
ECOLOGIA

Raquel de Carvalho Gradwohl

Determinação de Elementos Tecnologicamente Críticos (ETC) 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

Determinação de Elementos Tecnologicamente Críticos (ETC) 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)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Biociências – Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, para obtenção do grau de Ecóloga.

Orientador: Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

Coorientador: Me. Lucas Pellegrini Elias

Rio Claro - SP
2022

G733d	Gradwohl, Raquel Determinação de Elementos Tecnologicamente Críticos (ETC) 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 Gradwohl. -- Rio Claro, 2022 69 f. : tabs., fotos, mapas Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Ecologia) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências, Rio Claro Orientador: Amauri Menegário Coorientador: Lucas Elias 1. DGT. 2. Paraíba do Sul. 3. ETC. 4. Especiação. 5. ICP-MS. I. Título.
-------	---

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Raquel de Carvalho Gradwohl

Determinação de Elementos Tecnologicamente Críticos (ETC) 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)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Biociências – Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, para obtenção do grau de Ecóloga.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

Me. Lucas Pellegrini Elias

Dra. Melina Borges Teixeira Zanatta

Dr. Hendryk Gemeiner

Aprovado em: 10 de Novembro de 2022

Assinatura do discente

Assinatura do(a) orientador(a)

Assinatura do(a) coorientador(a)

*A todas as pessoas que estiveram comigo nesses últimos cinco
anos.*

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 e Marcus Vinicius que me guardaram de longe e a minha panelinha de Rio Claro: João Mosna, Tatiana Campese e David Michel que estão sempre comigo.

Meu agradecimento mais que especial ao meu amor João Porcel, por sempre me incentivar a correr atrás do que eu almejo e a nossa gatinha Calíope por ser meu suporte emocional nesses últimos tempos.

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

Aos meus amigos de sala da Ecologia: Henrique, Lilian e Elisa que me deram suporte e não me deixaram desistir nas dificuldades.

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.

Á Duda Beat por me salvar tantas vezes com suas músicas que ultrapassam os limites do ouvir e tocam na alma e á Phoebe Waller- Bridge por ter escrito e estrelado a melhor série de todos os tempos.

Á moradia estudantil que me proporcionou todo o suporte necessário para iniciar meus estudos e foi minha casa por 4 anos e meio, onde eu pude fazer as melhores amizades, desfrutar de ótimos momentos e crescer como pessoa.

A Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) processo nº 2021/00231-9, que me deu suporte para realizar minha pesquisa, que virou a ser meu TCC.

A Unesp por estar formando uma ecóloga de coração e agora de diploma.

“Ecologia sem luta de classes é jardinagem.”
- Chico Mendes

RESUMO

Elementos tecnologicamente críticos (ETC) estão sendo utilizados em larga escala por tecnologias emergentes para aumentar a funcionalidade de produtos, como no setor da indústria eletrônica. Esses elementos químicos são lixiviados para os ambientes aquáticos devido a liberação de efluentes residuais dos 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 a labilidade 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 foi 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 contrárias 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 indústrias. 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, análises mais aprofundadas de contaminação e ecotoxicologia são necessárias devido a lacuna de pesquisa e conhecimento no Brasil.

Palavras-chave: Rio Paraíba do Sul, DGT, ICP-MS, Especiação, ETC.

ABSTRACT

Technologically Critical Elements (TCE) are being used on a large scale by emerging technologies to increase product functionality, such as in the electronics industry sector. These chemical elements are leached into aquatic environments due to the release of residual effluents from industrial processes. As a result, they pose risks to both human health and the environment. However, there are still gaps in the understanding of TCEs, from environmental levels to their toxicological effects. In addition, there is a lack of application of risk assessment processes, as information regarding these elements is scarce in the reports and ordinances of Brazilian environmental agencies. Due to the Paraíba do Sul river being located close to the industrial hub of São José dos Campos (SP), this area represents a potential TCE recipient from industrial effluents. Therefore, the objectives of this study were to determine and evaluate the lability of technologically critical elements in the waters of the Paraíba do Sul River in the São José dos Campos stretch, as well as to analyze methods to reduce possible interference with the use of APEX and SPIRO systems coupled to the ICP-MS. For this, DGT devices were immersed at seven points along the river, samples were collected for analysis of the total and dissolved fractions and the pH, conductivity and temperature of the water were measured at the time of immersion. In the laboratory, the DGTs were disassembled and the Chelex-100 disk was eluted for 24 hours under agitation. For the determination in the ICP-MS it was optimized, as well as in the coupling of the APEX and of the SPIRO systems. Speciation occurred through the CHEAQS software using the data collected in the field of pH and redox potential. The results obtained with the use of SPIRO were contrary to expectations because it did not obtain the maximum optimization potential. The coupling of the APEX system to the ICP-MS resulted in a considerable reduction in the formation of oxides, consequently reducing interferences. The determinations of the first collection campaign showed high concentrations of analytes in three points due to their proximity to industries. The second collection campaign, different from the first, showed a high concentration of La (16 µg/L) and Ce (5.15 µg/L). Speciation from the first collection campaign resulted in a large number of species at point 4b due to low phosphate concentration. The filtered fraction showed that speciation by CHEAQS is in disagreement with the percentage obtained through the filtered fraction and obtained by DGT. The speciation of the second collection campaign proved to be more balanced between the points. The fraction filtered from the second collection campaign is also at odds with the species obtained through CHEAQS and the percentage obtained by DGT. From these results it can be said that there are technologically critical elements in the Paraíba do Sul River, however, more in-depth analyzes of contamination and ecotoxicology are necessary due to the research and knowledge gap in Brazil.

Keywords: Paraíba do Sul river; DGT; ICP-MS; Speciation; TCE.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Pontos de coleta

Figura 2: 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.

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

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

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

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

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

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

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

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

Figura 11: Comparação das concentrações de teor total de Érbio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

Figura 12: Comparação das concentrações de teor total de Itérbio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições de operação do ICP-MS utilizando nebulizador Miramist (primeira campanha de coleta).

Tabela 2: Condições de operação do ICP-MS utilizado o sistema APEX (primeira campanha de coleta).

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

Tabela 4: Condições de operação do ICP-MS utilizando o sistema APEX/SPIRO (segunda campanha de coleta).

Tabela 5: Comparação dos limites de detecção sem o equipamento APEX, com a utilização do APEX e com o acoplamento do SPIRO ao APEX.

Tabela 6: Concentração de La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Er, Yb para teor total, dissolvido e DGT da primeira campanha de coleta.

Tabela 7: Concentração de La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Er, Yb para teor total, dissolvido e DGT da segunda campanha de coleta.

Tabela 8: Fração de espécies solúveis obtidas com a especiação pelo software CHEAQS (primeira campanha de coleta)

Tabela 9: Fração de espécies insolúveis obtidas com a especiação pelo software CHEAQS (primeira campanha de coleta).

Tabela 10: Comparação das espécies dissolvidas estabelecidas pelo CHEAQS, porcentagem de teor dissolvido e porcentagem obtida pela razão dos resultados do DGT com o teor total das amostras coletadas no rio Paraíba do Sul (primeira campanha de coleta).

Tabela 11: Fração de espécies solúveis obtidas com a especiação pelo software CHEAQS (segunda campanha de coleta).

Tabela 12: Fração de espécies insolúveis obtidas com a especiação pelo software CHEAQS (segunda campanha de coleta).

Tabela 13: Comparação das espécies dissolvidas estabelecidas pelo CHEAQS, porcentagem de teor dissolvido e porcentagem obtida pela razão dos resultados do DGT com o teor total das amostras coletadas no rio Paraíba do Sul (segunda campanha de coleta).

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

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

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. Objetivos.....	16
3. Material e Métodos	17
4. Resultados.....	31
5. Discussão	48
6. Conclusão.....	54
7. Referências	55
Apêndice	60

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico no setor da indústria eletrônica tem estimulado a produção massiva de aparelhos, como celulares, televisores e computadores. Os elementos químicos presentes nos aparelhos, tais como európio, térbio, cério, gadolínio e chumbo encontrados em monitores e televisores (RESENDE E MORAIS, 2010; GERBASE E OLIVEIRA, 2012), mercúrio, arsênio, cádmio, gálio, telúrio e índio encontrado em outros compartimentos, como em placas de circuito, interruptores e baterias, são altamente tóxicos e representam riscos tanto para a saúde humana quanto para o meio ambiente (GERBASE E OLIVEIRA, 2012).

Entre o final do século XX e início do século XXI, a utilização de variados materiais para aumentar a funcionalidade de produtos, o impulso para tecnologias de baixo carbono e eficientes recursos aumentaram a demanda dos Elementos Tecnologicamente Críticos – ETCs (GREENFIELD, 2013), sendo eles Ga, Ge, In, Te, Nb, Ta, Ti, elementos do Grupo Platina e Terras Raras (COBELO-GARCIA ET AL., 2015). São elementos utilizados em tecnologias emergentes através dos avanços contemporâneos e inovações em diversos campos, bem como nos eletrônicos, de mineração, entre outros, cuja extração cresceu significativamente nos últimos anos (FILELLA E RODUSHKIN, 2018). A criticidade está ligada a escassez, como fatores que influenciam na oferta e demanda devido ao uso intensivo e extensivo desses elementos (FILILLA E RODRIGUEZ-MURILLO, 2017).

Os ETCs têm sido utilizados na alta tecnologia e indústrias tradicionais como automotivas, metalúrgicas, nucleares, petrolífera, têxteis e de agricultura (CULICOV et al, 2020; BALARAM, 2019; KARN, 2011), sendo componentes de variadas aplicações em tecnologias da informação, semicondutores, monitores eletrônicos, tecnologias óticas ou relacionadas a energia (EGGERT, 2011).

Os *inputs* destes elementos no meio ambiente se dão através da descarga de mineração, descarte de produtos e efluentes residuais de processos industriais (NUSS E BLENGINI, 2017). Os ETCs são ainda mais disseminados em sistemas aquáticos e terrestres por meio de processos como escoamento superficial e lixiviação (NUSS E BLENGINI, 2017).

Alguns estudos analisam os potenciais riscos toxicológicos destes elementos para o meio ambiente, incluindo a inibição da absorção de nutrientes essenciais pelas plantas, interferência no crescimento da raiz, na formação das paredes celulares,

fotossíntese e floração (HU et al., 2004), além de apresentar impacto ecológico devido ao potencial radioativo (AKIWUMI E D'ANGELO, 2017). Em animais, a exemplos de experimentos envolvendo ratos e camundongos, os efeitos de ETCs causam atraso na maturação, toxicidade respiratória, congestão venosa pulmonar e morte (PAGANO et al., 2015).

