PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS E MEIO AMBIENTE

Determinação de elementos tecnologicamente críticos no rio Paraíba do Sul, trecho de São José dos Campos, utilizando a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT)

RAQUEL DE CARVALHO GRADWOHL

Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro
Rio Claro - SP
2024

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

RAQUEL DE CARVALHO GRADWOHL

Determinação de elementos tecnologicamente críticos no rio Paraíba do Sul, trecho de São José dos Campos, utilizando a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

Co-orientadora: Melina Borges Teixeira Zanatta

RIO CLARO - SP

2024

G733d

Gradwohl, Raquel de Carvalho

Determinação de elementos tecnologicamente críticos no rio Paraíba do Sul, trecho de São José dos Campos, utilizando a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) / Raquel de Carvalho Gradwohl. -- Rio Claro, 2024

84 p. : tabs., mapas

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Amauri Antonio Menegário

Coorientadora: Melina Borges Teixeira Zanatta

1. Lantanídeos. 2. Hidroquímica. 3. Especiação. 4. Química Ambiental. I. Título.

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

Impacto potencial desta pesquisa

A pesquisa explora os impactos das atividades humanas em ambientes fluviais urbanos, com foco no Rio Paraíba do Sul, e traz contribuições para os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS), especialmente os ODS 6 e 13, que visam assegurar água potável e saneamento e combater as mudanças climáticas. O estudo busca compreender as dinâmicas de contaminação e os processos ecológicos em rios que atravessam áreas urbanizadas, ambientes impactados por resíduos industriais e efluentes domésticos. O Rio Paraíba do Sul, sendo um recurso hídrico essencial para milhões de pessoas, sofre com a degradação da qualidade de suas águas, afetando tanto a biodiversidade local quanto a saúde e o bem-estar das populações que dele dependem.

Ao investigar os fatores que afetam a qualidade da água e a saúde dos ecossistemas aquáticos, a pesquisa pretende contribuir para o desenvolvimento de estratégias de conservação e recuperação de áreas fluviais urbanas. Alinhada ao ODS 6, essa abordagem busca fornecer subsídios para gestão mais eficaz dos recursos hídricos e para políticas públicas que garantam o acesso à água de qualidade e ao saneamento adequado, questões essenciais para o desenvolvimento sustentável. Além disso, ao analisar as interações entre os sistemas fluviais e o ambiente urbano, a pesquisa apoia o ODS 13, ao propor medidas que aumentam a resiliência dos rios diante dos desafios climáticos e das pressões urbanas.

A pesquisa também oferece base valiosa de dados para futuras investigações, especialmente em relação à distribuição e concentração de elementos terras raras em ecossistemas aquáticos. Em países com ambiente tropical, como o Brasil, informações sobre a presença e comportamento desses elementos ainda são escassas, limitando o desenvolvimento de estratégias de manejo e conservação ambiental adequadas. Esse estudo contribui para o fortalecimento do banco de dados nacional sobre elementos terras raras, promovendo maior compreensão sobre a dinâmica em sistemas aquáticos e os potenciais impactos ecológicos e econômicos de sua presença. Esses dados servem de referência para novas pesquisas que busquem investigar a importância dos elementos terras raras em ambientes tropicais, facilitando o desenvolvimento de políticas ambientais fundamentadas, além de estimular o avanço de tecnologias e metodologias voltadas para a exploração sustentável e conservação desses recursos naturais.

Potential impact of this research

The research explores the impacts of human activities on urban fluvial environments, focusing on the Paraíba do Sul River, and contributes to the Sustainable Development Goals (SDGs), particularly SDG 6 and SDG 13, which aim to ensure access to clean water and sanitation and to combat climate change. The study seeks to understand the dynamics of contamination and ecological processes in rivers traversing urbanized areas, environments impacted by industrial waste, and domestic effluents. The Paraíba do Sul River, an essential water resource for millions of people, suffers from the degradation of its water quality, affecting both local biodiversity and the health and well-being of the populations that depend on it.

By investigating the factors that affect water quality and the health of aquatic ecosystems, the research aims to contribute to the development of conservation and recovery strategies for urban fluvial areas. Aligned with SDG 6, this approach seeks to provide inputs for more effective water resource management and public policies that ensure access to quality water and adequate sanitation, which are essential issues for sustainable development. Furthermore, by analyzing the interactions between fluvial systems and the urban environment, the research supports SDG 13 by proposing measures that enhance river resilience in the face of climate challenges and urban pressures.

The research also offers a valuable database for future investigations, particularly regarding the distribution and concentration of rare earth elements in aquatic ecosystems. In tropical countries like Brazil, information on the presence and behavior of these elements remains scarce, limiting the development of appropriate environmental management and conservation strategies. This study contributes to strengthening the national database on rare earth elements, promoting a better understanding of their dynamics in aquatic systems and the potential ecological and economic impacts of their presence. These data serve as a reference for new research aimed at investigating the importance of rare earth elements in tropical environments, facilitating the development of evidence-based environmental policies, and fostering advances in technologies and methodologies for sustainable exploration and conservation of these natural resources.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

RAQUEL DE CARVALHO GRADWOHL

Determinação de elementos tecnologicamente críticos no rio Paraíba do Sul, trecho de São José dos Campos, utilizando a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT)

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Geociências e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora
Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário
IGCE / UNESP /Rio Claro (SP)

Dr. Elias Hideo Teramoto.
LEBAC / UNESP / Rio Claro (SP)

Prof. Dr. Wilson Thadeu Valle Machado
IQ / UFF/Niterói (RJ)

Conceito: Aprovado

Rio Claro (SP), 23 de Setembro de 2024.

Ao meu futuro que continua me surpreendendo (obrigada!)

Agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer a minha mãe Clélia Rosa da Silva que durante todos esses anos não deixou de sonhar meu sonho.

Quero agradecer a todos os meus amigos que sempre estiveram comigo: Rafael, Luciana, Daniel e Marcus Vinicius que me guardaram de longe e aos que me guardam de perto João Porcel, João Mosna, Tatiana Campese e David Michel que estão sempre comigo. As amigas que fiz nesse meio tempo Simone Trimmel e Marina. As minhas gatinhas que fazem parte da minha vida: Calíope e Lisa Gradwohl.

Quero agradecer a todos os amigos e parceiros de laboratório e agregados que fiz nesses últimos 2 anos: Leonardo Zóia, Luiz Felipe Pompeu, Nattany Ribeiro, Guilherme Lima e a minha coorientadora Melina Borges por sempre me dar suporte e me ensinar todos os dias.

Ao Centro de Estudos Ambientais por me proporcionar grandes conquistas e me inserir como pesquisadora no mundo da ciência e principalmente ao meu orientador Amauri Menegário por todo suporte e paciência.

A Associação de Pós Graduandos (APG) por lutar pelos direitos e representar os pós-graduandos frente as barreiras encontradas aos pesquisadores. Ao Presidente Luiz Inácio Lula da Silva por ter aprovado o aumento das bolsas de alunos da pós-graduação.

A todos colegas de trabalho da CETESB Americana por todos os momentos felizes e incomparáveis ensinamentos.

A todos os funcionários da UNESP – Rio Claro que fornecem com muita sabedoria e instrui a todos os pós-graduandos.

A Unesp por estar formando uma ecóloga e agora uma Mestre da água.

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

Resumo

Elementos tecnologicamente críticos (ETC) são utilizados em larga escala por tecnologias emergentes para aumentar a funcionalidade de produtos em diversos setores industriais. Esses elementos químicos são lixiviados para os ambientes aquáticos devido a liberação de efluentes residuais de processos industriais. Com isso, representam riscos, tanto para saúde humana, quanto para o meio ambiente. Contudo, ainda há lacunas na compreensão dos ETC, desde níveis ambientais até seus efeitos toxicológicos. Devido ao rio Paraíba do Sul estar localizado próximo ao polo industrial de São José dos Campos (SP), esta área representa um potencial receptor de ETC advindos de efluentes industriais. Portanto, os objetivos desse estudo foram determinar e avaliar o fracionamento químico de elementos tecnologicamente críticos nas águas do rio Paraíba do Sul no trecho de São José dos Campos, bem como analisar métodos para diminuir possíveis interferências com o uso dos sistemas APEX e SPIRO acoplado ao ICP-MS. Para isso foram imersos em sete pontos ao longo do rio dispositivos DGT, coletadas amostras para análise das frações totais e dissolvidas e medidos o pH, condutividade e temperatura da água no momento das imersões. Em laboratório os DGT foram desmontados e o disco Chelex-100 eluído por 24 horas em agitação. Para a determinação o ICP-MS foi otimizado, assim como no acoplamento do sistema APEX e no acoplamento do SPIRO. A especiação ocorreu através do software CHEAQS utilizando os dados coletados em campo de pH e potencial redox. Os resultados obtidos com a utilização do SPIRO foram contrarias ao esperado pois, não obteve o potencial máximo de otimização. O acoplamento do sistema APEX ao ICP-MS resultou em uma considerável redução da formação de óxidos, reduzindo consequentemente as interferências. As determinações da primeira campanha de coleta apresentaram elevadas concentrações de analitos em três pontos devido suas proximidades de industrias. A segunda campanha de coleta, diferente da primeira, apresentou uma elevada concentração de La (16 µg/ L) e de Ce (5,15 µg/L). A especiação da primeira campanha de coleta resultou em uma grande quantidade de espécies no ponto 4b devido à baixa concentração de fosfato. A fração filtrada mostrou que a especiação pelo CHEAQS está em desacordo com a porcentagem obtida através da fração filtrada e obtida pelo DGT. A especiação da segunda campanha de coleta mostrou-se dessa vez mais equilibrada entre os pontos. A fração filtrada da segunda campanha de coleta também está em desacordo com as espécies obtidas através do CHEAQS e a porcentagem obtidas pelo DGT. A partir desses resultados pode-se dizer que há elementos tecnologicamente críticos no rio Paraíba do Sul, no entanto, não a ponto de causar efeitos adversos na fauna e flora local. Análises mais aprofundadas de contaminação e ecotoxicologia são necessárias devido a lacuna de pesquisa e conhecimento no Brasil.

Palavras chave: Especiação, Lantanídeos, Hidroquímica, Química Ambiental.

Abstract

Technologically critical elements (TCEs) are widely used in emerging technologies to enhance the functionality of products across various industrial sectors. These chemical elements are leached into aquatic environments due to the discharge of residual effluents from industrial processes, posing risks to both human health and the environment. However, there are still gaps in the understanding of TCEs, ranging from environmental levels to their toxicological effects. Since the Paraíba do Sul River is located near the industrial hub of São José dos Campos (SP), this area represents a potential recipient of TCEs from industrial effluents. Therefore, the objectives of this study were to determine and evaluate the chemical fractionation of TCEs in the waters of the Paraíba do Sul River in the São José dos Campos region, as well as to analyze methods for minimizing potential interferences using the APEX and SPIRO systems coupled to ICP-MS. For this purpose, DGT devices were deployed at seven points along the river, samples were collected for analysis of total and dissolved fractions, and pH, conductivity, and water temperature were measured at the time of deployment. In the laboratory, the DGT devices were disassembled, and the Chelex-100 disks were eluted for 24 hours under agitation. The ICP-MS was optimized for determination, as was the coupling of the APEX and SPIRO systems. Speciation was performed using the CHEAQS software, utilizing field data on pH and redox potential. The results obtained with the use of SPIRO were contrary to expectations, as it did not achieve the maximum optimization potential. The coupling of the APEX system to ICP-MS resulted in a significant reduction in oxide formation, consequently reducing interferences. The determinations from the first sampling campaign showed high concentrations of analytes at three points due to their proximity to industries. The second sampling campaign, unlike the first, showed a high concentration of La (16 µg/L) and Ce (5.15 µg/L). The speciation from the first sampling campaign resulted in a large number of species at point 4b due to the low phosphate concentration. The filtered fraction showed that the speciation by CHEAQS was inconsistent with the percentages obtained from the filtered fraction and those obtained by DGT. The speciation from the second sampling campaign was more balanced between the points. The filtered fraction from the second sampling campaign also did not align with the species obtained through CHEAQS and the percentages obtained by DGT. Based on these results, it can be said that TCEs are present in the Paraíba do Sul River; however, they are not at levels high enough to cause adverse effects on local fauna and flora. Further in-depth analyses of contamination and ecotoxicology are needed due to the lack of research and knowledge in Brazil.

Key-words: Speciation, Lanthanides, hydrochemistry, Environmental Chemistry.

Sumário

1. INTRODUÇÃO 13
2. JUSTIFICATIVA 15
3. OBJETIVOS 17
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18
4.1. RIO PARAÍBA DO SUL 18
4.2. DGT 20
4.3. TCE 22
4.4. ICP-MS 27
4.5. INTERFERÊNCIAS E INOVAÇÕES DA TÉCNICA ICP-MS 30
5. MATERIAL E MÉTODOS 35
5.1. MATERIAL 35
5.1.1. Equipamentos e Acessórios 35
5.1.2. Reagentes e soluções 35
5.2. METODOS 36
5.2.1. Amostragem 36
5.2.2. Procedimento de medidas em campo 37
5.2.3. Procedimento de coleta para determinação do teor total, dissolvido e in natura. 37
5.2.4. Procedimento de preparo das amostras (teor total e dissolvido) 38
5.2.5. Procedimento de digestão das amostras 38
5.2.6. Procedimento de Montagem e imersão do DGT 39
5.2.7. Procedimento de cálculo das concentrações do DGT 40
5.2.8. Determinações por ICP-MS 41
5.2.9. Especiação através do software CHEAQS 43
5.2.10. Anomalias 44
6. RESULTADOS 45
6.1. UTILIZAÇÃO DO SISTEMA SPIRO 45
6.2. COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ANALITOS OBTIDOS COM E SEM O SISTEMA APEX. 46
6.3. CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS OBTIDAS NA ESTAÇÃO SECA E ESTAÇÃO CHUVOSA. 49
6.4. CONCENTRAÇÃO DE METAL DISSOLVIDO, LÁBIL E ESPECIAÇÃO 51
6.4.1. Estação Seca 51
6.4.2. Estação chuvosa 53
6.5. ANOMALIAS DE LA, PR E GD 54
7. DISCUSSÃO: 58

7.1. USO DO SISTEMA SPIRO/APEX ACOPLADO AO ICP-MS 58
7.2. USO DO SISTEMA APEX ACOPLADO AO ICP-MS 58
7.3. CONCENTRAÇÃO DE METAL TOTAL, DISSOLVIDO E LÁBIL 59
7.4. CONCENTRAÇÃO METAL DISSOLVIDO, LÁBIL E ESPECIAÇÃO 63
7.5. ANOMALIAS 64
7.5.1. Lantânio 65
7.5.2. Praseodímio 66
7.5.3. Gadolínio 66
8. CONCLUSÃO 69
9. REFERÊNCIAS: 71
10. MATERIAL SUPLEMENTAR: 81

1. INTRODUÇÃO

Entre o final do século XX e o início do século XXI, a diversificação de materiais para aprimorar a funcionalidade de produtos, impulsionou a demanda por Elementos Tecnologicamente Críticos (TCEs) (Greenfield, 2013) - Ga, Ge, In, Te, Nb, Ta, Tl, elementos do Grupo Platina e Terras Raras (Cobelo-Garcia Et Al., 2015). Esses elementos, essenciais em tecnologias emergentes, experimentaram um aumento significativo na extração nos últimos anos, sendo aplicados em diversos setores, como eletrônicos, mineração e outros (Filella E Rodushkin, 2018).

A criticidade dos TCEs está associada à escassez, influenciada pelo uso intensivo e extensivo desses elementos (Fililla E Rodriguez-Murillo, 2017). Sua presença abrange desde setores de alta tecnologia até indústrias tradicionais, como automotiva, metalúrgica, nuclear, petrolífera, têxtil e agrícola, desempenhando papéis variados em tecnologias da informação, semicondutores, monitores eletrônicos e tecnologias ópticas ou energéticas (Culicov et al, 2020; Balaram, 2019).

A introdução desses elementos no meio ambiente ocorre por meio de processos como a descarga de mineração, descarte indevido de eletrônicos e efluentes residuais industriais e urbanos, sendo disseminados através de escoamento superficial e lixiviação em sistemas terrestres e aquáticos (Nuss E Blengini, 2017). Na Literatura há estudos sobre a presença de elementos tecnologicamente críticos, desde 1996 (Kumasaka et al., 2024) como indicadores de presença e contaminação antrópica, demonstrando que a cadeia ao longo da produção de insumos, com a utilização desses elementos como melhoradores, chega ao consumidor final e consequentemente é descartado inadequadamente.

O rio Paraíba do Sul está localizado na região Sudeste do Brasil, atravessando três estados: São Paulo, Minas Gerais e desaguando no Oceano Atlântico, no Rio de Janeiro, após percorrer 1.180 km (Amorim E Ferreira, 2000). A bacia do rio é uma das áreas mais industrializadas do país, contribuindo com cerca de 10% do PIB nacional. Ao longo de sua extensão, existem aproximadamente 7.000 indústrias, muitas delas com alto potencial poluidor, gerando resíduos que comprometem as fazendas que dependem exclusivamente da água do rio. O vale do Paraíba do Sul está passando por um processo progressivo de industrialização, urbanização e degradação ambiental. O uso urbano e industrial da água do Paraíba do Sul aumenta a demanda e compromete a quantidade e qualidade dos recursos hídricos (Marengo E Alves, 2005).

Em São José dos Campos, há empresas de eletroeletrônicos às margens do rio, que utilizam suas águas em processos industriais e liberam efluentes tratados de volta no rio. Apesar do trecho industrializado do rio em São José dos Campos, nenhum estudo até o momento foi conduzido para monitorar a presença de Elementos Tecnologicamente Críticos (TCEs) nas águas e seu possível impacto ambiental. Os TCEs são contaminantes químicos que, mesmo em pequenas concentrações, podem ter efeitos adversos à saúde e ao meio ambiente. Os órgãos ambientais responsáveis pelo monitoramento da água não consideram a presença desses elementos. Isso compromete o sistema de tratamento de água, já que as estações convencionais não realizam o monitoramento, bem como não consegue remover tais elementos através dos processos convencionais de tratamento (PIVELI, 2011). Nesse contexto, a análise da presença de TCEs na água do Rio Paraíba do Sul torna-se crucial, não apenas pelo potencial de toxicidade, mas também pelo caráter cumulativo desses elementos nas redes tróficas.

2. JUSTIFICATIVA

O estudo da presença e comportamento dos elementos terras raras (ETR) em rios vem sendo realizado desde a década de 1980 (Goldstein e Jacobsen, 1988). Desde então, as pesquisas têm se concentrado na compreensão do papel das concentrações de metais de transição, tanto em sua fração total quanto dissolvida (Lafreniere et al., 2023; Migaszewski et al., 2015; Gammons et al., 2005; Nozaki et al., 2000; Sholkovitz, 1995), visando entender os processos das espécies químicas ao longo dos corpos d'água. Com o avanço da tecnologia, aliado ao aumento na produção de materiais para melhorar a eficiência de produtos, observou-se uma mudança na dinâmica dos ETR nos rios, com elevações nas concentrações desses elementos além dos níveis geogênicos e indícios de poluição antropogênica em áreas próximas a grandes centros urbanos e industriais (Nozaki, 2000; Lafreniere, 2023).

O rio Paraíba do Sul atravessa diversos centros urbanos industrializados, que contribuem para o aporte de ETR ao longo do rio. Um estudo conduzido por Silva-Filho et al. (2011) investigou o padrão de distribuição e fracionamento dos ETR em sedimentos, utilizando esses elementos como indicadores geoquímicos para identificar a origem dos ETR nas águas da Baía de Sepetiba. A datação dos testemunhos revelou que as mudanças na concentração de ETR, no padrão de fracionamento, além de anomalias de Európio, ocorreram a partir de 1950, período coincidente com a transposição do rio Paraíba do Sul para a Baía de Sepetiba. Além disso, outro estudo identificou a presença de ETR nos metros finais do curso do rio Paraíba do Sul, na cidade de Queluz, onde se inicia o reservatório do Funil (Santos-Neves et al., 2023).

A maioria dos estudos publicados sobre ETR no rio Paraíba do Sul concentra-se em sua foz e delta, o que evidencia a falta de incentivo para pesquisas sobre contaminantes emergentes em rios urbanos. Isso ocorre porque a legislação atual não classifica os ETR como contaminantes, o que resulta na ausência de monitoramento desses elementos. Gwenzi (2018) identificou os ETR como contaminantes emergentes, e sua presença em rios pode interferir na biota aquática, afetando tanto espécies que dependem inteiramente da água, como peixes, quanto aquelas que a utilizam parcialmente, como anfíbios. Gu et al. (2020) utilizaram o dispositivo DGT para identificar o potencial dos ETR como contaminantes em sua forma lábil, com uma avaliação probabilística indicando cerca de 3,72% de chance de risco ecotoxicológico,

embora a avaliação de toxicidade individual dos ETR tenha indicado um risco significativo.

Com base nessas informações, este estudo busca conscientizar a população e promover a inclusão dos ETR na legislação como contaminantes emergentes. O objetivo é fornecer informações cruciais sobre a concentração desses elementos no rio Paraíba do Sul, seu comportamento e fracionamento em ambientes aquáticos, e apresentar esses dados para subsidiar futuros estudos na porção média do rio.

3. OBJETIVOS

O objetivo Geral do estudo é determinar e avaliar a labilidade de ETC na bacia do rio Paraíba do Sul região afetada pela precoce industrialização ao longo das margens do rio, no trecho de São José dos Campos. Os objetivos específicos são:

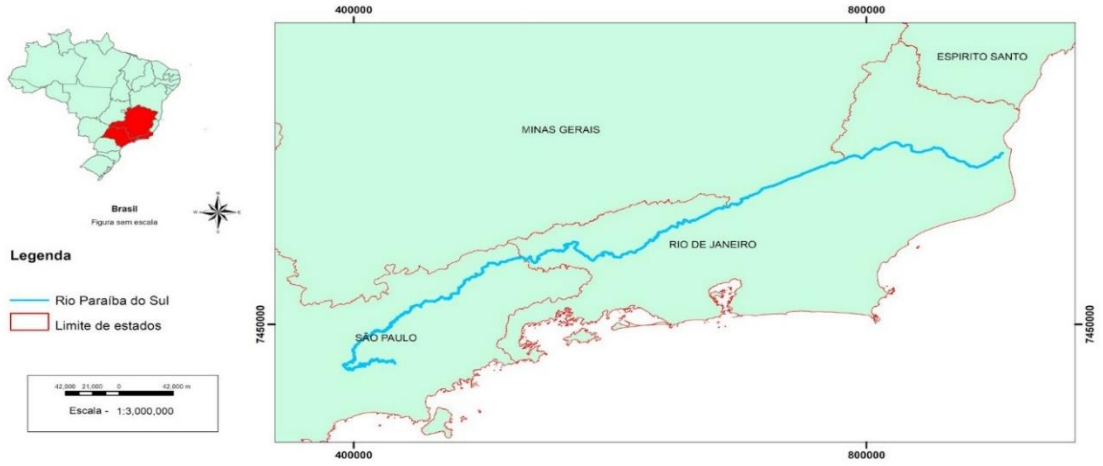
a) Compreender o fracionamento, comportamento e distribuição desses elementos no ambiente aquático.
b) Superar interferências decorrentes de íons óxidos e hidróxidos usando condições de contorno (emprego do sistema APEX e APEX+SPIRO) na análise do ICP-MS.
c) Realizar a especiação dos elementos através do software CHEAQS, para analisar as formas químicas presentes na água.
d) Avaliar as possíveis anomalias dos elementos presente em cada ponto amostrado do rio.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. RIO PARAÍBA DO SUL

O Rio Paraíba do Sul se forma a partir da confluência dos rios Paraibuna e Paraitinga, que têm suas nascentes no estado de São Paulo e percorre os estados de Minas Gerais e Rio de Janeiro, desaguando no município de São João da Barra, com extensão de 1.137 km (Figura 1). Devido à sua localização estratégica entre os maiores polos industriais e populosos do país, a bacia hidrográfica desempenha um papel crucial. Além disso, destaca-se por enfrentar desafios significativos relacionados à gestão múltipla dos recursos hídricos, incluindo desvios de água para a bacia do rio Guandu, visando à geração de energia para a população do Rio de Janeiro.

