 4.1: Triângulo textural



Fonte: (SANTOS et al., 2006)

Tabela 4.2: Parâmetros físico-químicos das amostras de solo e sedimento; CO (%), CTC (meq kg^{-1}), CC ($\text{g}_{\text{H}_2\text{O}} \text{kg}^{-1}$).

Amostra	CO	CTC	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	PCZ ⁽¹⁾	CC
SL1	1,3246	144,2	5,28	3,36	0,4187
SL2	0,3896	114,8	6,28	3,55	0,3189
SD1	0,9350	166,3	6,19	4,15	0,3480
SD2	0,0779	77,90	6,36	2,68	0,2500

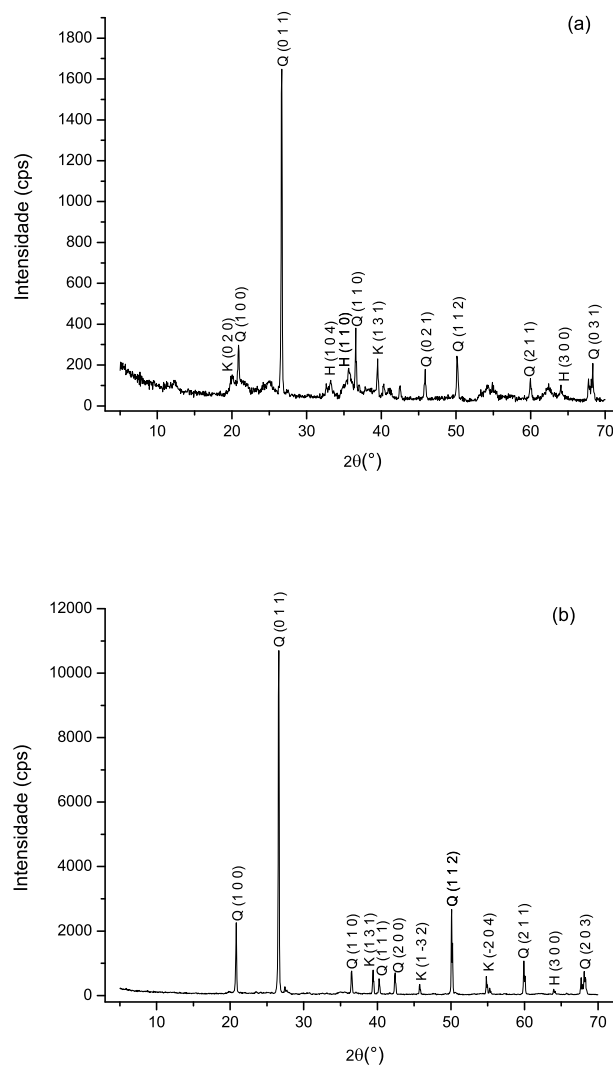
⁽¹⁾ As curvas de titulação utilizadas para obtenção do PCZ encontram-se no Apêndice A, Figura 1.

4.2 Difração de Raios X

Os difratogramas referentes às análises por DRX estão apresentados na Figura 4.2, a qual possui apenas dois difratogramas pois não houve diferenças significativas de picos para amostras de sedimento com mesma característica (mostradas no Apêndice A). Este fato mostra-se coerente, considerando que as amostras de solo e sedimento argilosas foram extraídas da mesma localidade e o mesmo ocorreu para as amostras arenosas.

Os minerais encontrados para as amostras SL1 e SD1 foram caulinita ($2\theta=19,86^\circ$ e $39,48^\circ$), hematita ($2\theta=33,17^\circ$; $35,61^\circ$ e $64,01^\circ$) e quartzo ($2\theta=20,91^\circ$; $26,71^\circ$; $36,52^\circ$; $39,48^\circ$; $45,93^\circ$; $50,06^\circ$; $60,01^\circ$ e $68,40^\circ$). Para as amostras SL2 e SD2 encontrou-se majoritariamente quartzo ($2\theta=20,74^\circ$; $26,64^\circ$; $36,59^\circ$; $40,25^\circ$; $42,48^\circ$; $50,08^\circ$ e $59,89^\circ$) e também caulinita ($2\theta=39,46^\circ$; $45,63^\circ$; $54,92^\circ$) e hematita ($2\theta=63,96^\circ$).

Figura 4.2: Difrátogramas de raios X para amostras de solos (a)SL1, (b)SL2. K: caulinita; Q: quartzo; H: hematita.



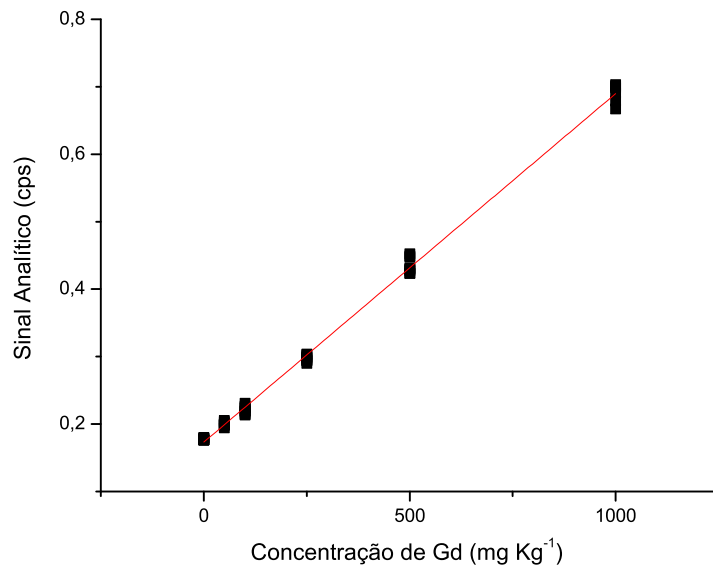
De acordo com esses resultados, é provável que a fração argilosa das amostras seja composta majoritariamente por caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), argilomineral resultante de alto grau de intemperismo, de estrutura 1:1. Consiste em uma camada tetraédrica de sílica e uma octaédrica de alumina compartilhando um plano de átomos de oxigênio, com camadas interligadas por átomos de hidrogênio. Apresenta grupos hidroxila internos, no plano compartilhado com as bordas da folha de óxido de sílica, e externos, ao longo do plano não

compartilhado da folha de hidroxila de alumina, normalmente responsáveis pela interação com íons metálicos, por desprotonação do grupo OH (MIRANDA-TREVINO; COLES, 2003). Outros possíveis componentes da fração argila, para as amostras em questão, estão na forma dos minerais hematita e goethita, característicos dos solos da região de coleta, os quais consistem em óxidos de ferro, apresentando-se predominantemente sob a forma protonada no pH normal de solos tropicais (4 a 7). Tendem a promover interações de esfera interna com a matéria orgânica no solo (HANKE et al., 2015) e também com íons metálicos, pelo mecanismo apresentado anteriormente (Figura 2.4).

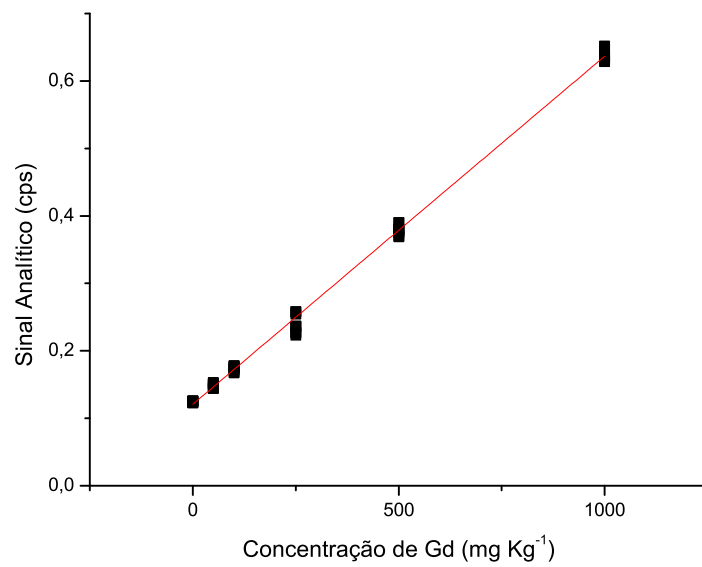
4.3 Quantificação de Gd em amostras de solo e sedimento por WDXRF

O processo de validação da metodologia analítica foi realizado de acordo com as principais recomendações da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (DANZER; CURRIE, 1998; THOMPSON; ELLISON; WOOD, 2002). As curvas analíticas (Figuras 4.3 e 4.4) foram construídas com base em um modelo linear, relacionando-se as contagens por segundo (cps) medidas, com as respectivas concentrações (em mg kg^{-1}) de Gd nas amostras. As equações de regressão linear, os coeficientes de determinação (R^2) e correlação linear de Pearson (r), gráficos de dispersão residual foram obtidos a partir das curvas analíticas, e com base na inclinação das respectivas curvas e no desvio padrão de dez medidas do branco (DP_{bco}), determinou-se os limites de detecção e de quantificação (LD e LQ), mostrados na Tabela 4.3. Os valores obtidos para os coeficientes de determinação mostram que o conjunto de dados ajustou-se ao modelo linear, enquanto que os coeficientes de correlação, não diferem estatisticamente da unidade ($0,91 < R^2 < 0,99$), indicando uma correlação fortíssima do conjunto de dados ao modelo linear (BRITO et al., 2003). Os limites de detecção e quantificação foram maiores para amostras argilosas, provavelmente em consequência da maior complexidade de tais matrizes em comparação às arenosas.