Já os riscos à saúde humana, têm se ocorrência de distúrbios neurológicos disfuncionais, pneumoconiose, alteração dos ossos e esterilidade masculina (ZHU et al., 1996; PORRU et al., 2000; CHEN E ZHU, 2008; MARZEC-WRÓBLEWSKA et al., 2015).

No entanto, por mais que esses elementos tenham se popularizado no meio tecnológico, ainda há lacunas no conhecimento e compreensão, desde os seus níveis ambientais (ultra traços) até seu impacto toxicológico. Ademais, como o conhecimento atual não suporta a aplicação de processos de avaliação de risco, os ETCs ainda não estão inclusos nas regulações dos órgãos ambientais (COBELO-GARCIA et al., 2015).

O rio Paraíba do Sul localiza-se na região Sudeste do país, passando por 3 estados, nasce em São Paulo, passa por Minas Gerais e desagua no oceano atlântico no Rio de Janeiro, depois de ter percorrido 1.180 km (AMORIM E FERREIRA, 2000). A bacia do Rio Paraíba do Sul abrange uma das áreas mais industrializadas do país, arrecadando cerca 10% do PIB nacional. Em toda sua extensão se localizam 7.000 indústrias que apresentam alto potencial poluidor gerando resíduos e comprometendo fazendas que dependem exclusivamente dessa água. O vale do rio Paraíba do Sul apresenta progressivo processo de industrialização, urbanização e degradação ambiental. O uso urbano e industrial demandado da coleta da água do Paraíba do Sul aumenta a demanda e comprometem a quantidade e qualidade dos recursos hídricos (MARENGO E ALVES, 2005). Em São José dos Campos há empresas de eletroeletrônicos nas margens que utilizam as águas deste rio em seus processos industriais e liberam os efluentes tratados de volta nessas águas. Por mais que o trecho do rio Paraíba de São José dos Campos seja industrializado, nenhum estudo até o momento foi realizado para monitorar a presença de ETCs nas águas e seu possível impacto ambiental.

Os ETCs constituem contaminantes químicos, pois mesmo em pequenas concentrações trazem efeitos adversos a saúde e ao meio ambiente. Os órgãos

ambientais responsáveis pelo monitoramento das águas não levam em conta a porcentagem desses elementos na água, uma vez que os metais monitorados são ferro, alumínio e manganês. Desse modo inviabilizam o sistema de água, uma vez que estações de tratamentos convencionais não monitoram eficientemente e o tratamento para remoção de elementos baseado no fenômeno de troca iônica não é realizado devido à falta de informação e elevados custos (PIVELI, 2011). O Ministério da Saúde prevê o valor máximo de alguns elementos traço na água para ingestão humana e saúde de animais aquáticos, como o chumbo, mercúrio, cádmio, arsênio e urânio. Os elementos deste estudo como o lantânio, európio, térbio, cério, gadolínio, gálio, telúrio e samário não estão presentes nas resoluções do Ministério da Saúde, portanto seu monitoramento nas águas superficiais de rios não ocorre com frequência e atenção. Nesse aspecto o estudo da presença de ETCs na água do Rio Paraíba do Sul torna-se importante pelo potencial de toxicidade além de apresentar caráter cumulativo em redes tróficas.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral do estudo é determinar e avaliar a labilidade de elementos tecnologicamente críticos nas águas do rio Paraíba do Sul, trecho de São José dos Campos. Assim como analisar métodos para diminuir possíveis interferências espectrais com o uso dos sistemas APEX e SPIRO acoplado ao ICP-MS.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

3.1.1 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 Scientific, 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)

3.1.2 Reagentes e soluções

O HNO_3 20 % (v/v) utilizado no campo para preservação das amostras foi preparado a partir de 30,5 mL do ácido concentrado 65%, previamente destilado abaixo do ponto de ebulição, e avolumado com água purificada (18 M Ω cm) até 100 mL.

As soluções-padrão para a curva analítica foram preparadas através de diluições sucessivas da solução padrão-estoque de 100 $\mu\text{g/mL}$: 0; 0,1; 0,529; 1,889; 5,067 e 10,139 $\mu\text{g/L}$ 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.

3.2 Métodos

3.2.1. Área de estudo

O rio Paraíba do Sul possui uma extensão de 1.180 km desde sua nascente, na serra da Bocaina, até sua foz, na cidade de São João da Barra, no Estado do Rio de Janeiro. A bacia do rio estende-se por territórios de três estados: São Paulo, Minas Gerais e Rio de Janeiro; e ocupa uma área de aproximadamente 57.000 km². Na região do Vale do Paraíba, o rio apresenta certa regularidade na vazão, garantida pelos reservatórios dos rios Paraitinga e Jaguari (MARENGO E ALVES, 2005). Segundo Marengo e Alves, devido às configurações geomorfológicas do Vale do Paraíba, isolado por duas cadeias de montanhas (Serra do Mar e Serra da Mantiqueira), a área possui uma feição climática especial, sendo o clima do Vale do Paraíba caracterizado como subtropical quente, com temperaturas medias entre 18 °C e 24 °C. O período de verão é caracterizado como chuvoso com precipitação de 200 e 250mm/ mês nos meses de dezembro e janeiro, período com maiores precipitações. Já no inverno a precipitação acumulada não passa de 50 mm/mês, entre os meses de maio a agosto. As máximas precipitações ocorrem nas cabeceiras mineiras e nos pontos mais altos da Serra do Mar e Mantiqueira (AGEVAP, 2014). Somente na cidade de São José dos Campos o rio possui uma extensão de 21,36 km, apresenta formato bastante sinuoso e meandrante, com declividade de 0,19 m/km.

3.2.2. Aspectos Geomorfológicos

A área da bacia do Rio Paraíba do Sul situa-se dentro Planalto Atlântico e inclui subdivisões com morfologias distintas, sendo elas planícies inundacionais, relevos de colinas, relevos de morros e relevos de escarpas serranas. Os relevos de morros e serras apresentam predomínio sobre as planícies e colinas. A região de São Paulo apresenta a maior diversidade de relevos de todas as regiões que compõem a bacia,

possuindo extensas planícies aluvionares até relevos de morros, serras e colinas e morrotes (AGEVAP, 2014).

3.2.3. Caracterização Geoambiental

O município situa-se na Bacia de Taubaté, e apresenta um hemigráben como compartimento tectônico, com espessura máxima de 300 metros de sedimentos. O preenchimento da bacia ocorreu em duas fases, a primeira sintectônica, com a deposição de sedimentos do Grupo Taubaté, durante o Paleoceno; e a segunda com a deposição da Formação Pindamonhangaba e depósitos aluviais e coluviais quaternários. Na porção de São José dos Campos predomina a formação Pindamonhangaba, depositadas no Neogeno em sistema fluvial meandrante bem desenvolvido, que correspondem a arenitos, conglomerados, argilitos e siltitos na porção central da Bacia de Taubaté; sedimentos quaternários, situados ao longo das drenagens principais e a Formação Resende, constituída por leques aluviais associados a sedimentação fluvial de rios entrelaçados, compostos por conglomerados polimíticos, formados por fluxo de detritos interdigitados com arenitos e lamitos arenosos (RUZIZKA; SUGUIO, 2008).

Os principais tipos de rochas encontrados no município são: metassedimentos de fácies xisto verde e anfibolito, representadas por filitos, xistos, quartzitos e rochas calcossilicatadas, com metabasitos associados; migmatitos estromatíticos com intercalação de quartzitos e rochas calcossilicatadas, migmatitos mais evoluídos, homogêneos com estruturas embrechítica, nebulítica, anatexitica e estromatítica. A estrutura é complicada por falhas de caráter transcorrente, tendo feições estruturais mais proeminentes da área e agrupáveis em falhas transcorrentes e falhas gravitacionais (RUZIZKA; SUGUIO, 2008).

3.2.4. Coberturas vegetais

A bacia do Rio Paraíba do sul está inserida na área de Mata Atlântica que ocupa cerca de 11% da área. No trecho paulista predomina floresta ombrófila, mas também há presença de floresta estacional. Outros ecossistemas integrantes do bioma, como a vegetação de várzea, foram quase completamente destruídos pelas atividades econômicas que se instalaram na bacia (AGEVAP, 2014). Na parte ocidental da serra da Mantiqueira o clima semiúmido propicia a periodicidade

vegetativa, porém a estrutura de floresta não é bem conhecida devido a devastação para dar lugar a agricultura e pastagens. Nas vertentes da Mantiqueira, as condições de pluviosidade, relevo e umidade permitiram o aparecimento de florestas perenifólias, densas e altas. Condições climáticas atuais favoreceram a presença de cerrado, possibilitando a permanência de campos, vegetação natural original. Atualmente a vegetação nativa se restringe as encostas, esporões e cumeeiras da Serra da Mantiqueira, principalmente no município de São Francisco Xavier, que constitui área de proteção ambiental, e em trechos que acompanham as margens do Rio Paraíba do Sul, nas matas ciliares.

3.2.5. Desenvolvimento econômico de São José dos Campos

A rede hidrográfica municipal tem grande importância econômica, principalmente no setor agropecuário, porém efluentes provenientes de indústrias e intensa urbanização comprometem o desenvolvimento desse setor (RUZIZKA; SUGUIO, 2008). No início da industrialização teve um desenvolvimento lento, porém teve um salto de desenvolvimento devido a construção da Rodovia Presidente Dutra, além de incentivos fiscais oferecidos favorecendo a entrada de novas empresas no setor. Um fator importante na industrialização foi o oferecimento de implantação do abastecimento de água para fins industriais e domiciliares, rede de esgoto sanitário e de drenagem (RUZIZKA E SUGUIO, 2008). O complexo industrial da cidade conta com 1.913 indústrias, e se destaca pelo forte desempenho nos setores aeroespacial, automotivo, eletroeletrônico, logístico e químico (CEV, 2016). A cidade é o maior em importância econômica da Região Metropolitana do Vale do Paraíba, é a oitava do estado e 21º do país, com o PIB superior à média da região e do estado. (HENRIQUE E MUNIZ, 2014).

3.2.6. Técnicas utilizadas: ICP-MS, SPIRO, APEX e DGT

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) se tornou a técnica comumente utilizada para determinação de ETC devido a seus baixos limites de detecção (na ordem de 0,001 a 0,1 µg /L), possibilitando a análise sequencial rápida e multielementar, podendo determinar cerca de 90% dos elementos da tabela periódica e ampla faixa linear (CHAVES, 2008). Nesta técnica a amostra é introduzida no plasma a temperatura elevada e produz íons monocarregados, a ação

de campos elétricos e magnéticos no espectrômetro de massas modifica a trajetória dos íons e os separa em função da razão massa/carga (SKOOG, HOLLER E NIEMAN, 2002).

Devido às dificuldades enfrentadas relacionadas a interferências espectrais advindas da formação de íons óxidos e hidróxidos no plasma que compartilham a mesma razão m/z (massa/carga) dos analitos e a falta de um ICP-HR MS, capaz de superar interferências poliatômicas, foi utilizado recursos adicionais acoplados ao QICP-MS para superar as interferências espectrais.