Figura 1: Extensão do Rio Paraíba do Sul no estado de São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro.



Fonte: Agência Nacional das Águas (ANA) – adaptado.

Os principais usos da água na região englobam o abastecimento de uma população de cerca de 14,2 milhões de pessoas, irrigação, geração de energia elétrica e a diluição do esgoto, que por sua vez suscita preocupações relacionadas à degradação ambiental, principalmente nas áreas que cortam centros urbanos. Conforme informado pelo governo brasileiro (Paraíba do Sul, 2022), a bacia do Rio Paraíba do Sul tem enfrentado desafios sérios ao longo dos anos, incluindo o rompimento de barragens em 2007, enchentes que ocorrem com maior frequência, e episódios de escassez hídrica, como ocorrido em 2004 pela primeira vez e entre 2014 e 2016, quando o volume útil atingiu incrivelmente apenas 0,33%.

A rede hidrográfica da bacia, influenciada pelas chuvas de verão, apresenta vazões máximas nos meses chuvosos, compreendidos de novembro a fevereiro

O rio Paraíba do Sul, no trecho que atravessa São José dos Campos, é conhecido como o curso médio superior. Nessa região, ele flui entre a Serra da Mantiqueira e o sistema Quebra Cangalha e Bocaina. Esse local é notável pela presença de uma extensa faixa sedimentar que acompanha o rio, formando praticamente um pavimento central na calha, que se estende por todo o trecho médio do rio (Oliveira, 2002). Esse corredor é preenchido por sedimentos terciários provenientes da bacia de Taubaté, manifestando-se na forma de colinas tabulares suavizadas.

Em 2005, a crescente inquietação em relação ao aumento populacional da cidade e a preocupação com a distribuição de água deram origem a um estudo sobre as tendências hidrológicas na bacia do rio Paraíba do Sul, conduzido por Marengo e Alves. Este estudo destacou que, conforme relatado pela Agência Nacional de Águas (ANA) em 2003, o uso intenso de recursos hídricos para fins urbanos, industriais e energéticos estava contribuindo significativamente para o aumento da demanda por água, o que por sua vez levantava preocupações quanto à quantidade e qualidade dos recursos hídricos disponíveis. Naquela época, as águas do rio Paraíba do Sul abasteciam aproximadamente 15 milhões de pessoas, a maioria das quais residia em áreas metropolitanas, e o aumento da população estava associado a um aumento da poluição hídrica.

As análises realizadas ao longo do rio por meio de postos fluviométricos demonstraram uma tendência negativa ao longo dos últimos 50 anos, resultando na diminuição dos níveis de água nos reservatórios. Surpreendentemente, essa tendência não parecia estar diretamente relacionada às variações de precipitação na bacia. Esses achados sugerem, portanto, que a causa principal desse declínio nas condições hídricas não era exclusivamente uma mudança no regime de chuvas devido a fatores climáticos, mas, sim, um possível impacto da influência humana (Marengo E Alves, 2005).

Em um estudo adicional, foi realizada uma análise do fornecimento de água em São José dos Campos, bem como sua relação com os principais impactos causados pela atividade humana ao sistema de abastecimento. Isso foi conduzido através da coleta de dados junto a diversos órgãos e instituições responsáveis pela gestão dos recursos hídricos. Em 2008, identificaram-se diversas causas fundamentais dos impactos

antrópicos nos recursos hídricos, incluindo a expansão urbana desenfreada, a disposição inadequada de resíduos sólidos, o assoreamento de corpos d'água decorrente do desmatamento, atividades de mineração e inundações em áreas urbanas (Ruzizka; Suguio, 2008).

4.2. DGT

A técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) surgiu em 1994 pelas mãos de Hao Zhang e William Davison, com o intuito de determinar *in situ* a presença de metais em água. Desde sua invenção, a metodologia foi aprimorada com o objetivo de ampliar sua capacidade de identificação, abrangendo outros compostos e elementos, inclusive os de terras raras, conforme evidenciado por Yuan et al. (2018).

A configuração do DGT consiste em um gel de ligação posicionado sobre um pistão. Acima deste, um gel difusivo é protegido por um filtro de membrana. Ambos são mantidos no lugar por uma capa com uma abertura de 3,14 cm de diâmetro. A meta primordial do DGT é concentrar o analito no gel de ligação. Para a correta especiação de metais com essa ferramenta, deve-se considerar: i) as variações nos coeficientes de difusão e ii) as diferenças de afinidade entre a espécie alvo e o agente ligante, como salienta Fernández-Gómez et al. (2012).

A técnica se baseia na primeira lei de Difusão de Fick, que estabelece uma relação entre o fluxo difusivo e o gradiente de concentração das espécies em solução. Zhang e Davison delinearam o método para calcular as concentrações de espécies reativas. Segundo a Lei de Fick, o fluxo se move da área de maior para menor concentração, com uma magnitude que é proporcional ao gradiente de concentração. Este gradiente induz um fluxo de difusão constante, cuja intensidade pode ser influenciada por fatores como a temperatura, propriedades físicas do gel e a concentração do elemento em questão.

A DGT tem se destacado como uma ferramenta valiosa para amostragem e pré-concentração, sendo amplamente adotada em análises ambientais (DAVISON; ZHANG, 2012). A capacidade de realizar amostragens *in situ* com o DGT minimiza erros relacionados à contaminação e eventuais transformações das espécies durante a coleta, manipulação e transporte. Ademais, as diferentes espécies químicas coletadas podem ser

discernidas com base em suas propriedades difusivas, priorizando íons livres, complexos inorgânicos facilmente dissociáveis e uma parcela dos complexos orgânicos, conforme descrito por ZHANG; DAVISON (2000).

Estudos têm explorado a aplicação dessa técnica específica em corpos d'água, como o conduzido por Lu et al., 2022. Esse estudo focou em avaliar os riscos ecotoxicológicos dos Elementos de Terras Raras (REEs) presentes em sedimentos fluviais de antigas bases industriais na China. Notavelmente, a região Nordeste da China era abundantemente dotada de recursos naturais e possuía um alto potencial de desenvolvimento. No entanto, as concentrações de REEs em sedimentos de sistemas fluviais da área ainda não eram completamente conhecidas.

A investigação teve lugar no rio Songhua em julho de 2021, com coletas realizadas em 17 pontos diferentes ao longo do rio. Os dados obtidos revelaram que as concentrações lábeis detectadas por DGT variaram entre 2,07 e 8,76 ug/L. A análise dos riscos ecotoxicológicos mostrou que as concentrações do elemento Y eram elevadas em todos os locais avaliados, e as de Pr superavam o valor de referência em certos pontos dos rios a montante. Estes níveis sugerem potenciais efeitos adversos para organismos aquáticos.

Com base nesses achados, os pesquisadores concluíram que a avaliação de risco ecotoxicológico utilizando a técnica DGT é eficiente. Além disso, destacaram a importância de proteger ecossistemas aquáticos contra possíveis contaminações e seus impactos adversos.

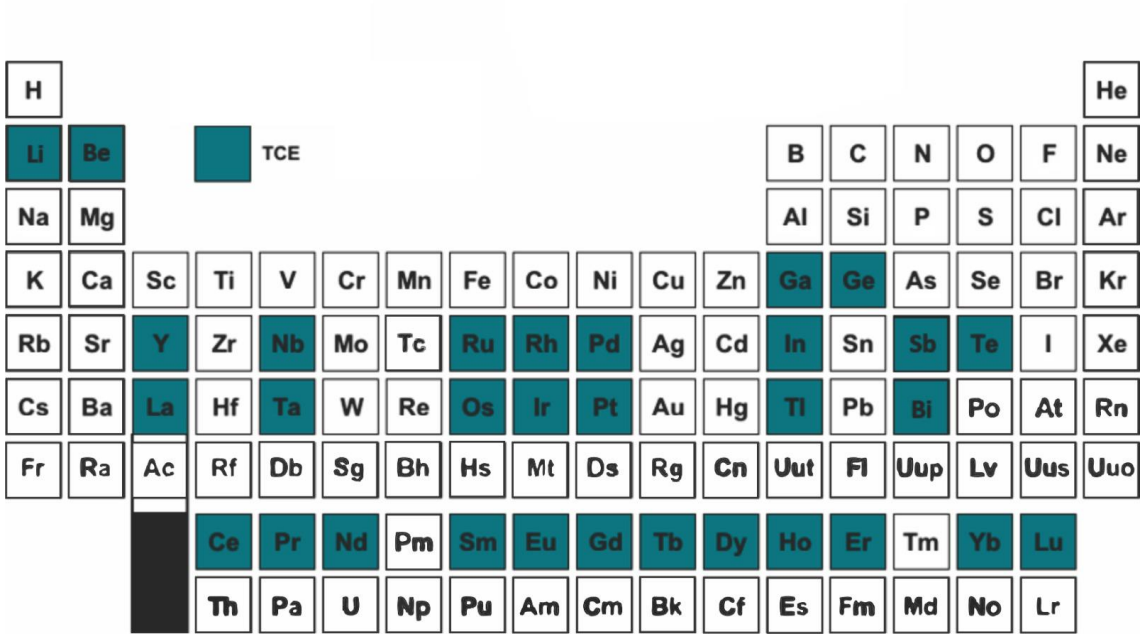
Cánovas e sua equipe investigaram a distribuição e a disponibilidade dos Elementos das Terras Raras (REE), ítrio e outros elementos traço, como Ag, Tl, U e Cs, em estuários de Ría de Huelva, localizado próximo a uma zona de mineração na Espanha. Ao longo da pesquisa, foram coletadas amostras em quatro diferentes locais da região. Neste processo, analisaram-se tanto as frações dissolvidas quanto as particuladas dos elementos, bem como a influência das marés, sejam elas altas ou baixas. Detectaram-se concentrações de REE variando de 26 a 308 $ng.L^{-1}$. Notavelmente, aproximadamente 80% dos REE estavam presentes na fração particulada. Foi possível também identificar uma variação na proporção destes elementos em relação às mudanças das marés: a fase dissolvida mostrou um leve incremento em sua proporção

durante a maré alta. Além disso, o estudo destacou que a forma química na qual o elemento está presente influencia fortemente sua labilidade.

4.3. TCE

Devido à crescente demanda por materiais destinados a aprimorar as tecnologias emergentes, tem-se observado um aumento proporcional na procura por elementos tecnologicamente críticos. Esses elementos desempenham um papel fundamental, uma vez que, quando incorporados ao ciclo de fabricação, são capazes de aprimorar a durabilidade, a leveza e a eficiência na produção de insumos. A designação "crítica" atribuída a essas substâncias se deve ao risco iminente de escassez, com impactos significativos tanto na economia quanto na segurança das nações. A Comissão Europeia, em sua classificação mais recente, identificou trinta elementos e minerais que se enquadram na categoria de Elementos Tecnologicamente Críticos (TCEs) – Figura 2.

Figura 2: Tabela Periódica indicando os Elementos Tecnológicamente Críticos.



Fonte: boletim da comissão Européia – 2020 (adaptado).

A dinâmica das listas de elementos críticos é influenciada por uma série de fatores, incluindo: i) a vulnerabilidade estratégica que gera impactos econômicos para países ou entidades econômicas individuais, ii) considerações militares e geopolíticas, e iii) o potencial de impactos na cadeia de abastecimento decorrentes de desastres naturais (segundo as comissões europeias e norte-americanas).

Contudo, é pertinente questionar a categorização flutuante dos TCEs, conforme destacado por Filella (2020), especialmente quando se considera a complexidade da estrutura organizacional ambiental e ecotoxicológica. Isso se deve à grande heterogeneidade química presente entre esses elementos

O destino dos elementos tecnologicamente críticos permanece incerto, influenciado por variáveis como a volatilidade dos TCEs, a aplicação específica desses elementos em diversos materiais, o descarte de efluentes industriais tanto de empresas de grande porte quanto de pequeno porte, além do descarte de produtos no fim de sua vida útil, como resíduos eletrônicos e painéis solares. Os impactos ambientais relacionados a esses processos ainda carecem de documentação abrangente (conforme observado por Dang, Filella e Omanovic em 2021).

Portanto, é imperativo realizar pesquisas abrangentes sobre o destino desses elementos a fim de compreender seu comportamento na natureza, bem como avaliar seu impacto ecológico de maneira eficaz.

No estudo conduzido por Celis et al. (2022), a análise de Elementos Tecnologicamente Críticos (TCEs) foi realizada em sedimentos fluviais do Chile, onde foram identificados pela primeira vez. Os rios chilenos, que fluem das Montanhas dos Andes até o Oceano Pacífico, exibem padrões hidrológicos complexos, profundamente influenciados pela interação de variáveis como clima, geleiras, lagos e atividade vulcânica. O uso da terra, juntamente com os padrões de consumo de água, bem como a qualidade dos sedimentos transportados, exerce uma influência crucial na qualidade das águas fluviais. Dado que os sedimentos desempenham o papel de indicadores sensíveis de contaminação por elementos químicos, esse meio foi selecionado como fundamental na investigação das concentrações de TCEs presentes nos cursos d'água em estudo. A análise em questão buscou estabelecer relações entre fatores naturais, incluindo os processos geológicos e hidrológicos intrínsecos, e atividades antropogênicas, como a mineração. A coleta abrangeu um total de 11 rios que percorrem diversas regiões do país, uma abordagem que permitiu a compreensão das variações regionais. Foi direcionado um foco especial aos elementos menos abordados na literatura científica, nomeadamente: Bário (Ba), Cério (Ce), Lantânio (La), Nióbio (Nb), Neodímio (Nd), Praseodímio (Pr), Rubídio (Rb), Tório (Th), Ítrio (Y) e Zircônio (Zr). Os resultados obtidos revelaram variações significativas entre os diferentes rios estudados. Por exemplo, as concentrações mais elevadas dos elementos Ba, Ce, La e Nd foram identificadas nos sedimentos do rio Loa, localizado ao norte. Em contrapartida, os maiores níveis de Rb foram encontrados no rio Turbio, enquanto os elementos Nb, Pr, Y e Zr apresentaram suas maiores concentrações no leito do rio Marchant. Um achado interessante do estudo foi a associação entre a presença de lantanídeos nos sedimentos fluviais e a proximidade com vulcões na região. Em contraste, rios como o Robalo, Ukika e Bronce demonstraram concentrações mais baixas de lantanídeos, resultado atribuído principalmente à distância desses cursos d'água em relação às atividades vulcânicas, bem como à limitada intervenção antrópica.

Em suma, o estudo de Celis e sua equipe lançou luz sobre a complexa interação entre fatores naturais e atividades humanas que moldam a presença e distribuição dos TCEs nos rios chilenos. Além disso, os resultados reforçam a importância de considerar

a geologia e a geomorfologia específicas de cada região ao se avaliar potenciais impactos ambientais e fontes de contaminação.

A presença de TCE nas águas do rio, dependendo das suas concentrações, pode representar um risco para os seres humanos que consomem essa água. No entanto, a biota aquática, que depende exclusivamente desse recurso, merece atenção especial. Estudá-la ajuda a compreender os padrões biológicos potencialmente afetados e a determinar se ocorre bioacumulação nesses organismos. Em uma pesquisa conduzida por Celis e colaboradores (2022b), foi analisada a influência de TCEs em 10 espécies de peixes oriundos de dois lagos norte-americanos: Lago Ontário e Lago Erie. Os achados indicaram que, no Lago Erie, a truta-perca e o smelt do arco-íris apresentaram as maiores concentrações de certos elementos. Já no Lago Ontário, o gobião-redondo destacou-se com altas concentrações de Ce, Gd e Y, enquanto outras espécies mostraram altos níveis dos demais elementos. Foi observado que os níveis desses elementos essenciais para a tecnologia flutuam de acordo com a espécie e o local. Os peixes, em sua biologia, tendem a acumular metais majoritariamente através das guelras, da pele e pela ingestão de alimentos contaminados. Além disso, peixes de maior porte geralmente acumulam mais metais do que os menores. Tal acumulação pode variar entre as diferentes espécies, influenciada por fatores como idade, tamanho e dieta. Contudo, o estudo mostrou que a relação entre a concentração de metais e o tamanho dos peixes em ambos os lagos não é sempre evidente. Ainda não possuímos evidências científicas conclusivas sobre os efeitos biológicos desses elementos nos peixes, tornando incerto o risco que eles podem representar para consumidores de níveis tróficos superiores. Há uma necessidade imperativa de mais pesquisas para avaliar a toxicidade desses elementos no ecossistema. Para antecipar possíveis mudanças futuras em suas concentrações, é essencial estabelecer um banco de dados base para esses elementos tecnologicamente críticos.

Um estudo recente de Klein et al. (2022) abordou a análise de sedimentos do rio Reno, uma das mais significativas bacias hidrográficas da Europa. Esta drenagem é marcada pela proximidade de indústrias e serve como uma via navegável para barcos. Nesta pesquisa, 57 amostras foram coletadas da seção alemã do rio, com o objetivo de investigar a presença e distribuição de TCEs e analisar suas relações estatísticas com poluentes já conhecidos, como Ni, Cu, Zn, Cd e Pb. Os resultados destacaram que, com base no índice de geoacumulação, diferentes níveis de enriquecimento de TCEs (como

Ga, Ge, Nb, In, Te, REEs e Ta) foram identificados ao longo do rio. Entre os TCEs analisados, Ge, In e os LREEs (Elementos Terras Raras leves, do Inglês “Light Rare Earth Elements”) La, Sm e Gd demonstraram aumento significativo ou cargas pontuais ao longo do rio Reno. Estes padrões de distribuição sugerem diversas fontes antropogênicas de descarga. Por exemplo, as altas concentrações de Ge e In são indicativos de deposições atmosféricas resultantes da combustão de materiais, como o carvão. Anomalias detectadas nos níveis de La e Sm nos sedimentos apontam para a influência de efluentes em Worm, localizado na região superior do Reno. Já o gadolínio foi identificado em fontes difusas ao longo do rio, sugerindo a presença potencial de agentes de contraste. Os dados coletados reforçam a ideia de que a entrada de TCEs no ambiente é fortemente influenciada por atividades humanas, permitindo uma compreensão mais aprofundada de seu comportamento em sistemas fluviais. Estas informações também estabelecem uma base para análises futuras sobre o impacto dos TCEs no Mar do Norte.

No estudo de Fang et al. (2023), que investigou a distribuição, origem e contaminação de elementos terras raras (REEs) em sedimentos do rio Xiangjiang na China, verificou-se que os padrões de REEs nos sedimentos foram influenciados pela litologia do curso do rio. Além disso, a distribuição dos REEs nos sedimentos e os resultados da extração BCR sugerem que o enriquecimento desses elementos foi causado por fontes antropogênicas adicionais, incluindo descargas de indústrias de fundição e fábricas de fertilizantes de fosfato, resultando na sobreposição de REEs antropogênicos sobre os sedimentos de origem litológica. Os resultados para Cério e Gadolínio (>100 mg/kg e >8,12 mg/kg, respectivamente), bem como a soma dos REEs leves, médios e pesados (∑REE > 274,9 mg/kg, ∑LREE > 252,3 mg/kg e ∑HREE > 28,8 mg/kg), são apresentados no estudo como indicadores de contaminação por REEs.

Devido às incertezas sobre os TCEs e sua potencial contaminação em animais e humanos, há diversos desafios em compreender como esses metais progridem ao longo da cadeia trófica, alcançando os seres humanos. No estudo de Amyot et al., (2023), foi investigado o comportamento dos TCEs em animais submetidos a processos de cozimento, especificamente no músculo de peixe branco e no fígado de foca cinza. Comumente, as avaliações de risco partem do princípio de que as concentrações de metais detectadas em alimentos crus refletem a exposição através dos alimentos cozidos. Contudo, diversas pesquisas destacam variações entre alimentos submetidos a

diferentes níveis de cocção. Um dos impactos do cozimento é a liberação de metais nas águas utilizadas durante o processo, especialmente em altas temperaturas, além de modificar a forma como o metal está presente. Assim, o principal objetivo do estudo foi elucidar como diversos metais, sejam eles essenciais ou potencialmente tóxicos, reagem sob variadas temperaturas de cozimento. Os resultados evidenciaram que os elementos das terras raras, bem como o mercúrio, metilmercúrio e selênio, permaneceram nos tecidos mesmo após o cozimento. Os REEs com menor massa atômica apresentaram comportamento similar ao cálcio, interferindo nas funções reguladas por este mineral. Adicionalmente, a análise subcelular no fígado do peixe indicou que certos REEs estão situados nas membranas mitocondriais, o que dificulta a transferência destes metais para os líquidos de cozimento. Este estudo trouxe contribuições significativas para a avaliação de riscos associados ao consumo destes alimentos.

4.4. ICP-MS

A Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) é uma técnica instrumental sofisticada que combina o plasma acoplado indutivamente (ICP) com a análise de massa (MS) para detectar e quantificar elementos em amostras sólidas, líquidas e gasosas. No processo, o plasma ICP ioniza a amostra, gerando espécies ionizadas que são encaminhadas para o analisador de massa, que pode ter várias configurações, como espectrômetro de massas de quadrupolo simples, triplo quadrupolo ou espectrômetro de tempo de voo (Figura 3). A ICP-MS é fundamental para a determinação quantitativa da concentração de elementos e na medição da razão isotópica deles, sendo aplicada em análises ambientais, alimentos, metais preciosos, materiais e produtos farmacêuticos. Sua principal vantagem é a alta sensibilidade, permitindo a análise de amostras com concentrações extremamente baixas, na ordem de partes por bilhão e até trilhão. Além disso, possibilita a determinação de isótopos de elementos químicos, sendo essencial para a análise de isótopos de carbono e nitrogênio. A capacidade de analisar simultaneamente múltiplos elementos torna este método particularmente útil para amostras complexas (THOMAS, 2001).

