

Vanessa Egéa dos Anjos

**Desenvolvimento e Avaliação de Sensores Baseados em
Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração
(DGT) para o Estudo da Especiação de Metais em Águas
Naturais**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Ciências. Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

Co-orientador: Prof. Dr. Gilberto Abate

Curitiba

2010

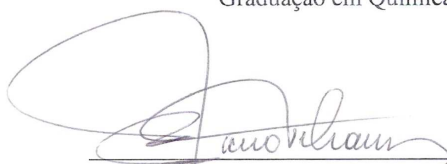
TERMO DE APROVAÇÃO

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE SENSORES BASEADOS EM DIFUSÃO EM
FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT) PARA O ESTUDO
DA ESPECIAÇÃO DE METAIS EM ÁGUAS NATURAIS**

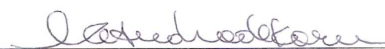
por

VANESSA EGÉA DOS ANJOS

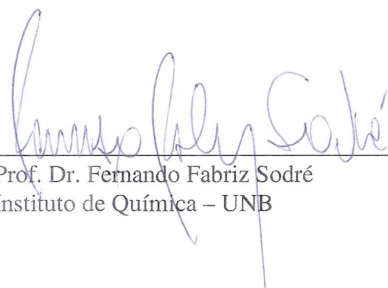
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Dep. de Química – UFPR



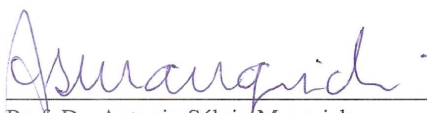
Profª Drª Maria das Graças Andrade Korn
Instituto de Química – UFBA



Prof. Dr. Fernando Fabriz Sodré
Instituto de Química – UNB



Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Antonio Sálvio Mangrich
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 10 de dezembro de 2010.

Com afeto e gratidão dedico aos meus pais, pela dedicação, amor, investimento e apoio incondicional ao longo da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Com a mais profunda gratidão e respeito agradeço a todos que contribuíram com a minha formação. Todos os olhares de apoio, as palavras de incentivo, os gestos de compreensão, amizade e amor nunca serão esquecidos. Enfim, agradeço:

Aos meus pais;

Aos meus orientadores Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi e Prof. Dr. Gilberto Abate;

Aos integrantes e ex-integrantes do Grupo de Química Ambiental (GQA);

Aos colegas e professores do LabQAM e LQAA;

Aos meus amigos;

Ao Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora;

Ao Prof. Dr. Marcio Fernando Bergamini;

Ao Prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich;

Ao Prof. Jarbas José Rodrigues Rohwedder (Unicamp);

À Profa. Solange Cadore (Unicamp);

Ao Prof. Dr. Fernando Fabríz Sodré (UnB);

À Profa. Dra. Maria das Graças Korn (UFBA);

Ao Instituto de Química da Unicamp;

À CAPES e CAPES/Procad;

À UFPR;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR.

RESUMO

Desde seu desenvolvimento em meados dos anos 1990, a difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) vem se tornando um procedimento eficiente na análise de especiação dinâmica de metais em ambientes aquáticos. Medidas conduzidas com dispositivos DGT baseiam-se na difusão dos elementos através de uma camada difusa (hidrogel) e acumulação em uma fase ligante (resina Chelex). O método possibilita realizar medidas *in situ* de espécies lábeis em ambientes aquáticos. Neste trabalho, foi investigada a utilização de uma fase ligante alternativa de baixo custo baseada no uso de argilominerais, montmorilonita e vermiculita, como sorvente em dispositivos DGT. Essa escolha foi baseada no fato de que argilominerais apresentam baixo custo, grande disponibilidade, pouca utilização em aplicações analíticas e elevada capacidade de troca iônica.

A especiação de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} em sistema modelo, amostra sintética de água natural, foi avaliada comparativamente usando voltametria de redissolução anódica (ASV), difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) e modelo computacional. As frações lábeis quantificadas de Cu e Zn através do método DGT foram similares aquelas determinadas por ASV. As espécies lábeis de Cd e Pb não foram determinadas experimentalmente, devido a formação de complexos inertes com ligantes orgânicos na amostra. Apesar dos métodos serem diferentes entre si tanto nos procedimentos quanto nos princípios, os resultados de especiação obtidos com o uso da voltametria e DGT foram concordantes com o modelo de especiação química.

Avaliações da aplicabilidade da vermiculita e montmorilonita como fase sorvente nos dispositivos foram realizadas para As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn. Inúmeros experimentos de sorção e dessorção foram conduzidos em diferentes condições experimentais. Os resultados obtidos evidenciaram que estes materiais podem ser empregados eficientemente como fase sorvente para elementos traço em condições similares encontradas em ambientes de água marinha e costeira, uma vez que as porcentagens de sorção obtidas foram superiores a 70% para a maioria dos elementos estudados. Na dessorção dos elementos foram estudados diversos extratores, sendo que porcentagens de dessorção foram superiores a 80% com o uso de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 . Com o emprego de planejamento foi estabelecido as condições de contorno e limites do uso destes materiais.

Dispositivos DGT modificados com montmorilonita foram desenvolvidos e avaliados através de testes de adição e recuperação, cujos resultados variaram entre

83 e 110% de recuperação. Além disso, foi realizado um estudo comparativo empregando dispositivos DGT convencionais e modificados usando hidrogéis com diferentes tamanhos de poro que permaneceram entre 6 e 72 h em uma amostra sintética. Os resultados obtidos com ambos os dispositivos não apresentaram diferenças significativas. A utilização de diferentes hidrogéis possibilitou estimar as frações lábeis inorgânicas e orgânicas, pois o hidrogel restritivo permite a difusão apenas das espécies lábeis inorgânicas, íons e/ou complexos pequenos e com cinética de dissociação mais rápida. Para alguns íons, como o Cd e o Mn, as frações lábeis inorgânicas representaram entre 70 e 90% da fração lábil. No que diz respeito à labilidade Cd, Mn e Zn foram os elementos mais lábeis no sistema. De modo oposto, os elementos que apresentaram menor labilidade foram Cu, Cr, Ni e Pb, devido a formação de complexos fortes com os ligantes orgânicos da amostra. Outro aspecto evidenciado foi que a labilidade dos elementos diminuiu em função do tempo, indicando que a cinética é um fator relevante a ser considerado em estudos de especiação. Para cobre as frações lábeis representaram 53% e 8% do teor total após 6 e 72 h, respectivamente.