O Sistema de dessolvatação APEX sem membranas tem a capacidade de minimizar a formação de íons óxidos e obtém aerossóis mais efetivos e, conseqüentemente, melhores limites de detecção (ELEMENTAL SCIENTIFIC, 2022). Contudo, ainda assim algumas interferências poderão persistir, particularmente as derivadas de íons hidróxidos e óxidos de Ba devido as interferências espectrais dependerem da relação da concentração de Ba/ TCEs. O Acoplamento do sistema APEX já foi associado ao ICP-MS com sucesso para determinações multielementares de lantanídeos em amostras biológicas, porém, foi inefetivo para superar as interferências em Dy em amostras de águas (DRESSLER et al., 2007).

O sistema SPIRO é um dessolvatador com membranas que tem como principal realização a redução de óxidos, hidretos e carbonetos, bem como ter a proporção CeO^+ : $Ce < 0,03\%$. O equipamento pode ser utilizado acoplado ao APEX ou diretamente acoplado ao ICP-MS (ELEMENTAL SCIENTIFIC - SPIRO TMD, 2022).

A técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) é uma técnica de amostragem passiva, de aplicação *in situ*, sendo utilizada na detecção de elementos e compostos em ambientes naturais como água, sedimentos e solos (LI et al., 2019). De modo geral, a técnica é capaz de adsorver metais e metaloides, com base na Primeira Lei de Difusão de Fick, estabelecendo um gradiente de concentração entre a fase de ligação (Chelex- 100) e a amostra, gerando um fluxo das espécies lábeis do analito que se difunde através da camada difusiva (hidrogel de poliacrilamida). A concentração da espécie acumulada durante um período de tempo pode ser determinada realizando a eluição do analito da fase de ligação e posterior quantificação com uma técnica analítica (ZHANG E DAVISON, 1995).

3.2.7. 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*.

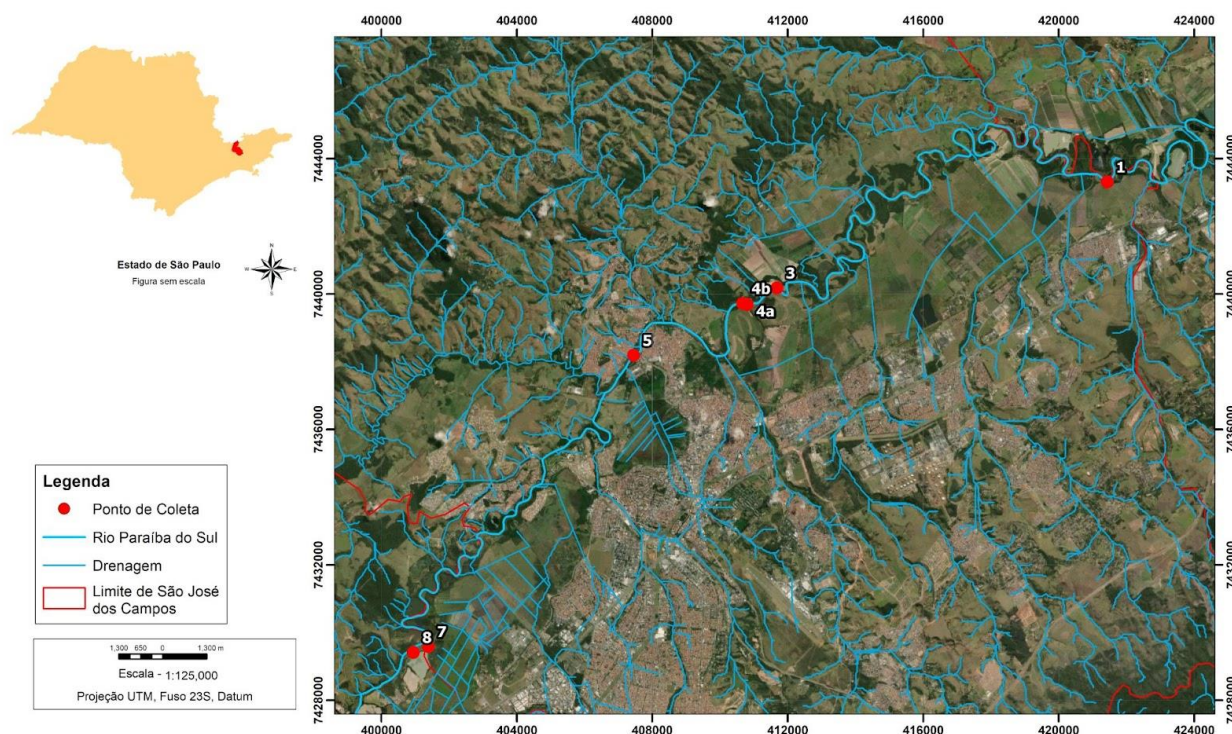


Figura 1: Mapa de localização e pontos de coleta

3.2.8. Procedimento de medidas em campo

Para obter as medidas de condutividade em campo foi usado um condutímetro portátil. A sonda do equipamento foi inserida diretamente no corpo d'água, e as concentrações foram medidas em $\mu\text{S}/\text{cm}$ (microSiemens/centímetro).

O pH foi medido pelo eletrodo previamente calibrado. A medição ocorreu diretamente no corpo d'água, 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 condutímetro. O procedimento se realizou inserindo o

equipamento diretamente no corpo d'água e após o equipamento estabilizar foram feitas as leituras do resultado.

3.2.9. Procedimento de coleta para de determinação do teor total e dissolvido

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 °C 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 0,45 μm), 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 °C até o momento das determinações.

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

Na segunda campanha de amostragem, as amostras 1, 3, 4^a, 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.

3.2.11. Procedimento de digestão das amostras

A metodologia utilizada para digestão das amostras de águas foi adaptada do protocolo EPA 3015^a “*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 ultra pura (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.

3.2.12. 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 2).

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.

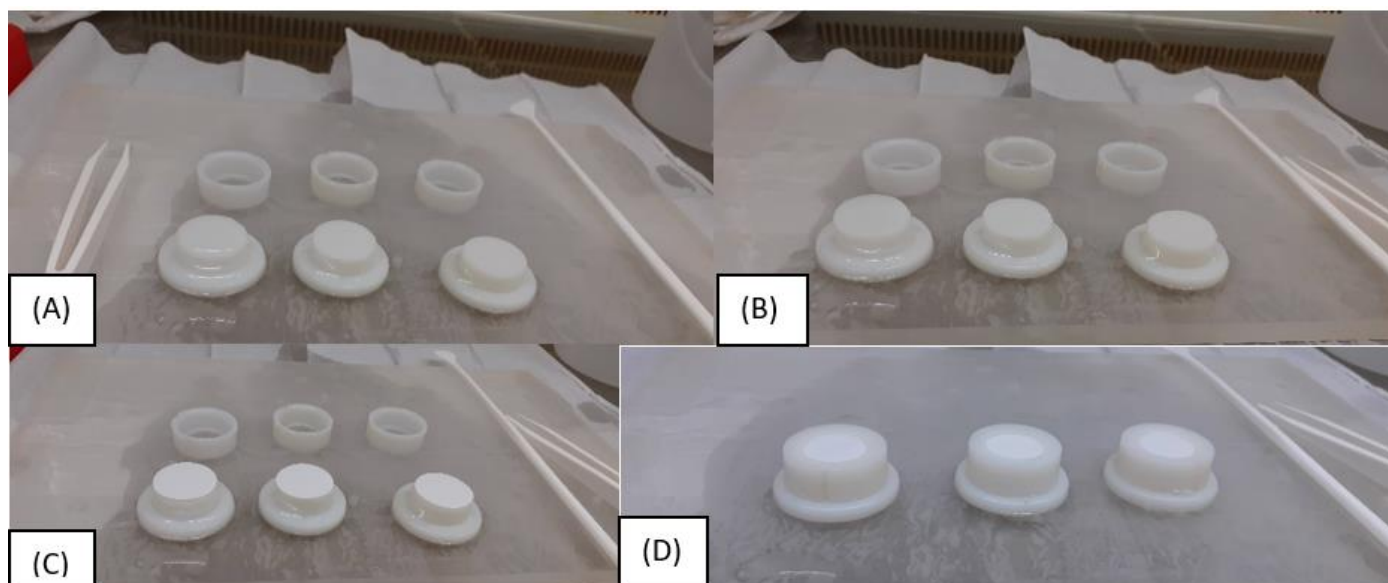


Figura 2: Montagem do Dispositivo DGT: (A) Resina Chelex sobre o pistão do dispositivo DGT; (B) Gel difusivo sobre a resina Chelex; (C) Filtro sobre o gel difusivo e (D) dispositivo DGT montado.

3.2.13. Procedimento de cálculo das concentrações do DGT

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

$$M = C_e (V_{el} + V_{gel}) / f_e \quad (I)$$

Onde:

M = massa do analito (ng/L)

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

V_{el} = volume de ácido adicionado ao gel ligante (mL)

V_{gel} = volume do gel ligante (mm)

f_e = fator de eluição de cada elemento

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

$$C_{sol} = m \cdot \Delta g / D \cdot t \cdot A \quad (II)$$

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).

3.2.14. *Determinações por ICP-MS*

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 amostras (teor total, dissolvido e eluídos DGT) foram analisadas no modo convencional, sem CCT (Collision Cell Technology), sendo uma câmara colocada antes do quadrupolo do ICP-MS para eliminar interferências poliatômicas que podem ser preenchida com gases de reação ou colisão) utilizando um nebulizador *Miramist*. Foram determinadas as concentrações de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th e U. A Tabela 1 apresenta as condições de operação do ICP- MS para estas determinações.

Na sequência, foi empregado o acoplamento do sistema de dessolvatação APEX para análise das amostras. A Tabela 2 apresenta as condições de operação do ICP-MS para estas determinações.

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

A Tabela 4 apresenta as condições de operação do ICP-MS com o acoplamento do sistema de dessolvatação APEX, das amostras da segunda campanha de coleta.

Tabela 1. Condições de operação do ICP-MS utilizando nebulizador Miramist (primeira campanha de coleta).

Potência incidente (W)	1550
Gás Plasma - Argônio (L min⁻¹)	
Gás Auxiliar - Argônio (L min⁻¹)	0,8
Gás de nebulização - Argônio (L min⁻¹)	1,04
Vazão de nebulização (mL min⁻¹)	
Analitos (<i>m/z</i>)	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 (<i>m/z</i>)	⁷³ Ge ⁺ , ¹¹⁵ In ⁺ , ²⁰⁹ Bi ⁺
Sensibilidade na <i>m/z</i> 115 (In)	317.798 CPS/ng mLmin ⁻¹
Razão Ba²⁺/Ba⁺ (%)	2,33
Razão CeO⁺/Ce⁺ (%)	0,29

Tabela 2: Condições de operação do ICP-MS utilizado o sistema APEX (primeira campanha de coleta).