A ICP-MS destaca-se como uma das ferramentas espectroanalíticas mais empregadas na determinação de elementos em níveis traços e ultra traços, graças à sua capacidade de realizar análises rápidas e multielementares com alta sensibilidade em uma ampla faixa linear. A técnica baseia-se na separação e determinação de íons

positivos, guiada pela razão massa (m) carga (z). A configuração dos instrumentos de ICP-MS inclui um sistema de introdução de amostra com nebulizador e câmara de nebulização, uma fonte de ionização (ICP), uma interface com cones de amostragem e lentes iônicas, um analisador de massas e um detector (CAZES, 2005). O esquema de um instrumento ICP-MS pode ser visualizado na Figura 3.

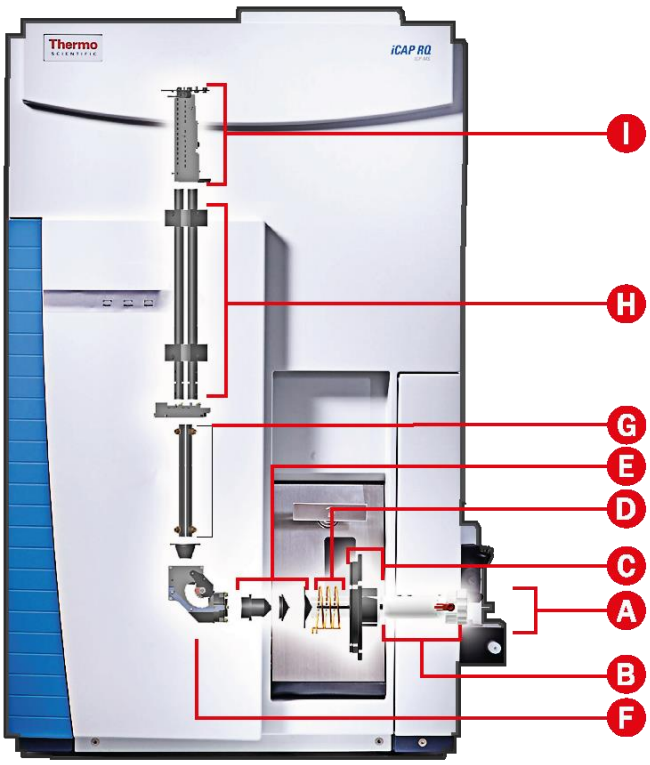


Figura 3: Esquema representativo de um iCAP Q ICP-MS.

A: Introdução de amostra, B: Nebulizador/Câmara de Nebulização, C: Tocha ICP, D: Gerador de Plasma (ionização), E: Cones & Lentes, F: Lentes 90° - Deflexão para remoção de moléculas neutras de gás, G: Celula de colisão/reação, H: Quadropolo analisador de massa, I: Sistema de detecção de ions;

Fonte: Thermo Fisher Scientific Inc, 2017 (Adaptado)

Rotineiramente, as amostras são analisadas na forma de solução e introduzidas no plasma como um aerossol líquido/gás. O transporte da solução da amostra para o tubo central do nebulizador é realizado por meio de uma bomba peristáltica. Simultaneamente, um fluxo de Argônio (Ar) em alta velocidade, passando pelo tubo externo, converte a solução em um aerossol na saída do nebulizador, sendo direcionado para a câmara de nebulização. A principal função desta câmara é separar as pequenas gotículas que serão direcionadas para o plasma, representando apenas uma fração mínima (aproximadamente 1 a 3%).

O aerossol da amostra é então introduzido no plasma, onde uma sequência de processos ocorre, incluindo dessolvatação, vaporização, atomização, excitação e ionização (THOMAS, 2001). A fonte de ionização, o plasma, é gerada a partir de Argônio. Os elementos fundamentais da fonte de plasma englobam a tocha de plasma, uma bobina de radiofrequência (RF) e uma fonte de alimentação de RF. A tocha do plasma é composta por três tubos concêntricos (tubo externo, tubo central e injetor de amostra), geralmente confeccionados em quartzo. Adjacente à tocha, a bobina de RF opera em uma faixa de frequência entre 27 e 40 MHz, gerando um campo magnético intenso. Uma centelha é aplicada para ionizar os átomos de Argônio, e os íons e elétrons livres são acelerados pelo campo magnético, colidindo com outros átomos e desencadeando um processo cascata de ionização.

Durante o movimento dessas partículas, ocorrem colisões que resultam em uma elevada energia térmica, atingindo temperaturas na faixa de 5.000 a 10.000 K. Uma corrente adicional de gás argônio percorre os tubos externos da tocha, desempenhando o papel de resfriamento e fornecendo um fluxo de gás para o centro, estabilizando assim o plasma (CAZES, 2005).

O conjunto de íons positivos gerados no plasma é direcionado para uma interface, composta por lentes iônicas, e focalizado em direção ao espectrômetro de massa. Nesse ponto, ocorre a separação dos íons com base na razão massa/carga (m/z).

Os íons previamente separados alcançam um detector, que gera uma corrente elétrica proporcional à sua quantidade, e o sinal analítico é gerado em termos de contagem de íons por segundo (CPS).

4.5. INTERFERÊNCIAS E INOVAÇÕES DA TÉCNICA ICP-MS

As interferências não espectrais decorrem principalmente dos efeitos da matriz da amostra, resultando na supressão do sinal do analito. Interferências físicas podem surgir quando a amostra apresenta elevado teor de sólidos dissolvidos, causando a acumulação de partículas nos componentes internos do instrumento, como os orifícios do cone de amostragem e do skimmer, e restringindo a passagem do feixe de íons, o que reduz o sinal analítico dos elementos (Taylor, 2001). Efeitos relacionados ao transporte da amostra, decorrentes de diferenças de viscosidade, tensão superficial e volatilidade, também constituem uma forma de interferência física que impacta o processo de nebulização/introdução da amostra. A utilização combinada de diluições apropriadas, para minimizar os efeitos da matriz, juntamente com correções através da padronização interna, são alternativas viáveis para contornar essas interferências (Taylor, 2001).

As interferências espectrais impactam a medição do sinal de íons de isótopos específicos no espectro de massa, geralmente resultando em erros positivos na determinação do analito. Existem quatro tipos principais de interferências espectrométricas de massa: sobreposição espectral isobárica, sobreposição de íons moleculares poliatômicos, óxidos e hidróxidos, e interferências de dupla carga (Thomas, 2001). As interferências isobáricas ocorrem devido à sobreposição de sinais de isótopos de diferentes elementos que possuem a mesma razão m/z. Exemplos incluem $^{142}Ce^+$ sobrepondo-se a $^{142}Nd^+$, $^{154}Sm^+$ e $^{154}Gd^+$, $^{164}Er^+$ e $^{164}Dy^+$ (Thomas, 2001). Correções podem envolver o uso de equações matemáticas ou, sempre que possível, a preferência por outro isótopo do analito (Taylor, 2001). As interferências de íons poliatômicos, óxidos e hidróxidos referem-se à ocorrência de picos atribuídos a espécies moleculares ionizadas, formadas por combinações de átomos da matriz da amostra e do gás do plasma. Em relação aos elementos de terras raras (REE), há consideráveis interferências com a formação de espécies poliatômicas, devido à forte interação da ligação entre metal e oxigênio na formação de íons MO^+ e MOH^+ (Hu et al., 1998).

Para atenuar essas interferências, diversas estratégias são empregadas.

Na revisão de Lum et al., 2016 é citado inúmeras estratégias para minimizar interferências, onde os métodos não instrumentais contam com isótopos alternativos, monitora isótopos livres de sobreposição espectral, no entanto não é viável para elementos monoisotópicos bem como pode comprometer a sensibilidade. A correção matemática faz uso de fatores de correção para ajustar a concentração do analito, no entanto a abordagem requer cuidado em diferentes tipos de amostras devido as variações de interferências entre diferentes matrizes, A preparação de amostra é um dos métodos mais comum utilizados para minimizar interferências no qual isola os elementos de interesse por meio de digestão, precipitação, extração em fase sólida ou separação cromatográfica. Já a diluição reduz interferência ao diminuir a concentração da matriz, no entanto corre o risco de reduzir a sensibilidade do analito e passível de contaminação.

Os métodos alternativos de introdução de amostras contam com a Vaporização Eletrotérmica (ETV), Geração de Vapor Quimico (CVG) e Dessolvatação por membrana, na qual a primeira remove a água da amostra, e ao minimizar a introdução de óxidos e hidróxidos é possível formar carburetos e diminuir a sensibilidade. O segundo método alternativo converte a amostra em aerossol seco, e geralmente é uso em elementos que formam hidretos (ex: Ar e Se) no entanto, pode causar o efeito de memória e formação de novas interferências. Já a terceira e última, gera aerossol seco, eliminando a maior parte da água e reduz a interferência de óxidos e hidróxidos.

As modificações instrumentais informadas pelo artigo citam o uso de Plasma frio, no qual reduz a temperatura do plasma, minimizando a formação de espécies poliatômicas e óxidos ionizados, essa técnica é mais usada para analisar elementos específicos que sofrem interferência significativa do plasma. A introdução de gases de Reação/Colisão utiliza gases que reagem com as espécies interferentes formando compostos que não interferem na detecção do analito, aumentando a sensibilidade e precisão da análise. O ICP-MS de alta resolução utiliza o espectrômetro de massa com maior poder de resolução para separar o sinal do analito das interferências, por mais que esse método seja o mais eficaz conhecido requer instrumentação mais complexa e alto custo de operação e manutenção.

O artigo informa ainda alguns métodos emergentes como: Método de padrão de interferência, onde utiliza padrões para quantificar e corrigir interferências e o ICP-MS Tandem, o qual combina dois espectrômetros de massa em série para eliminar interferências de forma mais eficaz do que os métodos tradicionais.

Aliaga- Campuzano em 2013 realizou um estudo de superação de interferência de espécies poliatômicas de bário durante análise de elementos terras raras (ETR) utilizando ICP-MS. Os pesquisadores utilizaram sistemas de introdução de amostra de alta eficiência, como nebulizador APEX, juntamente com o sistema de dessolvatação (SPIRO) e a adição de nitrogênio para reduzir a formação de espécies interferentes. A análise de uma solução de 10 ng/g de Ba revelou que as interferências de BaOH+ e BaO+ são mais abundantes do que o esperado. A formação de BaO+ foi proporcional a quantidade de solvente carregada no plasma, enquanto BaOH+ não apresentou a mesma característica, indicando que BaOH+ é formada após extração do plasma. Os resultados apontados para minimizar interferências utilizando a discriminação por energia cinética reduziu a entrada de BaOH+ e BaO+ em cerca de 60%, mas com perda significativa da sensibilidade (cerca de 80%) e não suprimiu completamente as interferências. A reação com H2 reduziu a entrada de BaO+ mas aumentou a entrada de BaOH+ substancialmente. Ambas abordagens resultaram em perda significativa de sensibilidade para análises de ultra-traço de ETRs. O sistema de introdução com APEX aumentou a sensibilidade em 5 – 8 vezes e reduziu BaOH+ em 5 vezes, não detectando BaO+ em uma solução de 10 ng/g de Ba. A adição de 8ml/min de N2 resultou em uma redução adicional de 30% em BaOh+ e aumento de 45% na intensidade do sinal do analito. O uso do sistema de dessolvatação APEX-SPIRO reduziu ainda mais o BaOH+, mas não eliminou o interferente. A conclusão do estudo foi que o uso de sistemas de introdução de amostras de alta eficiência – APEX-SPIRO com adição de N2 – mostrou-se eficaz na redução significativa das interferências de espécies poliatômicas de Ba. No entanto, para garantir precisão dos resultados ainda é necessário correções adicionais.

Balaram em 2019 revisitou métodos para superar interferências em diferentes tipos de amostras e na determinação de REEs, incluindo a limitação da quantidade de amostras no plasma, execução de brancos procedimentais, modificação da matriz, introdução alternativa de amostra, correções matemáticas, calibração externa padrão, calibração correspondente à matriz, padronização interna, adições padrão e diluição isotópica. Com o avanço dos instrumentos de ICP-MS, novas estratégias surgiram para reduzir essas interferências. O acoplamento do sistema APEX ao ICP-MS, que inclui um nebulizador pneumático, converte amostras líquidas em aerossóis finos, aumentando a sensibilidade e seletividade. O sistema SPIRO, acoplado ao APEX, oferece remoção adicional de solventes e componentes da matriz que o APEX sozinho não consegue realizar. O SPIRO TMD utiliza uma membrana de Teflon® aquecida para aumentar a remoção de vapor de água do aerossol, reduzindo potencialmente as interferências poliatômicas no ICP-MS (Elemental Scientific, 2022). A dessolvatação por

membrana pode aumentar a capacidade de secagem do aerossol do sistema APEX, dessolvando soluções aquosas e orgânicas, e executando amostras com alto teor de sólidos dissolvidos, com uma razão CeO+/Ce+ de aproximadamente 0,03%, segundo o fabricante.

Tabela 1: Elementos medidos, abundância de isótopos e possíveis interferências na determinação por ICP-MS (Dressler, 2007 ; Dulski, 1994 – adaptado).

Elemento	*m/z*	Abundância (%)	Interferentes	Elemento	*m/z*	Abundância (%)	Interferentes
La	139	99.91		Gd	158	24.84	$^{142}Ce^{16}O^{+}$, $^{142}Nd^{16}O^{+}$
Ce	140	84.48		Gd	160	21.86	$^{150}Sm^{16}O^{+}$, $^{144}Nd^{16}O^{+}$,$^{160}Dy^{+}$,
Ce	142	11.08	$^{142}Nd^{+}$	Tb	159	100	$^{143}Nd^{16}O^{+}$, $^{142}Ce^{16}OH^{+}$, $^{142}Nd^{16}OH^{+}$
Pr	141	100		Dy	161	18.9	$^{145}Nd^{16}O^{+}$, $^{144}Nd^{16}OH^{+}$
Nd	142	27.13	$^{142}Ce^{+}$	Dy	162	25.5	$^{146}Nd^{16}O^{+}$,$^{162}Er^{+}$
Nd	144	23.80	$^{144}Sm^{+}$	Dy	163	24.9	$^{147}Sm^{16}O^{+}$, NdOH, SmOH
Nd	146	17.19	$^{130}Ba^{16}O^{+}$	Dy	164	28.2	$^{148}Sm^{16}O^{+}$, $^{164}Er^{+}$
Nd	148	5.76	$^{132}Ba^{16}O^{+}$	Ho	165	100	$^{149}Sm^{16}O^{+}$, $^{146}Nd^{16}OH^{+}$,
Nd	150	5.74	$^{134}Ba^{16}O^{+}$	Er	166	33.6	$^{150}Nd^{16}O^{+}$, $^{149}Sm^{16}OH^{+}$
Sm	147	15.0	$^{130}Ba^{17}O^{+,}$ $^{130}Ba^{16}OH^{+}$	Er	167	22.95	$^{151}Eu^{16}O^{+}$, $^{150}Sm^{16}OH^{+}$
Sm	148	11.3	$^{132}Ba^{16}O^{+148}Nd^{+}$	Er	170	14.9	$^{154}Gd^{16}O^{+}$, $^{154}Sm^{16}O^{+}$, $^{170}Yb^{+}$
Sm	149	13.8	$^{132}Ba^{17}O^{+}$, $^{132}Ba^{16}OH^{+}$	Tm	169	100	$^{153}Eu^{16}O^{+}$, $^{152}Sm^{16}OH^{+}$
Sm	150	7.4	$^{134}Ba^{16}O^{+}$, $^{150}Nd^{+}$	Yb	170	3.05	$^{154}Gd^{16}O^{+}$, $^{154}Sm^{16}O^{+,}$ $^{170}Er^{+}$
Sm	152	26.7	$^{136}Ba^{16}O^{+}$, $^{136}Ce^{16}O^{+}$	Yb	171	14.3	$^{155}Gd^{16}O^{+}$, $^{154}Sm^{16}OH^{+}$
Sm	154	22.7	$^{138}Ba^{16}O^{+}$, $^{138}Ce^{16}O^{+}$	Yb	172	21.9	$^{156}Gd^{16}O^{+}$, $^{155}Gd^{16}OH^{+}$
Eu	151	47.8	$^{135}Ba^{16}O^{+}$, $^{134}Ba^{16}OH^{+}$	Yb	173	16.12	$^{157}Gd^{16}O^{+}$
Eu	153	52.2	$^{137}Ba^{16}O^{+}$, $^{136}Ba^{16}OH^{+}$	Yb	174	31.8	$^{158}Gd^{16}O^{+}$
Gd	155	14.80	$^{139}La^{16}O^{+}$	Lu	175	97.41	$^{159}Tb^{16}O^{+}$, $^{158}Gd^{16}OH^{+}$
Gd	156	20.47	$^{140}Ce^{16}O^{+}$	Lu	176	2.59	$^{160}Gd^{16}O^{+}$, $^{160}Dy^{16}O^{+}$, $^{176}Yb^{+}$, $^{176}Hf^{+}$
Gd	157	15.65	$^{141}Pr^{16}O^{+}$ (7335)	Yb	176	12.7	$^{160}Gd^{16}O^{+}$, $^{160}Dy^{16}O$, $^{176}Lu^{+}$

5. MATERIAL E MÉTODOS

5.1. MATERIAL

5.1.1. Equipamentos e Acessórios

- Equipamentos e acessórios de usos rotineiros em laboratórios de Química Analítica;

- Destilador de ácidos (ODLAB, Coreia);

- Capela de fluxo laminar;

- Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, ICAP-RQ, Thermo Scientifc, Alemanha);

- Sistema de nebulização APEX Q (Elemental Scientific, EUA);

- SPIRO (Elemental Scientific, EUA);

- Dispositivos DGT e resinas (DGT Research Ltd, Reino Unido).

- Membranas de nitrato de celulose (Sartorius Stedim Biotech, Alemanha);

- pHmetro portátil (KASVi, Brasil)

- Condutivímetro portátil (Jenway, EUA)

5.1.2. Reagentes e soluções

HNO_3 20 % (v/v) utilizado no campo para preservação das amostras foi preparado a partir de 20 mL do ácido concentrado 65%, previamente destilado abaixo do ponto de ebulição, e avolumado com água purificada (18 MΩ cm) até 100 mL.

As soluções-padrão para a curva analítica foram preparadas através de diluições sucessivas da solução padrão-estoque de 100 µg/mL: 0; 0,1; 0,529; 1,889; 5,067 e 10,139 µg/L em HNO_3 (5 % v/v). Os elementos presentes na Solução Padrão são: Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sc, Sm, Tb, Th, Tm, U, Y e Yb.

5.2. METODOS

5.2.1. Amostragem

As coletas ocorreram entre os dias 8 e 10 de setembro (estação seca) de 2021 e na estação chuvosa nos dias 14 e 16 de fevereiro de 2022 (estação chuvosa), na cidade de São José dos Campos. Todos os materiais utilizados nas coletas foram previamente descontaminados em laboratório. Os dispositivos DGT foram montados em capela de fluxo laminar e acondicionados em sacos *Ziplock*, com os seguintes rótulos nos pontos de coleta: 1, 3, 4A, 4B, 5, 7 e 8.

Os locais selecionados seguem a lógica de montante → jusante e foram escolhidos devido a suas características de contaminação e proximidade das industriais. São elas:

Ponto 1: local máximo do corpo d'agua dentro da cidade de São José dos Campos onde há a jusante do ponto uma empresa de refinaria de petróleo que dispõe sobre a água do rio seus efluentes tratados.

Ponto 3: local de interceptação da mistura das águas do ponto 4a e 4b.

Ponto 4a: afluente do rio Paraíba do Sul e local de descarga de esgoto não tratado oriundo de bairros não-industrializados da cidade.

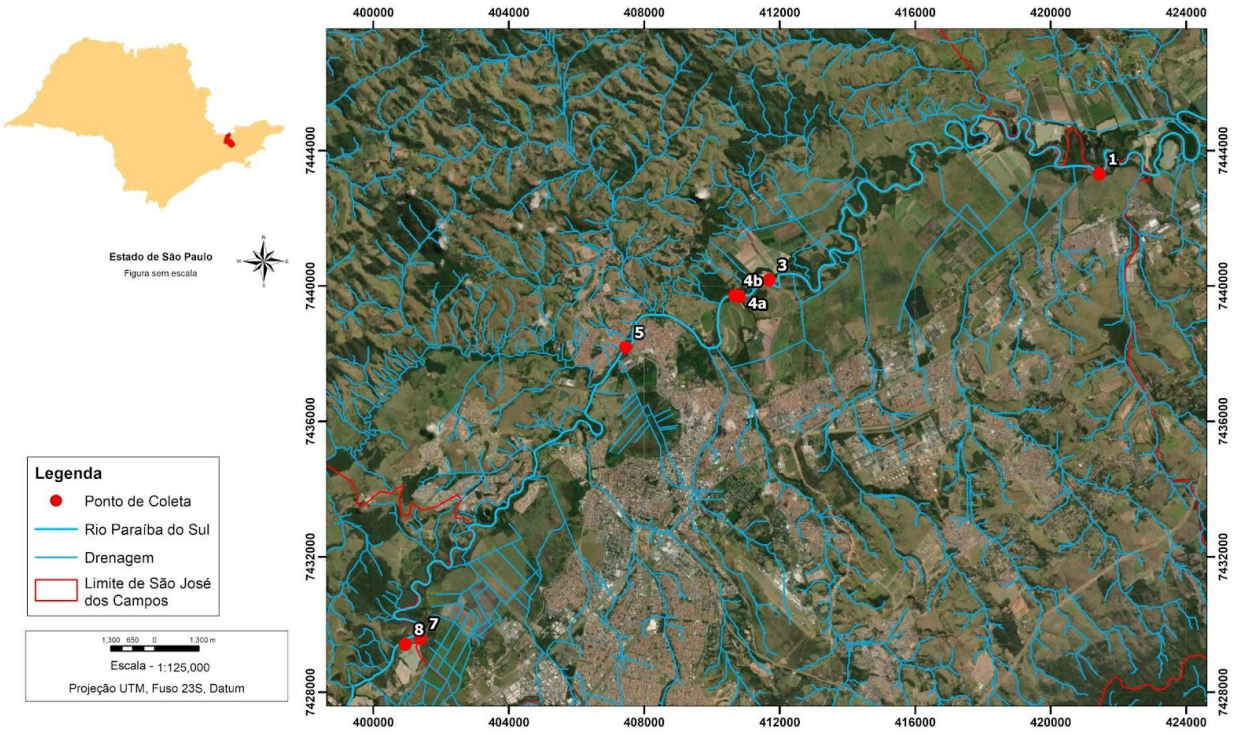
Ponto 4b: local a montante do ponto 4a no rio Paraíba do Sul afim de entender a influência local no que chega no ponto 3.