Uma amostra de água natural coletada no Rio Iguaçu foi utilizada na análise de especiação de elementos traço com o uso de dispositivos DGT com montmorilonita empregando hidrogéis com diferentes porosidades. Em laboratório, os dispositivos foram imersos por períodos variados entre 30 min e 24 h. Para todos os elementos, foram obtidas curvas de imersão, relacionando massa retida na montmorilonita e tempo, evidenciando que as difusões dos analitos obedeceram a um comportamento esperado. De modo geral, foi verificado que o Pb e Mn foram os elementos majoritariamente associados ao material particulado. Com os resultados, foram observados que a labilidade dos elementos seguiu a seguinte ordem: $Sr > Ba > Cd > Cu > Cr > Mn > Zn > Pb$.

Assim sendo, pode-se concluir que os dispositivos DGT modificados com montmorilonita podem ser empregados de maneira satisfatória na análise de especiação de uma gama de elementos em amostras sintéticas e naturais, permitindo obter resultados mais realistas acerca da dinâmica desses elementos em águas naturais.

ABSTRACT

Since its development in the mid-1990s, the diffusive gradients in thin films (DGT) has rapidly become one of the most promising approaches for dynamic metal speciation analysis in natural waters. DGT rely on diffusion of elements through a diffusion layer (hydrogel) and a Chelex resin as a binding agent. This technique provides an in situ means of quantitatively measuring labile species in water environments. Alternative binding phase of low cost based on clay minerals, montmorillonite and vermiculite, was investigated and applied as a sorbent in DGT devices in this work. This choice was based on the fact the clay minerals have low cost, wide availability, little use in analytical applications and high ion exchange capacity.

Speciation of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} and Zn^{2+} in synthetic freshwater was comparatively evaluated using Anodic Stripping Voltammetry (ASV), Diffusive Gradients in Thin Films and a Chemical Equilibrium Mode. The labile fractions of Cu and Zn quantified by DGT were similar to the ones measured by ASV. The labile species of Cd and Pb could not be determined by both experimental methods due to the formation of inert complexes with organic ligands in the sample. Despite the differences among the methods, the speciation results obtained by the use of DGT and ASV agreed well with predictions made by the chemical equilibrium model.

Evaluation of the applicability of vermiculite and montmorillonite for use as sorbent in DGT device was performed for As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V and Zn. Several sorption and desorption experiments were conducted under different experimental conditions. The sorbents exhibited excellent sorption and desorption properties for a wide range of trace elements under similar conditions to found in seawater and freshwater. The percentage of sorption obtained was above 70% for most elements studied. In desorption process the previously sorbed elements onto clay minerals was studied using HCl and HNO_3 solutions as extractors. The results indicate that percentage of desorption obtained were above 80% with HNO_3 . A 2^3 factorial design was employed to evaluate and establish boundary and limits conditions for the use of the montmorillonite and vermiculite in DGT device.

DGT devices with montmorillonite were developed and evaluated by recovery test. The results of these tests ranged between 83 to 110% and it can be considered satisfactory. Speciation of elements in synthetic freshwater was comparatively evaluated using DGT devices with Chelex and montmorillonite as sorbent phase and with gels having different diffusive properties. Different DGT devices have remained

between 6 and 72 h in synthetic sample. The results obtained with conventional and modified DGT devices showed no significant differences. The differences between the devices with different gel compositions enabled determinations of the in situ concentrations of both labile inorganic and organic species. The DGT device with a constrained gel can be used to quantify small (inorganic) species. For some ions such as Cd and Mn, the percentages of labile inorganic were above 70% of labile fraction. Cd, Mn and Zn were the most labile in the sample. On the other hand, the elements that were less labile were Cu, Cr, Ni and Pb, due to formation of complexes with strong organic ligands. The labile fraction of elements decreased with time, indicating that the kinetics is a relevant factor to be considered in studies of speciation. The labile species of copper measured after 6 and 72 h was 53% and 8% of total concentration, respectively.

Iguaçu River was used for speciation analysis of trace elements using DGT devices with montmorillonite employing hydrogels with different porosities. In the laboratory, the devices were immersed for varying periods between 30 min and 24 h. For all elements, curves of measured mass of elements in the montmorillonite for different times showed good fit to theoretical line, confirming that the results agree well the principle and mechanism of DGT technique. In this sample, Pb and Mn were the elements mainly associated to particulate matter. The lability of the elements followed the order: Sr > Ba > Cd > Cu > Cr > Mn > Zn > Pb.

Finally, it can be concluded that the DGT devices with montmorillonite can be used satisfactorily in speciation analysis of elements in synthetic and natural samples, allowing for more realistic results about the dynamics of these elements in natural waters.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	5
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1. Distribuição e Especiação de Metais e Semimetais em Sistemas Aquáticos	10
3.2. Análise de Especiação de Metais e Semimetais.....	22
4. MATERIAL E MÉTODOS	51
4.1. Reagentes.....	51
4.2. Equipamentos.....	51
4.3. Técnicas Limpas.....	53
4.4. Métodos de Quantificação dos Elementos Traço.....	54
4.5. Análise de Especiação Empregando Dispositivos DGT Comerciais	57
4.5.1. Avaliação comparativa da labilidade de metais por DGT, voltametria e modelo computacional.....	58
4.6. Tratamento e Caracterização dos Argilominerais	60
4.7. Estudos de Sorção com MT-Na e VM-Na	60
4.7.1. Uso de planejamento fatorial na avaliação de fatores que influenciam a sorção de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn com argilominerais	61
4.8. Estudos de Dessorção dos Elementos Previamente Sorvidos nos Argilominerais.....	62
4.9. Desenvolvimento de Dispositivos DGT Modificados com Montmorilonita (DGT _{MT-Na})	63
4.9.1. Testes de adição e recuperação com MT-Na e Hidrogel-Chelex	63
4.9.2. Avaliação dos diferentes tipos de membranas.....	64
4.9.3. Testes de adição e recuperação com os dispositivos DGT _{MT-Na}	65
4.10. Análise de Especiação Dinâmica Empregando DGT _{Chelex} , DGT _{MT-Na} e Modelo Computacional.....	65

4.11. Aplicação de Dispositivos DGT Modificados em Amostra de Água Natural	67
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1. Quantificação de Elementos Traço	71
5.2. Análise de Especiação Empregando Dispositivos DGT Comerciais	77
5.2.1. Avaliação comparativa da labilidade de metais por DGT, voltametria e modelo computacional.....	77
5.3. Tratamento e Caracterização dos Argilominerais	89
5.4. Estudos de Sorção com MT-Na e VM-Na	97
5.4.1. Uso de planejamento fatorial na avaliação de fatores que influenciam a sorção de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn pelos argilominerais.....	106
5.5. Estudos de Dessorção dos Elementos Previamente Sorvidos na MT-Na e VM-Na	118
5.6. Desenvolvimento de Dispositivos DGT Modificados com Montmorilonita (DGT _{MT-Na})	124
5.6.1. Testes de adição e recuperação com MT-Na e hidrogel-Chelex.....	128
5.6.2. Avaliação dos diferentes tipos de membranas.....	133
5.6.3. Testes de adição e recuperação com os dispositivos DGT _{MT-Na}	138
5.7. Análise de Especiação Dinâmica Empregando DGT _{Chelex} , DGT _{MT-Na} e Modelo Computacional.	140
5.8. Aplicação de Dispositivos DGT Modificados em Amostra de Água Natural	160
6. CONCLUSÕES	171
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	173