Potência incidente (W)	1550
Gás Plasma - Argônio (L min⁻¹)	14
Gás Auxiliar - Argônio (L min⁻¹)	0,8
Gás de nebulização - Argônio (L min⁻¹)	0,85
Vazão de nebulização (mL min⁻¹)	1,0
Vazão gás adicional (L min⁻¹)	0,25
Pressão de Nitrogênio (mL/min)	10
Analitos (<i>m/z</i>)	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 (<i>m/z</i>)	⁷³ Ge ⁺ , ¹¹⁵ In ⁺ , ²⁰⁹ Bi ⁺
Sensibilidade na <i>m/z</i> (In)	811.190 CPS/ng mL ⁻¹
Razão Ba²⁺/Ba⁺ (%)	2,51
Razão CeO⁺/Ce⁺ (%)	0,65

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

Potência incidente (W)	1550
Gás Plasma - Argônio (L min⁻¹)	14
Gás Auxiliar - Argônio (L min⁻¹)	0,8
Gás de nebulização – Argônio (L min⁻¹)	1,04
Vazão de nebulização (mL min⁻¹)	1,0
Vazão gás adicional (L min⁻¹)	2,0
Pressão de Nitrogênio (mL/min)	10
Analitos (<i>m/z</i>)	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 (<i>m/z</i>)	⁷³ Ge ⁺ , ¹¹⁵ In ⁺ , ²⁰⁹ Bi ⁺
Sensibilidade na <i>m/z</i> (In)	317.718 CPS ng/mL
Razão Ba²⁺/Ba⁺ (%)	2,33
Razão CeO⁺/Ce⁺ (%)	0,29

Tabela 4: Condições de operação do ICP-MS utilizando o sistema APEX/SPIRO (segunda campanha de coleta).

Potência incidente (W)	1550
Gás Plasma - Argônio (L min⁻¹)	14
Gás Auxiliar - Argônio (L min⁻¹)	0,8
Gás de nebulização – Argônio (L min⁻¹)	0,6
Vazão de nebulização (mL min⁻¹)	1,0
Vazão gás adicional (L min⁻¹)	2,0
Pressão de Nitrogênio (mL/min)	10
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)	⁷³ Ge ⁺ , ¹¹⁵ In ⁺ , ²⁰⁹ Bi ⁺
Sensibilidade na m/z (ln)	925.592,0 CPS ng/mL
Razão Ba²⁺/Ba⁺ (%)	7,17
Razão CeO⁺/Ce⁺ (%)	0,32

3.2.15. Especificação através do software CHEAQS

A especificação 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.

4. RESULTADOS

4.1. Utilização do sistema SPIRO

O módulo de dessolvatação SPIRO TMD (TMD, Teflon® Membrane Desolvator) é recomendado para amostras aquosas e pode ser usado com ou sem o APEX. O SPIRO TMD usa uma membrana de Teflon® aquecida, para aumentar a capacidade de remover vapor de água do aerossol, e potencialmente capaz de reduzir as interferências poliatômicas no ICP-MS. (ELEMENTAL SCIENTIFIC, 2012).

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

- a) Formação de íons óxidos: A porcentagem de óxido apresentada nas condições de operação do acoplamento (Tabela 3) 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 D, $n = 9$) (IUPAC, 1997). A Tabela 5 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 5: Comparação dos limites de detecção sem o equipamento APEX, com a utilização do APEX e com o acoplamento do SPIRO ao APEX

Elemento	Limites de Detecção (LD)		
	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. Estão sendo reanalisadas as amostras da segunda campanha de amostragem, agora somente com o acoplamento APEX e ICP-MS.

4.2. 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: $^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$, $^{142}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$, $^{148}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$, $^{150}\text{Nd}^{16}\text{O}^+$, $^{151}\text{Eu}^{16}\text{O}^+$ e $^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$.

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. As Figuras 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 e 11 apresentam respectivamente as correlações desses elementos.

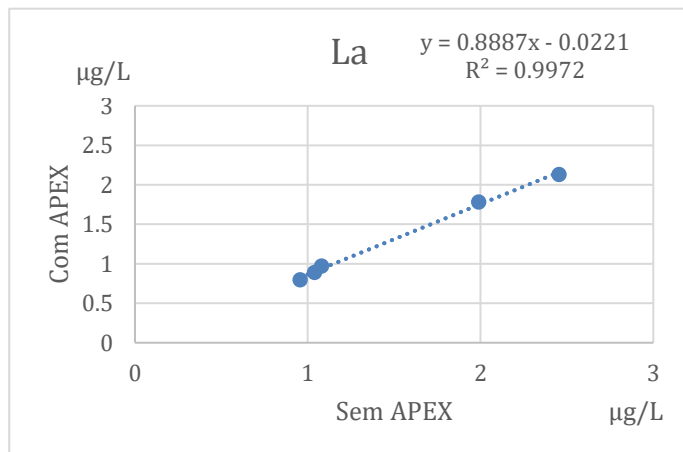


Figura 3: Comparação das concentrações de teor total de Lantânio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

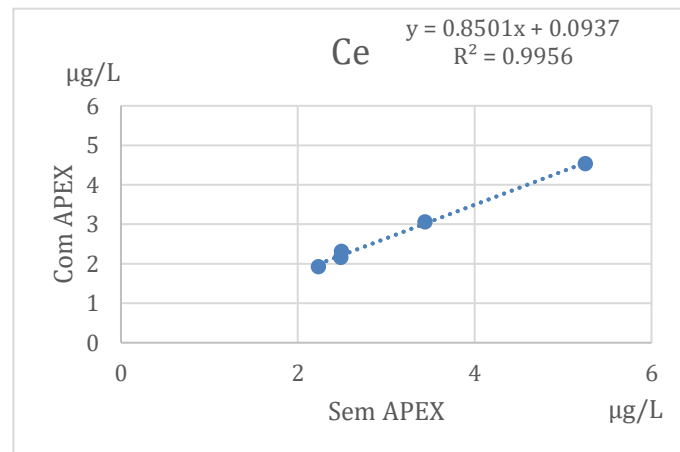


Figura 4: Comparação das concentrações de teor total de Cério sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

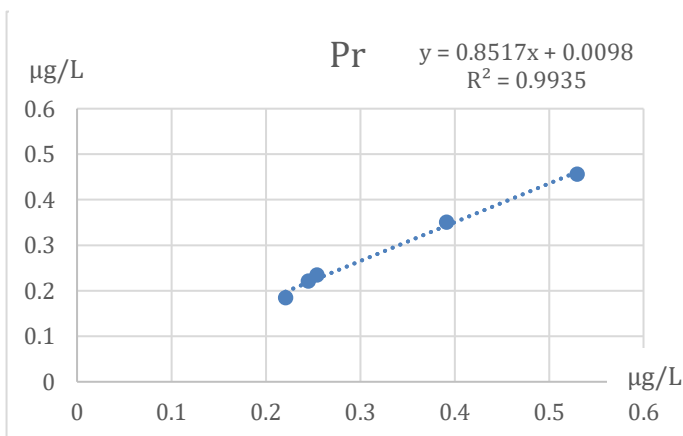


Figura 5: Comparação das concentrações de teor total de Praseodímio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

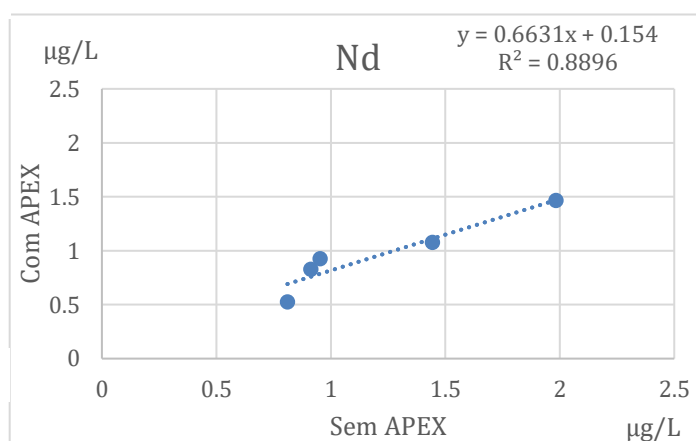


Figura 6: Comparação das concentrações de teor total de Nrodímio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

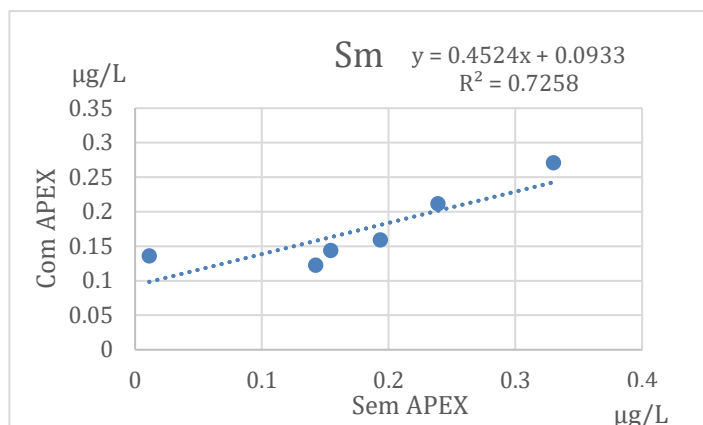


Figura 7: Comparação das concentrações de teor total de Samário sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

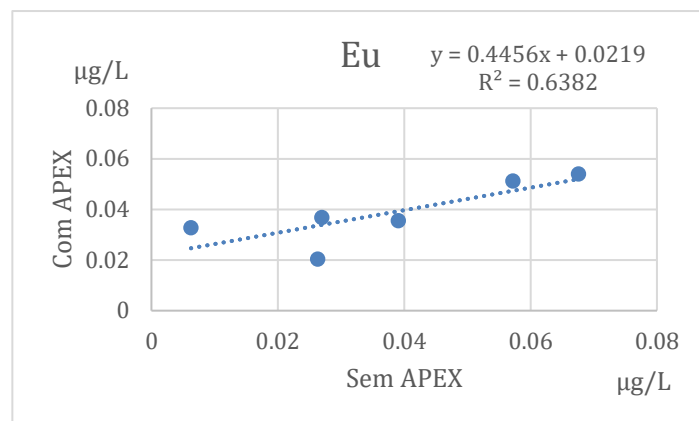


Figura 8: Comparação das concentrações de teor total de Európio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