Ponto 5: local mediano da cidade.

Ponto 7: afluente do rio Paraíba do Sul que corta bairros industrializados.

Ponto 8: local limite da cidade afim de entender o que chega da cidade vizinha.

Figura 4: Mapa de localização e pontos de coleta



5.2.2. Procedimento de medidas em campo

Para obter as medidas de condutividade em campo foi usado um condutivímetro portátil. A sonda do equipamento foi inserida diretamente no corpo d'agua, e as concentrações foram medidas em μS/cm.

O pH foi medido pelo eletrodo previamente calibrado. A medição ocorreu diretamente no corpo d'agua, e após o equipamento estabilizado foi realizada a leitura dos resultados. Após a retirada, os eletrodos foram lavados e imersos em solução KCl.

A medição da temperatura foi realizada através dos sensores de temperatura tanto do pHmetro quanto do condutivímetro. O procedimento se realizou inserindo o equipamento diretamente no corpo d'agua e após o equipamento estabilizar foram feitas as leituras do resultado.

5.2.3. Procedimento de coleta para determinação do teor total, dissolvido e in natura

Para a coleta de amostras para análise do teor total foi utilizado um recipiente descontaminado para coletar água da superfície do rio. Posteriormente, a água coletada foi transferida para um frasco de 50 mL acidificada com HNO_3 para preservação. Em

seguida, as amostras foram refrigeradas a uma temperatura de 4 ºC até o momento das determinações.

Para avaliação do teor dissolvido, as amostras de água coletadas foram previamente filtradas utilizando filtro de acetato de celulose (porosidade de 0,45µm), previamente descontaminados, conectado à seringa. A seringa foi preenchida com a amostra e filtrada num frasco de 50 mL, repetindo o procedimento até se obter o volume de 45 mL. Após este procedimento, o frasco foi avolumado com 5 mL de HNO_3 para preservação da amostra. A amostra foi acondicionada em caixa térmica e posteriormente refrigerada a 4 ºC até o momento das determinações.

Para determinação dos principais ânions e cátions, em cada ponto de amostragem foram coletadas 100 mL de amostra em frascos previamente descontaminados, posteriormente acondicionada em caixa térmica e refrigerada a 4ºC até o momento das determinações.

Os principais ânions foram determinados por cromatografia iônica (IC), enquanto os cátions foram determinados por espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (ICP–OES). Todos os métodos seguiram os métodos de referência sintetizados nos Métodos Padrão para Exame de Água e Esgoto (2012).

5.2.4. Procedimento de preparo das amostras (teor total e dissolvido)

Na segunda campanha de amostragem, as amostras 1, 3, 4A, 4b, 7, 8 e 5 coletadas para determinação do teor total apresentaram quantidades significativas de materiais em suspensão, sendo necessário o emprego do processo de digestão. Apenas a amostra (teor dissolvido) do ponto 5 não careceu de digestão.

5.2.5. Procedimento de digestão das amostras

A metodologia utilizada para digestão das amostras de águas foi adaptada do protocolo EPA 3015A "*Microwave assisted acid digestion of Aqueous Samples and Extracts*".

Os frascos de digestão do micro-ondas foram previamente descontaminados pelo aquecimento de 15 mL de HNO_3 concentrado durante 15 minutos a 160 °C, seguido do aquecimento por 10 minutos a 180 °C. Após o resfriamento, o programa de aquecimento foi repetido utilizando 15 mL de água ultrapura (sistema Milli-Q).

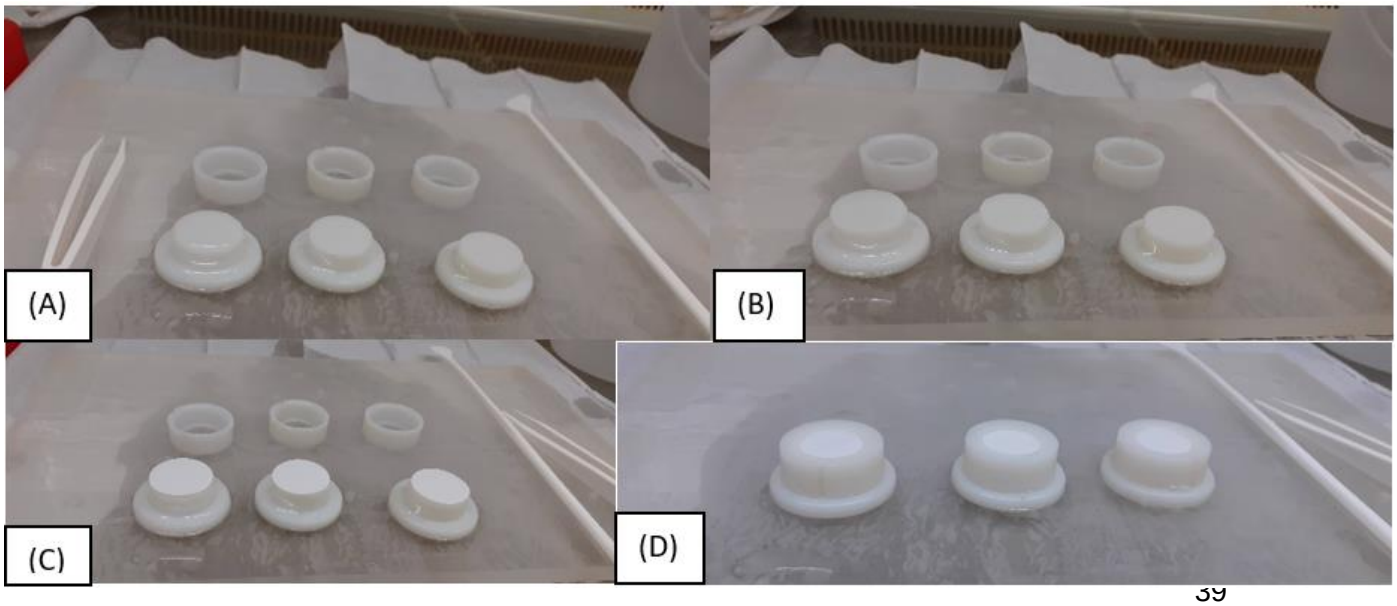
Para a digestão, adicionou-se 20 mL da amostra de água diretamente nos frascos de micro-ondas e em seguida 4 mL de HNO_3 concentrado (65%). Os frascos foram fechados e submetidos ao programa de aquecimento. Durante a primeira etapa de aquecimento, a temperatura foi elevada a 175 °C durante 20 minutos, na segunda etapa a temperatura foi mantida por mais 10 minutos, totalizando 30 minutos de digestão. A potência empregada foi de aproximadamente 1800 W. Após a digestão, os extratos foram transferidos quantitativamente para tubos de 50 mL, previamente descontaminados, e o volume final ajustado para 50 mL com água ultrapura.

5.2.6. Procedimento de Montagem e imersão do DGT

Foram montados os dispositivos colocando sobre um pistão de polipropileno o gel de Chelex-100 (fase ligante), em seguida o gel de poliacrilamida (fase difusivo) e por último a membrana de nitrato de celulose para proteção. A capa de polipropileno com janela de 2 cm de diâmetro foi utilizada para fixar os discos (Figura 5).

Em cada ponto foram imersos três dispositivos (triplicatas) que permaneceram a uma profundidade aproximada de 80 cm da superfície da água. Os dispositivos ficaram imersos durante 24 h. Em laboratório, os dispositivos foram desmontados e os ligantes Chelex-100 foram inseridos em tubos de 15 mL. Em seguida, foram adicionados 2 mL de 1 M de HNO_3 para eluição. Os tubos foram mantidos em agitação constante por 24 h. Após, os discos foram removidos e as soluções determinadas por ICP-MS. Os eluídos foram diluídos duas vezes, sendo a primeira 2:5 e a segunda 1:1.

Figura 5: Montagem do Dispositivo DGT.(A) Resina Chelex sobre o pistão do dispositivo DGT; (B) Gel difusivo sobre a resina Chelex; (C) Filtro sobre o gel difusivo



e (D) dispositivo DGT montado.

5.2.7. Procedimento de cálculo das concentrações do DGT

Para a determinação das concentrações dos analitos foram utilizadas as equações (I e II):

$$M = Ce\ (V\text{el} + Vgel) / fe \qquad \text{(I)}$$

Onde:

M= massa do analito (ng/L)

Ce= concentração de metais na solução de eluição de HNO_3 a 1 M

Vel= volume de ácido adicionado ao gel ligante (mL)

Vgel= volume do gel ligante (mm)

Fe= fator de eluição de cada elemento

E a equação abaixo foi utilizada para a determinação da concentração dos analitos nos pontos de amostragem:

$$\text{Csol} = \text{m} .\Delta g / \text{D.t.A} \qquad \text{(II)}$$

Onde:

Δg = espessura do gel difusivo (mm).
D = coeficiente de difusão (cm^2/s) ;

t = tempo de imersão (s)

A = área da janela do dispositivo (cm^2)

Para o cálculo das concentrações, foram utilizados fatores de eluição avaliados por Huang et al. (2021): La (0,87), Ce (0,85), Pr (0,88), Nd (0,87), Sm (0,86), Eu (0,86), Gd (0,88), Tb (0,86), Dy (0,84), Ho (0,87), Er (0,84), Tm (0,87), Yb (0,85), Lu (0,88) e U (0,83). Considerou-se a DBL (Diffusive Boundary Layer) desprezível devido a imersão dos dispositivos se dar em local de elevada agitação, impedindo a formação de uma fina camada de biofilme (GARMO et al., 2006). Os coeficientes de difusão foram obtidos através dos estudos de Huang et al. (2021) : La (4,36), Ce (4,30), Pr (4,28), Nd

(4,94), Sm (4,44), Eu (4,44), Gd (4,38), Tb (3,95), Dy (4,34), Ho (4,11), Er (4,31), Tm (4,13), Yb (4,33), Lu (4,13) e U (4,40).

5.2.8. Determinações por ICP-MS

Todas as análises foram realizadas utilizando um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), modelo iCAP RQ (ThermoScientific, Alemanha). Para a remoção das interferências espectrais típicas da determinação dos elementos terras raras (ETR) por ICP-MS, empregou-se dois sistemas de dessolvatação: 1) APEX, que reduz notavelmente a formação de óxidos durante as determinações, aumentando a eficiência de transporte das amostras através da obtenção de aerossóis mais eficazes. Nesse sistema, a amostra é nebulizada por um nebulizador concêntrico em uma câmara de nebulização ciclônica aquecida e um condensador resfriado Peltier. 2) APEX-SPIRO, onde uma membrana de PTFE macroporosa aquecida é acoplada ao sistema APEX para reduzir ainda mais as interferências derivadas de solvente.

O equipamento foi otimizado utilizando uma solução contendo 1 µg/L de Ba, Bi, Ce, Co, In, Li e U contendo HNO3 2 % (v/v) e HCl 0,5 % (v/v), a fim de atingir as condições de desempenho necessárias. Após a verificação do desempenho instrumental, as amostras foram quantificadas utilizando calibração externa. As curvas analíticas foram construídas a partir de uma solução estoque de 100 mg L^{-1} multielementar CCS-1, (Inorganic Ventures) dos ETRs (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu), dentro de uma faixa linear variando de 0 a 10 ng mL^{-1}. Juntamente com os padrões analíticos foi introduzido on-line uma solução de 100 ng mL^{-1} contendo ^{115}In e ^{209}Bi utilizados como padrão interno na técnica. Durante as determinações, as variações dos elementos utilizados como padrão interno variaram de 80 – 120 % do valor inicial.

Com o intuito de verificar a exatidão do método em estudo ao se empregar o sistema APEX acoplado à técnica de ICP-MS, um material de referência de água de rio SLRS-6, adquirido do National Research Council of Canada (NRC-CNRC) foi analisado. Os resultados podem ser vistos na Tabela 2.

A Tabela 3 apresenta as condições de operação do ICP-MS com o acoplamento do sistema de dessolvatação APEX. Foram analisadas as amostras (teor total e dissolvido) coletadas na primeira e segunda campanha, e os eluidos DGT (também da primeira e segunda campanha).

Tabela 2. Análise da amostra de referência (SLRS-6). Valores esperados sugeridos por Ebeling et al .

	Expected	Obtained	Recovery. %
La	258 ± 30	248.3 ± 12.1	96
Ce	303 ± 27	292.7 ± 15.1	97
Pr	61.1 ± 6	59.1 ± 1.9	97
Nd	239 ± 33	227.8 ± 9.4	95
Sm	40.8 ± 3.5	39.5 ± 1.7	97
Eu	7.3 ± 0.06	7.26 ± 0.35	99
Gd	32.5 ± 3	31.6 ± 2.5	97
Dy	22.6 ± 2	21.9 ± 1.1	97
Ho	4.4 ± 0.4	4.3 ± 0.3	98
Er	12.7 ± 0.9	12.4 ± 0.7	98
Tm	1.8 ± 0.04	1.79 ± 0.18	99
Yb	11.7 ± 1	11.2 ± 0.7	96
Lu	1.9 ± 0.1	1.91 ± 0.23	100

Tabela 3: Condições de operação do ICP-MS utilizando o sistema APEX (primeira e segunda campanha de coleta).

Potência incidente (W)	1550
Gás Plasma - Argônio (L min^{-1})	14$^{(b)\ (c)}$
Gás Auxiliar - Argônio (L min^{-1})	0,8
Gás de nebulização – Argônio (L min^{-1})	1,04^{a} 0,85$^{(b)}$ 0,6$^{(c)}$
Vazão de nebulização (mL min^{-1})	1,0
Vazão gás adicional (L min^{-1})	0,25$^{(b)}$ 2,0$^{(c)}$
Pressão de Nitrogênio (mL/min)	10$^{(b)\ (c)}$
Analitos (*m/z*)	^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr, ^{146}Nd, ^{147}Sm, ^{153}Eu, ^{157}Gd, ^{163}Dy, ^{165}Ho, ^{166}Er, ^{169}Tm, ^{172}Yb, ^{175}Lu, ^{232}Th, ^{238}U.
Modo de operação	Normal (sem CCT)
Padrão interno (*m/z*)	73Ge+ ^{115}In^{+}, ^{209}Bi^{+}
Sensibilidade na *m/z* (In)	317.798 CPS/ng mLmin$^{-1(a)}$
	811.190 CPS/ng mLmin$^{-1\ (b)}$
	925.592,0 CPS ng/mLmin$^{-1\ (c)}$
Razão Ba^{2+}/Ba^{+} (%)	2,33$^{(a)}$ 2,51$^{(b)}$ 7,17$^{(c)}$
Razão CeO^{+}/Ce^{+} (%)	0,29$^{(a)}$ 0,65$^{(b)}$ 0,32$^{(c)}$

a) Condições de operação do ICP-MS utilizando nebulizador Miramist – do ICP-MS; b) Condições de operação do ICP-MS utilizando apenas o sistema APEX; c) Condições de operação do ICP-MS utilizando o sistema APEX/SPIRO.

5.2.9. Especiação através do software CHEAQS

A especiação dos analitos foi realizada através do software CHEAQS Next (*Chemical Equilibria Aquatic Systems*), realizando os cálculos com o modelo Mean Spherical Approximation (MSA), utilizando os dados das concentrações (teor total) dos cátions, ânions, valores de pH e potencial redox de cada ponto de coleta. Todos os resultados obtidos são apresentados na Tabela 1 e 2 do apêndice.

5.2.10. Anomalias

Os ETR são regidos pela regra Oddo- Harkins, na qual diz que os elementos de números atômicos par são mais abundantes que seus vizinhos impares. Isso ocorre em função da maior estabilidade de seus núcleos atômicos. Logo, para comparar graficamente concentrações de diferentes ETR é importante eliminar o efeito "zigue-zague" através da normalização das concentrações dos ETRs. A normalização é feita dividindo-se a concentração do ETR da amostra pela concentração do respectivo ETR em um padrão de referência. Para amostras ambientais em água é comumente utilizado o padrão de referência PAAS (Post Archean average Australian Shale – McDonough, 1995). Após a normalização é possível inferir se há discrepância na concentração de algum elemento informando a anomalia associada.

6. RESULTADOS

6.1. UTILIZAÇÃO DO SISTEMA SPIRO

Apesar do potencial do sistema SPIRO em minimizar a formação de óxido, sua utilização foi abandonada. Os seguintes motivos levaram a essa decisão:

a) Formação de íons óxidos: A porcentagem de óxido apresentada nas condições de operação do acoplamento não condiz com as apresentadas pelo fabricante (Elemental Scientific Inc), logo, não foi possível atingir seu estado ótimo para utilização do equipamento.
b) Estabilidade do sistema: Durante as análises, as recuperações dos elementos utilizados como padrão interno não foram satisfatórias. O valor de recuperação aceitável deve apresentar 80-120%, no entanto ao realizar as análises com o SPIRO o valor de recuperação foi de 15% do valor original. Portanto, o sistema se mostrou bastante instável e pouco robusto, com as sensibilidades variando muito do começo ao fim das leituras.

Os limites de detecção (LD) foram obtidos a partir da análise do branco das soluções padrão. Para o cálculo desse parâmetro foi utilizada as definições propostas pela IUPAC (critério 3 σ, n = 9) (IUPAC, 1997). A Tabela 3 apresenta os valores referentes ao LD de cada elemento pelos modos de análise SPIRO acoplado ao ICP-MS. Tendo como base o LD obtido com o sistema APEX-ICP-MS, os LD obtidos com o sistema SPIRO/APEX foram consideravelmente maiores.

Tabela 4: Comparação dos limites de detecção sem o equipamento APEX, com a utilização do APEX e com o acoplamento do SPIRO ao APEX

Limites de Detecção (LD) - µg/L			
Elemento	**Sem APEX**	**Com APEX**	**Com APEX/SPIRO**
La	0,0024	0,0021	0,0120
Ce	0,0037	0,0028	0,0158
Pr	0,0015	0,0011	0,0184
Nd	0,009	0,0032	0,0313
Sm	0,003	0,0028	0,0329
Eu	0,002	0,0009	0,0123
Gd	0,0032	0,0021	0,0255
Dy	0,0023	0,0009	0,0269
Ho	0,0006	0,0007	0,0173
Er	0,0009	0,0012	0,0187
Tm	0,0008	0,0008	0,0175
Yb	0,0023	0,0008	0,0186
Lu	0,021	0,0088	0,0445
U	0,0014	0,0029	0,0170

Assim, considerando as pontuadas desvantagens derivadas do acoplamento do sistema SPIRO/APEX com ICP-MS, optou-se por dar continuidade ao trabalho utilizando os resultados obtidos apenas com o acoplamento APEX e ICP-MS.

6.2. COMPARAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ANALITOS OBTIDOS COM E SEM O SISTEMA APEX.

O acoplamento do Sistema APEX ao ICP-MS resultou em uma considerável redução na formação de íons óxidos, de 1,98 a 0,65 %, respectivamente (Tabelas 1 e 2). A análise de correlação foi utilizada visando comparar as concentrações obtidas utilizando o sistema APEX acoplado ao ICP-MS, e utilizando somente o ICP-MS convencional e qual técnica foi mais efetiva na redução de interferentes. Deste modo, pode-se sugerir que alguns potenciais interferências foram reduzidas, das quais, pode-se citar: $^{130}Ba^{16}O^{+}$, $^{142}Ce^{16}O^{+}$, $^{148}Sm^{16}O^{+}$, $^{150}Nd^{16}O^{+}$, $^{151}Eu^{16}O^{+}$ e $^{156}Gd^{16}O^{+}$. Visando

identificar mais claramente as potenciais interferências foram comparados sistematicamente os resultados obtidos com e sem APEX.

A comparação das concentrações dos elementos La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy Ho, Er e Yb foi realizada a partir dos resultados de teor total das sete amostras. Os gráficos 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 e 10 apresentam respectivamente as correlações desses elementos.