Figura 4.3: Curvas analíticas para amostras de solo contaminadas com Gd (a) SL1, (b) SL2.

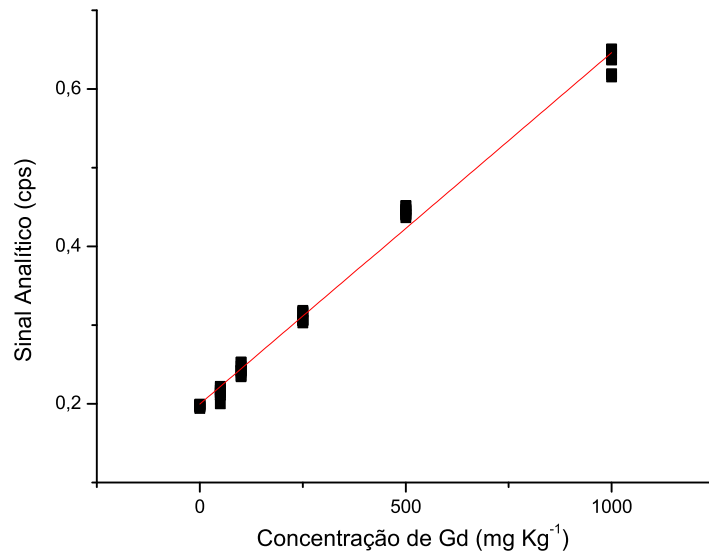


(a)

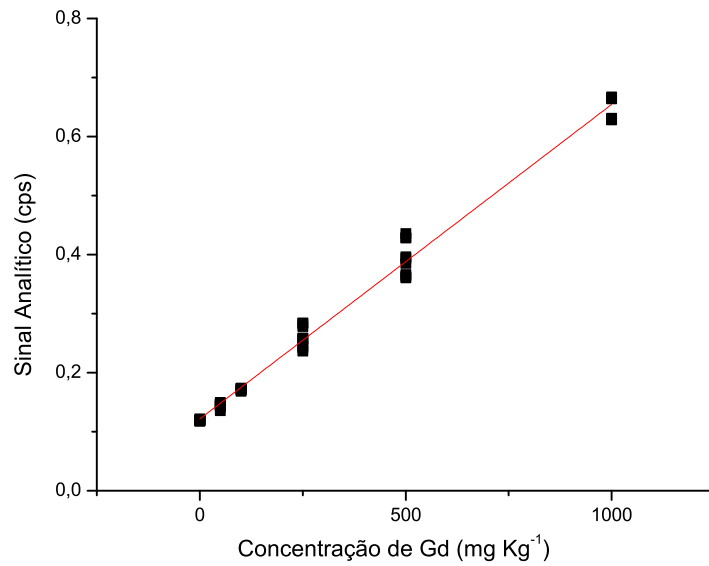


(b)

Figura 4.4: Curvas analíticas para amostras de sedimentos contaminadas com Gd (a) SD1, (b) SD2.



(a)



(b)

Tabela 4.3: Parâmetros referentes às curvas analíticas para amostras de solo e sedimento.

Amostra	Equação de regressão linear	R^2	r	DPB	LD	LQ
SL1	IR = 0,0005 [Gd] + 0,1767	0,9911	0,9976	0,0018	12	37
SL2	IR = 0,0005 [Gd] + 0,1206	0,9866	0,9989	0,0013	9	27
SD1	IR = 0,0004 [Gd] + 0,1995	0,9909	0,9967	0,0024	20	60
SD2	IR = 0,0006 [Gd] + 0,1154	0,9913	0,9954	0,0022	12	36

IR- inclinação da reta, DPB- desvio padrão do branco, LD e LQ- limites de detecção e quantificação (mg kg^{-1})

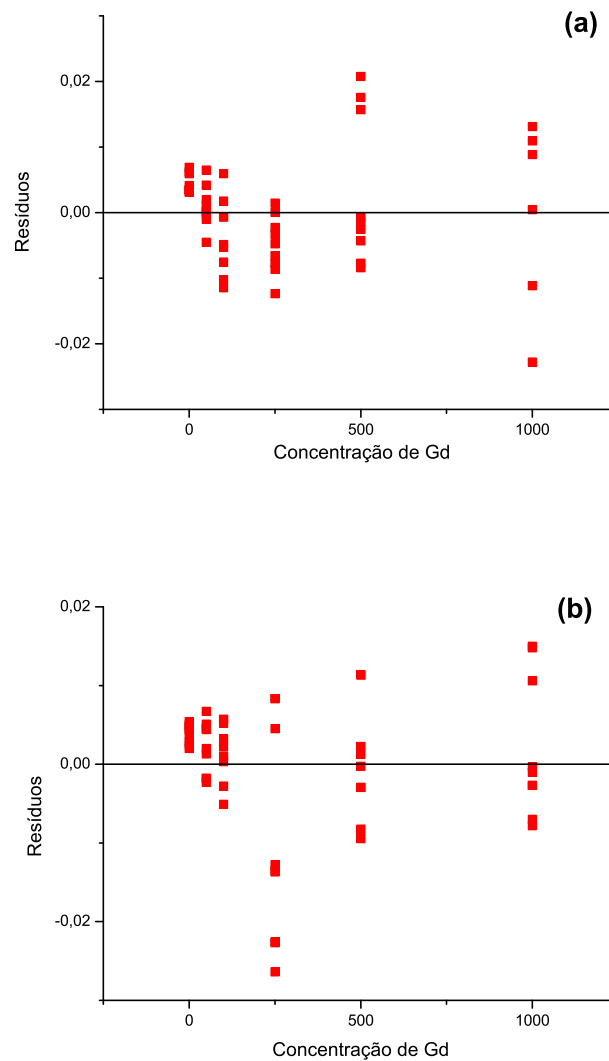
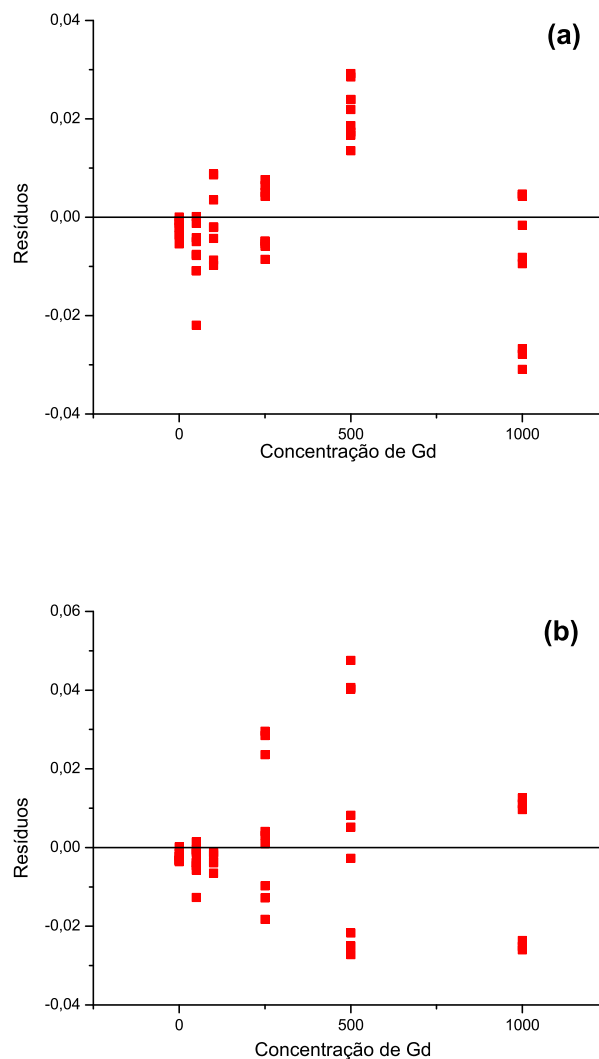
Figura 4.5: Gráficos de dispersão de resíduos para amostras de solo contaminadas com Gd (a) SL1, (b) SL2.

Figura 4.6: Gráficos de dispersão de resíduos para amostras de sedimento contaminadas com Gd (a) SD1, (b) SD2.



Além dos coeficientes de correlação e determinação, para validação do método utilizado, é necessária a análise do gráfico de resíduos para rastrear erros no ajuste da curva. Os gráficos de resíduos, mostrados nas Figuras 4.5 e 4.6, mostram dispersão residual aleatória e uniforme em torno de zero, indicando conformidade dos dados com o modelo linear.

A Tabela 4.4 mostra as porcentagens de recuperação obtidas para o método utilizado, a partir da análise de três concentrações distintas de Gd^{3+} . A taxa de recuperação, incluindo todas as amostras, variou de 81 a 118%, sendo que o menor valor encontrado (88,4%) pode ser justificado pelo fato de a concentração analisada estar abaixo do LQ. Tais limites podem variar dependendo da complexidade da matriz e do tipo de analito e suas conseqüentes interações. Para efeito de comparação, na ausência de recuperação de Gd^{3+} em solos ou sedimentos, matrizes menos heterogêneas com resíduos de pesticidas apresentam intervalo de

recuperação aceitável de 70 a 120%, mas para amostras mais complexas pode chegar a variar em uma faixa de 50 a 120% (RIBANI et al., 2004). Portanto, devido à complexidade dos solos e sedimentos, extremamente heterogêneas, o intervalo de recuperação aqui obtido pode ser considerado aceitável.