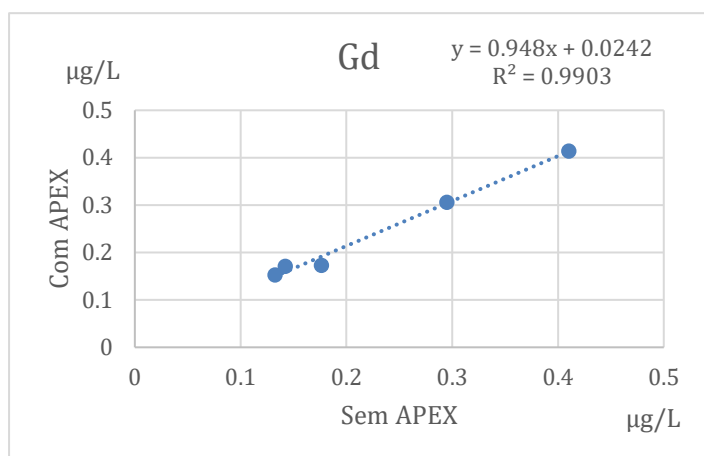


Figura 9: Comparação das concentrações de teor total de Gadolínio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

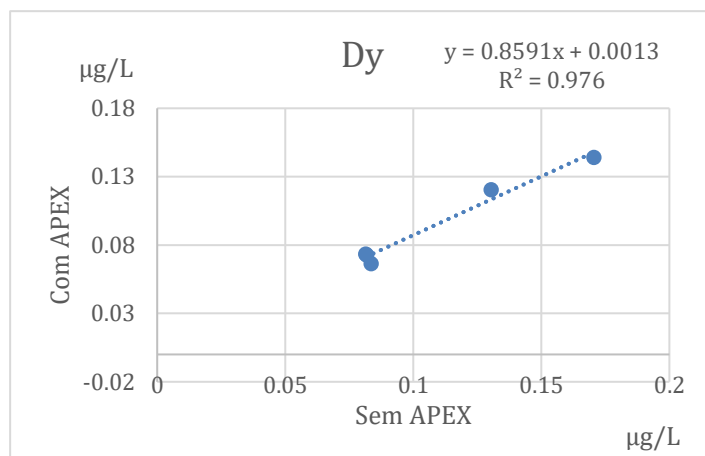


Figura 10: Comparação das concentrações de teor total de Disprósio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

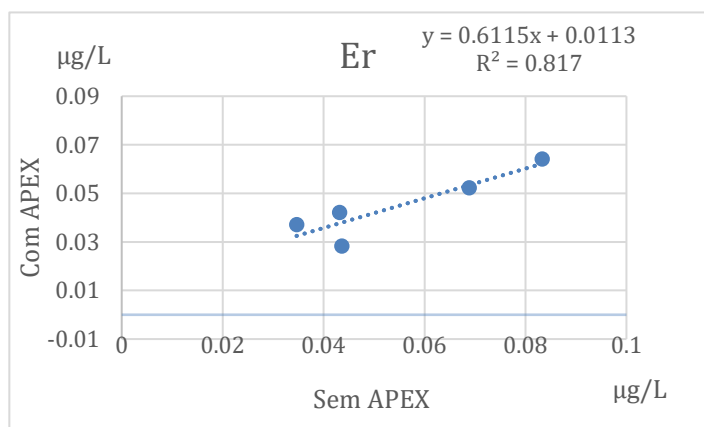


Figura 11: Comparação das concentrações de teor total de Érbio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

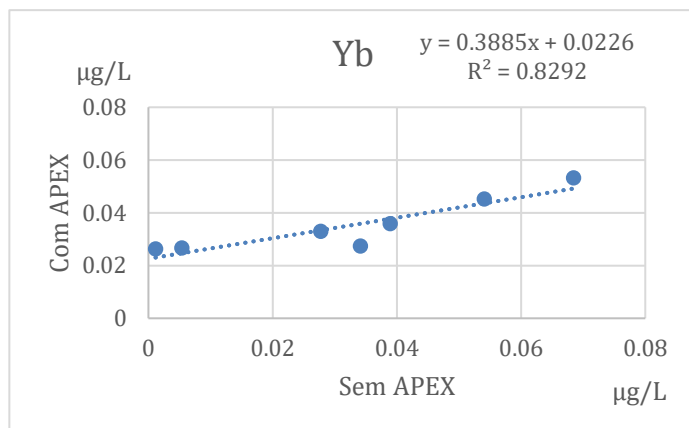


Figura 12: Comparação das concentrações de teor total de Itérbio sem a utilização do sistema APEX e utilizando o sistema APEX

4.3. *Determinações primeira campanha de coleta*

Os resultados das concentrações da primeira campanha de coleta para teor total, teor dissolvido e DGT dos elementos La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Er, Yb obtidos utilizando o sistema APEX são apresentados na Tabela 6. Os resultados dos demais elementos não são apresentados devido as concentrações se encontrarem abaixo do LD apresentado na Tabela 5.

Tabela 6: Concentração de La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Er, Yb para teor total, dissolvido e DGT da primeira campanha de coleta.

Local de coleta	La			Ce			Pr			Nd		
	Total	Dissolvido	DGT	Total	Dissolvido	DGT	Total	Dissolvido	DGT	Total	Dissolvido	DGT
Ponto 1	5,576	0,635	0,010	11,703	1,370	0,063	1,258	0,161	0,004	3,361	0,600	0,024
Ponto 3	1,025	0,624	0,010	2,313	1,390	0,051	0,247	0,156	0,004	0,886	0,571	0,010
Ponto 4a	4,524	1,018	0,004	7,634	1,739	0,006	0,931	0,233	0,004	2,265	0,886	0,005
Ponto 4b	0,922	0,509	0,005	2,193	0,959	0,024	0,232	0,125	0,004	0,830	0,466	0,005
Ponto 5	0,900	0,475	0,031	2,017	0,820	0,040	0,222	0,118	0,002	0,832	0,442	0,014
Ponto 7	2,116	1,027	0,026	4,789	2,522	0,052	0,547	0,269	0,004	0,961	1,014	0,021
Ponto 8	0,886	0,529	0,040	2,146	1,096	0,124	0,216	0,129	0,004	0,805	0,479	0,014

Local de coleta	Gd			Dy			Er			Yb		
	Total	Dissolvido	DGT	Total	Dissolvido	DGT	Total	Dissolvido	DGT	Total	Dissolvido	DGT
Ponto 1	0,665	0,095	0,006	0,356	0,048	0,003	0,142	0,025	0,002	0,103	0,019	0,005
Ponto 3	0,140	0,086	0,004	0,073	0,047	0,004	0,038	0,023	0,005	0,031	0,020	0,005
Ponto 4a	0,897	0,508	0,004	0,278	0,071	0,004	0,113	0,037	0,005	0,085	0,027	0,005
Ponto 4b	0,124	0,061	0,004	0,071	0,033	0,004	0,036	0,017	0,005	0,028	0,013	0,005
Ponto 5	0,127	0,059	0,004	0,069	0,032	0,004	0,035	0,015	0,005	0,030	0,013	0,005
Ponto 7	0,350	0,182	0,004	0,182	0,108	0,004	0,068	0,061	0,005	0,052	0,051	0,005
Ponto 8	0,115	0,070	0,004	0,064	0,038	0,004	0,032	0,019	0,005	0,026	0,015	0,005

4.4. *Determinação segunda campanha de coleta*

Os resultados das concentrações da segunda campanha de coleta para teor total, teor dissolvido e DGT dos elementos La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Er, Yb obtidos utilizando o sistema APEX são apresentados na Tabela 7. Os resultados dos demais elementos não são apresentados devido as concentrações se encontrarem abaixo do LD apresentado na Tabela 5.

Tabela 7: Concentração de La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Er, Yb para teor total, dissolvido e DGT da segunda campanha de coleta.

Local de Coleta	La			Ce			Pr			Nd		
	Total	Dissolvido	DGT	Total	Dissolvido	DGT	Total	Dissolvido	DGT	Total	Dissolvido	DGT
Ponto 1	2,038	1,118	0,098	4,370	1,978	0,205	0,640	0,422	0,018	1,489	0,705	0,066
Ponto 3	2,574	1,511	0,098	5,156	2,658	0,262	0,717	0,487	0,018	1,723	0,878	0,059
Ponto 4a	16,106	12,621	0,165	4,398	3,956	0,703	1,575	1,280	0,029	0,888	0,809	0,093
Ponto 4b	1,765	1,119	0,86	4,129	2,159	0,23	0,579	0,428	0,07	1,296	0,746	0,05
Ponto 5	1,512	0,744	0,179	3,229	1,493	0,407	0,541	0,249	0,034	1,156	0,604	0,111
Ponto 7	2,115	1,371	0,203	6,351	3,642	0,517	0,736	0,534	0,044	2,013	1,256	0,153
Ponto 8	1,610	1,123	0,126	3,722	2,162	0,272	0,550	0,435	0,023	1,197	0,754	0,080
Local de Coleta	Gd			Dy			Er			Yb		
	Total	Dissolvido	DGT	Total	Dissolvido	DGT	Total	Dissolvido	DGT	Total	Dissolvido	DGT
Ponto 1	0,177	0,095	0,010	0,099	0,022	0,007	0,043	0,005	0,005	0,128	0,100	0,004
Ponto 3	0,216	0,120	0,010	0,126	0,043	0,006	0,058	0,015	0,003	0,145	0,106	0,004
Ponto 4a	0,677	0,739	0,015	0,085	0,070	0,009	0,049	0,033	0,005	0,127	0,122	0,004
Ponto 4b	0,145	0,088	0,02	0,082	0,028	0,01	0,032	0,005	0,006	0,120	0,101	0,006
Ponto 5	0,125	0,080	0,016	0,070	0,042	0,009	0,028	0,018	0,005	0,115	0,054	0,004
Ponto 7	0,292	0,191	0,026	0,179	0,100	0,017	0,086	0,052	0,010	0,172	0,149	0,010
Ponto 8	0,138	0,099	0,013	0,083	0,032	0,009	0,032	0,009	0,005	0,119	0,101	0,004

4.5. *Especiação primeira campanha de coleta*

A Tabela 8 mostra as espécies de La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Er e Yb previstas pelo software CHEAQS e sua fração solúvel na água do rio Paraíba do Sul, nos sete pontos amostrados.

Tabela 8: Fração de espécies solúveis obtidas com a especiação pelo software CHEAQS.