Gráfico 1: Comparação das concentrações de teor total de Lantânio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

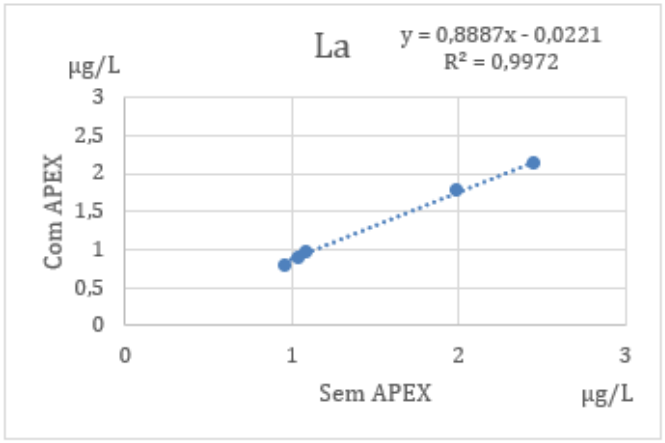


Gráfico 2: Comparação das concentrações de teor total de Cério sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

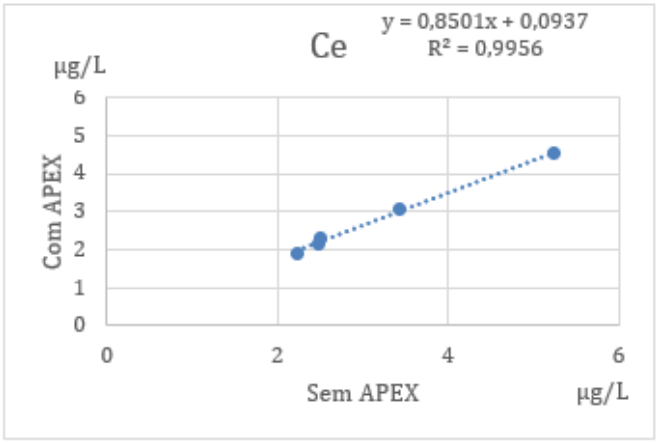


Gráfico 3: Comparação das concentrações de teor total de Praseodímio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

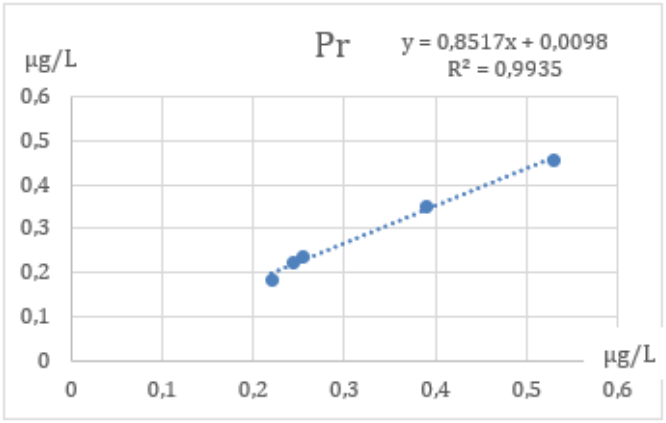


Gráfico 4: Comparação das concentrações de teor total de Neodímio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

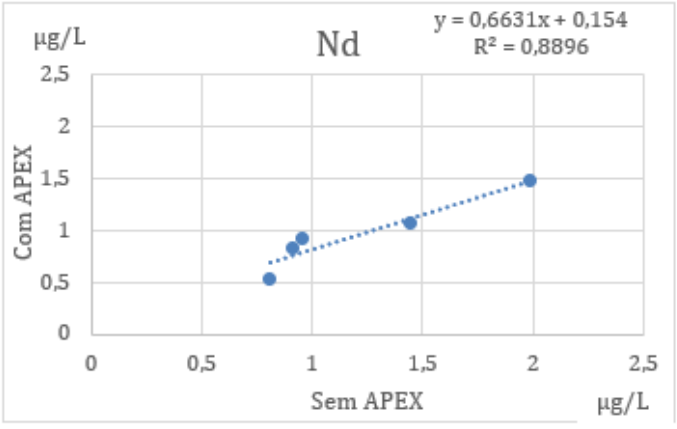


Gráfico 5: Comparação das concentrações de teor total de Samário sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

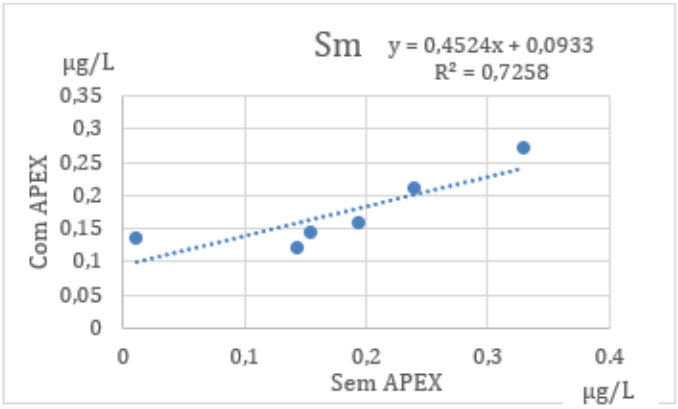


Gráfico 6: Comparação das concentrações de teor total de Európio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

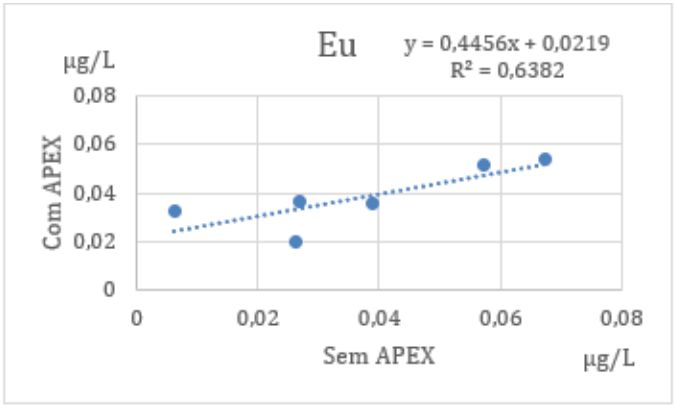


Gráfico 7: Comparação das concentrações de teor total de Gadolínio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

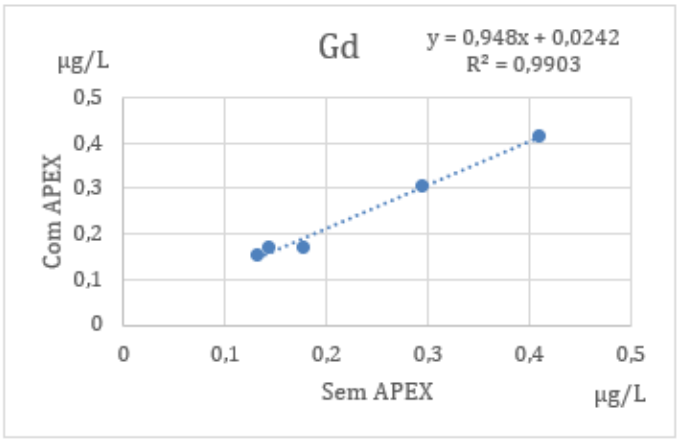


Gráfico 8: Comparação das concentrações de teor total de Disprósio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

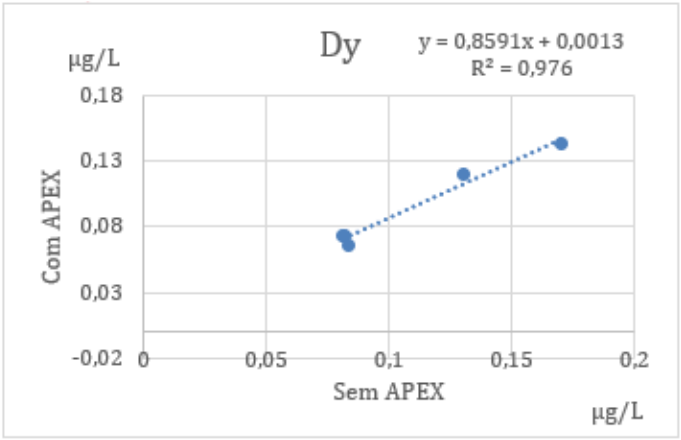


Gráfico 9: Comparação das concentrações de teor total de Erbio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

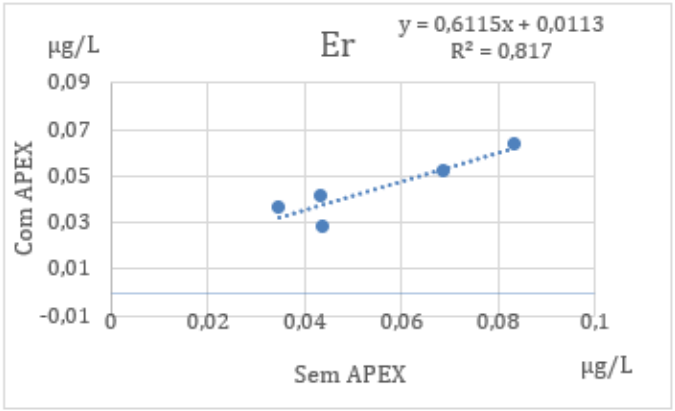
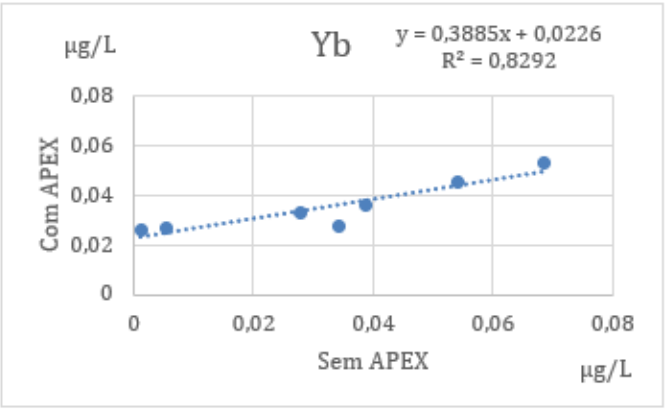


Gráfico 10: Comparação das concentrações de teor total de Itérbio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX



Os elementos que apresentaram concentrações abaixo do limite de LD em todos os pontos foram removidos e somente considerado os elementos com concentração significativa (> LD).

6.3. CONCENTRAÇÃO DOS ELEMENTOS OBTIDAS NA ESTAÇÃO SECA E ESTAÇÃO CHUVOSA.

A Tabela 6 apresenta as concentrações dos elementos encontradas no rio paraíba do sul, trecho de São José dos campos no período de estiagem, e a Tabela 7 apresenta os resultados do período chuvoso.

Tabela 5: Primeira Campanha de Coleta (estação seca). Concentração total (TC), Fração Filtrada (FF) e Fração Lábil (LF). Valores em µg/L. (concentrações em vermelho estão abaixo do LD e, portanto, representados por seu LD)

	Site 1			Site 3			Site 4a			Site 4b			Site 5			Site 7			site 8					
	TC	FF	LF	TC	FF	LF	TC	FF	LF	TC	FF	LF	TC	FF	LF	TC	FF	LF	TC	FF	LF	Σ TC	Σ FF	Σ LF
La	2,589	0,937	0,024	2,183	0,931	0,017	0,992	0,911	0,007	2,650	0,653	0,013	2,244	0,644	0,04	1,053	1,039	0,039	1,056	0,517	0,049	12,767	5,632	0,189
Ce	5,491	2	0,089	3,689	2,097	0,099	2,314	2,211	0,017	5,542	1,391	0,051	3,740	1,436	0,069	2,365	1,758	0,08	2,404	0,958	0,157	25,545	12,081	0,562
Pr	0,556	0,228	0,002	0,402	0,229	0,007	0,229	0,217	0,007	0,617	0,162	0,007	0,464	0,157	0,007	0,29	0,233	0,006	0,254	0,123	0,003	2,812	1,349	0,039
Nd	1,746	0,838	0,032	1,288	0,877	0,023	0,652	0,822	0,009	1,780	0,613	0,013	1,321	0,582	0,025	0,685	0,926	0,032	0,899	0,489	0,018	8,371	5,147	0,152
Sm	0,325	0,145	0,007	0,364	0,141	0,007	0,245	0,132	0,007	0,283	0,108	0,007	0,185	0,098	0,007	0,147	0,147	0,007	0,1438	0,0759	0,0068	1,693	0,847	0,048
Eu	0,057	0,028	0,006	0,082	0,023	0,006	0,048	0,023	0,006	0,073	0,019	0,006	0,054	0,018	0,006	0,028	0,027	0,006	0,0272	0,0105	0,0063	0,370	0,149	0,044
Gd	0,292	0,129	0,011	0,408	0,135	0,007	0,151	0,118	0,006	0,318	0,096	0,007	0,434	0,086	0,007	0,177	0,518	0,007	0,144	0,059	0,006	1,924	1,141	0,051
Dy	0,153	0,074	0,007	0,129	0,074	0,006	0,083	0,062	0,006	0,163	0,045	0,006	0,138	0,052	0,006	0,092	0,072	0,006	0,076	0,036	0,006	0,834	0,415	0,043
Er	0,08	0,039	0,008	0,064	0,042	0,008	0,042	0,036	0,007	0,073	0,029	0,008	0,057	0,027	0,008	0,036	0,041	0,008	0,043	0,019	0,007	0,395	0,233	0,054
Yb	0,063	0,029	0,008	0,052	0,036	0,008	0,038	0,031	0,007	0,048	0,023	0,007	0,038	0,025	0,008	0,024	0,03	0,008	0,032	0,018	0,007	0,295	0,192	0,053

Tabela 6: Segunda Campanha de Coleta (estação chuvosa). Concentração total (TC), Fração Filtrada (FF) e Fração Lábil (LF). Valores em µg/L. (concentrações em vermelho estão abaixo do LD e, portanto, representados por seu LD)

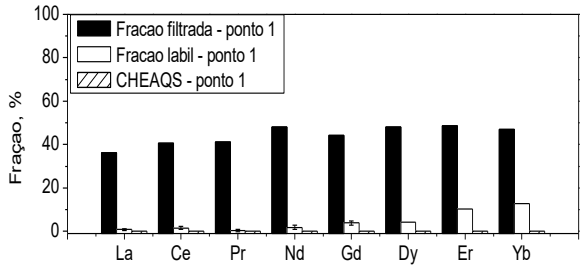
	Site 1			Site 3			Site 4a			Site 4b			Site 5			Site 7			Site 8					
	TC	FF	LF	TC	FF	LF	TC	FF	LF	TC	FF	LF	TC	FF	LF	TC	FF	LF	TC	FF	LF	Σ TC	Σ FF	Σ LF
La	2,038	1,118	0,098	2,574	1,511	0,098	16,106	12,621	0,165	1,765	1,119	0,860	1,512	0,744	0,179	2,115	1,371	0,203	1,610	1,123	0,126	27,720	19,607	1,729
Ce	4,370	1,978	0,205	5,156	2,658	0,262	4,398	3,956	0,703	4,129	2,159	0,230	3,229	1,493	0,407	6,351	3,642	0,517	3,722	2,162	0,272	31,355	18,048	2,596
Pr	0,640	0,422	0,018	0,717	0,487	0,018	1,575	1,280	0,029	0,579	0,428	0,070	0,541	0,249	0,034	0,736	0,534	0,044	0,550	0,435	0,023	5,338	3,835	0,236
Nd	1,489	0,705	0,066	1,723	0,878	0,059	0,888	0,809	0,093	1,296	0,746	0,050	1,156	0,604	0,111	2,013	1,256	0,153	1,197	0,754	0,080	9,762	5,752	0,612
Sm	0,108	0,009	0,011	0,132	0,009	0,005	0,009	0,009	0,016	0,063	0,009	0,010	0,042	0,035	0,019	0,213	0,061	0,027	0,054	0,009	0,014	0,621	0,141	0,102
Eu	0,012	0,009	0,009	0,017	0,009	0,008	0,009	0,009	0,010	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,009	0,037	0,009	0,009	0,009	0,009	0,008	0,102	0,063	0,062
Gd	0,177	0,095	0,010	0,216	0,120	0,010	0,677	0,739	0,015	0,145	0,088	0,020	0,125	0,080	0,016	0,292	0,191	0,026	0,138	0,099	0,013	1,770	1,412	0,110
Dy	0,099	0,022	0,007	0,126	0,043	0,006	0,085	0,070	0,009	0,082	0,028	0,010	0,070	0,042	0,009	0,179	0,100	0,017	0,083	0,032	0,009	0,724	0,337	0,067
Er	0,043	0,005	0,005	0,058	0,015	0,003	0,049	0,033	0,005	0,032	0,005	0,006	0,028	0,018	0,005	0,086	0,052	0,010	0,032	0,009	0,005	0,328	0,137	0,039
Yb	0,128	0,100	0,004	0,145	0,106	0,004	0,127	0,122	0,004	0,120	0,101	0,006	0,115	0,054	0,004	0,172	0,149	0,010	0,119	0,101	0,004	0,926	0,733	0,036

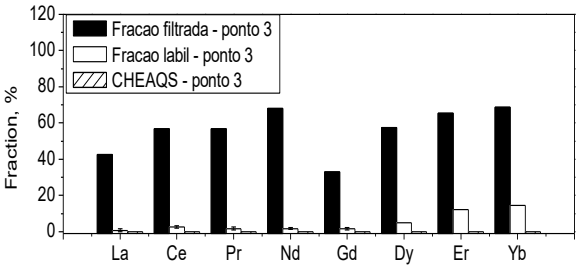
6.4. CONCENTRAÇÃO DE METAL DISSOLVIDO, LÁBIL E ESPECIAÇÃO

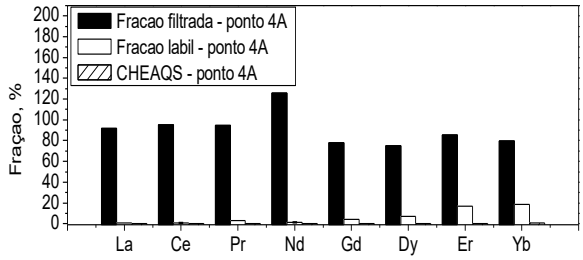
As Figuras 6 e 7 apresentam as porcentagens das concentrações da fração lábil- DGT- pela fração dissolvida e através da especiação do software CHEAQS mostrando os resultados para ambas as campanhas de amostragem (seca e chuvosa)

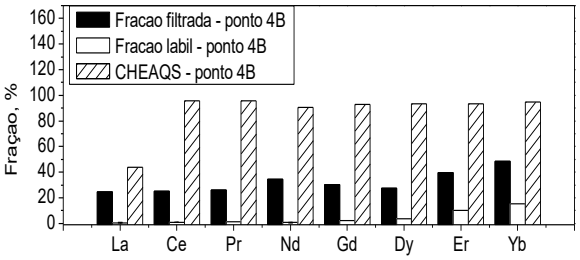
6.4.1. Estação Seca

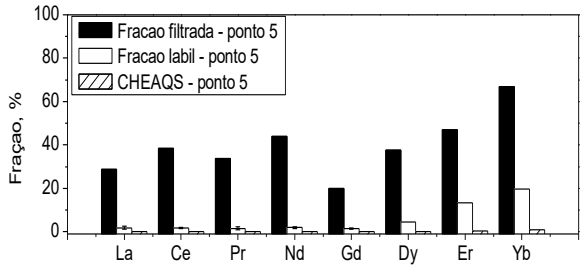
Figura 6: Porcentagens das concentrações da fração lábil- DGT- pela fração dissolvida e através da especiação do software CHEAQS.

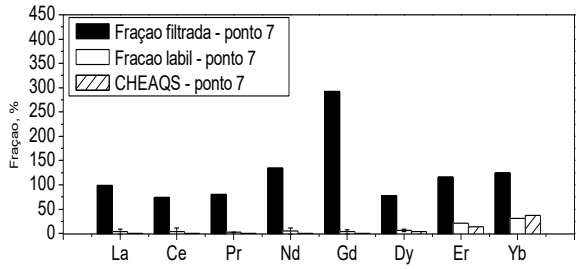

Fracao filtrada - ponto 1
Fracao labil - ponto 1
CHEAQS - ponto 1
Fraçao, %
La Ce Pr Nd Gd Dy Er Yb

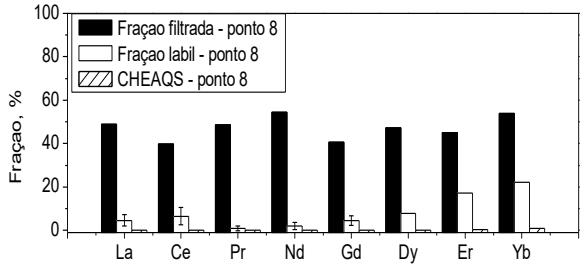

Fracao filtrada - ponto 3
Fracao labil - ponto 3
CHEAQS - ponto 3
Fraction, %
La Ce Pr Nd Gd Dy Er Yb


Fracao filtrada - ponto 4A
Fracao labil - ponto 4A
CHEAQS - ponto 4A
Fraçao, %
La Ce Pr Nd Gd Dy Er Yb


Fracao filtrada - ponto 4B
Fracao labil - ponto 4B
CHEAQS - ponto 4B
Fraçao, %
La Ce Pr Nd Gd Dy Er Yb

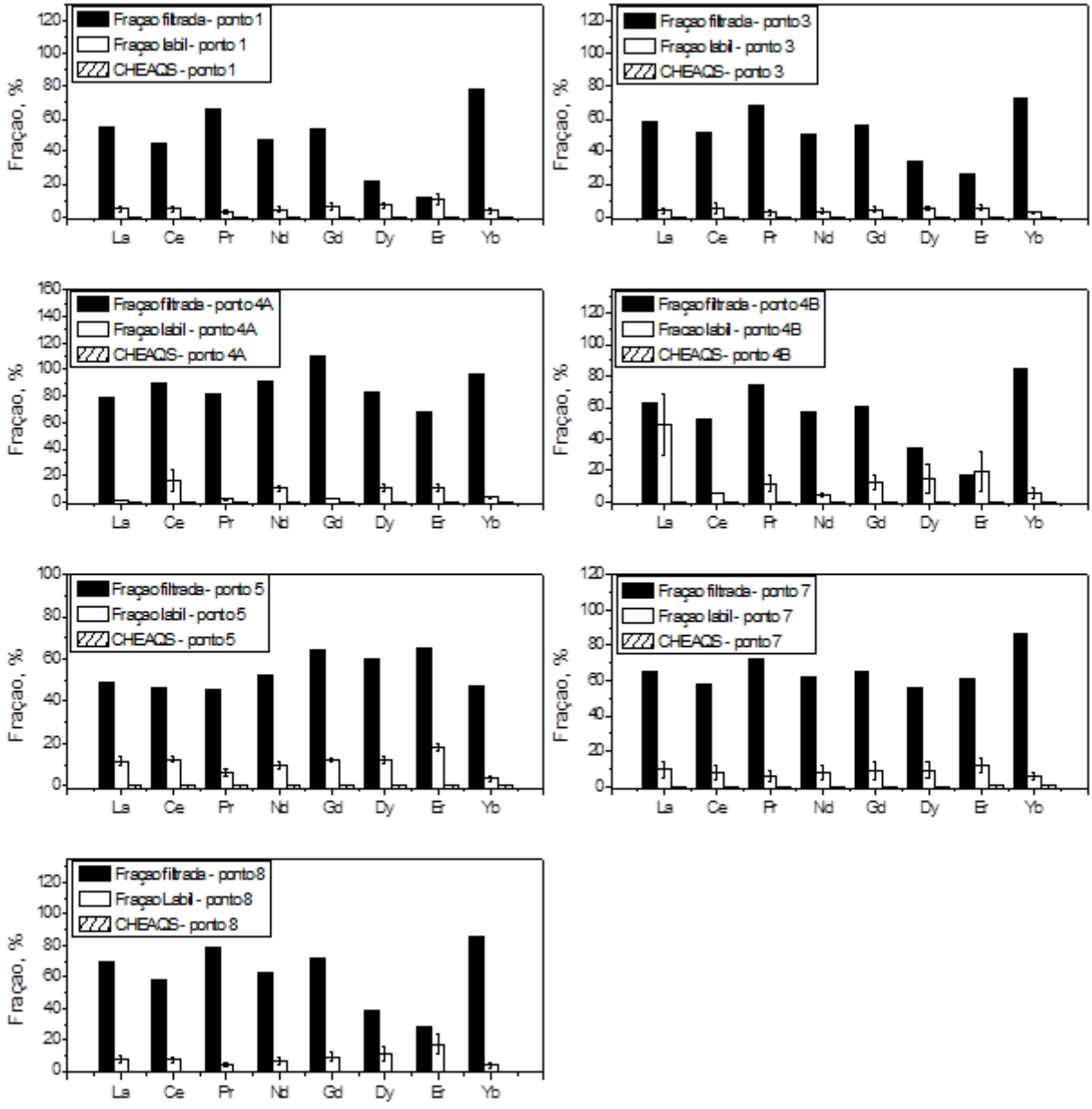

Fracao filtrada - ponto 5
Fracao labil - ponto 5
CHEAQS - ponto 5
Fraçao, %
La Ce Pr Nd Gd Dy Er Yb


Fraçao filtrada - ponto 7
Fracao labil - ponto 7
CHEAQS - ponto 7
Fraçao, %
La Ce Pr Nd Gd Dy Er Yb


Fraçao filtrada - ponto 8
Fraçao labil - ponto 8
CHEAQS - ponto 8
Fraçao, %
La Ce Pr Nd Gd Dy Er Yb

6.4.2. Estação chuvosa

Figura 7: Porcentagens das concentrações da fração lábil- DGT- pela fração dissolvida e através da especiação do software CHEAQS.