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo do ciclo biogeoquímico de metais no meio ambiente. Adaptado de Garbarino <i>et al.</i> , 1995.	11
Figura 2. Representação esquemática da dinâmica de metais em sistemas aquáticos. Adaptado de Twiss <i>et al.</i> , 2001.	15
Figura 3. Princípio da voltametria de redissolução anódica (ASV). Valores mostrados são tipicamente utilizados nas determinações de Cu^{2+} . (A) Eletrodeposição com potencial de deposição (E_{dep}) e agitação magnética da solução. (B) Período de equilíbrio: sem agitação. (C) Varredura anódica. Símbolos: E_{dep} : potencial de deposição; M: metal; Hg: eletrodo de gota pendente de mercúrio; M(Hg): amálgama; ne^- : número de elétron; t_d : tempo de deposição; t_e : tempo de equilíbrio e t_r : tempo de redissolução. Adaptado de Bardrecht, 1967; Bard e Faulkner, 2001.	26
Figura 4. Esquema representativo de vários processos envolvidos na absorção de íons metálicos por microorganismos (A) e no funcionamento de um sensor dinâmico genérico (B) . M representa o íon metálico, MY um complexo lipofílico que pode ser transportado intacto através da membrana celular do microorganismo e ML representam os complexos que pode unicamente contribuir na acumulação no sensor ou membrana celular via reação de dissociação e M_s representa as espécies sorvidas na parede celular. Símbolos: k_a : constante de velocidade de associação do complexo. k_d : constante de velocidade de dissociação do complexo, K: constante de equilíbrio. D: coeficiente de difusão. k_{in} : constante de velocidade de interiorização. Adaptado de Köster e van Leeuwen, 2004 e van Leeuwen <i>et al.</i> , 2005.	33
Figura 5. Esquema do funcionamento do sensor dinâmico Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) empregado na análise de especiação <i>in situ</i> . Símbolos: M: íon metálico livre; MY: um complexo lipofílico; ML: complexo transportado pelo hidrogel. Símbolos: k_a : constante de velocidade de associação do complexo; k_d : constante de velocidade de dissociação do complexo; K: constante de equilíbrio; D: coeficiente de difusão; δ_g : espessura da camada do gel; δ_s : espessura da camada de difusão da solução. Adaptado de van Leeuwen <i>et al.</i> , 2005.	37
Figura 6. Esquema demonstrativo de um dispositivo DGT clássico.	39
Figura 7. Esquema ilustrativo da síntese de um hidrogel empregado no dispositivo DGT. Hidrogel formado pelo monômero de acrilamida e um agente reticulador derivado da agarose. A estrutura e o número de unidades repetidas (n) do reticulador no hidrogel é desconhecido devido às propriedades comerciais. Adaptado de Zhang <i>et al.</i> , 2000.	42
Figura 8. Propostas de estruturas do monômero de acrilamida, catalisador TEMED e do agente reticulador de bis-acrilamida empregados na síntese do hidrogel restritivo. Aouada, 2005.	44
Figura 9. Estruturas constituídas da resina Chelex-100. (A) Copolímero de estireno e divinilbenzeno e, (B) grupos quelantes da resina ligados aos íons de sódio. Bendo, 2002; Andrade, 2005.	45
Figura 10. Diagrama esquemático da estrutura cristalina de um argilomineral do tipo 2:1. Fonte: USGS, 2001.	49
Figura 11. Foto do ponto de coleta no Rio Iguaçu – São José dos Pinhás – Região Metropolitana de Curitiba (RMC).	68
Figura 12. Quantificação simultânea de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} extraídos de uma amostra de argilomineral com ácido nítrico empregando DPASV. (A) Voltamogramas obtidos durante a determinação dos elementos empregando o método de adição de padrão. (B) Curva de adição padrão da determinação de chumbo. Parâmetros instrumentais: E_{dep} : -1,2 V (Ag/AgCl); t_d : 180 s; amplitude de pulso: 50 mV e velocidade de varredura: 8 mV s ⁻¹ . As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.	72

Figura 13. Curvas analíticas típicas da determinação de metais empregando ICPOES. (A) Curva analítica da determinação de Mn e Cu empregando um espectrômetro da Perkin Elmer. (B) Determinação de Mn e Sr empregando em um espectrômetro da Thermo Scientific. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.	73
Figura 14. Comparação dos resultados obtidos nas análises do material de referência certificado, NIST SRM 1643e, empregando DPASV e ICPOES. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.....	75
Figura 15. Fotografias do experimento para o estudo da labilidade comparativa de metais por DGT, ASV e modelo computacional. (A) Arranjo experimental utilizado na análise de especiação por DGT. (B) Detalhe de um dispositivo DGT após seu uso.	78
Figura 16. Curva de titulação da amostra sintética com Cu^{2+} obtida na análise de especiação por ASV. Parâmetros instrumentais da análise por DPASV: E_{dep} : -0,6 V (Ag/AgCl); t_{dep} : 420 s; E_i : -0,6 V; E_r : 0,15 V, amplitude de pulso: 50 mV; velocidade de varredura: 8 mV s^{-1}	80
Figura 17. Gráfico de linearização dos dados obtidos na titulação voltamétrica da amostra sintética com o íon cobre.	81
Figura 18. Comparação dos resultados obtidos na especiação de cádmio e chumbo (A) e cobre e zinco (B) empregando DGT, ASV e programa CHEAQS. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.	84
Figura 19. Resultados do estudo do tratamento ácido da vermiculita. (A) Concentrações de elementos extraídos da vermiculita <i>in natura</i> (VM) e tratada (VM-Na). (B) Porcentagem de remoção dos elementos na primeira lavagem e na segunda lavagem ácida. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.	92
Figura 20. Resultados do tratamento ácido da montmorilonita. (A) Concentrações de elementos extraídos das amostras <i>in natura</i> (MT) e tratada (MT-Na). (B) Porcentagem de remoção dos metais e semimetais na 1ª e 2ª lavagem ácida. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.	94
Figura 21. Estudo da massa dos argilominerais no processo de sorção de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} para (A) VM-Na e (B) MT-Na. Concentrações das suspensões de VM-Na e MT-Na: 1,0; 2,0; 2,5; 10,2 e 30,2 g L^{-1} . As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.....	99
Figura 22. Valores médios percentuais da sorção de metais e semimetais pela vermiculita (VM-Na) e montmorilonita (MT-Na). Os ensaios foram realizados em batelada por 24 h, em pH 7,0 e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de força iônica e $15 \mu\text{g L}^{-1}$ de As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Sr, V e Zn; e $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.	102
Figura 23. Diagramas para interpretação dos efeitos da força iônica, pH e concentração dos elementos nos planejamentos fatoriais 2^3 realizados no estudo do sorção de elementos traço pelos argilominerais. Resultados para interação (A) do chumbo com a VM-Na e (B) do zinco com a MT-Na. Os valores apresentados nestes diagramas representam a média das porcentagens de sorção para cada ensaio.	110
Figura 24. Comparação dos resultados obtidos no estudo da dessorção dos elementos empregando diversos extratores para as amostras <i>in natura</i> da vermiculita (A) e montmorilonita (B) . As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.	120
Figura 25. Porcentagens de dessorção obtidas utilizando ácido nítrico e clorídrico como extratores para elementos previamente sorvidos na VM-Na (A) e MT-Na (B) . As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.	123
Figura 26. Fotografias representativas das etapas de preparação dos dispositivos DGT convencionais. (A) Acomodação da fase ligante na base do sensor. (B) Fixação do hidrogel difusivo. (C) Fixação do filtro de $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade. (D) Dispositivo DGT preparado.	125