Ponto 1				Ponto 3				Ponto 4a			
Elemento	Espécies solúveis	Porcentagem	Total	Elemento	Espécies solúveis	Porcentagem	Total	Elemento	Espécies solúveis	Porcentagem	Total
La	La 3+	0,00	0	La	La 3+	0,00	0	La	La 3+	0,00	
Ce	Ce 3+	0,00	0	Ce	Ce 3+	0,00	0	Ce	Ce 3+	0,00	
Pr	Pr 3+	0,00	0	Pr	Pr 3+	0,00	0	Pr	Pr 3+	0,00	
Nd	Nd 3+	0,00	0	Nd	Nd 3+	0,00	0	Nd	Nd 3+	0,00	
Gd	Gd 3+	0,00	0	Gd	Gd 3+	0,00	0	Sm	Sm 3+	0,00	
Dy	Dy 3+	0,00	0	Dy	Dy 3+	0,00	0	Eu	Eu 3+	0,00	
Er	Er 3+	0,01	0,01	Er	Er 3+	0,01	0,01	Gd	Gd 3+	0,00	
Yb	Yb 3+	0,01	0,16	Yb	Yb 3+	0,03	0,38	Dy	Dy	0,00	
	Yb (CO ₃) ⁺	0,15			Yb (CO ₃) ⁺	0,35		Er	Er(CO ₃) ⁺	0,11	0,22
									Er(CO ₃) ₂ ⁻	0,11	
								Yb	Yb(CO ₃) ⁺	0,34	0,66
									Yb(CO ₃) ₂ ⁻	0,32	

Ponto 4b				Ponto 5				Ponto 7				41
Elemento	Espécies solúveis	Porcentagem	Total	Elemento	Espécies solúveis	Porcentagem	Total	Elemento	Espécies solúveis	Porcentagem	Total	
La	La 3+	44,06	44,06	La	La 3+	0,00	0,00	La	La 3+	0,00	0,00	
Ce	Ce 3+	28,94	95,91	Ce	Ce 3+	0,00	0,00	Ce	Ce 3+	0,00	0,00	
	Ce(CO3)+	59,70		Pr	Pr 3+	0,00	0,00	Pr	Pr 3+	0,00	0,00	
	Ce(SO4)+	7,27		Nd	Nd 3+	0,00	0,00	Nd	Nd 3+	0,00	0,00	
Pr	Pr 3+	22,28	95,87	Gd	Gd 3+	0,00	0,00	Gd	Gd(CO3)+	0,30	0,44	
	Pr(CO3)+	67,99		Dy	Dy 3+	0,01	0,01		Gd(CO3)2-	0,14		
	Pr(SO4) +	5,60		Er	Er 3+	0,03	0,26	Dy	Dy(CO3)+	2,09	3,88	
Nd	Nd 3+	20,44	90,40		Er(CO3) +	0,23			Dy(CO3)2-	1,79		
	Nd(CO3)+	69,96		Yb	Yb 3+	0,08	0,97	Er	Er(CO3) +	5,93	13,28	
Gd	free Gd 3+	16,34	92,72		Yb(CO3) +	0,89			Er(CO3)2-	7,35		
	Gd(CO3) +	72,08						Yb	Yb(CO3) +	17,00	37,13	
	Gd(SO4) +	4,30							Yb(CO3)2-	20,13		
Dy	free Dy 3+	11,80	93,33									
	Dy(CO3) +	76,98										
	Dy(CO3)2 -	4,55										
Er	free Er 3+	10,42	93,21									
	Er(CO3) +	76,27										
	Er(CO3)2 -	6,52										
Yb	free Yb 3+	6,99	94,67									
	Yb(CO3) +	81,06										
	Yb(CO3)2 -	6,62										

Ponto 8			
Elemento	Espécies solúveis	Porcentagem	Total
La	La 3+	0,00	0,00
Ce	Ce 3+	0,00	0,00
Pr	Pr 3+	0,00	0,00
Nd	Nd 3+	0,00	0,00
	EuH(H ₂ SiO ₄) ₂ +	0,12	
Gd	Gd 3+	0,00	0
Dy	Dy 3+	0,02	0,14
	Dy(CO ₃) ₂ +	0,12	
Er	Er 3+	0,04	0,34
	Er(CO ₃) ₂ +	0,30	
Yb	Yb(CO ₃) ₂ +	1,04	1,04

A Tabela 9 apresenta as espécies insolúveis obtidas com a especiação pelo software CHEAQS. O ponto 4b não está presente na tabela, pois não há formação de espécies insolúveis.

Tabela 9: Fração de espécies insolúveis obtidas com a especiação pelo software CHEAQS.

	Ponto 1	Ponto 3	Ponto 4a	Ponto 5	Ponto 7	Ponto 8
Espécie	% CHEAQS	% CHEAQS	% CHEAQS	% CHEAQS	% CHEAQS	% CHEAQS
La(PO₄)	100	100	100	100	99,99	100
Ce(PO₄)	100	100	100	100	100	100
Pr(PO₄)	100	100	100	100	99,97	100
Nd(PO₄)	100	100	100	100	99,98	100
Gd(PO₄)	99,99	99,99	99,99	99,98	99,54	99,97
Dy(PO₄)	99,98	99,96	99,94	99,92	96,06	99,84
Er(PO₄)	99,94	99,88	99,78	99,7	86,54	99,6
Yb(PO₄)	99,82	99,57	99,33	98,9	62,49	98,71

4.6. Comparação da fração solúvel com resultados obtidos pelo CHEAQS e DGT.

A Tabela 10 evidencia a fração solúvel de La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Er e Yb obtida pela razão do teor total, a fração filtrada e a fração lábil (obtida por DGT). Os elementos que apresentaram resultados abaixo do LD não foram considerados.

Tabela 10: Comparação das espécies dissolvidas estabelecidas pelo CHEAQS, porcentagem de teor dissolvido e porcentagem obtida pela razão dos resultados do DGT com o teor total das amostras coletadas no rio Paraíba do Sul.

Ponto 1				Ponto 3			
Elemento	% CHEAQS	% teor dissolvido	%DGT	Elemento	% CHEAQS	% teor dissolvido	%DGT
La	0	36,18	0,01	La	0	35,15	0,60
Ce	0	40,61	1,01	Ce	0	37,84	1,19
Pr	0	41,05	<LD	Pr	0	37,10	<LD
Nd	0	47,97	0,68	Nd	0	49,28	0,63
Gd	0	44,20	<LD	Gd	0	42,56	<LD
Dy	0	48,21	<LD	Dy	0	45,56	<LD
Er	0,01	48,70	10,64	Er	0,01	57,02	9,95
Yb	0,16	47,09	20,33	Yb	0,38	74,72	26,13

Ponto 4a				Ponto 4b			
Elemento	% CHEAQS	% teor dissolvido	%DGT	Elemento	% CHEAQS	% teor dissolvido	%DGT
La	0,00	41,73	<LD	La	44,06	29,09	0,02
Ce	0,00	59,91	<LD	Ce	95,91	37,18	0,57
Pr	0,00	53,84	<LD	Pr	95,87	34,93	<LD
Nd	0,00	63,82	<LD	Nd	90,40	46,40	<LD
Gd	0,00	28,83	<LD	Gd	92,72	22,21	<LD
Dy	0,00	48,13	<LD	Dy	93,33	32,45	<LD
Er	0,22	56,93	9,32	Er	93,21	51,01	11,00
Yb	0,66	58,43	20,59	Yb	94,67	61,67	28,43

Ponto 5				Ponto 7			
Elemento	% CHEAQS	% teor dissolvido	%DGT	Elemento	% CHEAQS	% teor dissolvido	%DGT
La	0,00	61,18	1,94	La	0,00	104,71	2,90
Ce	0,00	60,71	1,39	Ce	0,00	75,98	2,24
Pr	0,00	54,16	<LD	Pr	0,00	101,91	<LD
Nd	0,00	85,02	0,88	Nd	0,00	142,08	2,63
Gd	0,00	48,76	<LD	Gd	0,44	342,44	<LD
Dy	0,01	56,51	<LD	Dy	3,88	86,89	<LD
Er	0,26	74,83	18,27	Er	13,28	97,67	16,69
Yb	0,97	105,79	47,01	Yb	37,13	78,14	32,45

Ponto 8			
Elemento	% CHEAQS	% teor dissolvido	%DGT
La	0,00	0,00	3,73
Ce	0,00	0,00	5,34
Pr	0,00	0,00	<LD
Nd	0,00	0,00	0,94
Gd	0	0,00	<LD
Dy	0,14	0,02	<LD
Er	0,34	0,04	15,60
Yb	1,04	1,04	32,48

4.7. Especificação segunda campanha de coleta

A Tabela 11 mostra as espécies de La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Er e Yb previstas pelo software CHEAQS e sua fração solúvel na água do rio Paraíba do Sul, nos sete pontos amostrados.

Tabela 11: Fração de espécies solúveis obtidas com a especificação pelo software CHEAQS.

Ponto 1			Ponto 3			Ponto 4a		
Elemento	Porcentagem	Total	Elemento	Porcentagem	Total	Elemento	Porcentagem	Total
La 3+	0	0	La 3+	0	0	La 3+	0	0
Ce 3+	0	0	Ce 3+	0	0	Ce 3+	0	0
Pr 3+	0	0	Pr 3+	0	0	Pr 3+	0	0
Nd 3+	0	0	Nd 3+	0	0	Nd 3+	0	0
Gd 3+	0	0	Gd 3+	0	0	Gd 3+	0	0
Dy3+	0	0	Er 3+	0	0	Dy	0,02	0,05
Er 3+	0	0	Dy 3+	0	0	Dy (SO4) +	0,03	
Yb 3+	0,1	0	Er 3+	0	0	Er	0,04	0,14
						Er (OH) 2+	0,02	
						ErF 2+	0,02	
						Er (SO4) +	0,06	

Ponto 4b			Ponto 5			Ponto 7		
Elemento	Porcentagem	Total	Elemento	Porcentagem	Total	Elemento	Porcentagem	Total
La 3+	0	0	La 3+	0	0	La 3+	0	0
Ce 3+	0	0	Ce 3+	0	0	Ce 3+	0	0
Pr 3+	0	0	Pr 3+	0	0	Pr 3+	0	0
Nd 3+	0	0	Nd 3+	0	0	Nd 3+	0	0
Gd 3+	0	0	Gd 3+	0	0	Gd 3+	0	0
Dy 3+	0	0	Dy 3+	0	0	Dy 3+	0	0
						Er 3+	0,2	0,2
						Yb 3+	0,4	0,6
						Yb (OH) 2+	0,2	

Ponto 8		
Elemento	Porcentagem	Total
La 3+	0	0
Ce 3+	0	0
Pr 3+	0	0
Nd 3+	0	0
Gd 3+	0	0
Dy 3+	0	0

A Tabela 12 apresenta as espécies insolúveis obtidas com a especiação pelo software CHEAQS. O ponto 4b não está presente na tabela devido a não há formação de espécies insolúveis.

Tabela 12: Fração de espécies insolúveis obtidas com a especiação pelo software CHEAQS.