Tabela 4.4: Concentração e porcentagem de recuperação para amostras de solo e sedimento contaminadas com 50, 500 e 1000 (mg kg^{-1}) de Gd^{3+} .

Amostra	50 mg kg^{-1}		500 mg kg^{-1}		1000 mg kg^{-1}	
	Conc. (mg kg^{-1})	%Rec.	Conc. (mg kg^{-1})	%Rec.	Conc. (mg kg^{-1})	%Rec.
SL1	48,7 (1,45) ^a	92,4	-	-	921 (14,1)	91,8
SL2	51,8 (13,1)	91,2	500 (3,35)	98,7	1052 (3,31)	105
SD1	39,1 (5,36)	88,4	587 (0,271)	118	1164 (7,54)	117
SD2	55,1 (0,63)	100	489 (11,8)	96,7	956 (11,8)	95,2

^a Desvio Padrão (%)

4.4 Sorção-dessorção

As isotermas de sorção e dessorção (Figuras 4.7 e 4.8) foram ajustadas utilizando modelos distintos, porque o conjunto de dados referentes à sorção apresentou um perfil tipo-H, característico de Langmuir, enquanto os dados da dessorção se adequaram ao modelo duplo de Langmuir-Freundlich. Para ambos os modelos obteve-se $R^2 > 0,98$ e $\text{RMSE} < 5\%$ dos valores limite. Os dados referentes aos parâmetros ajustados para as isotermas de sorção e dessorção encontram-se nas Tabelas 4.5 e 4.6, respectivamente.

Tabela 4.5: Parâmetros ajustados do modelo de Langmuir para as isotermas de sorção

Amostra	K	b	R^2	RMSE
SL1	16,1	26,0	0,9911	1,05
SL2	300	16,9	0,9866	0,895
SD1	380	33,5	0,9909	1,50
SD2	284	8,71	0,9913	0,337

O parâmetro b aponta alta capacidade de sorção para todas as amostras, as quais atingiram valores de 26,0; 16,9; 33,5 e 8,71 meq kg^{-1} (1,36; 0,88; 1,75 e 0,46 mg g^{-1}) para SL1, SL2, SD1 e SD2 respectivamente. Esses resultados são indicativo da altíssima afinidade do Gd^{3+} pelos sorventes, característica evidenciada também pelo formato das isotermas do tipo-H.

Kautenburger e Beck (2010), avaliaram a sorção de Gd^{3+} em caulinita, principal argilomineral presente nos solos e sedimentos deste estudo, e foi encontrada uma capacidade máxima de sorção de $0,49 \text{ mg g}^{-1}$, inferior às quantidades sorvidas nos solos e sedimentos, com exceção de SD2 com praticamente a mesma capacidade. Os demais componentes em tais matrizes, além dos argilominerais, contribuem significativamente para retenção do Gd, especialmente no caso das amostras arenosas, que apresentam capacidade máxima de sorção comparável ao resultado do estudo acima citado.

Figura 4.7: Isotermas de sorção-dessorção de Gd^{3+} das amostras de solo (a) SL1 e (b)SL2

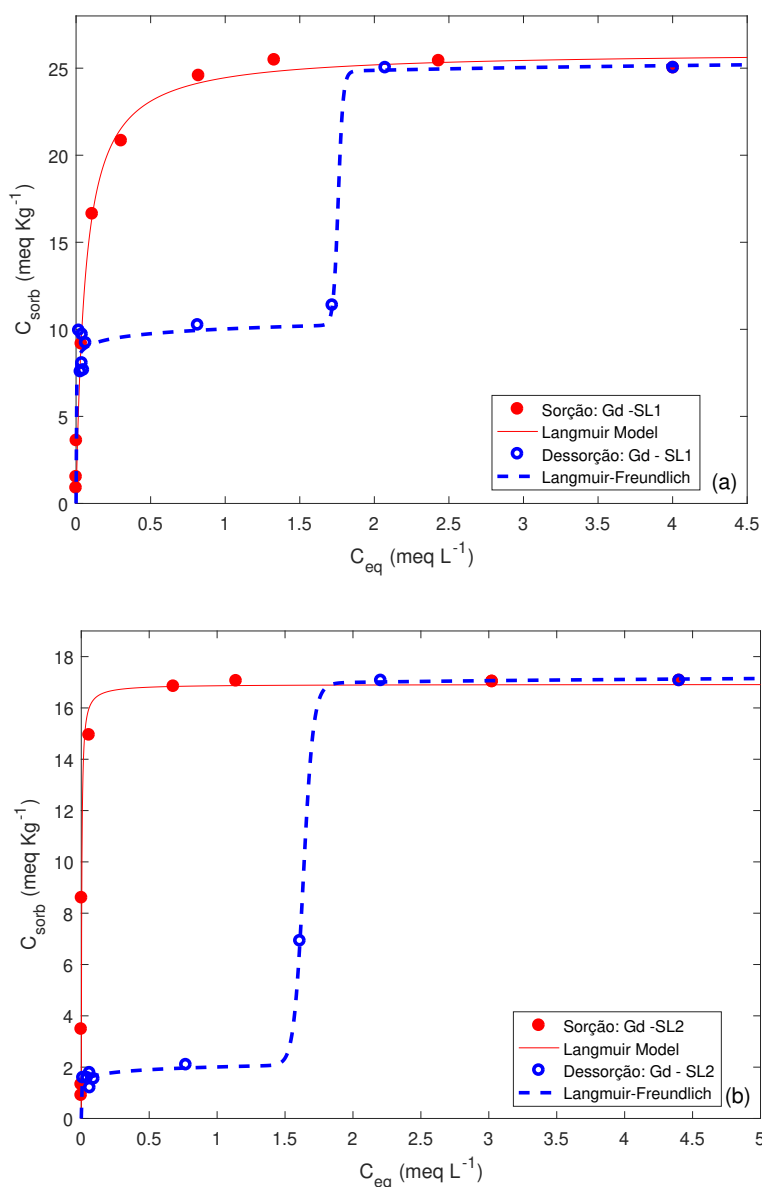
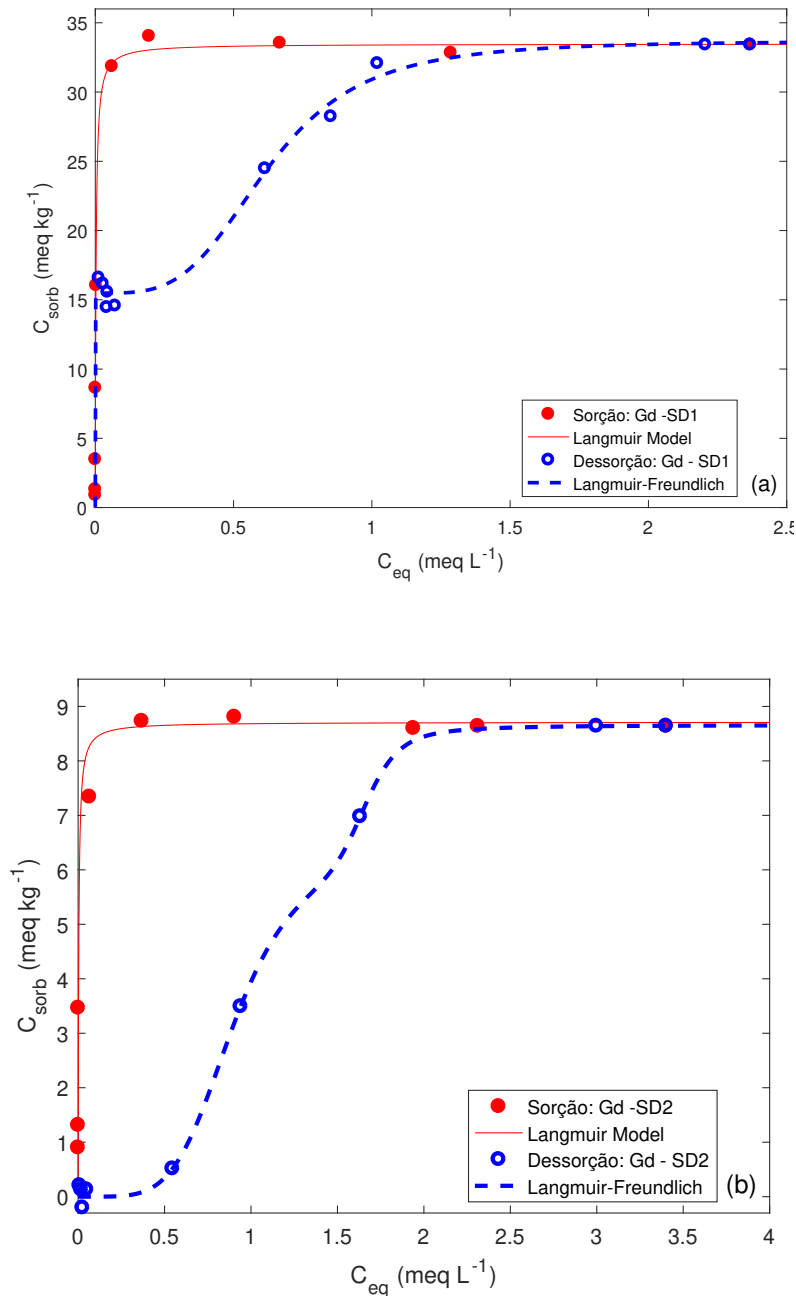


Figura 4.8: Isotermas de sorção-dessorção de Gd^{3+} nas amostras de sedimento (a) SD1, (b) SD2



As amostras SL1 e SD1 possuem maior capacidade de sorção, em comparação às demais, por disporem de maior quantidade de componentes essenciais para a CTC, como argila e carbono orgânico. Estudos apontam alta afinidade do íon Gd^{3+} pela matéria orgânica, especialmente substâncias húmicas, componentes de parte do carbono orgânico nas amostras, devido a uma ligação muito estável entre o metal e os grupos carboxílicos desse tipo de composto orgânico (KAUTENBURGER; BECK, 2008; KORNILOVICH et al., 2000).