Figura 27. Fotografias de hidrogéis difusivos utilizados em dispositivos DGT. (A) Hidrogel antes da utilização no dispositivo modificado com montmorilonita. (B) Hidrogel após contato com a montmorilonita.	126
Figura 28. Fotografias representativas das etapas de preparação dos dispositivos DGT modificados com montmorilonita (DGT _{MT-Na}). (A) Fixação do argilomineral em membrana de nitrato de celulose com 0,45 µm de porosidade. (B) Acomodação da fase ligante na base do sensor. (C) Colocação de outra membrana para proteção da fase sorvente. (D) Fixação do hidrogel difusivo. (E) Fixação da membrana 0,45 µm de porosidade e fechamento do dispositivo DGT modificado.	127
Figura 29. Fotografias dos dispositivos DGT _{MT-Na} após seu uso em amostra sintética de água natural. (A) Dispositivo DGT _{MT-Na} fechado após uso. (B) Dispositivo DGT _{MT-Na} sem a tampa. (C) Retirada da membrana de 0,45 µm de porosidade. (D) Retirada do hidrogel. (E) Fase sorvente do dispositivo após uso.	128
Figura 30. Resultados dos testes de adição e recuperação de elementos traço realizados com diferentes massas de montmorilonita em soluções contendo 18,6 µg L ⁻¹ dos elementos para diferentes forças iônicas. (A) 2,6 mmol L ⁻¹ de NaNO ₃ e (B) 0,104 mol L ⁻¹ de NaNO ₃ . As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.	129
Figura 31. Resultados médios dos testes de adição e recuperação realizados com a montmorilonita e hidrogel impregnado com Chelex-100. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.	131
Figura 32. Concentrações dos elementos lixiviados com HNO ₃ das membranas de nitrato de celulose utilizadas nos dispositivos DGT comerciais e os modificados com montmorilonita.	135
Figura 33. Resultados da avaliação do processo de descontaminação das membranas de 0,45 µm de porosidade. (A) Porcentagem de remoção dos elementos da membrana. (B) Concentrações dos elementos extraídos das membranas purificadas. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.	137
Figura 34. Testes de adição e recuperação realizados com os dispositivos DGT _{MT-Na} em diferentes condições experimentais. (A) Resultados dos testes realizados em pH 5,0; (B) Resultados dos testes realizados em pH 7,0. Condições experimentais dos testes: Tabela 7. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.	139
Figura 35. Fotografia do arranjo experimental utilizado no estudo de especiação dinâmica de elementos traço em amostra de água sintética.	141
Figura 36. Comparação dos resultados obtidos na análise de especiação de elementos traço em sistema modelo empregando sensores DGT comerciais e modificados com montmorilonita em diferentes tempos de estudo, (A) 6 horas e (B) 48 horas. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.	144
Figura 37. Resultados da avaliação da retenção de elementos nos componentes dos dispositivos DGT. (A) Membranas e (B) Hidrogéis. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.	146
Figura 38. Concentrações lábeis inorgânicas e orgânicas dos elementos na amostra sintética determinadas para: (A) Cd, Co, Cr, Cu e Mn e (B) Ni, Pb, Sr, V e Zn.	150
Figura 39. Comparação dos resultados experimentais (E) e da modelagem computacional (M) obtidos na especiação dos metais para diferentes tempos: (A) 6 horas; (B) 24 horas; (C) 48 horas e (D) 72 horas.	152
Figura 40. Resultados das determinações das espécies lábeis na amostra do Rio Iguaçu utilizando dispositivos DGT modificados com montmorilonita e hidrogel de poro aberto para diferentes tempos de imersão. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.	165

Figura 41. Avaliação da resposta teórica, através das curvas de imersão dos dispositivos DGT modificados com montmorilonita na amostra do Rio Iguaçu para os elementos: **(A)** Ba^{2+} , Mn^{2+} e Sr^{2+} ; **(B)** Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} e Zn^{2+} 166

Figura 42. Gráfico referente à distribuição relativa dos elementos entre as formas: particulada (MPart), complexada (ML), lábil inorgânico (MLab_{Inorg}) e lábil orgânico (MLab_{Org}) 167