	Ponto 1	Ponto 3	Ponto 4a	Ponto 4b	Ponto 5	Ponto 7	Ponto 8
Espécie	% CHEAQS	% CHEAQS	% CHEAQS	% CHEAQS	% CHEAQS	% CHEAQS	% CHEAQS
La(PO ₄)	100	100	100	100	100	100	100
Ce(PO ₄)	100	100	100	100	100	100	100
Pr(PO ₄)	100	100	100	100	100	100	100
Nd(PO ₄)	100	100	100	100	100	100	100
Gd(PO ₄)	100	100	99,99	100	100	99,99	100
Dy(PO ₄)	99,99	99,99	99,94	99,99	99,99	99,98	100
Er(PO ₄)	99,98	99,98	99,85	-	-	99,95	-
Yb(PO ₄)	99,97	-	-	-	-	99,91	-

4.8. Comparação da fração solúvel com resultados obtidos pelo CHEAQS e DGT.

A Tabela 13 exibe a fração solúvel de La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e U obtida pela razão do teor total, a fração filtrada e a fração lábil (obtida por DGT). Os elementos que apresentaram resultados abaixo do LD não foram considerados.

Tabela 13: Comparação das espécies dissolvidas estabelecidas pelo CHEAQS, porcentagem de teor dissolvido e porcentagem obtida pela razão dos resultados do DGT com o teor total das amostras coletadas no rio Paraíba do Sul.

Ponto 1				Ponto 3			
Elemento	% CHEAQS	% teor dissolvido	%DGT	Elemento	% CHEAQS	% teor dissolvido	%DGT
La	0	53,10	6,36	La	0	63,38	4,10
Ce	0	51,08	5,40	Ce	0	59,94	3,86
Pr	0	62,31	0,59	Pr	0	68,08	<LD
Nd	0	57,68	5,92	Nd	0	62,03	4,64
Gd	0	18,31	2,58	Gd	0	23,92	1,57
Dy	0	105,0	<LD	Dy	0	106,10	<LD
Er	0	192,3	<LD	Er	0	192,02	<LD
Yb	0,1	284,7	<LD				

Ponto 4a				Ponto 4b			
Elemento	% CHEAQS	% teor dissolvido	%DGT	Elemento	% CHEAQS	% teor dissolvido	%DGT
La	0	73,41	8,09	La	0	60,50	10,71
Ce	0	96,88	5,70	Ce	0	60,21	12,48
Pr	0	87,03	5,93	Pr	0	70,11	2,35
Nd	0	101,63	8,71	Nd	0	65,71	7,91
Gd	0	87,79	2,99	Gd	0	17,91	66,45
Dy	0,05	127,17	<LD	Dy	0	123,37	3,33
Er	0,14	219,83	<LD				

Ponto 5				Ponto 7			
Elemento	% CHEAQS	% teor dissolvido	%DGT	Elemento	% CHEAQS	% teor dissolvido	%DGT
La 3+	0	34,10	10,91	La 3+	0	46,40	7,97
Ce 3+	0	45,45	10,73	Ce 3+	0	59,92	5,86
Pr 3+	0	50,60	2,04	Pr 3+	0	69,08	2,59
Nd 3+	0	47,43	8,22	Nd 3+	0	67,11	6,98
Gd 3+	0	23,30	75,53	Gd 3+	0	32,05	37,63
Dy	0	72,50	3,30	Dy 3+	0	87,71	3,32
				Er 3+	0,2	148,75	<LD
				Yb 3+	0,4	237,13	<LD

Ponto 8			
Elemento	% CHEAQS	% teor dissolvido	%DGT
La 3+	0	122,23	7,81
Ce 3+	0	61,14	6,31
Pr 3+	0	72,61	0,67
Nd 3+	0	68,65	6,64
Gd 3+	0	21,42	66,09
Dy 3+	0	128,25	1,98

5. DISCUSSÃO

5.1. *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 N₂ 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 (resultados reportados na Tabela 1), 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 N₂ 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 5, 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).

5.2. *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 1 e 2) e aumentar a sensibilidade das medidas por ICP-MS devido a dessolvatação do aerossol. Apesar do aumento 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 (Figuras 26 a 36). 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: $^{130}\text{BaO}^+$, $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$, $^{149}\text{Sm}^{16}\text{O}^+$ e $^{156}\text{Gd}^{16}\text{O}^+$ (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.

5.3. *Concentração dos elementos primeira campanha de coleta*

As concentrações apresentaram valores mais elevados (Figuras 6, 7, 11, 13, 15, 16, 17, 19, 24 e 26) nos pontos 1, 3 e 7. Tais características podem justificadas devido ao elevado número de indústrias presentes próximas a esses corpos d'água. O ponto 7, em particular, é um afluente do rio Paraíba do Sul, no qual atravessa um conglomerado de indústrias na Zona Sul da cidade. Já o ponto 1 está a jusante da liberação de efluentes tratados de uma das maiores industriais da cidade e o ponto 3 se localiza logo abaixo da mistura de um afluente poluído com as águas do Paraíba do Sul.

Segundo Filho et al. (2015), os elementos La, Ce, Th, Nd, Y, Dy e Yb são os mais importantes elementos com grande demanda industrial do mundo, correspondendo com a elevada quantidade encontrada para os dois primeiros elementos nas águas do rio Paraíba do Sul.

5.4. *Concentração dos elementos segunda campanha de coleta*

As concentrações apresentadas na tabela 8, evidenciam que os elementos determinados tiveram elevado aumento no ponto 4a, afluente que corta uma parte da cidade. A alta concentração de La apresentado mostra que elevou o uso desses materiais em menos de seis meses. Segundo Rocio, et al. (2012) o uso de La ocorre para vidros de alto índice de refração, eletrodos de bateria, lentes de câmeras e catalisadores de fluidos em refinarias de petróleo. Estudos mais direcionados são necessários para entender os poluidores desse afluente. A concentração de Ce, diferente de La se manteve mais constante ao longo do rio. O ponto 7 foi o que apresentou maior concentração de Ce, isso se deve ao fato de que esse afluente percorre um caminho onde existe uma concentração de indústrias da cidade.

Dentro dos elementos estudados, a média feita exibiu que a abundância se deu maior de Ce e menor de Er, seguindo exatamente a ordem $Ce > La > Nd > Pr > Gd > Yb > Dy > Er$. Gaillardet (2014) realizou um estudo sobre a concentração natural de elementos Terras Raras nas águas de rios em escala mundial, nesse estudo foi considerado os elementos dissolvidos ($<0,22\mu m$). A média mundial apresentou uma diferença de abundância de elementos ao presente estudo, no entanto o Ce ainda é o elemento mais abundante, enquanto o menos abundante é o Yb, seguindo a ordem $Ce > Nd > La > Pr = Gd > Dy > Er > Yb$.

5.5. *Comparação das concentrações das 2 campanhas de coleta*

A variação sazonal estudada apontou uma diferença das concentrações nos períodos de chuva e de estiagem. No período chuvoso os elementos La, Ce, Pr e Yb apresentaram concentrações médias maiores que o período de estiagem, no entanto, os demais elementos Nd, Gd, Dy e Er apresentaram maiores concentrações no período de seca. No período de seca, apenas dois pontos apresentaram concentrações divergente dos outros pontos, os pontos 1 e 4a se diferiram, mas não ultrapassavam mais que $5\mu g/L$. Já no período de chuva o ponto 4a se mostrou muito além das concentrações médias encontradas, atingindo $16\mu g/L$, os demais pontos não ultrapassaram o limite de $3\mu g/L$.

Era esperado que a concentração no período de chuva fosse menor comparado ao período de estiagem devido ao aumento de água presente no rio, e a possível dissolução dos elementos e dispersão ao longo do corpo hídrico, no entanto, o que

fora analisado foi um aumento de alguns elementos no período chuvoso e uma fonte de contaminação pontual presente no ponto 4a. Um estudo feito em um trecho do rio Paraíba do Sul localizado no território do estado do Rio de Janeiro, apresentou maiores concentrações dos elementos La, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy, Er e Yb no período chuvoso e mostrando o salto da concentração de Ce no período chuvoso ($6,17 \mu\text{g/L}$) contra o período de estiagem de $0,013 \mu\text{g/L}$ (NEVES, 2012), o que evidencia que é comum o aumento da concentração dos elementos em período de chuva.

Segundo Martin e Meybeck (1979), a média mundial dos elementos La, Ce, Nd e Yb presentes em água doce e previamente filtrados é de 0,1; 0,2; 0,15 e $0,01 \mu\text{g/L}$ respectivamente, um valor abaixo dos encontrados no presente estudo de 0,68; 1,41; 0,63 e 0,02 respectivamente, da fração filtrada.

5.6. *Especiação primeira campanha de coleta*

Nota-se a partir da Tabela 8 vasta gama de espécies decorrente da especiação dos analitos pelo software CHEAQS. A distinção na porcentagem dos elementos na forma solúvel, entre os pontos é um fator a se ressaltar, já que o ponto 4b foi o local que apresentou maior fração solúvel, quando comparado aos outros pontos. Justifica-se este comportamento a baixa concentração de PO_4^{3-} encontrado nesse ponto. A interação PO_4^{3-} — ETC forma compostos sólidos, como por exemplo: $\text{La}(\text{PO}_4)$, $\text{Ce}(\text{PO}_4)$, $\text{Pr}(\text{PO}_4)$, $\text{Nd}(\text{PO}_4)$ (GUPTA E KRISHNAMURTHY, 2004).

As diferenças na porcentagem entre a fração dissolvida de metal obtida pela técnica de ICP-MS/APEX comparado ao modelo de especiação CHEAQS (Tabela 10) são incoerentes, uma vez que a especiação pelo software apresentou baixas porcentagens sugerindo que a maior parte das espécies estaria na forma insolúvel, enquanto na fração dissolvida as porcentagens aumentaram consideravelmente.

Os valores obtidos pela técnica DGT para avaliação da concentração lábil, para maioria dos analitos e para todos os pontos amostrados, quando comparados com a fração filtrada, foram consideravelmente menores, corroborando que as espécies de Terras Raras se encontram na forma coloides inertes no sistema em estudo. Também, encontra-se discordância entre os valores obtidos pela especiação pelo programa CHEAQS (Tabela 10) com os dados obtidos por DGT. Porém, ressalta-se, a labilidade de espécies de Er e Yb, que apesar de insolúveis, podem apresentar labilidade

consideráveis (segundo dados obtidos pela técnica DGT e diferentemente da especiação por software), e conseqüentemente, tornarem-se biogeoquímicos disponíveis.

5.7. *Especiação segunda campanha de coleta*

A especiação pelo programa CHEAQS dos resultados obtidos na segunda campanha de coleta apresentou maior estabilidade em relação às porcentagens da especiação dos elementos presentes nas águas do rio Paraíba do Sul. A Tabela 11 apresentam as frações de espécies solúveis, onde é possível observar que a maioria dos pontos apresentaram porcentagem igual a zero para a maioria dos pontos amostrados. Os únicos dois pontos onde pode-se analisar diferença na porcentagem são os pontos 4a e 7 com as espécies de Dy, Er no ponto 4a e Dy, Er, Yb no ponto 7.