Tabela 4.6: Parâmetros ajustados do modelo duplo de Langmuir-Freundlich para as isothermas de dessorção

Amostra	K_1	K_2	b_1	b_2	n_1	n_1	R^2	RMSE
SL1	0,569	1,06	14,6	20,0	109	0,079	0,9848	1,25
SL2	0,611	$2,75 \times 10^{-3}$	14,9	6,01	45,5	0,117	0,9993	0,300
SD1	1,60	857	18,2	31,0	3,68	$5,96 \times 10^{-7}$	0,9908	1,19
SD2	0,603	1,12	2,39	6,27	17,5	4,87	0,9990	0,198

A capacidade máxima de sorção para todas as amostras foi menor que suas respectivas CTC, indicando que o íon Gd^{3+} não foi capaz de ocupar todos os sítios sortivos das matrizes, o que ocorre normalmente devido à presença de outros cátions nas amostras, e sua consequente competição com o contaminante. O tipo de coordenação formada pelo metal também influencia e limita a ocupação dos sítios sortivos. Mesmo se tratando de um íon trivalente, é possível que o Gd^{3+} não estabeleça interações de maneira tridentada, diminuindo o número de sítios ocupados por um mesmo íon (HUITTINEN et al., 2009).

Os valores de pH pré-sorção variaram entre 4,22 e 6,34, e foram maiores que os valores obtidos para pós-sorção, entre 3,55 e 4,47 (Apêndice B), sugerindo a desprotonação dos grupos funcionais nos componentes das amostras de solo e sedimento, especialmente óxidos, hidróxidos e argilominerais, decorrente da ligação entre o íon metálico e tais sítios de interação. Estudos em argilominerais, como caulinita e gibbsita, apontam que em $pH < 4$ a sorção de lantanídeos é prejudicada, devido à competição entre íons H^+ , abundantes em solução, e o íon metálico, decorrente da tendência dos íons H^+ ocuparem preferencialmente os sítios sortivos (HUITTINEN et al., 2009; KAUTENBURGER; BECK, 2008, 2010).

Os parâmetros do modelo duplo de Langmuir-Freundlich, obtidos para a dessorção, indicam a presença de dois tipos de sítios de interação (b_1 e b_2) com energias distintas (K_1 e K_2). Ao correlacionar os valores dos diferentes sítios sortivos e suas respectivas energias, K_1 e b_1 , K_2 e b_2 , observa-se que após a dessorção, para todas as amostras, resta um número menor de sítios de menor energia, apontando uma tendência de dessorção preferencial nesses sítios, os quais normalmente são responsáveis pela formação de interações de esfera externa.

A quantidade maior de sítios de maior energia após a dessorção, indica que mesmo após o processo, esses sítios ainda interagem com o íon Gd^{3+} , e tendem a formar interações de esfera interna, de mais alta energia. Essa tendência foi observada mais pronunciadamente para as amostras argilosas, que como citado anteriormente possuem maior afinidade pelo contaminante e, de acordo com as isothermas de dessorção, foram capazes de desorver apenas aproximadamente 50% da quantidade de Gd^{3+} sorvido.

Os resultados referentes a IH, FM e R_L estão apresentados na Tabela 4.7. Em relação à sorção, os valores de R_{L1} e R_{L2} indicam o favorecimento do processo ($0 < R_L < 1$). Os índices de histerese apresentaram valores negativos, variando de -0,1503 a -0,3467, confirmando a ocorrência da dessorção para todas as amostras. SL2 e SD2 apresentaram os maiores valores em módulo, indicando menor capacidade de retenção do contaminante e maior reversibilidade do processo sortivo, que pode ser justificado pela característica arenosa das amostras. Os fatores de mobilização variaram de $\sim 18\%$ a 47% , atrelados aos IH, indicando maior mobilidade do íon Gd^{3+} nas amostras arenosas, por possuírem menor proporção de componentes que favorecem a sorção do íon, como matéria orgânica e argilominerais.

Tabela 4.7: Parâmetros calculados a partir das isotermas de sorção-dessorção

Amostra	IH	FM	R_{L1}	R_{L2}
SL1	-0,240	0,328	$2,29 \times 10^{-4}$	0,261
SL2	-0,320	0,437	0,247	0,986
SD1	-0,150	0,177	0,111	0,002
SD2	-0,347	0,469	$7,98 \times 10^{-7}$	0,178

4.5 Difusão

Para determinar o coeficiente de difusão efetivo, bem como a tortuosidade do meio, foram calculados parâmetros descritivos, mostrados na Tabela 4.8, com base nas condições da amostra antes do experimento (ρ_1 e ρ_2), além das condições relacionadas à distribuição da fase líquida em relação à fase sólida no interior dos conjuntos de seringas (F_{umid} e SR). Os valores do coeficiente de distribuição (K_d) obtidos pelas isotermas de sorção foram também utilizados.

Os valores de K_d foram calculados com base na relação entre a concentração sorvida e em equilíbrio, na Equação (4.1), para o primeiro ponto da assíntota das isotermas de sorção correspondentes. Este ponto foi escolhido para considerar a condição na qual a amostra atinge sua capacidade máxima de sorção, e estabelece um equilíbrio entre a fase líquida e a fase sólida. Nos pontos seguintes a concentração em equilíbrio é alterada, de forma a saturar a fase líquida, diminuindo o K_d .

$$K_d = \frac{C_{sorb}}{C_{eq}} \quad (4.1)$$

Tabela 4.8: Parâmetros descritivos das condições experimentais de difusão de Gd^{3+}

Amostra	F_u	ρ_1	ρ_2	SR	τ	K_d
SL1	0,4162	0,8900	2,632	0,5594	1,956	0,0192
SL2	0,2873	1,151	2,817	0,5588	1,788	0,0015
SD1	0,3225	0,9988	3,077	0,4807	2,735	0,0175
SD2	0,2571	1,225	2,857	0,5512	2,040	0,0237

Os coeficientes de difusão aparente (Da) foram obtidos pelos perfis difusivos descritos nas gaussianas correspondentes (Figuras 4.9 e 4.10), a partir da concentração de Gd^{3+} em função da distância percorrida no tubo de difusão, utilizando o modelo fonte espessa (Equação 3.6). Os valores referentes aos coeficientes de difusão, aparente e efetivo (De), bem como os demais parâmetros utilizados para seus respectivos cálculos, como porosidade total (ε) e fator de atraso (R_f) são apresentados na Tabela 4.9. Os coeficientes de correlação (R^2) obtidos a partir do ajuste dos conjuntos de dados às gaussianas foram superiores a 0,99 para todas as amostras, indicando a adequação do modelo aos dados experimentais.

Tabela 4.9: Parâmetros calculados para difusão de Gd^{3+}

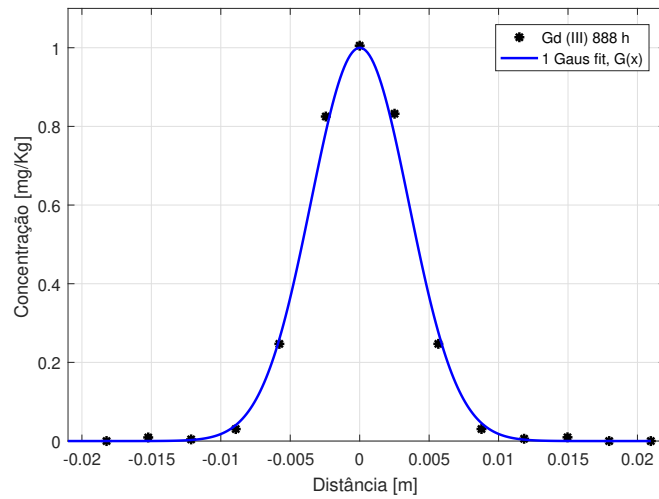
Amostra	Da ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	R^2	ε	R_f	De ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
SL1	$1,945 \times 10^{-12}$	0,9966	0,6619	1,046	$1,350 \times 10^{-12}$
SL2	$2,692 \times 10^{-12}$	0,9963	0,5915	1,006	$1,600 \times 10^{-12}$
SD1	$2,002 \times 10^{-12}$	0,9942	0,6754	1,054	$1,420 \times 10^{-12}$
SD2	$2,420 \times 10^{-12}$	0,9998	0,5714	1,092	$1,510 \times 10^{-12}$

Os coeficientes de difusão efetiva obtidos apresentam valores inferiores aos de difusão aparente. Isso se justifica pelos processos sortivos envolvidos, durante o experimento, entre o Gd^{3+} e a fase sólida, considerados no cálculo do De . Esses processos são responsáveis por diminuir a disponibilidade de Gd^{3+} na fase líquida atenuando sua difusão (SHACKELFORD; MOORE, 2013).