6.5. ANOMALIAS DE LA, PR E GD

Os gráficos a seguir apresentam anomalias encontradas nos elementos amostrados, após normalização em PAAS.

Gráfico 11: Perfil de distribuição dos elementos após normalização por PAAS, para fração total - Estação seca.

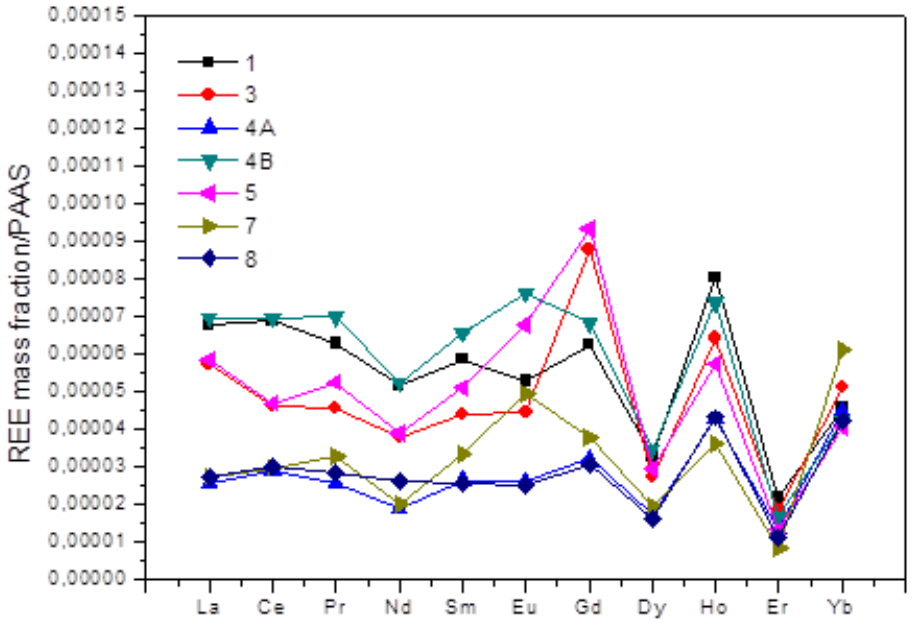


Gráfico 12: Perfil de distribuição dos elementos após normalização por PAAS, para fração dissolvida - Estação seca.

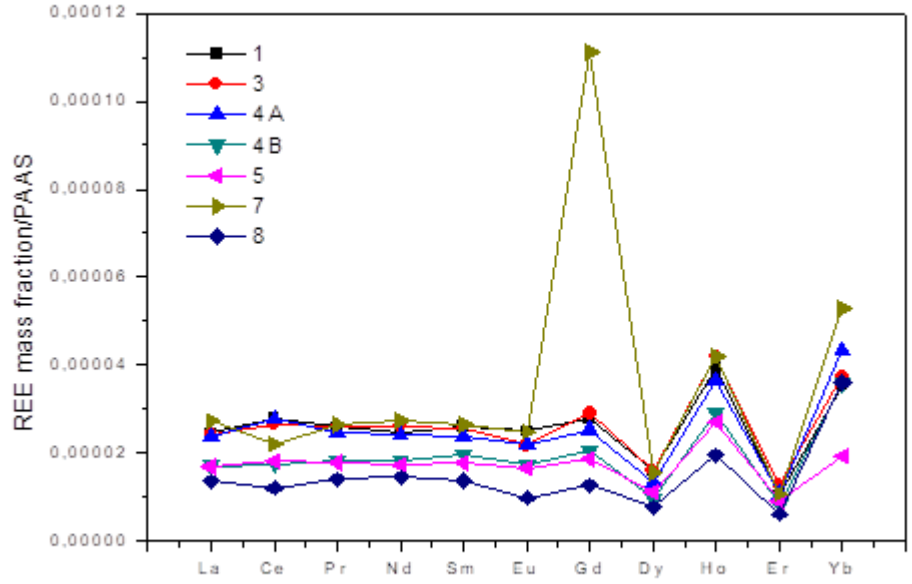


Gráfico 13: Perfil de distribuição dos elementos após normalização por PAAS, para fração lábil - Estação seca.

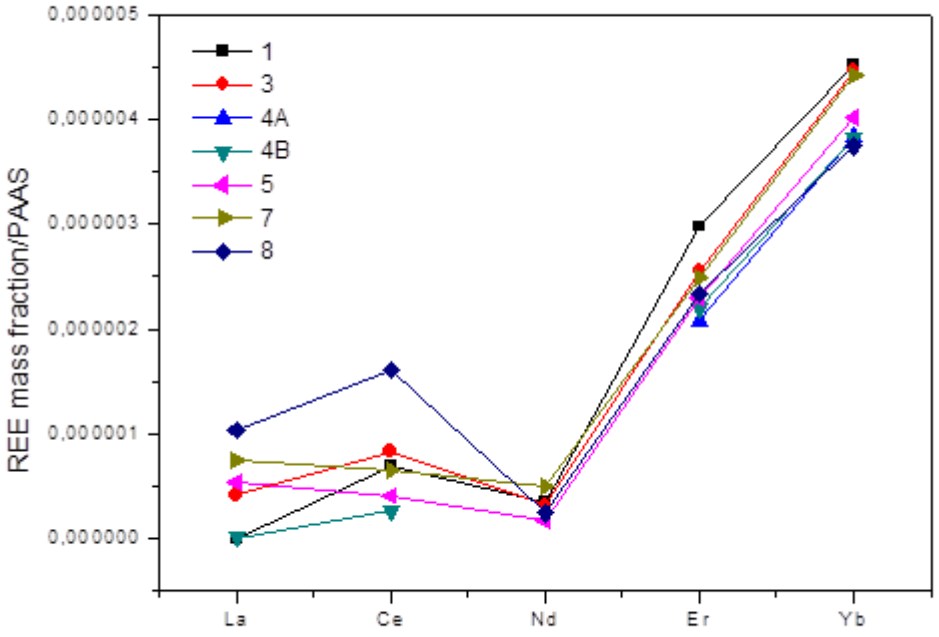


Gráfico 14: Perfil de distribuição dos elementos após normalização por PAAS, para fração total - Estação chuvosa.

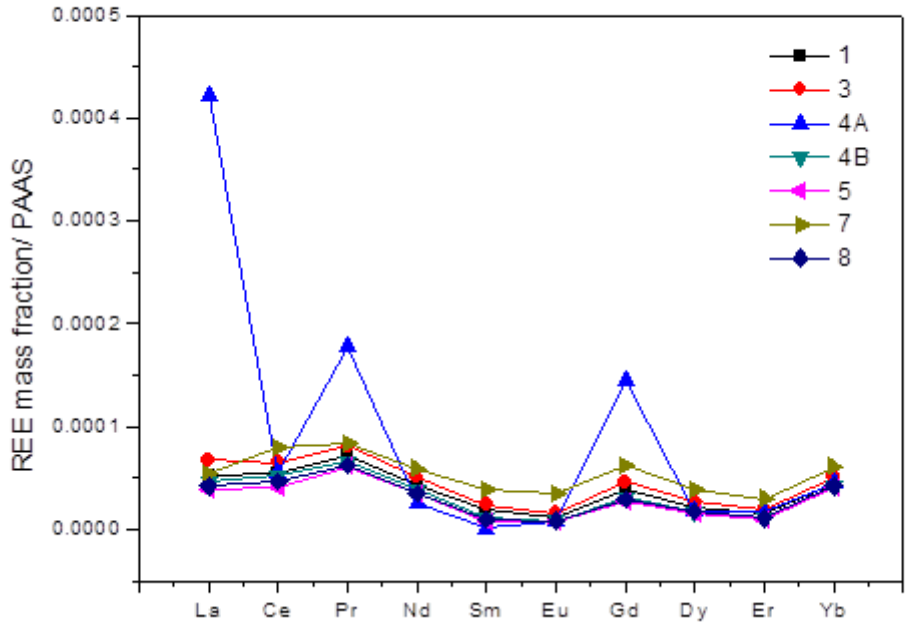


Gráfico 15: Perfil de distribuição dos elementos após normalização por PAAS, para fração dissolvida – Estação
chuvosa.

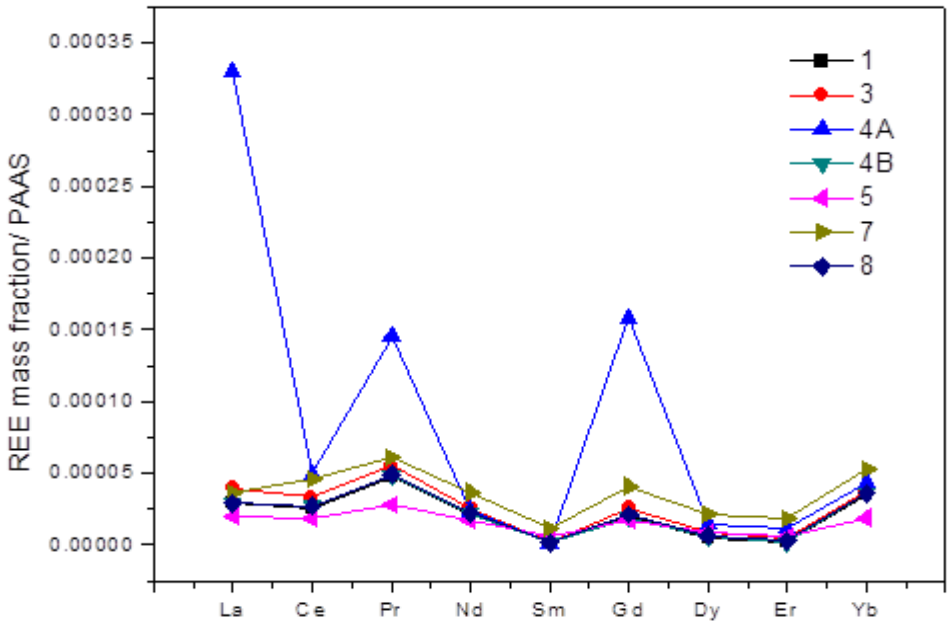
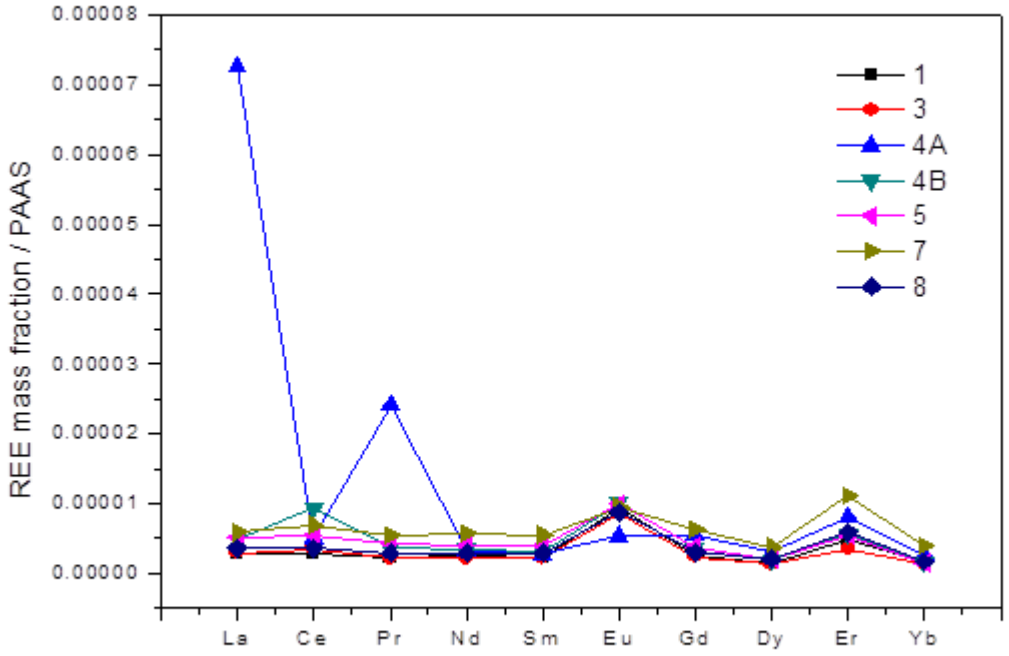


Gráfico 16: Perfil de distribuição dos elementos após normalização por PAAS, para fração lábil – Estação chuvosa.



7. DISCUSSÃO:

7.1. USO DO SISTEMA SPIRO/APEX ACOPLADO AO ICP-MS

O uso da membrana de dessolvatação SPIRO acoplado ao sistema APEX para redução na formação das espécies interferentes na determinação de elementos Terras Raras já foi reportado anteriormente na literatura por Aliaga-Campuzano et al. (2013). Os autores demonstraram, além de uma redução significativa na porcentagem de óxidos e hidróxidos ao empregar esse sistema, uma maior sensibilidade (em 5-8 vezes), quando comparado ao sistema de nebulização convencional. Além disso, a adição de N_2 durante as análises resultou em uma redução na porcentagem dos íons hidróxidos com um aumento de 45% da intensidade do sinal do analito.

Em nosso estudo, ao contrário do esperado a taxa de redução da razão CeO^+/Ce^+, empregando o sistema APEX/SPIRO não foi inferior a 0,20%. A razão CeO^+/Ce^+ obtida com o acoplamento ICP-MS/APEX/SPIRO foi de 0,29%, sendo que a diminuição da taxa de formação de óxido para este nível foi acompanhada de uma redução da sensibilidade quando comparada ao acoplamento APEX-ICP-MS (~40% no sinal do In). O sistema não foi testado sem o N_2 uma vez que a adição desse gás, como já reportado no trabalho de Aliaga-Campuzano et al. (2013) apenas traria benefícios para os resultados. Como já mencionado anteriormente, uma vez que houve perda na sensibilidade dos analitos bem como instabilidade na recuperação dos padrões internos durante as análises, optou-se por não apresentar tais resultados neste trabalho. Como mostrado na Tabela 3, os limites de detecção utilizando o sistema SPIRO acoplado ao APEX não foram menores em relação ao convencional e acoplado somente ao APEX, ao contrário do que fora relatado em Aliaga-Campuzano et al. (2013).

7.2. USO DO SISTEMA APEX ACOPLADO AO ICP-MS

Corroborando os resultados previamente relatados (DRESSLER, 2007), o sistema de nebulização APEX foi eficiente para diminuir a quantidade de íons óxidos interferentes na determinação dos analitos (Tabela 2) e aumentar a sensibilidade das medidas por ICP-MS devido a dessolvatação do aerossol. Apesar documento significativo na sensibilidade, cerca de 95 % (153.913 CPS/ng mL^{-1} sem o sistema APEX e 811.190 CPS/ng mL^{-1} com o sistema APEX), proporcionada pelo sistema

APEX, os LD obtidos com o sistema foram similares aos obtidos com a nebulização convencional. Isso mostra que os LD estão mais relacionados as concentrações dos brancos analíticos.

Atribui-se a diferença na concentração dos elementos determinados com o sistema APEX e sem o sistema APEX ao potencial de eliminação de interferências poliatômicas proporcionado pela dessolvatação (Gráfico 1 ao 10). Comparando ambos resultados, observa-se uma redução média na concentração (considerando o teor total das medidas) de 88%, 85%, 85%, 66%, 45%, 44%, 95%, 86%, 35%, 61% e 38% para Lantânio, Cério, Praseodímio, Neodímio, Samário, Európio, Gadolínio, Disprósio, Hólmio, Érbio, e Itérbio, respectivamente. A partir desta comparação pontua-se as maiores interferências espectrais na determinação do teor total (via nebulização pneumática convencional) de Samário, Európio, Hólmio e Itérbio, quando medidos nas ^{147}Sm, ^{153}Eu, ^{165}Ho e ^{172}Yb . Nestas *m/z* são relatados os seguintes íons óxidos: $^{130}BaO^{+}$, $^{137}Ba^{16}O^{+}$, $^{149}Sm^{16}O^{+}$ e $^{156}Gd^{16}O^{+}$ (TAN et al., 1986; DULSKI, 1994).

Wysocka (2021) relata que interferências espectrais são observadas na maioria dos estudos envolvendo ETC. Também são comuns interferências geradas por Ba, podendo estar presente em uma ampla faixa de concentrações, nos elementos Terras Raras de baixa massa e de alta massa.

7.3. CONCENTRAÇÃO DE METAL TOTAL, DISSOLVIDO E LÁBIL

A análise da variação sazonal revelou discrepâncias significativas nas concentrações de elementos durante os períodos de chuva e estiagem. Durante o período chuvoso, observou-se um aumento nas concentrações de La, Ce, Pr e Yb em comparação com o período de estiagem, onde Nd, Gd, Dy e Er apresentaram concentrações superiores.

Contrariamente à expectativa de uma diminuição nas concentrações durante o período chuvoso devido ao aumento do volume d'água e à diluição dos elementos no corpo hídrico, constatou-se um aumento em alguns elementos. Isso foi atribuído a uma fonte pontual de contaminação, especificamente o despejo direto de esgoto não tratado no ponto 4a do rio principal.

Um estudo anterior realizado por Neves em 2012 destacou concentrações mais elevadas dos elementos La, Ce, Nd, Gd, Dy, Er e Yb durante o período chuvoso,

evidenciando semelhanças no comportamento sazonal com o rio Paraíba do Sul. Além disso, a influência da agricultura, com a percolação de fertilizantes no solo durante as chuvas, pode transportar esses elementos para o leito do rio. É importante salientar que o cério também é encontrado em fertilizantes e agrotóxicos, o que pode resultar no transporte desses elementos para os leitos dos rios, destacando a necessidade de pesquisas mais específicas sobre solo e práticas agrícolas.

O elemento cério demonstrou maior abundância em comparação com os demais elementos estudados, enquanto o érbio apresentou menor abundância, seguindo a ordem Ce > La > Nd > Pr > Gd > Yb > Dy > Er. Estudos anteriores também corroboram o predomínio do cério, sendo amplamente utilizado em diversas aplicações industriais, como telas planas, ligas, catalisadores automáticos, refinamento de petróleo, cerâmica e aditivos de vidros. A presença de empresas ao longo das margens do rio, com suas características de produção, contribui para a elevação das concentrações desses elementos, conforme discutido por Gwenzi e colaboradores em 2018.

No estudo conduzido por Pereira et al. em 2022, foram analisadas as concentrações de elementos tecnologicamente críticos em solos influenciados pela mineração de Serra Pelada, no estado do Amazonas. Surpreendentemente, mesmo em áreas florestais, onde se esperaria baixas concentrações desses elementos, observou-se que o ítrio registrou o menor valor (1,1 ± 0,4 mg/kg), enquanto o escândio apresentou o maior valor (11,9 ± 9,7 mg/kg). O cério, por sua vez, exibiu uma concentração de 9,6 ± 4,0 mg/kg, e o lantânio alcançou 2,7 ± 0,3 mg/kg. Em áreas urbanas, contudo, as concentrações desses elementos aumentaram significativamente, sugerindo que a influência da área urbana impacta as concentrações dos elementos, além da influência da mineração de ouro em Serra Pelada. Notavelmente, o cério apresentou a maior concentração (33,9 ± 26,4 mg/kg) nesses ambientes urbanos, seguido pelo lantânio (11,0 ± 13,1 mg/kg), escândio e ítrio. Essas descobertas corroboram com o presente estudo, indicando que atividades urbanas podem resultar em maiores liberações de elementos como cério e lantânio, em comparação com áreas não urbanizadas.

Santos-Neves et al. (2023), em sua pesquisa no reservatório Funil, derivado do Rio Paraíba do Sul, no estado do Rio de Janeiro, identificaram que o cério apresentou as concentrações mais elevadas em dois pontos, enquanto, no reservatório, o lantânio se destacou como o elemento mais concentrado, diferindo dos demais. Segundo o próprio

estudo, a anomalia de lantânio é atribuída à contaminação antrópica proveniente de áreas densamente habitadas e industrializadas. O reservatório Funil, situado a jusante dos pontos de coleta do estudo, sugere que os elementos tecnologicamente críticos não percorrem grandes distâncias. Apesar de receber elementos de regiões mais industrializadas e densamente habitadas, as concentrações no reservatório são consideravelmente menores do que as encontradas no trecho médio do Rio Paraíba do Sul. Isso ressalta a necessidade de estudos mais específicos sobre o substrato do rio em diferentes pontos para compreender a quantidade e quais elementos são lançados em cada cidade ao longo do percurso do rio.

Segundo o estudo de Ma et al., 2023, do Pearl River Delta, na China, as concentrações obtidas variaram na somatória da fração total de 49 ng/L a 136 ng/L e na fração dissolvida de 22 ng/L a 133 ng/L; esse resultado se deve ao corpo d'água estar poluído por resíduos de mineração, mas também houve contaminação por atividades industriais e agrícolas. Na França, Louis et al., 2020 mostra que a somatória dos elementos terras raras no rio Mosela, tanto na concentração total quando filtrada flutuou ao longo do rio (desde a nascente até a foz) entre 33 ng/L a 315 ng/L.

Em estudos revisados sobre elementos terras raras, além da influência da dissolução da rocha mãe que contém esses elementos, a quantidade de elementos também está relacionada à interferência humana e às atividades industriais próximas aos corpos hídricos (Campos e Enzweiler, Depetris, 2003; Horbe et al., 2013; Cotta et al., 2017) tal qual o objeto de pesquisa deste estudo.

Em comparação com os valores médios dos rios de outros países, as concentrações totais do rio Paraíba do sul são praticamente 20 vezes inferiores as concentrações encontradas na China (∑REE = 168,32 Traory et al., 2022), dez vezes inferior ao valor encontrado na França (∑REE = 96,36 Louis et al., 2020).

Os valores das frações lábeis obtidos pelo DGT na estação seca revelaram maiores concentrações para os elementos lantânio e cério em todos os pontos. Outros elementos analisados apresentaram concentrações elevadas, dependendo do local de coleta. O neodímio nos pontos 5 e 7 registrou valores superiores aos demais pontos, indicando o uso de materiais contendo esse elemento próximo ao corpo d'água. O ponto 7, um afluente do Rio Paraíba do Sul que percorre áreas predominantemente industriais, mostrou concentrações elevadas, enquanto o ponto 5, associado a atividades de pesca

por moradores locais e distante de indústrias, surpreendentemente também apresentou concentrações elevadas. Na estação chuvosa, as frações lábeis foram mais elevadas para os elementos cério, neodímio e lantânio, enquanto praseodímio e gadolínio apresentaram pouca representatividade lábil. A análise da sequência das concentrações dos elementos ao longo do rio, do ponto de entrada na cidade (ponto 8) até o ponto 5, revelou uma regularidade nas concentrações dos elementos (cério > lantânio > neodímio > gadolínio > praseodímio). Entretanto, a partir do ponto 4b até o ponto final na cidade, houve uma mudança nessa ordem, com lantânio reduzindo suas concentrações e neodímio aumentando, ocupando a segunda posição na ordem. Estudos mais específicos sobre neodímio e lantânio são necessários para compreender se o aumento do neodímio ao longo do curso é devido às atividades das empresas ou se a presença inicial de lantânio no rio é resultado do carreamento desse elemento despejado por empresas a montante da cidade de São José dos Campos.