A tabela 12 apresenta a fração de espécies insolúveis. Desta vez todos os pontos apresentaram o PO_4 , portanto tornando as espécies insolúveis na água como mostrado anteriormente por Gupta e Krishnamurthy (2004).

Os valores apresentados da concentração lábil quando comparados à fração filtrada foram menores, mais uma vez corroborando que as espécies de Terras Raras se encontram na forma de colóides inertes. Mais uma vez, houve discordância entre os valores obtidos pela especiação através do software CHEAQS com os dados obtidos pela técnica DGT.

5.8. *Comparação Especiação das duas campanhas de amostragem*

Os resultados obtidos nas duas campanhas de amostragem exibem diferenças entre si na composição da porcentagem das espécies dos analitos. Nas frações solúveis a presença ou ausência de PO_4 influenciou nas porcentagens, uma vez que a ausência de PO_4 resultou em um aumento de espécies no ponto 4a da primeira campanha de coleta e a presença desses elementos nos demais pontos resultou em uma porcentagem nula de espécies.

As duas campanhas de amostragem apresentaram diferenças consideráveis na porcentagem entre a fração dissolvida obtida pela técnica de ICP-MS/APEX comparado ao modelo CHEAQS. A especiação apresentou que a maioria das espécies estaria na forma insolúvel, enquanto na forma dissolvida as porcentagens estavam consideravelmente altas. Tais diferenças podem ser explicadas pelos tamanhos das espécies não retidas pelo filtro empregado (porosidade de $0,45\mu m$). Os

coloides, que podem estar presentes nas amostras, são menores que o tamanho dos poros do filtro, e, portanto, incluídos nas frações dissolvidas. Estudos relatados anteriormente (CARMOUZE, 1994) confirmam essa afirmação. Ressalta-se, também, uma possível falta de exatidão ou precisão de um programa de especiação em prever um sistema de complexidade considerável de umas amostras ambientais. Sendo assim, Turner (1995) relata que modelos químicos de especiação são baseados em um sistema em equilíbrio e baseados em medições experimentais realizadas sob condições controladas e que geralmente envolvem sistemas químicos mais simples do que a realidade.

Uma solução para resolver tal impasse, seria o uso da ultrafiltração. No entanto, tal procedimento não estava previsto previamente no estudo.

Em resumo, pode-se afirmar, segundo os dados obtidos, que a maioria dos elementos Terras Raras nos pontos amostrados se encontram insolúveis, porém, considera-se ser significativa a quantidade de espécies menores que $0,45\mu\text{m}$.

6. CONCLUSÃO.

Todos os objetivos propostos inicialmente no trabalho foram alcançados. Inicialmente o sistema APEX foi eficiente em reduzir a formação de óxidos, elevar a sensibilidade e eliminar interferências poliatômicas proporcionadas pela dessolvatação.

O acoplamento do sistema SPIRO atrelado ao APEX não foi efetivo na eliminação de interferências, pois não condiz com as especificações apresentadas pelo fabricante, e na estabilidade do ICP-MS, devido as recuperações do padrão interno não ter sido satisfatória (entre 80 – 120%).

As concentrações de Elementos Tecnologicamente Críticos encontrados no rio Paraíba do Sul são consideravelmente altas em determinados pontos do rio devido a proximidades de grandes indústrias da cidade.

A especiação dos elementos mostrou que devido a presença de fosfato grande parte dos elementos estava em sua forma insolúvel, exceto no ponto 4b da primeira campanha de coleta que não apresentou fosfato na superfície do rio.

Houve diferenças consideráveis na porcentagem entre a fração dissolvida obtida pela técnica ICP-MS/APEX comparado a especiação pelo software CHEAQS, assim como há diferenças relacionadas entre os resultados obtidos pelo DGT em comparação com a fração filtrada e o CHEAQS. Isso porque o software CHEAQS não consegue prever com exatidão as condições reais de uma amostra ambiental complexa.

7. REFERÊNCIAS

AGEVAP (Associação Pró-Gestão Das Águas Da Bacia Hidrográfica Do Rio Paraíba Do Sul). Plano integrado de recursos hídricos da bacia hidrográfica do rio Paraíba do Sul e planos de ação de recursos hídricos das bacias afluentes, 2014. Disponível em: <<http://www.ceivap.org.br/arqforum/Cohidro/COH403-REV0-FEV14.pdf>>. Acesso em: 17 de dezembro de 2020.

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.

AMORIM, D. D.; FERREIRA, M. E. Um estudo sobre a qualidade das 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.

AKIWUMI, F. A., & D'ANGELO, L.. The Sierra Leone rare earth minerals landscape: an old or new frontier? *The Extractive Ind. Soc.*, 2017

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

CARMOUZE, J. P. O metabolismo de ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas. São Paulo: Edgard Blücher. 253 p., 1994

CEV. Centro Empresarial do Vale. Disponível em: <<http://www.centroempresarialdovale.com.br/complexo.asp>>. Acesso em: 19 de outubro de 2021.

CHAVES, E. S. Determinação de elementos traço em diesel e biodiesel por espectrometria de emissão atômica em chama e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (2008). Dissertação (Mestrado em Química analítica) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

CHEN, Z. & ZHU, X. Accumulation of rare earth elements in bone and its toxicity and potential hazard to health. *Rural Eco. Environ.*, 24, pp. 256-257, 2008

COBELO-GARCÍA, 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

DAVISON, W.; ZHANG, H. In-situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, United Kingdom, v. 237, p. 546 – 548, 10 Feb., 1994.

DGT RESEARCH LTD. DGT – Back ground and theory of dgt. Disponível em :<<https://www.dgtresearch.com/background-and-theory-of-dgt/>> Acesso em: 17 mar 2021.

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. Interferências de espécies de analitos óxidos, hidróxidos e cloretos na determinação de elementos terras raras em amostras geológicas por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente. *Jornal de química analítica de Fresenius* , v. 350, n. 4, pág. 194-203, 1994.

EGGERT, R.G. Minerais tornam-se críticos. *Nature Chemistry*, 3 (9), 688-691, 2011.

ELEMENTAL SCIENTIFIC, Inc., APEX Desolvation Nebulizer. Disponível em: <<http://www.icpms.com/products/apexQ.php>> Acesso em: 15 mar 2021.

ELEMENTAL SCIENTIFIC- SPIRO. Disponível em: <<<http://www.icp.br.com/products/spiro.php>>> Acesso em: 24 abr 2022.

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.

FILHO, P. C. S. GALAÇO, A. R. B. S. SERRA, O. A. Terras raras: Tabela periódica, descobrimento, exploração no Brasil e aplicações. *Química Nova* 42 (10). 2019.

GAILLARDET, J., VIERS, J., & DUPRÉ, B. Trace Elements in River Waters. Treatise on Geochemistry, 195–235, 2014. doi:10.1016/b978-0-08-095975-7.00507-6

GERBASE, A. E., & OLIVEIRA, C. R. DE. Reciclagem do lixo de informática: uma oportunidade para a química. Química Nova, 35(7), 1486–1492, 2012

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

HENRIQUE, M. A. MUNIZ, S. T. G. Desenvolvimento Econômico Regional: uma análise a partir da história econômica de São José dos Campos–SP. Revista da Faculdade de Administração e Economia, v. 5, n. 2, p. 55-75, 2014.

HU ET AL., . Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review. J. Plant Nutr., 271 (2004), pp. 183-220, 2004.

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>.

KRISHNAMURTHY, N., E GUPTA, C. K. Extractive metallurgy of rare earths. CRC press., 2004.

LI, C., DING, S., YANG, L. et al. Diffusive gradients in thin films: devices, materials and applications. Environ Chem Lett 17, 801–831, 2019. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00839-9>

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

MARZEC-WRÓBLEWSKA, U., KAMIŃSKI, P., ŁAKOTA, P., LUDWIKOWSKI, G., SZYMAŃSKI, M., WASILOW, K., ... JERZAK, L. Determination of Rare Earth Elements in Human Sperm and Association with Semen Quality. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 69(2), 191–201, 2015.

MARTIN, J. M. MEYBECK, M. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry*. Volume 7. pp. 173-206, 1979. ISSN 0304-4203 [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(79\)90039-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(79)90039-2).

MINISTÉRIO DA SAÚDE (2006). Vigilância e controle da qualidade da água para consumo Humano. Disponível em: <https://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/vigilancia_controle_qualidade_agua.pdf> Acesso em: < 20 de dezembro de 2020>.

NEVES, J. M.C.O. S. Efeitos Da Transposição De Águas Sobre A Distribuição E Fracionamento De Elementos Terras Raras (Etr) Do Rio Paraíba Do Sul Para A Baía De Sepetiba, Rj, Brasil. Mestrado. Universidade Federal Fluminense, 2012.

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.

PAGANO et al., Rare earth elements in human and animal health: state of art and research priorities. *Environ. Res.*, 142 , pp. 215-220, 2015.

PIVELI, R. P. Curso: “Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos”. São Paulo, USP, Esalq, 2011.

PORRU, S., PLACIDI, D., QUARTA, C., SABBIONI, E., PIETRA, R., & FORTANER, S. The potencial role of rare earths in the pathogenesis of interstitial lung disease: a case report of movie projectionist as investigated by neutron activation analysis. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 14(4), 232–236, 2001.

RESENDE, L. V., & MORAIS, C. A. Study of the recovery of rare earth elements from computer monitor scraps – Leaching experiments. *Minerals Engineering*, 23(3), 277–280, 2010.

ROCIO, M. A. R. SILVA, M. M. CARVALHO , P. S. L. CARDOSO, J. G. R. Terras-raras: situação atual e perspectivas. Rio de Janeiro. Ed. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. p. 419, 2012. Disponível em: <<http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/1527>>

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

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de análise instrumental. 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

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

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

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>.

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. O

Zhu et al., (1996). Investigation of children intelligence quotient in REE mining area: bio-effect study of REE mining area of South Jiangxi. Chin. Sci. Bull., 41 , pp. 914-916, 1996

Apêndice

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

H ₂ L	Amostra	Temp	Cond.	pH	Eh		Alcalinidade		
No.	Identif.	°C	µS/cm		Temp°C	(mV)	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	OH ⁻
	LQ						mg/L	mg/L	mg/L
							< 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 ₂ L	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 ₂ L	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

H ₂ L	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 ₂ L	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 ₂ L	Amostra	Eh		Cond. 25°C	Alcalinidade		
No.	Identif.			µS/cm	HCO ₃ ⁻ mg/L	CO ₃ ²⁻ mg/L	OH ⁻ 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 ₂ L	Amostra	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Acetat o	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 ₂ L	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

H2L	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.