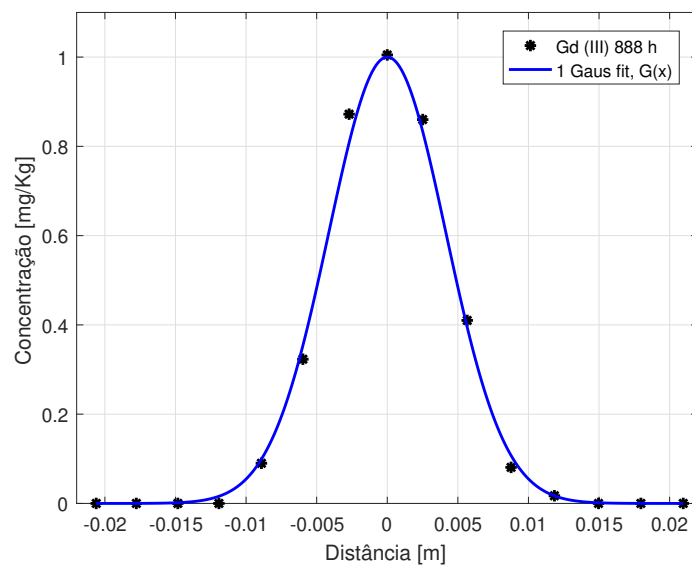
A tortuosidade das amostras, parâmetro que influencia diretamente o processo difusivo, variou entre 1,788 e 2,735, apresentando valores maiores para as amostras de sedimento. De acordo com Chou et al. (2012), embora modelos matemáticos conceituais não tenham estabelecido uma relação entre fatores de tortuosidade e propriedades texturais diferentes, é possível observar uma transição bem definida de caminhos difusivos entre a água de anéis pendulares e a água de poros. Contudo, outros fatores como o comportamento sortivo-

dessorativo do contaminante na matriz afetam o coeficiente de difusão, muitas vezes em maior proporção comparado à tortuosidade.

Figura 4.9: Gaussianas obtidas para difusão de Gd^{3+} em amostras de solo (a) SL1, (b) SL2.

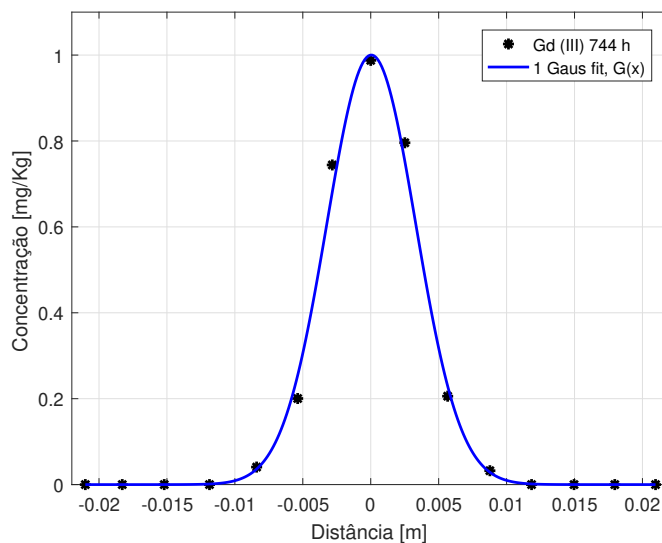


(a)

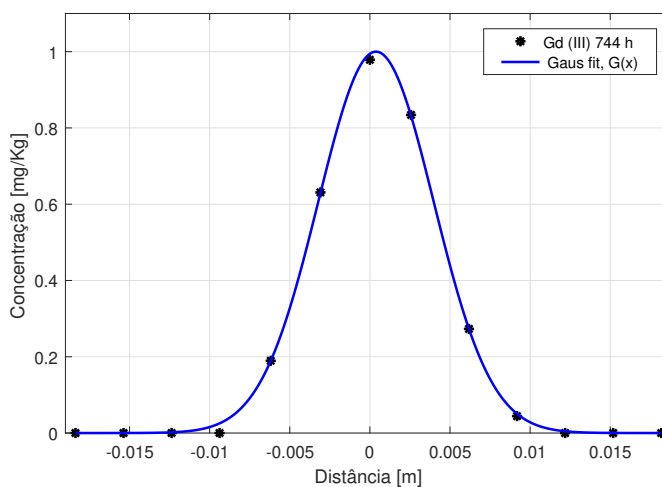


(b)

Figura 4.10: Gaussianas obtidas para difusão de Gd^{3+} em amostras de sedimento (a) SD1, (b) SD2.



(a)



(b)

Para amostras de mesma característica, os coeficientes de difusão apresentaram valores muito próximos, devido à similaridade na composição dessas matrizes. Amostras arenosas apresentaram coeficientes de difusão mais elevados, fato este justificável por seu comportamento dessortivo mais pronunciado, em relação às amostras argilosas, considerando que o processo difusivo ocorre a partir da dessorção do contaminante para a fase líquida (SCHAEFER et al., 1995).

Para a difusão de radioisótopos de estrôncio e cério, em diferentes solos, os coeficientes de

difusão aparente para Sr variaram na faixa de $1,8 \times 10^{-11}$ a $1,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, e para Cs de $1,0 \times 10^{-13}$ a $5,9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (ALDABA; RIGOL; VIDAL, 2010). Muitos dos valores contidos nessas faixas encontram-se na mesma ordem de magnitude dos coeficientes para difusão de Gd (10^{-12}). No entanto, ainda não encontram-se disponíveis estudos a respeito da difusão de Gd em matrizes ambientais como solos e sedimentos, para fins de comparação mais direta.

Mesmo apresentando coeficientes de difusão de pequena magnitude para as condições estudadas, deve-se levar em consideração as diversas alterações sofridas na dinâmica ambiental, das regiões afetadas pela contaminação por Gd. Um dos principais fatores que afeta a dinâmica de metais no solo é a precipitação, que altera a saturação do solo e, consequentemente aumenta o coeficiente de difusão desse tipo de contaminante. Matisoff et al. (2001) avaliaram o transporte de elementos terras-raras no solo após um evento de tempestade, por experimentos de difusão *in situ*. Os autores obtiveram coeficientes de difusão aparente variando em uma faixa de $2,31 \times 10^{-8}$ a $3,7 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, demonstrando um grande aumento na ordem de grandeza dos coeficientes, em relação aos obtidos para o estudo atual. Tal comparação é plausível pois elementos terras-raras tendem a apresentar comportamentos similares, sendo possível esperar que o coeficiente de difusão do Gd no ambiente se eleve em várias ordens de grandeza, sob condições de precipitação, inferindo risco ambiental maior.

Associando-se a alta capacidade de sorção, a ocorrência da dessorção, fator de mobilização na magnitude encontrada e também os coeficientes de difusão, tanto para os solos quanto para os sedimentos estudados, pode-se inferir risco ambiental não somente para as regiões diretamente afetadas, como para aquelas próximas às áreas de descarte de efluentes, devido à potencial mobilização e transporte ao longo dos diferentes compartimentos ambientais. Adicionalmente, a falta de informação a respeito da toxicidade do Gd e os possíveis efeitos cumulativos e adversos do elemento no corpo humano, em plantas e animais, pode colocar o íon Gd^{3+} como contaminante emergente de elevado risco ambiental.

Como alternativa para reversão do quadro de contaminação e também prevenção do transporte do contaminante, é necessária sua remoção do compartimento ambiental afetado, que pode ser realizada via materiais e técnicas dedicadas à remediação. Atualmente existem alguns tipos de intervenção para remediação/remoção de elementos terras-raras, que são divididos em três categorias: química (troca iônica, oxidação e fotocatalise); biológica (tratamento biológico e biossorção); e físico-química (tratamento eletroquímico, filtração em membrana, adsorção e coagulação), dependendo do tipo de compartimento ambiental. Ainda assim, existem poucos métodos para remediação desse tipo de contaminante, e o mais utilizado é a sorção, em diferentes tipos de materiais. No entanto, há limitações em relação à remoção do adsorvato para reutilização do adsorvente, gerando uma quantidade significativa de resíduo (GWENZI et al., 2018). Isso torna necessário investigações para o desenvolvimento de materiais capazes não somente de sorver os contaminantes, mas também de serem rege-

nerados e posteriormente reutilizados.

5 Considerações Finais

A capacidade de sorção-dessorção, bem como os fatores de mobilização e a difusão foram afetados diretamente pelas características das amostras de solo e sedimento. Foi possível desenvolver uma metodologia de quantificação de Gd por WDXRF, com excelentes resultados, facilitando o processo de análise desse tipo de elemento em matrizes ambientais.