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros instrumentais da determinação de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} por voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial (DPASV).	54
Tabela 2. Parâmetros e condições experimentais empregadas nas determinações por ICPOES..	55
Tabela 3. Comprimentos de onda monitorados (λ) e limites de quantificação (LQ) dos elementos da técnica ICPOES empregada na determinação simultânea de vários elementos.....	56
Tabela 4. Composição da amostra sintética de água natural (A) utilizada no estudo comparativo da labilidade de metais empregando ASV, DGT e modelo computacional.	59
Tabela 5. Concentrações dos metais Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} no experimento de sorção empregando diferentes concentrações das suspensões dos argilominerais tratados.	61
Tabela 6. Fatores, níveis e coeficientes de contraste para o planejamento fatorial 2^3 realizado no estudo da influência de variáveis na sorção de elementos traço pelos argilominerais.	62
Tabela 7. Condições experimentais dos testes de adição e recuperação realizados, em duplicata, com os dispositivos $\text{DGT}_{\text{MT-Na}}$	65
Tabela 8. Composição de uma amostra sintética de água natural (B) empregada na análise de especiação dinâmica de elementos traço empregando dispositivos DGT comerciais e modificados com montmorilonita.....	66
Tabela 9. Concentrações totais dos metais, adicionadas e determinadas, no sistema modelo com as porcentagens de recuperação.	78
Tabela 10. Resultados obtidos nas determinações das frações lábeis dos íons metálicos no sistema modelo empregando DGT, voltametria e modelo computacional	79
Tabela 11. Concentrações médias dos elementos extraídos da montmorilonita (MT) e vermiculita (VM) durante tratamento com ácido nítrico.	90
Tabela 12. Concentrações dos elementos extraídos das amostras dos argilominerais <i>in natura</i> (VM e MT) e tratados (VM-Na e MT-Na) com as estimativas de desvio padrão e a porcentagem de remoção.....	91
Tabela 13. Espaçamento basal (d) e área superficial dos argilominerais <i>in natura</i> (MT e VM) e os tratados (MT-Na e VM-Na).	96
Tabela 14. Resultados percentuais dos experimentos de sorção de metais e semimetais empregando vermiculita e montmorilonita tratadas.....	101
Tabela 15. Resultados do planejamento fatorial 2^3 realizado no estudo da influência de variáveis na sorção de elementos traço pela VM-Na e MT-Na.	109
Tabela 16. Efeitos calculados para os planejamentos fatoriais 2^3 e suas estimativas de desvio padrão.	112
Tabela 17. Resultados médios dos experimentos de dessorção dos elementos empregando diferentes extratores para as amostras <i>in natura</i> VM e MT.	119
Tabela 18. Resultados dos experimentos de dessorção dos elementos sorvidos na VM-Na e MT-Na utilizando HNO_3 e HCl como extratores.	122
Tabela 19. Concentrações de espécies metálicas extraídas das membranas de nitrato de celulose antes e após processos de purificação.	136
Tabela 20. Resultados obtidos nas determinações das concentrações totais dos elementos no sistema modelo utilizado no estudo da especiação dinâmica.....	142

Tabela 21. Resultados obtidos nas determinações das frações lábeis dos elementos no sistema modelo empregando dispositivos DGT convencionais e modificados.....	143
Tabela 22. Concentrações médias dos elementos lábeis na amostra sintética obtidas com dispositivos DGT preparados hidrogéis de poro aberto e restritivo para diferentes tempos de medida.....	149
Tabela 23. Principais parâmetros aquáticos determinados na amostra do Rio Iguaçu e comparação com dados da literatura.....	161
Tabela 24. Resultados obtidos para a distribuição dos elementos da amostra do Rio Iguaçu.	162
Tabela 25. Resultados das determinações de espécies lábeis na amostra do Rio Iguaçu utilizando dispositivos DGT modificados com montmorilonita.	164

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS >

ADN	Ácido Desoxirribonucléico
AF	Ácido Fúlvico
AH	Ácido Húmico
ANZECC	Australian and New Zealand Environment Conservation Council – Conselho de Conservação do Meio Ambiente da Austrália e Nova Zelândia
ASV	Anodic Stripping Voltammetry – Voltametria de Redissolução Anódica
BET	Brumauer-Ermmet-Teller
CHEAQS	CHEmical Equilibria AQUatic Systems
CID	Charge Injection Device
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
D	Coeficiente de Difusão
d	Espaçamento Basal
DGT	Diffusive Gradients in Thin Films – Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração
DGT _{Chelex}	Dispositivos DGT convencionais que empregam Chelex como fase ligante
DGT _{MT-Na}	Dispositivos DGT modificados que empregam Montmorilonita como fase sorvente
DPASV	Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry – Voltametria de Redissolução Anódica de Pulso Diferencial
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetracético
<i>fe</i>	Coeficiente de eluição ou correção
GFAAS	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy – Espectroscopia de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica
GQA	Grupo de Química Ambiental
ICP-MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy – Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente
ICPOES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry – Espectrometria de Emissão Óptica com Fonte de Plasma Acoplado Indutivamente
<i>i_p</i>	Intensidade de Corrente de Pico
ISE	Ion Selective Electrodes – Eletrodo Íon Seletivo
<i>K_h</i>	Constante de Hidrólise

> Acrônimos e siglas foram empregados, nesta tese, respeitando-se a forma como têm sido utilizados pela comunidade química brasileira. As siglas foram traduzidas naqueles casos onde existem normas ou consenso em relação ao seu uso na língua portuguesa. Nos demais casos foram mantidos os termos originais em inglês.

LQ	Limite de Quantificação
MLab _{Inorg}	Metal Lábil Inorgânico
MLab _{Org}	Metal Lábil Orgânico
MOD	Matéria Orgânica Dissolvida
MON	Matéria Orgânica Natural
MPart	Metal Particulado
MT	Montmorilonita
MTD	Metal Total Dissolvido
MT-Na	Montmorilonita Tratada com Ácido e Saturação com Na ⁺
MTR	Metal Total Recuperável
NAA	Neutron Activation Analysis – Análise por Ativação de Nêutrons
ND	Não Determinado
NICA-DONNA	Non-Ideal Competitive Adsorption
NIST	U.S. National Institute of Standards and Technology – Instituto Norte Americano de Padrões e Tecnologia
NTA	Ácido Nitrilotriacético
OMS	Organização Mundial de Saúde
PCA	Principal Component Analysis – Análise por Componentes Principais
QA/QC	Quality Assurance / Quality Control – Controle de Qualidade / Garantia de Qualidade
R	Coeficiente de Correlação
RF	Radiofrequência
RMC	Região Metropolitana de Curitiba
SDC	Segmented Array Charge-Coupled Detector
SH	Substância Húmica
SHA	Substância Húmica Aquática
SST	Sólidos Suspensos Totais
TEMED	N,N,N,N',N' - tetrametiltlenodiamina
VM	Vermiculita
VM-Na	Vermiculita Tratada com Ácido e Saturação com Na ⁺
WHAM	Windermore Humic Aqueous Model
XRD	X-Ray Diffraction – Difração de Raio X
λ	Comprimento de Onda

1. INTRODUÇÃO

Espécies metálicas e semimetais representam classes de contaminantes diferenciadas e de grande interesse, uma vez que não podem ser degradados, participam de inúmeros processos nos compartimentos ambientais e ainda exercem um papel importante no funcionamento da vida em nosso planeta (Templeton *et al.*, 2000). Elementos tais como ferro, manganês, zinco, selênio e cobre, são considerados essenciais em níveis traço, pois desempenham diversos papéis no metabolismo dos seres vivos. Porém, em concentrações elevadas se tornam tóxicos. Outros elementos, por sua vez, não apresentam função biológica conhecida, como o cádmio, chumbo e mercúrio (Sherwood *et al.*, 2009).

Os elementos químicos exibem diferentes propriedades físicas, químicas, e biológicas e, portanto, as concentrações totais não fornecem indicações sobre seus possíveis efeitos tóxicos. Pois, a resposta biológica dos organismos está relacionada com a atividade das espécies metálicas lábeis. Esta fração pode ser definida como sendo aquela que compreende os íons livres hidratados e aqueles metais cineticamente reversíveis (Sunda e Guilhard, 1976; Florence e Batley, 1976; Slaveykova *et al.*, 2009).