O estudo de Gu et al. (2021) que empregou a técnica DGT na região estuarina do Rio das Pérolas apresentou concentrações superiores às encontradas no presente estudo, principalmente devido à reserva de elementos de terras raras e à natureza produtiva da região, com exceção do cério na estação seca nos pontos 4a e 7 (0,703; 0,517 µg/L), que apresentaram concentrações semelhantes às encontradas no Rio das Pérolas, China (0,78 µg/L).

As concentrações de ETR podem ser afetadas pela presença de macrófitas aquáticas situadas ao longo do rio. É observado em literatura que macrófitas aquáticas são excelentes acumuladoras de metais traço, em especial ETRs, no estudo de Valitutto et al., 2006 o melhor desempenho para absorção foi observado para a espécie *Eicchornia crassipes*, dentre várias espécies. Considerando que ao longo do rio é possível perceber diversas espécies de plantas aquáticas é possível que há, em pequena escala, influencia dessas plantas na absorção de ETR, além disso Lakatos et al., 1999 indicou que as quando as concentrações dos ETR são elevadas na fração dissolvida, consequentemente, as concentrações encontradas nas macrófitas também são elevadas, isso ocorre pois há similaridade físico-químicas existente entre os ETR e o Cálcio, que é um elemento essencial para as plantas, presentes em altas concentrações. Uma vez absorvida pela planta, os ETR são transportados para as células através de proteínas transportadoras de Ca (Tagami e Uchida, 2006). Estudos sobre bioacumulação é

necessário para identificar se ocorre tal desenvolvimento nas plantas do rio Paraíba do Sul.

As diferenças na porcentagem entre a estação seca e úmida comparadas nos gráficos se dá pois na estação chuvosa há mais elementos em formas coloidais precipitadas, sugerindo que a maioria das espécies estaria na forma insolúvel.

Apesar de a concentração no rio Paraíba do Sul não estar elevada, o despejo de indústrias, bem como o carreamento de fertilizantes e agrotóxicos lixiviados para o rio, caracteriza esse tipo de poluição como poluição crônica. A curto prazo, essa poluição pode não apresentar problemas significativos, mas a longo prazo pode alterar toda a cadeia ecológica ao longo do rio.

Além disso, eventos dramáticos, como fortes temporais, podem revolver os sedimentos do fundo do rio e solubilizar esses elementos na água, aumentando sua concentração no corpo hídrico.

Mais estudos devem ser realizados para entender a sedimentação desses elementos nos solos do rio e sua troca com o meio, considerando que a mobilidade dos ETR é maior em pH mais baixos. Além disso, os ETR mais leves tendem a ser carreados por períodos mais longos, enquanto os ETR mais pesados ocupam mais cedo os locais de ligação nas frações disponíveis.

7.4. CONCENTRAÇÃO METAL DISSOLVIDO, LÁBIL E ESPECIAÇÃO

Quanto à comparação entre estações, a análise das espécies pelo software CHEAQS revelou elevadas porcentagens de elementos em formas livres durante a estação seca. Essa relação demonstra uma influência direta da quantidade de PO4 presente em cada época e ponto amostrado. Na primeira campanha de coleta, os elementos exibiram comportamento semelhante de precipitação devido à presença de PO4, uma tendência que não foi observada no ponto 4B. Este último apresentou níveis de PO4 (conforme Tabela 1 no material suplementar) abaixo dos limites de detecção. Já na segunda campanha de coleta, o PO_4^{3-} estava acima dos limites de detecção em todos os pontos amostrados, resultando na identificação, pelo software, de todas as espécies

como precipitados sólidos. A expressiva porcentagem de elementos em forma livre calculada pelo CHEAQS no ponto 4b, em contraste com os outros locais, ocorre devido à baixa disponibilidade de PO4 (<LD) nesse ponto (vide Tabela 1 e 2 no anexo). Isso corrobora com estudos anteriores que indicam que a interação PO4 - ETC forma compostos sólidos, como La(PO4), Ce(PO4), Pr(PO4) e Nd(PO4) (Gupta e Krishnamurthy, 2004). A maioria dos pontos apresentam a fração filtrada maior que a apresentada pela fração lábil e pelo CHEAQS, o que já era um resultado esperado, pois, a fração filtrada pode conter coloides ligados aos elementos de estudo menores que os poros do filtro (0,45µm).

Era esperado que o software CHEAQS apresentasse quantidades significativamente semelhantes às analisadas e captadas pela resina Chelex-100, dado que as espécies obtidas pelo DGT se apresentam em formas livres e o software não indicou a presença de espécies livres consideráveis. No entanto, a falta de exatidão ou precisão do programa de especiação em prever um sistema de complexidade considerável de amostras ambientais baseia-se em um sistema em equilíbrio, enquanto medições experimentais são geralmente realizadas sob condições controladas e frequentemente envolvem sistemas químicos mais simples do que a realidade (Turner, 1995).

7.5. ANOMALIAS

O comportamento de alguns Elementos de Terras Raras (ETR) pode diferir dos outros, sendo este comportamento chamado de anomalia do elemento (HENDERSON, 1984). Essa diferença de comportamento pode ser quantificada pelo cálculo das anomalias, que indicam a extensão do fracionamento desses elementos em relação aos outros que compõem a série dos ETR. Nesse contexto, as anomalias dos ETR observadas nos pontos de amostragem durante as estações seca e chuvosa sugerem que diferentes processos hidroquímicos são responsáveis pela concentração dos ETR no canal fluvial.

Contrariando as expectativas, as anomalias de lantânio e praseodímio foram identificadas no ponto 4b, principalmente no período chuvoso, conforme mostrado nas Figuras 33, 34 e 35. Em contraste, a anomalia de gadolínio, é frequentemente encontrada em corpos hídricos. Neste caso, para cada anomalia há diferenças em seu

descarte e seu comportamento, Santos-Neves, 2012 identificou anomalia de Lantânio no rio Paraíba do Sul em outro trecho demonstrando que é comum encontrar tal elemento ao longo do rio e associou essa anomalia evidencia de microcontaminação de origem antrópica, além de serem resultantes das diferenças nas estabilidades de complexos químicos presentes na coluna d'agua (Bau, 1999).

7.5.1. Lantânio

A detecção de anomalias antropogênicas ou naturais de elementos de terras raras (REE) na água é baseada na identificação de concentrações desses elementos que são superiores ou inferiores aos padrões geogênicos normalizados globalmente para xisto.

No estudo em questão, a anomalia de lantânio foi identificada na amostra total, dissolvida e lábil durante a estação chuvosa, enquanto tal anomalia não foi observada na estação seca. Esta variação sazonal sugere que pode haver uma descarga de efluentes contendo lantânio durante a estação chuvosa, ou que a perturbação climática pode ter influenciado o substrato, elevando os sedimentos no fluxo aquático. No entanto, a característica do ponto amostrado oferece evidências suficientes para a hipótese de descargas urbanas de lantânio no rio. O ponto 4a foi selecionado especificamente porque há uma descarga direta de esgoto no rio, sem tratamento prévio, e o monitoramento dos efluentes industriais em corpos d'água no estado de São Paulo segue a Resolução CONAMA 430/2011. Esta legislação não abrange a monitorização de REE, o que pode explicar o uso do período chuvoso para a liberação de efluentes.

O uso extensivo do lantânio, tanto em aplicações cotidianas (como em produtos para remoção de fosfatos de piscinas e pedras de isqueiro) quanto na indústria (como catalisador no refino de petróleo e na fabricação de vidros especiais), torna difícil identificar a fonte específica da poluição por este elemento.

Embora a anomalia de lantânio tenha sido identificada neste trecho específico do rio, as concentrações observadas estão abaixo dos níveis que poderiam ser considerados ecotóxicos. Zhang (2010) mostrou que efeitos adversos em *Caenorhabditis elegans* só foram detectados em concentrações superiores a 10 μmol L^{-1}, e Chen (2003) observou efeitos adversos em ratos apenas a partir de concentrações superiores a 0,1 mg/kg de $LaNO_3$.

Anomalias de lantânio foram observadas em outras partes do mundo. Por exemplo, no rio Reno, foram identificadas anomalias de lantânio, gadolínio e samário,

e, desde 2008, o Instituto Governamental dos Países Baixos para o Monitoramento da Qualidade da Água incorporou os REE em seu programa de monitoramento mensal. Este monitoramento permitiu mapear e entender o transporte dos elementos desde a fonte, revelando um significativo enriquecimento de lantânio a 400 km do ponto de emissão (Kulaksiz e Bau, 2011).

A presença de lantânio nas formas total, dissolvida e lábil levanta preocupações, uma vez que a análise da labilidade desses elementos revela seu potencial biodisponível para a biota aquática, com evidências de acúmulo de lantânio em órgãos como rins, fêmur e fígado (Slatopolsky e Finch, 2005).

7.5.2. Praseodímio

Atualmente, não há registros na literatura de anomalias em cursos d'água relacionadas ao praseodímio. Este elemento é amplamente utilizado na indústria para a produção de ligas para ímãs permanentes, coloração de vidro e cerâmica, além de iluminação por arco de carbono (Neal, 2005).

Os elementos lantânio e praseodímio possuem propriedades químicas similares devido à sua proximidade na tabela periódica (Dzierzgowski et al., 2022) e ao fato de pertencerem ao mesmo grupo. Eles formam compostos similares e podem ser substituídos um pelo outro em algumas aplicações industriais ou usados em conjunto para melhorias de materiais (Vibhu et al., 2020; Sugiyama et al., 1993), devido à similaridade química que resulta das propriedades dos elétrons 4f (Torres, 2015). Ambos os elementos são usados em vidros e cerâmicas, onde o praseodímio é utilizado para coloração, enquanto o lantânio melhora a resistência e durabilidade. Além disso, ambos são empregados na iluminação para a indústria cinematográfica.

Essa utilização conjunta pode explicar a presença simultânea de anomalias de praseodímio e lantânio em certos locais. É possível que o uso combinado desses elementos em materiais para aumentar a resistência tenha levado à sua liberação conjunta nos efluentes, sendo assim transportados para os cursos d'água.

7.5.3. Gadolínio

Estudos iniciais identificaram anomalias de gadolínio (Gd) antropogênico em 1996 na Alemanha, relacionadas ao uso de agentes de contraste em ressonância

magnética (MRI). Desde então, essas anomalias foram relatadas em rios, lagos, águas costeiras e subterrâneas em diversas regiões desenvolvidas do mundo (Kumasaka et al., 2024).

Na região de Triangle, Carolina do Norte, EUA, amostras de águas influentes, efluentes e a jusante da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) indicaram que 98,1% a 99,8% do Gd era de origem antropogênica. Houve um aumento médio de 45,3% no Gd antropogênico entre as amostras coletadas a montante e a jusante das Estações de Tratamento de Esgoto (Zabrecky, et al., 2021). No Japão, o Rio Tone apresentou um aumento de 7,7 vezes na concentração de Gd antropogênico de 1996 a 2020, com anomalias de Gd variando de 121% a 6545% em relação aos níveis geogênicos (Kumasaka et al., 2024).

Ao contrário do praseodímio, há uma vasta gama de estudos na literatura relacionados às anomalias de gadolínio em corpos d'água (Abreu et al., 2024; Py et al., 2011; Bau e Dulski, 1996; Wu et al., 2021).

Conforme Rétif et al. (2023), o quelato de Gd é amplamente utilizado como agente de contraste na ressonância magnética para realce. Após a administração aos pacientes, a interação metabólica é mínima, sendo excretado pela urina. A estabilidade e solubilidade dos quelatos de Gd resultam na sua persistência nos efluentes mesmo após processos comuns de tratamento utilizados em estações de tratamento (ETE). Assim, as anomalias positivas desse elemento são frequentemente observadas em rios próximos a áreas densamente habitadas. As anomalias dos elementos lantânio e praseodímio são evidentes nas frações de teor total, dissolvido e lábil do período chuvoso e na fração de teor dissolvido no período de seca (Figuras 33, 34, 35 e 31 respectivamente). No entanto, a anomalia de gadolínio não está presente na fração lábil de ambas as estações, indicando que os elementos estão associados a coloides < 45µm e a coloides maiores. Além disso, essas anomalias foram identificadas tanto no período chuvoso quanto no período de estiagem, demonstrando uma constância na emissão desses elementos no ambiente aquático, especialmente no ponto 4b e no comportamento dos elementos em período de baixa no rio.

O gadolínio é relativamente estável e solúvel em água, o que facilita sua mobilidade nos sistemas aquáticos. Isso contribui para a disseminação de Gd em rios,

lagos e águas subterrâneas, onde pode ser detectado em concentrações elevadas em comparação aos níveis geogênicos normais (Kumasaka et al., 2024).

A coleta no ponto 3 foi realizada para verificar se há algum aumento ou interação dos elementos provenientes da mistura dos pontos 4A e 4B. Contudo, a dificuldade de acesso ao rio resultou em uma distância considerável entre o ponto 3 e o ponto de mistura. Dessa forma, não podemos inferir que existe interação dos elementos provenientes desses dois pontos de coleta. Além disso, as concentrações dos elementos e anomalias observadas no ponto 4b não são detectadas a jusante, indicando que esses elementos não são transportados por longas distâncias. Portanto, análises dos sedimentos são necessárias para complementar as lacunas existentes.

8. CONCLUSÃO

Inicialmente, o sistema APEX demonstrou eficiência na redução da formação de óxidos, aumento da sensibilidade e eliminação de interferências poliatômicas decorrentes da dessolvatação.

No entanto, o acoplamento do sistema SPIRO ao APEX revelou-se ineficaz na eliminação de interferências, uma vez que não atendeu às especificações fornecidas pelo fabricante. Além disso, comprometeu a estabilidade do ICP-MS devido à insatisfatória recuperação do padrão interno (entre 80% e 120%).

As concentrações de Elementos Tecnologicamente Críticos identificados no rio Paraíba do Sul são consideravelmente elevadas em pontos específicos devido à proximidade de grandes indústrias na região. Apesar disso as concentrações encontradas estão longe de ser consideradas um risco a fauna bentônica, uma vez que foram citados em literatura concentrações que interferem na dinâmica corporal e comportamental de animais que apresentam concentração muito superior ao que fora encontrada nesse estudo. A especiação dos elementos indicou que, devido à presença de fosfato, a maioria dos elementos estava na forma insolúvel, exceto no ponto 4b da primeira campanha de coleta, onde não foi detectada a presença de fosfato na superfície do rio.

Observou-se diferenças substanciais nas porcentagens entre a fração dissolvida obtida pela técnica ICP-MS/APEX em comparação com a especiação pelo software CHEAQS. Da mesma forma, foram identificadas diferenças relacionadas aos resultados obtidos pelo DGT em comparação com a fração filtrada e o CHEAQS. Isso se deve à incapacidade do software CHEAQS de prever com precisão as condições reais de uma amostra ambiental complexa.

As anomalias encontradas nas concentrações de Gadolínio na estação seca e de Lantânio, Praseodímio e Gadolínio na estação chuvosa sugerem a utilização desses elementos por empresas e o descarte inadequado por meio do sistema de esgoto, especialmente no caso do Gadolínio, que não é removido eficientemente pelos processos de tratamento de água convencionais.

Novos estudos devem ser elaborados para manter a continuidade do monitoramento do estudo, uma vez que a legislação não regula esses elementos e,

portanto, deixa brechas para que esses elementos sejam liberados a corpos hídricos. Ademais, devem ser analisados plantas aquáticas para identificar possíveis acumulações de ETR e verificar se a quantidade de ETR absorvido por plantas é capaz de alterar dinâmicas químicas.

A respeito da alimentação de peixes pescados do rio Paraíba do Sul, no que tange aos lantanídeos não há riscos de intoxicação, no entanto, deverá ser realizados estudos de varredura de demais elementos químicos, regulamentados ou não pela legislação afim de entender se há contaminação por outros elementos e complexos.

O atual estudo conclui que apesar da presença de elementos terras raras no rio paraíba do sul em formas dissolvidas, lábeis e totais não há potencial tóxico para que ocorra contaminação de fauna e flora.

9. REFERÊNCIAS:

Aliaga-Campuzano, M. P. et al. Direct analysis of lanthanides by ICPMS in calcium-rich water samples using a modular high-efficiency sample introduction system–membrane desolvator. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v. 28, n. 7, p. 1102-1109, 2013.

A. Ebeling, T. Zimmermann, O. Klein, J. Irrgeher, D. Pröfrock, Analysis of Seventeen Certified Water Reference Materials for Trace and Technology-Critical Elements, Geostand Geoanal Res 46 (2022) 351–378. https://doi.org/10.1111/ggr.12422.

Amorim, D. D.; Ferreira, M. E. Um estudo sobre a qualidade dá águas do Rio Paraíba do Sul no Vale do Paraíba do Sul no período de 1978 a 1994. Resumos do XIII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos, Belo Horizonte, MG, 2000

Amyot, M., Husser, E., St-Fort, K., & Ponton, D. E. (2023). Effect of cooking temperature on metal concentrations and speciation in fish muscle and seal liver. Ecotoxicology and Environmental Safety, 262, 115184.

Balaram, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. Geoscience Frontiers, 10, 1285-1303, 2019

Bau, M. Scavenging of dissolved yttrium and the rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 63, p. 67-77, 1999.

Bau, M., & Dulski, P. (1996). Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth and Planetary Science Letters*, *143*(1-4), 245-255.

Bizerril, C. R. S. F. (2011). A ictiofauna da bacia do rio Paraíba do Sul. Biodiversidade e padrões biogeográficos. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, *42*.

Cánovas, C. R., Basallote, M. D., & Macías, F. (2020). Distribution and availability of rare earth elements and trace elements in the estuarine waters of the Ría of Huelva (SW Spain). Environmental Pollution, 267, 115506.

Cazes, Jack. Analytical Instrumentation Handbook. Terceira E ed. Nova York: Marcel Dekker, 2005

Celis, J. E., Espejo, W., Chiang, G., Celis, C. A., & Bahamonde, P. (2022). First Report of Rare Earth Elements and Other Chemical Elements in Sediments of Rivers throughout Chile. Polish Journal of Environmental Studies, 31(5).

Celis, J. E., Espejo, W., Kidd, K., McGoldrick, D., Clark, M., Kitamura, D., & Kashiwada, S. (2022b). Technology-critical elements in fishes from two of the Laurentian Great Lakes. International Aquatic Research, 14(4), 285-292.

Chen, D., Liu, Y., Chen, A. J., & Nie, Y. X. (2003). Experimental study of subchronic toxicity of lanthanum nitrate on liver in rats. *Nonlinearity in Biology, Toxicology, Medicine*, *1*(4), 15401420390271074.

Cobelo-Garcia, A., et al. (2015). COST action TD1407: network on technology-critical elements (NOTICE)—from environmental processes to human health threats. Environmental Science and Pollution Research, 22(19), 15188–15194.

Culicov, O.A. Petrovic, T. T. Balnanovic, R. Petkovic, A. Razic, S. Spatial Distribution of multielements including technology critical elements in sediments of the Danube River. Research Square. p 1-45, 2020

Dang, D.H., Filella, M. & Omanović, D. Technology-Critical Elements: An Emerging and Vital Resource that Requires more In-depth Investigation. Arch Environ Contam Toxicol 81, 517–520 (2021). https://doi.org/10.1007/s00244-021-00892-6

Davison, W., & Zhang, H. (2012). Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT)–back to basics. Environmental Chemistry, 9(1), 1-13.

de Abreu, A. E. S. Anthropogenic Gadolinium Anomalies in an Alluvial Plain with On-site Wastewater Treatment Systems in Campinas, SP, Brazil Anomalias Antrópicas de Gadolínio em uma Planície Aluvionar com Sistemas de Saneamento In-situ em Campinas, SP, Brasil. *CEP*, *13083*, 855.

Dressler, V. L., Pozebon, D., Matusch, A., & Becker, J. S. Micronebulization for trace analysis of lanthanides in small biological specimens by ICP-MS. International Journal of Mass Spectrometry, 266(1-3), 25–33, 2007.

Dulski, P. Interferences of oxide, hydroxide, and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled

plasma mass spectrometry. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, v. 350, n. 4, p. 194-203, 1994.

Dzierzgowski, K., Wachowski, S., Łapiński, M., Mielewczyk-Gryń, A., & Gazda, M. (2022). Praseodymium orthoniobate and praseodymium substituted lanthanum orthoniobate: electrical and structural properties. *Materials*, *15*(6), 2267.

Elemental Scientific- Spiro. Disponível em: <<http://www.icp.br.com/products/spiro.php>> Acesso em: 24 abr 2022.

European Commission, Directorate-General for Internal Market, Industry, Entrepreneurship and SMEs, Grohol, M., Veeh, C., Study on the critical raw materials for the EU 2023 – Final report, Publications Office of the European Union, 2023, https://data.europa.eu/doi/10.2873/725585

Fernández-Gómez, C., Bayona, J. M., & Díez, S. (2012). Laboratory and field evaluation of diffusive gradient in thin films (DGT) for monitoring levels of dissolved mercury in natural river water. International journal of environmental analytical chemistry, 92(15), 1689-1698.

Filella, M. Rodríguez-Murillo, J.C. Less-studied TCE: are their environmental concentrations increasing due to their use in new technologies? Chemosphere, 182, pp. 605- 616, 2017

Filella, M. Rodushkin. I. A concise guide for the determination of less-studied technology-critical elements (Nb, Ta, Ga, In, Ge, Te) by inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental samples. Spectrochim. Acta, Part B, 141, pp. 80-84, 2018.

Filella, M. TCEs and environmental research: is the TCEs concept scientifically fruitful?. Environ Sci Pollut Res 27, 20565–20570 (2020). https://doi.org/10.1007/s11356-020-08621-7

Gammons, C. H., Wood, S. A., Pedrozo, F., Varekamp, J. C., Nelson, B. J., Shope, C. L., & Baffico, G. (2005). Hydrogeochemistry and rare earth element behavior in a volcanically acidified watershed in Patagonia, Argentina. *Chemical Geology*, *222*(3-4), 249-267.

Greenfield, A., & Graedel, T. E. The omnivorous diet of modern technology. Resources, Conservation and Recycling, 74, 1–7, 2013

Gu, YG. Risk assessment of eight metals and their mixtures to aquatic biota in sediments with diffusive gradients in thin films (DGT): a case study in Pearl River intertidal zone. Environ Sci Eur 33, 122 (2021). https://doi.org/10.1186/s12302-021-00564-1

Gwenzi, W., Mangori, L., Danha, C., Chaukura, N., Dunjana, N., Sanganyado, E., 2018. Sources, behaviour, and environmental and human health risks of high-technology rare earth elements as emerging contaminants. Sci. Total Environ. 636, 299–313. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.235

HU, Y. et al. Determination of the aqua regia soluble content of rare earth elements in fertilizer, animal fodder phosphate and manure samples using inductively coupled plasma mass spectrometry. Analytica Chimica Acta, [s. l.], v. 373, n. 1, p. 95–105, 1998.