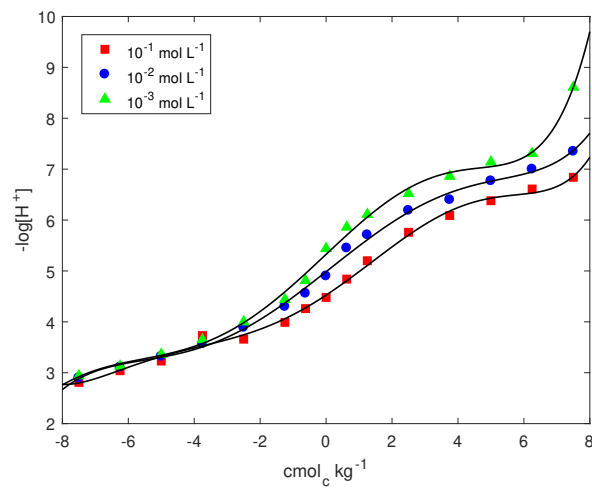
Os resultados da sorção mostraram capacidade de retenção de Gd^{3+} em solos e sedimentos, principalmente nos argilosos, enquanto o comportamento dessortivo e difusivo foi mais pronunciado para as amostras arenosas. Apesar da ocorrência da sorção do Gd^{3+} nas amostras, os fatores de mobilização e coeficientes de difusão indicam que o íon Gd^{3+} pode ser mobilizado.

A contaminação de águas por Gd^{3+} , pode promover seu transporte pelo compartimento ambiental, e também entre compartimentos distintos. O fato do Gd^{3+} ser mobilizado através do sedimento e do solo, pode levar à contaminação de águas subterrâneas, plantas e os mais diversos seres vivos que as consomem, inclusive o ser humano.

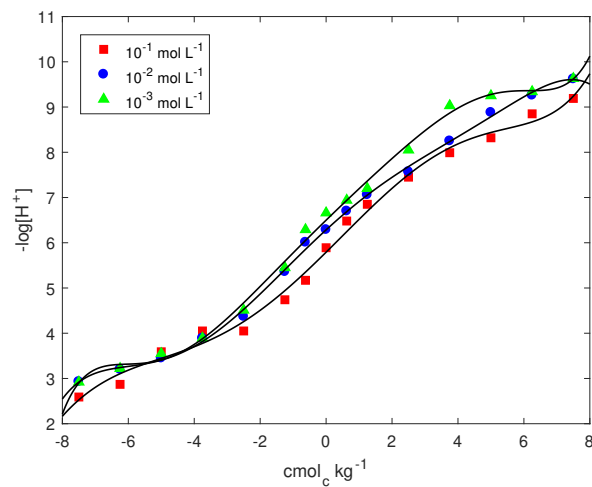
Levando-se em consideração o risco ambiental a partir do íon Gd^{3+} , são necessários estudos a respeito de sua toxicidade, não somente para o ser humano mas para a biota como um todo. Ainda se conhece pouco a respeito de seus efeitos adversos. Isso torna importante o desenvolvimento e utilização de técnicas para controle de uso e descarte, monitoramento e remediação do Gd^{3+} , em águas, solos e sedimentos.

Apêndice A – Dados Suplementares de Caracterização das Amostras

Figura A.1: Curvas de titulação referentes a determinação do Ponto de Carga Zero para solos (a) SL1 e (b) SL2.

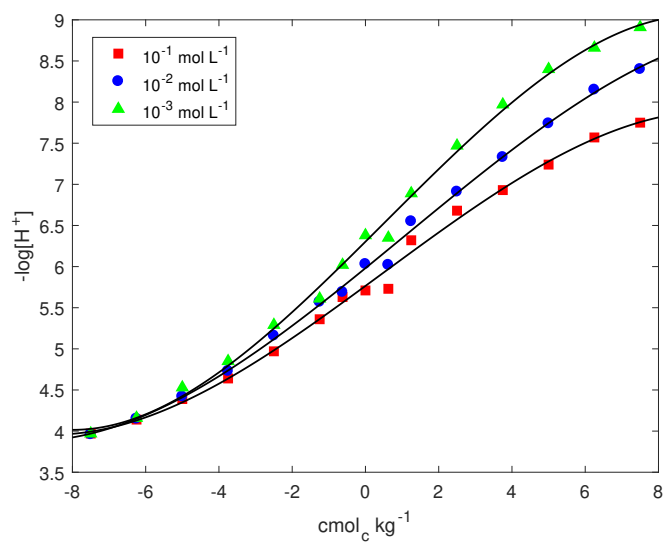


(a)

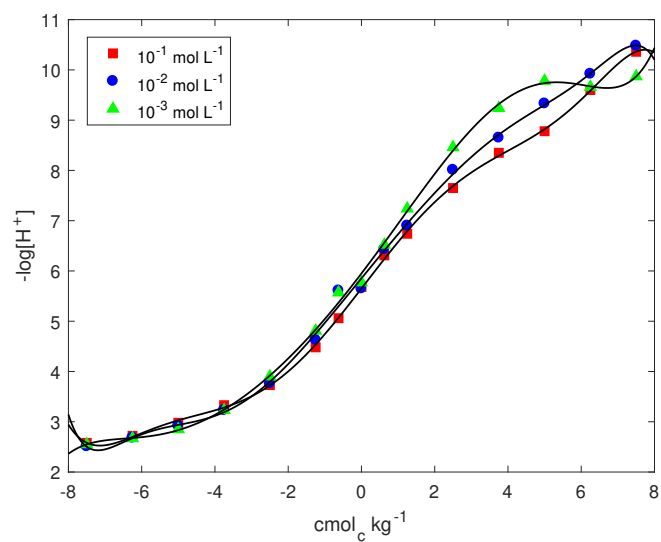


(b)

Figura A.2: Curvas de titulação referentes a determinação do Ponto de Carga Zero para sedimentos (a) SD1 e (b) SD2.

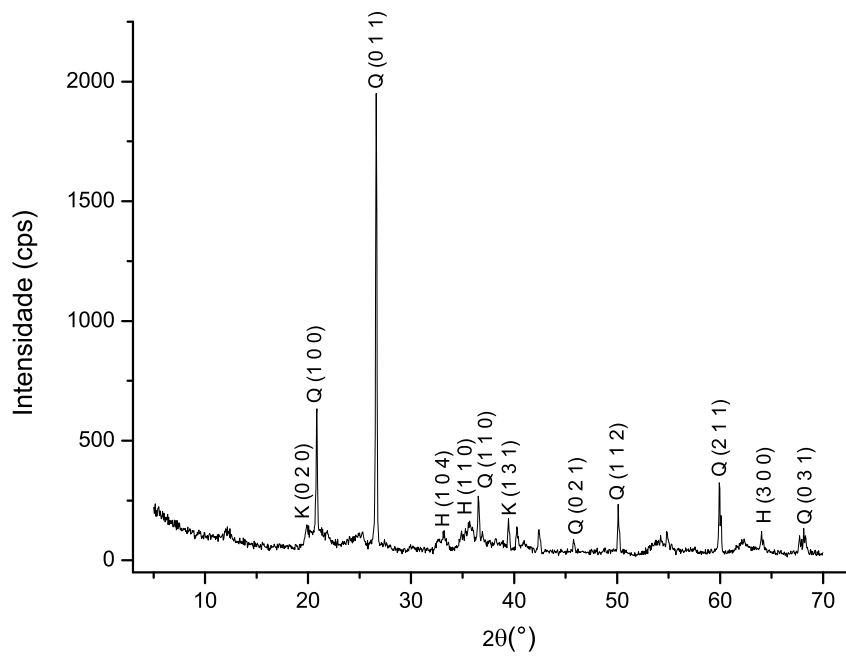


(a)

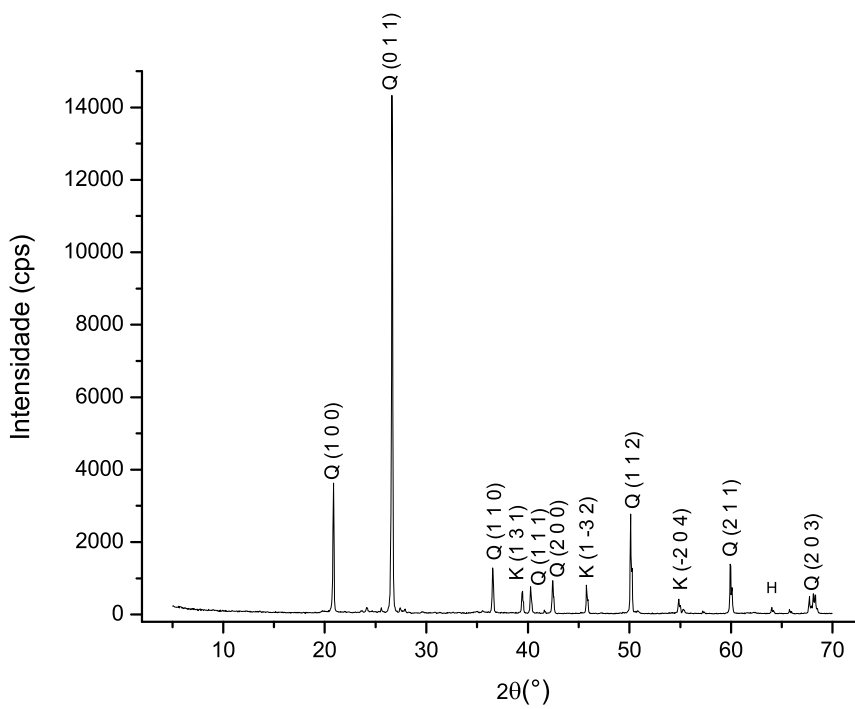


(b)

Figura A.3: Difratogramas de raios X para amostras de sedimentos (a) SD1 e (b) SD2.