Em ambientes aquáticos, os metais e semimetais são encontrados tipicamente em concentrações traço, na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} , e podem existir em uma variedade de formas físico-químicas e espécies. Em tais ambientes, os elementos podem estar presentes associados ao material particulado em suspensão e na fração dissolvida na forma de íons livres hidratados e complexados a ligantes orgânicos e inorgânicos (Bowless *et al.*, 2006).

Assim, o conhecimento das formas que um elemento pode assumir no ambiente, ou seja, sua especiação representa aspecto chave na compreensão sobre sua biodisponibilidade, toxicidade, mobilidade e comportamento nos compartimentos ambientais (Sigg *et al.*, 2006). Especiação pode ser definida como a distribuição das diferentes formas e espécies de um elemento em uma matriz específica (Templeton *et al.*, 2000).

É crescente o interesse em várias áreas no que se refere à especiação. Assim, padrões de qualidade de água, estudos acerca a reatividade e mobilidade

de elementos traço em águas naturais e avaliações ecotoxicológicas devem ser baseadas na análise de especiação (Sherwood *et al.*, 2009). Nesse sentido, um grande esforço tem sido devotado ao desenvolvimento e aprimoramento de ferramentas analíticas voltadas à análise de especiação de elementos traço. Inúmeros procedimentos analíticos vêm sendo propostos, baseados em diferentes conceitos e abordagens experimentais (Pesavento *et al.*, 2009).

As abordagens experimentais e modelagens mais clássicas empregadas na análise de especiação de metais traço são baseadas em princípios de equilíbrio químico. Nas abordagens experimentais são empregados procedimentos *ex situ* envolvendo etapas de amostragem, armazenamento, transporte, tratamento da amostra e determinações das espécies de interesse. Os problemas associados a esses procedimentos são numerosos e estão relacionados, principalmente, com a possibilidade de adulteração das amostras (Unsworth *et al.*, 2005).

Atualmente, é reconhecido que tanto a biodisponibilidade quanto a bioabsorção de elementos químicos podem ser controladas por fatores termodinâmicos e, principalmente, por fatores cinéticos. Além disso, ambientes aquáticos estão sujeitos a condições muito dinâmicas e variáveis. Dessa maneira, aspectos cinéticos devem ser considerados nos procedimentos utilizados na análise de especiação de metais para que se possa estabelecer efetivamente a relação entre especiação, biodisponibilidade, mobilidade e bioabsorção de metais traço (Köster e van Leeuwen, 2004).

Nesse sentido, a análise de especiação dinâmica de metais vem surgindo como uma poderosa alternativa no entendimento de processos que não estão somente relacionados com a distribuição das espécies metálicas em equilíbrio, mas também com aspectos cinéticos e com a interconversão das espécies envolvidas. Comumente, são empregados sensores ou dispositivos que permitem realizar medidas *in situ*, reduzindo os problemas de adulteração das amostras durante as etapas do protocolo analítico. (Zhang e Davison, 2000; van Leeuwen *et al.*, 2005).

Dentre as ferramentas analíticas que têm sido aplicadas na análise de especiação dinâmica de metais tem destaque a difusão em filmes finos por gradiente de concentração, do inglês *diffusive gradients in thin films* – DGT (Zhang e Davison, 1995 e 2001). As medidas baseiam-se na difusão de espécies metálicas através de um hidrogel, devido ao estabelecimento de gradiente de concentração. Hidrogel é um material poroso, hidrofílico e de natureza polimérica. Posteriormente, as espécies lábeis são acumuladas em um agente ligante. Este último é composto por uma resina quelante (Chelex-100) imobilizada em um segundo hidrogel. A resina Chelex-100 é constituída por um copolímero de estireno e divinilbenzo incorporado quimicamente com grupos complexantes, ácidos iminodiacéticos. Sob condições controladas, os íons metálicos retidos na resina são eluídos com uma solução ácida e suas concentrações podem ser determinadas por uma técnica analítica disponível.

Com relação à fase ligante dos dispositivos DGT, a Chelex-100 apresenta capacidade de reter simultaneamente inúmeros elementos. Porém, esta resina apresenta um custo relativamente alto e a impossibilidade de reutilização. Assim, torna-se interessante a busca por alternativas visando o melhoramento dos dispositivos DGT e, principalmente, a redução do custo. Uma possibilidade consiste em empregar argilominerais como fase sorvente, que são trocadores iônicos naturais de grande disponibilidade e baixo custo. Argilominerais do tipo 2:1 são silicatos cristalinos hidratados de alumínio com estruturas lamelares constituídas por uma camada octaédrica de alumina e duas camadas tetraédricas de sílica. Nestes materiais podem ocorrer substituições isomórficas, ou seja, processos de troca de íons estruturais por outros íons, resultando na formação de cargas negativas distribuídas pela superfície das lamelas. O excesso de cargas negativas resultantes é balanceado por cátions hidratados como íons de cálcio, magnésio, sódio, entre outros (Bhattacharyya e Sen Gupta, 2008). Estes cátions, por sua vez, podem ser trocados por outros íons sem afetarem a estruturas destes materiais. Essas características fazem com que estes materiais sejam atrativos em estudos de remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos de meios aquosos,

especialmente íons metálicos e também em estudos de pré-concentração analítica (Abate e Masini, 2005).

2. OBJETIVOS

Levando os aspectos anteriormente mencionados em consideração, o objetivo principal do presente trabalho consistiu em desenvolver dispositivos DGT para análise de especiação dinâmica de íons metálicos e de semimetais em águas naturais empregando materiais de baixo custo. Foram desenvolvidos dispositivos DGT fundamentados no emprego da montmorilonita e vermiculita como fase sorvente, tendo em vista o baixo custo, grande disponibilidade, pouca exploração em aplicações analíticas e elevada capacidade de troca iônica desses argilominerais do tipo 2:1. Este trabalho também procurou fornecer informações sobre a especiação de uma ampla gama de elementos comparando diversas abordagens e procedimentos experimentais empregados na análise de especiação. Assim, os objetivos específicos do trabalho foram:

- i. Avaliação da aplicabilidade dos argilominerais como sorventes de íons metálicos e de semimetálicos em níveis traço;
- ii. Preparação de sensores DGT, utilizando hidrogel difusivo de poliacrilamida com montmorilonita (MT) ou vermiculita (VM) como fase sorvente alternativa;
- iii. Avaliação do desempenho dos dispositivos modificados (DGT_{MT} ou DGT_{VM}) e dos dispositivos comerciais em experimentos com diferentes condições experimentais;
- iv. Realização de estudos comparativos empregando dispositivos DGT comerciais, DGT modificados, voltametria e modelos computacionais;
- v. Aplicação dos dispositivos em amostras sintéticas e naturais para o estudo da especiação dinâmica de elementos traço.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um dos principais objetivos da Química Ambiental consiste em elucidar os mecanismos que definem e controlam as espécies químicas em matrizes ambientais e biológicas (Mozeto e Jardim, 2002). Duas classes de grande interesse são os metais e semimetais, uma vez que participam de inúmeros processos em todos os compartimentos ambientais. Além disso, são elementos persistentes, que não podem ser degradados química ou biologicamente, de maneira que podem ser transferidos por toda a cadeia trófica e podem acumular-se nos organismos onde, eventualmente, manifestam sua toxicidade (Fleeger *et al.*, 2003; Viana, 2006).