HUANG, J. HILLS, J. TEASDALE, P. R. PANTHER, J. G. WANG, F. WELSH, D. T. Evaluation of the Chelex-DGT technique for the measurement of rare earth elements in the porewater of estuarine and marine sediments. Talanta. v. 230, 2021. 122315. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122315

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997). Online version (2019-) created by S. J. Chalk. ISBN 0-9678550-9-8. https://doi.org/10.1351/goldbook.

Klaver, G., Verheul, M., Bakker, I., Petelet-Giraud, E., & Négrel, P. (2014). Anthropogenic Rare Earth Element in rivers: Gadolinium and lanthanum. Partitioning between the dissolved and particulate phases in the Rhine River and spatial propagation through the Rhine-Meuse Delta (the Netherlands). *Applied Geochemistry*, *47*, 186-197.

Klein, O., Zimmermann, T., Hildebrandt, L., & Pröfrock, D. (2022). Technology-critical elements in Rhine sediments-A case study on occurrence and spatial distribution. Science of the Total Environment, 852, 158464.

Krishnamurthy, N., E Gupta, C. K. Extractive metallurgy of rare earths. CRC press., 2004.

Kulaksız, S., & Bau, M. (2011). Rare earth elements in the Rhine River, Germany: first case of anthropogenic lanthanum as a dissolved microcontaminant in the hydrosphere. *Environment international*, *37*(5), 973-979.

Kumasaka, S., Kartamihardja, A. A. P., Kumasaka, Y., Kameo, S., Koyama, H., & Tsushima, Y. (2024). Anthropogenic gadolinium in the Tone River (Japan): an update showing a 7.7-fold increase from 1996 to 2020. *European Radiology Experimental*, *8*(1), 64.

Lafreniere, M. C., Lapierre, J. F., Ponton, D. E., Guillemette, F., & Amyot, M. (2023). Rare earth elements (REEs) behavior in a large river across a geological and anthropogenic gradient. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *353*, 129-141.

Lakatos, G.; Kiss, M.; Meszaros, I. Heavy metal content of common reed (Phragmites australis/ Cav./ Trin. Ex Steudel) and its periphyton in Hunarian shallow standing waters. Hydrobiologia, v. 415, p. 47-53, 1999.

Laveuf, C., & Cornu, S. (2009). A review on the potentiality of rare earth elements to trace pedogenetic processes. *Geoderma*, *154*(1-2), 1-12.

Longerich, H. P. et al. Effects of operating conditions on the determination of the rare earth elements by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, [s. l.], v. 42, n. 1–2, p. 75–92, 1987.

Lu, X. X., Gu, Y. G., Wang, Z. H., Liang, R. Z., Han, Y. J., & Li, H. S. (2022). Risk on assessment of 15 REEs and mixtures by DGT in Songhua River system sediments of China's largest old industrial base. Environmental Research, 212, 113368.

Louis, P., Messaoudene, A., Jrad, H., Abdoul-Hamid, B. A., Vignati, D. A., & Pons, M. N. (2020). Understanding Rare Earth Elements concentrations, anomalies and fluxes at the river basin scale: The Moselle River (France) as a case study. Science of the Total Environment, 742, 140619.

Ma, L., & Wang, W. X. (2023). Dissolved rare earth elements in the Pearl River Delta: Using Gd as a tracer of anthropogenic activity from river towards the sea. Science of the Total Environment, 856, 159241.

Marengo, J. A. & Alves, L. M. Tendencias hidrológicas da Bacia do Rio Paraiba do Sul. Revista Brasileira de Meteorologia, v.20, n.2, 215-226, 2005.

McDonough, W. F., & Sun, S. S. (1995). The composition of the Earth. *Chemical geology*, *120*(3-4), 223-253.

Migaszewski, Z. M., & Gałuszka, A. (2015). The characteristics, occurrence, and geochemical behavior of rare earth elements in the environment: a review. *Critical reviews in environmental science and technology*, *45*(5), 429-471.

Mihajlovic, J., Stärk, H. J., & Rinklebe, J. (2014). Geochemical fractions of rare earth elements in two floodplain soil profiles at the Wupper River, Germany. Geoderma, 228, 160-172.

Neves, J. M. D. C. D. O. S. (2012). Efeito da transposição de águas sobre a distribuição e fracionamento de elementos terras raras (ETR) do Rio Paraíba do Sul para Baía de Sepetiba, RJ, Brasil.

Nozaki, Y., Lerche, D., Alibo, D. S., & Snidvongs, A. (2000). The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *64*(23), 3983-3994.

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

Oliveira, Cícero A. (2001) Turfa de São José dos Campos: estado de São Paulo - São Paulo: CPRM. (Informe de Recursos Minerais, Série Oportunidades Minerais - Exame Atualizado de Projeto, nº 24). Pp. 14.

P. Dulski, Interferences of oxide, hydroxide and chloride analyte species in the determination of rare earth elements in geological samples by inductively coupled plasma-mass spectrometry, Fresenius J Anal Chem. 350 (1994) 194–203. https://doi.org/10.1007/BF00322470.

Paraíba do Sul. Gov.br. Disponível em: https://www.gov.br/ana/pt-br/sala-de-situacao/paraiba-do-sul/paraiba-do-sul-saiba-mais. Acesso em: 16/01/2024.

Pereira, W. V. D. S. (2023). Contaminação Por Elementos Terras Raras Em Áreas De Mineração De Ouro Na Amazônia Oriental (Doctoral Dissertation, Ufra-Campus Belém).

Piveli, R. P. Curso: “Qualidade Das Águas E Poluição: Aspectos Físico-Químicos”. São Paulo, Usp, Esalq, 2011.

Py, J. S., Garnier, A., Van Regnault, G. V., & Munoz, J. F. (2011). Occurrence du gadolinium anthropique dans les eaux destinées à la consommation humaine. *Euro Reference: les cachiers de la référence*, (5), 26-29.

Qualidade das águas Interiores no estado de São Paulo. 2022. CETESB. São Paulo. Arquivos eletrônicos. ISSN 0103 4103. Disponível em: << https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2023/09/Relatorio-de-Qualidade-das-Aguas-Interiores-no-Estado-de-Sao-Paulo-2022.pdf>> Acesso em: 12/12/2023.

Rétif, J., Zalouk-Vergnoux, A., Briant, N., & Poirier, L. (2023). From geochemistry to ecotoxicology of rare earth elements in aquatic environments: Diversity and uses of normalization reference materials and anomaly calculation methods. Science of The Total Environment, 856, 158890.

Ruzizka, A.A., & Suguio, K. Impactos ambientais sobre os recursos hídricos para abastecimento público em São José dos Campos (Estado de São Paulo, Brasil). Revista UnG – Geociências V.7, N.1, 5–30, 2008.

Santos-Neves, J. M. C. O., Patchineelam, S. R., Araujo, D. F., Godoy, J. M. O., & Almeida, A. C. (2023). Geochemical behavior of rare earth elements (REE) in urban reservoirs: the case of Funil Reservoir, Rio de Janeiro State, Brazil. Environmental Monitoring and Assessment, 195(6), 659.

Sholkovitz, E. R. (1995). The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquatic geochemistry*, *1*, 1-34.

Silva-Filho, EV, Sanders, CJ, Bernat, M., Figueiredo, AM, Sella, SM, & Wasserman, J. (2011). Origem de anomalias de elementos de terras raras em sedimentos de manguezal, Baía de Sepetiba, SE Brasil: usados como traçadores geoquímicos de fontes de sedimentos. *Environmental Earth Sciences* , *64* , 1257-1267.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2013). Fundamentals of analytical chemistry. Cengage learning.

Steven J. Goldstein, Stein B. Jacobsen (1988) Rare earth elements in river waters. Earth and Planetary Science Letters,Volume 89, Issue 1,Pages 35-47.https://doi.org/10.1016/0012-821X(88)90031-3.

Sugiyama, S. H. I. G. E. R. U., Matsumura, Y., & Moffat, J. B. (1993). A comparative study of the oxides of lanthanum, cerium, praseodymium, and samarium as catalysts for the oxidative dehydrogenation of methane in the presence and absence of carbon tetrachloride. *Journal of Catalysis*, *139*(2), 338-350.

Tagami, K.; Uchida, S. Transfer of REE from nutrient solution to radish through fine roots and their distribution in the plant. Journal of Alloys and Compounds, p. 409-412, 2006.

Tan, S. Horlick, G. Background Spectral Features in Inductively Coupled Plasma/Mass Spectrometry, Appl. Spectrosc. 40, 445-460, 1986.

Taylor, Howard E. Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy - Practices and Techniques. 1. ed. San Diego, California: Academic Press, 2001.

Taylor, S. R., & McLennan, S. M. (1985). The continental crust: its composition and evolution. https://www.osti.gov/biblio/6582885

Teixeira, T. P., Pinto, B. C., Terra, B. D. F., Estiliano, E. O., Gracia, D., & Araújo, F. G. (2005). Diversidade das assembléias de peixes nas quatro unidades geográficas do rio Paraíba do Sul. *Iheringia. Série Zoologia*, *95*, 347-357.

Tessier, A. Turner, D. R. Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. IUPAC Series on Analitical and Physical Chemistry of Environmental Systems. Volume 3. pp.150-153, 1995.

Thermo Scientific iCAP RQ ICP-MS (2017) Robust ICP-MS with ease of use and high productivity for routine laboratories. Disponível em: <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Specification-Sheets/PS-43318-ICP-MS-iCAP-RQ-PS43318-EN.pdf> Acesso em: 10/01/2024.

THOMAS, Robert. A Beginner’s Guide to ICP-MS. Spectroscopy, [s. l.], v. 16, n. 4, p. 38–55, 2001.

Torres, L. E. F., Roche, S., & Charlier, J. C. (2015). Introduction to graphene-based nanomaterials: from electronic structure to quantum transport. *MRS BULLETIN*, *40*.

U.S. EPA. 2007. “Method 3015A (SW-846): Microwave Assisted Acid Digestion of Aqueous Samples and Extracts,” Revision 1. Washington, DC

US Office of the Secretary of the Department of the Interior, Final List of Critical Minerals (2022) Federal Register 87 Issue 37 (February 24, 2022).

V.L. Dressler, D. Pozebon, A. Matusch, J.S. Becker, Micronebulization for trace analysis of lanthanides in small biological specimens by ICP-MS, Int J Mass Spectrom. 266 (2007) 25–33. https://doi.org/10.1016/j.ijms.2007.06.018.

Valitutto, R.; Sella, S. M.; Silva-Filho, E. V.; Pereira, R. G.; Mieckeley, N. Accumulation of metals in macrophytes from water reservoirs of a power supply plant, Rio de Janeiro State, Brazil. Water, air and soil pollution, v. 178, p. 89-102, 2006.

Verweij, W. (2010). Chemical equilibria in aquatic systems: CHEAQS Next.

Vibhu, V., Flura, A., Rougier, A., Nicollet, C., Fourcade, S., Hungria, T., ... & Bassat, J. M. (2020). Electrochemical ageing study of mixed lanthanum/praseodymium nickelates La2-xPrxNiO4+ δ as oxygen electrodes for solid oxide fuel or electrolysis cells. *Journal of Energy Chemistry*, *46*, 62-70.

Wang, T., Wu, Q., Wang, Z., Dai, G., Jia, H., & Gao, S. (2021). Anthropogenic gadolinium accumulation and rare earth element anomalies of river water from the middle reach of Yangtze River Basin, China. *ACS Earth and Space Chemistry*, *5*(11), 3130-3139.

Wysocka, I. Determination of rare earth elements concentrations in natural waters – A review of ICP-MS measurement approaches. Talanta, Volume 221, 2021. 1216360. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121636.

Yuan, Y., Ding, S., Wang, Y., Zhang, L., Ren, M., & Zhang, C. (2018). Simultaneous measurement of fifteen rare earth elements using diffusive gradients in thin films. Analytica Chimica Acta, 1031, 98-107. DOI: https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.067

Zabrecky, J. M., Liu, X.-M., Wu, Q., & Cao, C. (2021). Evidence of Anthropogenic Gadolinium in Triangle Area Waters, North Carolina, USA. *Water, 13*(14), 1895.

Zhang, H., & Davison, W. (2000). Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. Analytical chemistry, 72(18), 4447-4457.

Zhang, H., He, X., Bai, W., Guo, X., Zhang, Z., Chai, Z., & Zhao, Y. (2010). Ecotoxicological assessment of lanthanum with Caenorhabditis elegans in liquid medium. *Metallomics*, *2*(12), 806-810.

Zhang, H.; Davison, W. Performance characteristic of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. Analytical Chemistry, v. 67, p. 3391-3400, 1995.

https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0269749123013866

10. MATERIAL SUPLEMENTAR:

Tabela 1: Parâmetros físico-químico, cátions e ânions utilizados para realização da especiação dos elementos na primeira campanha de coleta.

H_2L	Amostra	Temp	Cond.	pH	Eh		Alcalinidade		
							HCO_3^-	CO_3^{2-}	OH^-
No.	Identif.	°C	µS/cm		Temp°C	(mV)	mg/L	mg/L	mg/L
	LQ						< 2,00		
161/21	Ponto 1	25	82,0	7,01	25,0	174,0	16,2	-	-
162/21	In Natura Ponto 3	25	76,0	7,09	25,4	175,3	17,6	-	-
163/21	In Natura 4B	25	70,2	7,08	25,7	172,1	17,1	-	-
164/21	In Natura Ponto 7	25	333	7,47	25,8	197,5	95,2	-	-
165/21	In Natura Ponto 4A	25	760	7,05	26,1	142,5	225	-	-
166/21	In Natura Ponto 5	25	62,0	7,09	25,8	96,6	16,1	-	-
167/21	In Natura Ponto 8	25	78,7	7,07	26,0	107,4	16,4	-	-

H_2L	Amostra	F^-	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Acetato	Br^-	PO_4^{3-}
No.	Identif.	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	LQ	0,010	0,010	0,020	0,040	0,020	0,10	0,030	0,042
161/21	Ponto 1	0,055	5,61	0,15	2,20	8,28	< 0,10	< 0,030	0,17
162/21	In Natura Ponto 3	0,051	4,51	0,058	1,69	8,39	< 0,10	< 0,030	0,11
163/21	In Natura 4B	0,047	3,85	0,059	1,48	8,16	< 0,10	< 0,030	< 0,042
164/21	In Natura Ponto 7	0,33	23,0	0,32	0,69	22,3	< 0,10	< 0,030	1,13
165/21	In Natura Ponto 4A	0,57	71,9	< 0,020	< 0,040	35,7	< 0,10	< 0,030	10,4
166/21	In Natura Ponto 5	0,049	3,89	0,041	1,76	6,52	< 0,10	< 0,030	0,077
167/21	In Natura Ponto 8	0,045	4,42	0,060	1,64	10,6	< 0,10	< 0,030	0,052

H_2L	Amostra	Li	Na	NH_4	K	Al	B	Ba	Ca
No.	**Identif.**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**
	LQ	0,010	0,10	0,050	0,10	0,003	0,002	0,001	0,008
161/21	Ponto 1	< 0,010	9,68	0,65	2,35	0,094	0,013	0,016	2,42
162/21	In Natura Ponto 3	< 0,010	8,98	0,43	2,14	0,083	0,011	0,015	2,39
163/21	In Natura 4B	< 0,010	8,47	0,04	1,94	0,074	0,009	0,015	2,45
164/21	In Natura Ponto 7	< 0,010	25,3	13,1	5,25	0,085	0,015	0,026	16,1
165/21	In Natura Ponto 4A	< 0,010	67,7	44,4	19,7	0,10	0,74	0,029	11,5
166/21	In Natura Ponto 5	< 0,010	7,61	0,25	2,20	0,064	0,009	0,015	2,39
167/21	In Natura Ponto 8	< 0,010	9,93	0,20	2,04	0,095	0,008	0,015	2,53

H2L	Amostra	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn
No.	**Identif.**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**
	LQ	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
161/21	Ponto 1	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,90	0,83	0,001
162/21	In Natura Ponto 3	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,93	0,80	0,001
163/21	In Natura 4B	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,78	0,82	0,001
164/21	In Natura Ponto 7	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	1,51	2,67	0,001
165/21	In Natura Ponto 4A	< 0,001	< 0,001	0,003	0,004	1,08	2,80	0,068
166/21	In Natura Ponto 5	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,70	0,80	0,001
167/21	In Natura Ponto 8	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	1,34	0,89	0,001

H_2L	Amostra	Mo	Ni	P	Pb	Si	Sr	V	Zn
No.	**Identif.**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**
	LQ	0,001	0,002	0,014	0,009	0,060	0,001	0,001	0,001
161/21	Ponto 1	< 0,001	< 0,002	0,055	< 0,009	4,35	0,021	< 0,001	0,003
162/21	In Natura Ponto 3	< 0,001	< 0,002	0,037	< 0,009	4,31	0,019	0,002	0,003
163/21	In Natura 4B	< 0,001	< 0,002	< 0,014	< 0,009	4,39	0,019	< 0,001	0,002
164/21	In Natura Ponto 7	< 0,001	< 0,002	0,37	< 0,009	5,27	0,068	0,002	0,005
165/21	In Natura Ponto 4A	< 0,001	0,006	3,38	< 0,009	7,45	0,056	< 0,001	0,014
166/21	In Natura Ponto 5	< 0,001	< 0,002	0,025	< 0,009	4,27	0,019	< 0,001	0,002
167/21	In Natura Ponto 8	< 0,001	< 0,002	0,017	< 0,009	4,56	< 0,001	0,018	0,002

LQ= limite de quantificação < LQ: valor não quantificado Branco de análise: < LQ

Tabela 2: Parâmetros físico-químico, cátions e ânions utilizados para realização da especiação dos elementos na Segunda campanha de coleta.

H_2L	Amostra	Eh		Cond. 25°C	Alcalinidade HCO_3^-	CO_3^{2-}	OH^-
No.	Identif.			µS/cm	mg/L	mg/L	mg/L
	LQ	Temp °C	mV		< 2,00		
039/22	In natura - Ponto 1	23,1	289,8	151	NA	NA	NA
040/22	In natura - Ponto 3	23,0	282,9	143	NA	NA	NA
041/22	In natura - Ponto 4A	23,1	233,0	1143	NA	NA	NA
042/22	In natura - Ponto 4B	23,0	241,6	115	NA	NA	NA
043/22	In natura - Ponto 5	23,1	246,6	118	NA	NA	NA
044/22	In natura - Ponto 7	23,2	251,6	210	NA	NA	NA
045/22	In natura - Ponto 8	22,9	254,5	144	NA	NA	NA

H_2L	Amostra	F^-	Cl^-	NO_2^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	Acetato	Br^-
No.	Identif.	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	LQ	0,010	0,010	0,020	0,040	0,020	0,10	0,030
039/22	In natura - Ponto 1	0,14	8,23	0,17	2,79	26,2	< 0,10	< 0,030
040/22	In natura - Ponto 3	0,13	8,38	0,27	6,17	19,6	< 0,10	< 0,030
041/22	In natura - Ponto 4A	0,82	125	< 0,020	0,27	132	< 0,10	< 0,030
042/22	In natura - Ponto 4B	0,10	6,75	0,14	2,78	16,0	< 0,10	< 0,030
043/22	In natura - Ponto 5	0,10	6,74	0,16	3,10	16,1	< 0,10	< 0,030
044/22	In natura - Ponto 7	0,26	13,2	0,75	4,36	24,7	< 0,10	< 0,030
045/22	In natura - Ponto 8	0,14	9,05	0,28	3,02	18,5	< 0,10	< 0,030

H_2L	Amostra	Li	Na	NH_4	K	Al	B	Ba	Ca
No.	Identif.	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	LQ	0,010	0,10	0,050	0,10	0,003	0,002	0,001	0,008
039/22	In natura - Ponto 1	< 0,010	20,8	0,33	3,58	0,17	0,011	0,026	5,73
040/22	In natura - Ponto 3	< 0,010	14,9	1,16	4,21	0,098	0,011	0,039	6,34
041/22	In natura - Ponto 4A	< 0,010	127	50,1	43,0	0,13	0,63	0,057	20,8
042/22	In natura - Ponto 4B	< 0,010	13,5	0,39	3,25	0,13	0,008	0,036	5,14
043/22	In natura - Ponto 5	< 0,010	14,4	< 0,050	3,30	0,084	0,007	0,033	5,14
044/22	In natura - Ponto 7	< 0,010	14,7	4,23	4,73	0,13	0,011	0,062	15,7
045/22	In natura - Ponto 8	< 0,010	16,8	1,63	3,85	0,11	0,020	0,037	5,73

H2L	Amostra	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn
No.	Identif.	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	LQ	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
039/22	In natura - Ponto 1	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,45	1,47	0,047
040/22	In natura - Ponto 3	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,52	1,87	0,027
041/22	In natura - Ponto 4A	< 0,001	< 0,001	0,005	0,003	1,36	5,67	1,02
042/22	In natura - Ponto 4B	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,77	1,38	0,019
043/22	In natura - Ponto 5	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,63	1,39	0,009
044/22	In natura - Ponto 7	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,85	2,63	0,002
045/22	In natura - Ponto 8	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0,94	1,55	0,10

H_2L	Amostra	Mo	Ni	P	Pb	Si	Sr	V	Zn
No.	**Identif.**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**	**mg/L**
	LQ	0,001	0,002	0,014	0,009	0,06	0,001	0,001	0,001
039/22	In natura - Ponto 1	< 0,001	< 0,002	0,026	< 0,009	4,85	0,047	< 0,001	< 0,001
040/22	In natura - Ponto 3	< 0,001	< 0,002	0,050	< 0,009	5,25	0,051	< 0,001	0,029
041/22	In natura - Ponto 4A	< 0,001	0,012	1,71	< 0,009	7,36	0,099	0,002	0,041
042/22	In natura - Ponto 4B	< 0,001	< 0,002	0,027	< 0,009	4,93	0,040	< 0,001	< 0,001
043/22	In natura - Ponto 5	< 0,001	< 0,002	0,041	< 0,009	4,73	0,040	< 0,001	< 0,001
044/22	In natura - Ponto 7	< 0,001	< 0,002	0,092	< 0,009	4,84	0,087	< 0,001	0,006
045/22	In natura - Ponto 8	< 0,001	< 0,002	0,083	< 0,009	5,11	0,046	< 0,001	0,002

LQ= limite de quantificação < LQ: valor não quantificado Branco de análise: < LQ

N/A = Não analisado.