(a)

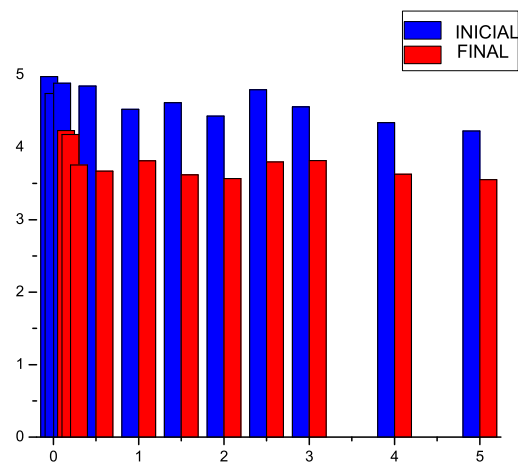


(b)

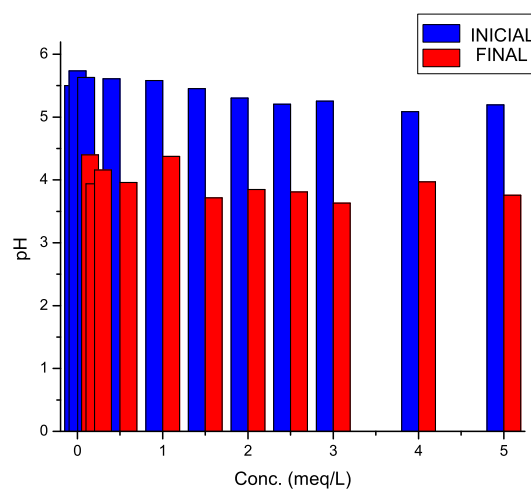
Apêndice B – Dados suplementares

Sorção-Dessorção

Figura B.1: Valores de pH iniciais e finais correspondentes aos experimentos de sorção para solos (a) SL1 e (b) SL2.

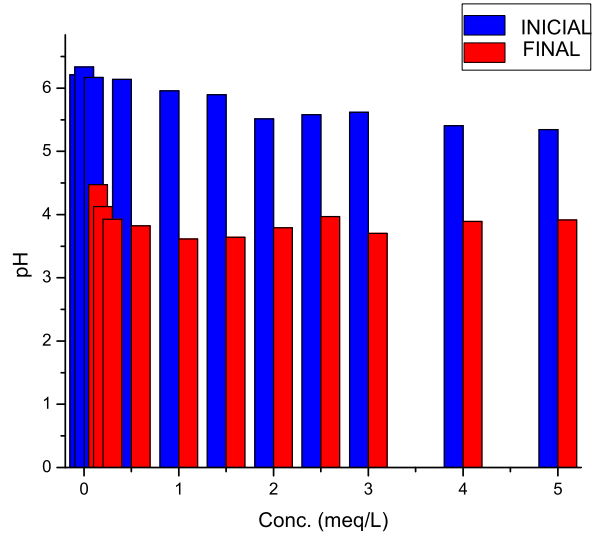


(a)

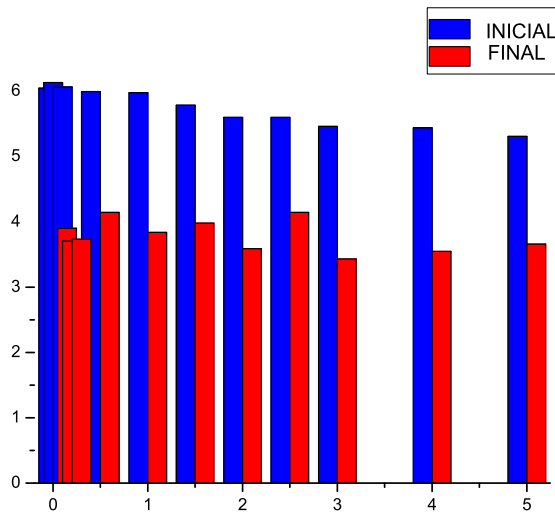


(b)

Figura B.2: Valores de pH iniciais e finais correspondentes aos experimentos de sorção para sedimentos (a) SD1 e (b) SD2.



(a)



(b)

Referências

- ALDABA, D.; GARCÍA-GUTIÉRREZ, M.; RIGOL, A.; VIDAL, M. Comparison of laboratory methodologies for evaluating radiostrontium diffusion in soils: planar-source versus half-cell methods. *Science of The Total Environment*, v. 408, n. 23, p. 5966–5971, 2010.
- ALDABA, D.; RIGOL, A.; VIDAL, M. Diffusion experiments for estimating radiocesium and radiostrontium sorption in unsaturated soils from Spain: comparison with batch sorption data. *Journal of Hazardous Materials*, v. 181, n. 1, p. 1072–1079, 2010.
- BAU, M.; DULSKI, P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 143, n. 1, p. 245 – 255, 1996.
- BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 277, n. 1, p. 1 – 18, 2004.
- BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. A.; L., P.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. *Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente*, v. 13, p. 129–146, 2003.
- BRUNJES, R.; BICHLER, A.; HOEHN, P.; LANGE, F. T.; BRAUCH, H.; HOFMANN, T. Anthropogenic gadolinium as a transient tracer for investigating river bank filtration. *Science of The Total Environment*, v. 571, p. 1432 – 1440, 2016.
- CAMPOS, F. F. de; ENZWEILER, J. Anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth elements in the water of Atibaia river and Anhumas Creek, southeast Brazil. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 188, n. 5, p. 281, 2016.
- CHOU, H.; WU, L.; ZENG, L.; CHANG, A. Evaluation of solute diffusion tortuosity factor models for variously saturated soils. *Water Resources Research*, v. 48, 2012.
- CLENELL, M. Tortuosity: A guide through the maze. *Geological Society, London, Special Publications*, v. 122, p. 299–344, 1997.
- CONSTANTINO, L. V.; QUIRINO, J. N.; MONTEIRO, A. M.; ABRÃO, T.; PARREIRA, P. S.; URBANO, A.; SANTOS, M. J. Sorption and desorption of silver ions by bentonite clays. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 24, n. 12, p. 11349 – 11359, 2017.
- COVELO, E.; VEGA, F.; ANDRADE, M. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils II: soil ranking and influence of soil characteristics. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, n. 3, p. 862 – 870, 2007.
- CRANK, J. *The mathematics of diffusion*. 2. ed. Oxford: Oxford University Press, 1975.
- DANZER, K.; CURRIE, L. A. Guidelines for calibration in analytical chemistry. *Pure and Applied Chemistry*, v. 70, n. 4, p. 993–1014, 1998.
- ELBAZ-POULICHET, F.; SEIDEL, J.; OTHONIEL, C. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of southern France. *Water Research*, v. 36, n. 4, p. 1102 – 1105, 2002.

- EMBRAPA. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. 2. ed. Rua Jardim Botânico, 1.024 - Jardim Botânico. Rio de Janeiro, RJ, 2011.
- ESSINGTON, M. E. *Soil and water chemistry*. 2. ed. New York: CRC press, 2004.
- FAN, T.; WANG, Y.; LI, C.; HE, J.; GAO, J.; ZHOU, D.; FRIEDMAN, S. P.; SPARKS, D. L. Effect of organic matter on sorption of Zn on soil: elucidation by wien effect measurements and EXAFS spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, v. 50, n. 6, p. 2931–2937, 2016.
- FINGERHUT, S.; NIEHOFF, A.; SPERLING, M.; JEIBMANN, A.; PAULUS, W.; NIEDERSTADT, T.; ALLKEMPER, T.; HEINDEL, W.; HOLLING, M.; KARST, U. Spatially resolved quantification of gadolinium deposited in the brain of a patient treated with gadolinium-based contrast agents. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, v. 45, p. 125 – 130, 2018.
- GALE, E. M.; CARAVAN, P.; RAO, A. G.; MCDONALD, R. J.; WINFELD, M.; FLECK, R. J.; GEE, M. S. Gadolinium-based contrast agents in pediatric magnetic resonance imaging. *Pediatric Radiology*, v. 47, n. 5, p. 507–521, 2017.
- GALUNIN, E.; ALBA, M. D.; SANTOS, M. J.; ABRÃO, T.; VIDAL, M. Lanthanide sorption on smectitic clays in presence of cement leachates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 74, n. 3, p. 862–875, 2010.
- GALUNIN, E.; FERRETI, J.; ZAPELINI, I.; VIEIRA, I.; TARLEY, C. R. T.; ABRÃO, T.; SANTOS, M. J. Cadmium mobility in sediments and soils from a coal mining area on Tibagi river watershed: Environmental risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, v. 265, p. 280–287, 2014.
- GARCÍA-GUTIÉRREZ, M.; CORMENZANA, J. L.; MISSANA, T.; MINGARRO, M.; MOLINERO, J. Overview of laboratory methods employed for obtaining diffusion coefficients in FEBEX compacted bentonite. *Journal of Iberian Geology*, v. 32, 2006.
- GWENZI, W.; MANGORI, L.; DANHA, C.; CHAUKURA, N.; DUNJANA, N.; SANGANYADO, E. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. *Science of The Total Environment*, v. 636, p. 299 – 313, 2018.
- HANKE, D.; MELO, V. F.; DIECKOW, J.; DICK, D. P.; BOGNOLA, I. A. Influência da matéria orgânica no diâmetro médio de minerais da fração argila de solos desenvolvidos de basalto no sul do Brasil. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v. 39, p. 1611–1622, 2015.
- HATJE, V.; BRULAND, K. W.; FLEGAL, A. R. Increases in anthropogenic gadolinium anomalies and rare earth element concentrations in San Francisco Bay over a 20 year record. *Environmental Science & Technology*, v. 50, n. 8, p. 4159–4168, 2016.
- HE, J.; HONG, S.; ZHANG, L.; GAN, F.; HO, Y. Equilibrium and thermodynamic parameters of adsorption of methylene blue onto rectorite. *Fresenius Environmental Bulletin*, v. 19, n. 11, p. 2651–2656, 2010.
- HUITTINEN, N.; RABUNG, T.; LUTZENKIRCHEN, J.; MITCHELL, S.; BICKMORE, B.; LEHTO, J.; GECKEIS, H. Sorption of Cm(iii) and Gd(iii) onto gibbsite, α -Al(OH)₃: A batch and TRLFS study. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 332, n. 1, p. 158–164, 2009.