Os metais desempenham um papel fundamental na evolução socioeconômica da humanidade, dado que avanços tecnológicos estão intimamente ligados ao aparecimento de novos materiais e técnicas de aplicação (Albertini *et al.*, 2007). Neste sentido, o uso de metais permitiu várias conquistas para a humanidade, pois eles estão presentes em ferramentas, nas artes, magia, pintura e principalmente na ciência. O relato do emprego de metais é bastante remoto. Os egípcios empregavam lâminas de cobre como espelhos e latão na fabricação de pentes; já os romanos utilizavam cobre em bombas d' água e chumbo em encanamentos de distribuição de água (Esperidião e Nobrega, 1999). Atualmente, estes elementos estão presentes em diversos setores da atividade humana, tais como a construção civil, indústria automotiva e química, medicina, odontologia, cosmetologia, entre outros (Albertini *et al.*, 2007).

Outro aspecto de grande relevância está relacionado com a função que os metais e semimetais exercem no funcionamento da vida em nosso planeta. Muitos elementos apresentam a capacidade de interagirem com moléculas biológicas tais como proteínas e o ácido desoxirribonucléico (ADN). Apresentam, ainda, afinidade por moléculas vitais como o oxigênio (Templeton *et al.*, 2000; Beraldo, 2005).

Todos os seres vivos, desde os mais simples até a espécie humana, necessitam de uma série de elementos químicos que, dependendo das suas características e concentração, podem ser essenciais aos metabolismos desempenhando diversas funções vitais. Para exemplificar, pode ser citada a

participação de íons metálicos na construção de estruturas orgânicas celulares, na entrada e controle de fluxos de nutrientes e energia nos organismos (Andrade, 2005).

De acordo com a Organização Mundial de Saúde, a OMS (1998), a característica definitiva de um elemento nutricionalmente relevante é sua intervenção essencial nos processos fisiológicos ou seu potencial de toxicidade quando presente em concentrações elevadas em tecidos, alimentos ou água potável. Entre os elementos essenciais encontram-se os macronutrientes, que são requeridos em concentrações apreciáveis, e os micronutrientes, que são substâncias requeridas em concentrações reduzidas. A carência destes elementos pode determinar deficiências em metabolismos vitais dos organismos. Da mesma forma, seu excesso pode acarretar em efeitos tóxicos. Em situações extremas, tais efeitos têm a capacidade de inibir todo o metabolismo de um dado organismo, podendo chegar a situações letais (Jonsson e Aoyama, 2010).

Cálcio, potássio, sódio e magnésio são considerados macronutrientes essenciais. Em humanos o cálcio desempenha importante papel como constituinte dos ossos e na coagulação sanguínea. O potássio é considerado essencial nos fluidos intracelulares, nas reações enzimáticas, participando de funções musculares e cardíacas. O sódio atua no equilíbrio hidrossalino e na transmissão de impulsos nervosos (Araújo e Pinese, 2006). Elementos como ferro, manganês, cobre, zinco, níquel, molibdênio, cobalto, selênio, etc. são considerados micronutrientes. O transporte de oxigênio e elétrons é realizado pelo ferro da hemoglobina e dos citocromos. Cobre e zinco estão envolvidos em uma série de reações metabólicas, sendo importantes no sistema nervoso e nos mecanismos do sistema imunológico (Macêdo *et al.*, 2010).

Outras espécies metálicas e semimetálicas tais como cádmio, plutônio, chumbo, mercúrio, arsênio, não são consideradas essenciais, pois não apresentam função biológica conhecida, podendo ser tóxicas. Para humanos, o cádmio pode acarretar danos aos rins, doenças respiratórias e ósseas, além de deformidades congênitas. Já o mercúrio pode bloquear atividades enzimáticas,

comprometer o sistema nervoso central e ainda causar insanidade, deficiência de visão e audição, tumores, entre outros efeitos (Jonsson e Aoyama, 2010)..

Alguns trabalhos relatam que os metais podem ser tóxicos, porque em concentrações não adequadas podem competir por sítios intracelulares normalmente ocupados por metabólitos funcionais, interferindo nas funções normais das células. Nas células, os sítios de coordenação de metais geralmente não são específicos para um simples elemento. Assim, o sítio com a função de complexar elementos essenciais pode complexar elementos não essenciais, e potencialmente tóxicos, com similar diâmetro iônico e geometria de coordenação (INAP, 2002). De acordo com Sunda e Huntzman (1998), Cu, Zn e Cd têm demonstrado capacidade de competir com Mn por sítios de coordenação. Tal situação pode resultar na perda de funções metabólicas ou inibição de funções celulares.

O entendimento dos mecanismos de ação das espécies metálicas nos sistemas biológicos permitiu realizar avaliações sobre o uso terapêutico dessas espécies metálicas. Na medicina inúmeros elementos são utilizados, com destaque para os compostos de ouro que são empregados no tratamento da tuberculose, platina como agente antitumoral, compostos à base de arsênio para tratamento da sífilis e ainda os antimoniacaís para tratamento da leishmaniose (Thompson e Orvig, 2003; Beraldo, 2005).

Assim, é possível verificar que as espécies metálicas e semimetais apresentam uma ampla importância e aplicabilidade. Contudo, o emprego destes elementos, assim como a essencialidade e toxicidade, depende das diferentes características dos elementos. As propriedades químicas, físicas, biológicas e toxicológicas das espécies metálicas são extremamente dependentes das formas que ocorrem no meio.

Dessa maneira, a compreensão dos ciclos biogeoquímicos das espécies metálicas, assim como dos seus efeitos ecotoxicológicos necessitam do conhecimento da forma com que esta espécie pode assumir no ambiente, ou seja, sua especiação. Neste contexto, o termo especiação consiste na identificação e quantificação da distribuição de diferentes formas e espécies de um elemento em

uma matriz específica (Templeton *et al.*, 2000). Portanto, a especiação de metais e semimetais é um aspecto de grande relevância (Sigg *et al.*, 2006).