- JAISHANKAR, M.; TSETEN, T.; ANBALAGAN, N.; MATHEW, B. B.; BEEREGOWDA, K. N. Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. *Interdisciplinary Toxicology*, v. 7, p. 60 – 72, 2014.
- KAUTENBURGER, R.; BECK, H. Waste disposal in clay formations: influence of humic acid on the migration of heavy-metal pollutants. *ChemSusChem*, v. 1, p. 295–297, 2008.
- KAUTENBURGER, R.; BECK, H. Influence of geochemical parameters on the sorption and desorption behaviour of europium and gadolinium onto kaolinite. *Journal of Environmental Monitoring*, v. 12, p. 1295–301, 2010.
- KNOEPP, F.; BETTMER, J.; FRONIUS, M. Gadolinium released by the linear gadolinium-based contrast-agent Gd-DTPA decreases the activity of human epithelial Na⁺ channels (ENaCs). *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes*, v. 1859, n. 5, p. 1040 – 1048, 2017.
- KORNILOVICH, B.; PSHINKO, G.; SPASENOVA, L.; KOVALCHUK, I. Influence of humic substances on the sorption interactions between lanthanide and actinide ions and clay minerals. *Adsorption Science & Technology*, v. 18, n. 10, p. 873–880, 2000.
- KÜMMERER, K.; HELMERS, E. Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment. *Environmental Science and Technology*, v. 34, n. 4, p. 573–577, 2000.
- KÜNNEMEYER, J.; TERBORG, L.; MEERMANN, B.; BRAUCKMANN, C.; MÖLLER, I.; SCHEFFER, A.; KARST, U. Speciation analysis of gadolinium chelates in hospital effluents and wastewater treatment plant sewage by a novel HILIC/ICP-MS method. *Environmental Science and Technology*, v. 43, n. 8, p. 2884–2890, 2009.
- LAIR, G. J.; GERZABEK, M. H.; HABERHAUER, G. Sorption of heavy metals on organic and inorganic soil constituents. *Environmental Chemistry Letters*, v. 5, n. 1, p. 23–27, 2007.
- LAURENT, S.; ELST, L. V.; HENOUMONT, C.; MULLER, R. N. How to measure the transmetalation of a gadolinium complex. *Contrast Media and Molecular Imaging*, v. 5, n. 6, p. 305–308, 2006.
- LINDNER, U.; LINGOTT, J.; RICHTER, S.; JAKUBOWSKI, N.; PANNE, U. Speciation of gadolinium in surface water samples and plants by hydrophilic interaction chromatography hyphenated with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 405, n. 6, p. 1865–1873, 2013.
- LUO, X.; YU, L.; WANG, C.; YIN, X.; MOSA, A.; LV, J.; SUN, H. Sorption of vanadium (V) onto natural soil colloids under various solution pH and ionic strength conditions. *Chemosphere*, v. 169, p. 609 – 617, 2017.
- MATISOFF, G.; KETTERER, M. E.; WILSON, C.; LAYMAN, R.; WHITING, P. Transport of rare earth element-tagged soil particles in response to thunderstorm runoff. *Environmental Science and Technology*, v. 35, p. 3356–3362, 2001.
- MIRANDA-TREVINO, J. C.; COLES, C. A. Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on ph. *Applied Clay Science*, v. 23, n. 1, p. 133–139, 2003.
- PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. *Soils and Environmental Quality*. 3. ed. Boca Raton: CRC Press, 2005.

- RABIET, M.; BRISSAUD, F.; SEIDEL, J. L.; PISTRE, S.; POULICHET, F. E. Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere*, v. 75, n. 8, p. 1057 – 1064, 2009.
- RABIET, M.; LETOUZET, M.; HASSANZADEH, S.; SIMON, S. Transmetallation of Gd-DTPA by Fe³⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺ in water: batch experiments and coagulation - flocculation simulations. *Chemosphere*, v. 95, p. 639 – 642, 2014.
- RAMALHO, J.; RAMALHO, M. Gadolinium deposition and chronic toxicity. *Magnetic Resonance Imaging Clinics of North America*, v. 25, n. 4, p. 765 – 778, 2017.
- RAMALHO, J.; RAMALHO, M.; JAY, M.; BURKE, L. M.; SEMELKA, R. C. Gadolinium toxicity and treatment. *Magnetic Resonance Imaging*, v. 34, n. 10, p. 1394 – 1398, 2016.
- RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, p. 771–780, 2004.
- ROGOWSKA, J.; OLKOWSKA, E.; RATAJCZYK, W.; WOLSKA, L. Gadolinium as a new emerging contaminant of aquatic environment. *Environmental Toxicology and Chemistry*, v. 37, p. 1523 – 1534, 2018.
- ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*. 1. ed. London: Academic Press, 1999.
- SANTOS, H. D.; JACOMINE, P. K. T.; ANJOS, L. D.; OLIVEIRA, V. D.; OLIVEIRA, J. D.; COELHO, M. R.; CUNHA, T. D. *Sistema Brasileiro de Classificação de Solos*. 2. ed. Brasília, DF, 2006.
- SCHAEFER, C.; ARANDS, R.; SLOOT, H. van der; KOSSON, D. Prediction and experimental validation of liquid-phase diffusion resistance in unsaturated soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, v. 20, n. 1, p. 145–166, 1995.
- SHACKELFORD, C. D.; MOORE, S. M. Fickian diffusion of radionuclides for engineered containment barriers: diffusion coefficients, porosities, and complicating issues. *Engineering Geology*, v. 152, n. 1, p. 133–147, 2013.
- SIPOS, P.; NÉMETH, T.; KIS, V. K.; MOHAI, I. Association of individual soil mineral constituents and heavy metals as studied by sorption experiments and analytical electron microscopy analyses. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 2, p. 1512–1520, 2009.
- SOBRINHO, N. M. B. A.; BARRA, C. M.; LÃ, O. R. In: SOCIEDADE BRASILEIRA DE CIÊNCIA DO SOLO. *Química e Mineralogia do Solo*. 1. ed. [S.l.], 2009. cap. Química dos metais pesados no solo, p. 249–312.
- SPARKS, D. L. *Environmental Soil Chemistry*. 2. ed. Burlington: Academic Press, 2003.
- SPOSITO, G. *The surface chemistry of soils*. 1. ed. New York: Oxford University Press, 1984.
- TAYLOR, L. R.; PAPP, R. B.; POLLARD, B. D. *Instrumental methods for determining elements*. 1. ed. New York: VCH, 1994.
- TELGSMANN, L.; WEHE, C. A.; KÜNNEMEYER, J.; BÜLTER, A.; SPERLING, M.; KARST, U. Speciation of Gd-based MRI contrast agents and potential products of transmetalation with iron ions or parenteral iron supplements. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 404, n. 8, p. 2133–2141, 2012.

- THOMPSON, M.; ELLISON, S.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 74, p. 835–855, 2002.
- THOMSEN, H. S. Are the increasing amounts of gadolinium in surface water dangerous? *Acta Radiologica*, v. 58, n. 3, p. 259 – 263, 2017.
- VARGAS, A. M. M.; CAZETTA, A. L.; KUNITA, M. H.; SILVA, T. L.; ALMEIDA, V. C. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chemical Engineering Journal*, v. 168, n. 2, p. 722–730, 2011. ISSN 1385-8947.
- VERPLANCK, P. L.; TAYLOR, H. E.; NORDSTROM, D. K.; BARBER, L. B. Aqueous stability of gadolinium in surface waters receiving sewage treatment plant effluent, Boulder Creek, Colorado. *Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 18, p. 6923 – 6929, 2005.
- VIOLANTE, A.; KRISHNAMURTI, G. S. R.; PIGNA, M. In: WILEY INTERSCIENCE. *Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments*. 1. ed. [S.l.], 2007. cap. Factors Affecting the Sorption-Desorption of Trace Elements in Soil Environments, p. 169–213.
- WANG, L.; LIANG, T.; CHONG, Z.; ZHANG, C. Effects of soil type on leaching and runoff transport of rare earth elements and phosphorous in laboratory experiments. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 18, n. 1, p. 38–45, 2011.
- WHITE, G. W.; GIBBY, W.; TWEEDLE, M. Comparison of Gd(DTPA-BMA) (Omniscan) versus Gd(HP-DO3A) (ProHance) relative to gadolinium retention in human bone tissue by inductively coupled plasma mass spectroscopy. v. 41, p. 272–8, April 2006.