No que se refere ao sistema aquático, avaliações acerca da reatividade, mobilidade, transporte, rotas de exposição da biota, possíveis efeitos tóxicos, devem ser baseados em estudo de especiação (Batley *et al.*, 2004; Pesavento *et al.*, 2009).

Atualmente, sabe-se que o conhecimento das concentrações totais dos elementos não fornece indicações sobre suas possíveis interações com os componentes bióticos e abióticos no ambiente e nem governa os impactos ambientais. A mobilidade e o comportamento dos metais são governados pelas suas formas lábeis, que são aquelas relacionadas com a biodisponibilidade e toxicidade. A biodisponibilidade é um conceito que descreve a capacidade de um dado elemento em ser absorvido e, provavelmente, atravessar uma membrana biológica (Batley *et al.*, 2004).

Assim, inúmeros trabalhos destacam as relações entre toxicidade de metais e sua especiação. Sunda e Guillard (1976) sugeriram, de maneira pioneira, que o íon metálico livre é a forma que está diretamente relacionada com a toxicidade de metais para os organismos aquáticos tais como bactérias e algas. Leal (1996) relata que metais e semimetais existentes em formas insolúveis só poderão entrar na cadeia alimentar e causar dano se forem convertidos em compostos solúveis e biodisponíveis. Balistrieri e Blank (2008) verificaram que a absorção de metais dissolvidos por organismos aquáticos foi dependente da especiação e da cinética de reações de complexação do Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} com ligantes e superfícies sólidas.

É importante destacar que sistemas aquáticos constituem um componente essencial e indispensável aos ecossistemas e que têm aplicações distintas com destaque para o abastecimento de água para as populações, geração de energia, irrigação, navegação e aquicultura (Scheffer, 2006). Devido a sua importância, um dos grandes desafios da humanidade é a manutenção da disponibilidade e qualidade de recursos hídricos. Um dos aspectos que permitem avaliar a qualidade das águas naturais é a especiação de metais. Nesse sentido, as

agências ambientais e órgãos reguladores estão cada vez mais reconhecendo que os padrões de qualidade de água não devem ser baseados na concentração total, mas devem ser expressos em termos da especiação destes elementos (Sherwood *et al.*, 2009). Os padrões de qualidade de água nos Estados Unidos são baseados na fração solúvel dos elementos e não em sua concentração total, desde os anos 1990 (U.S.EPA, 1992; Allen e Hansen 1996). No Brasil, apenas recentemente os padrões de qualidade de água para corpos receptores foram fundamentados na fração solúvel de alguns elementos na coluna de água (Conama, 2005; Sodré, 2005). Recentemente, uma nova geração de padrões de qualidade de água tem sido desenvolvida reconhecendo a importância da especiação de metais no controle da biodisponibilidade de tais elementos (ANZECC, 2000; Bowles *et al.*, 2006; Sherwood *et al.*, 2009).

3.1. Distribuição e Especiação de Metais e Semimetais em Sistemas Aquáticos

Elementos metálicos são ubíquos e constituintes naturais do ambiente, no qual são redistribuídos através dos seus ciclos biogeoquímicos. Tais ciclos ainda não foram completamente elucidados e necessitam de estudos para verificar quais os efeitos da incorporação de elementos químicos nos compartimentos ambientais (Rodriguez, 1998; Fagnani, 2009).

O aporte de espécies metálicas e semimetálicas em sistemas aquáticos pode ocorrer de forma natural, bem como através de atividades antrópicas (Garbarino *et al.*, 1995), conforme mostra a Figura 1.

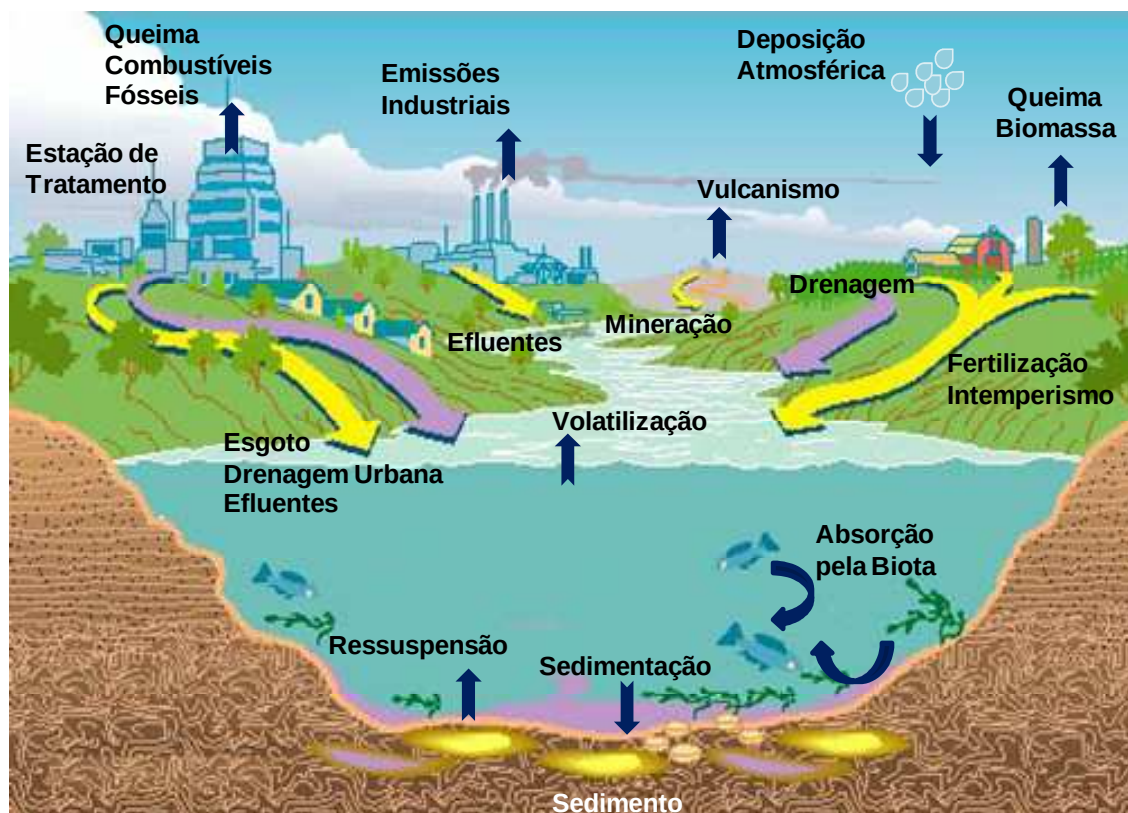


Figura 1. Esquema representativo do ciclo biogeoquímico de metais no meio ambiente. Adaptado de Garbarino *et al.*, 1995.

A Figura 1 mostra que as espécies metálicas são incorporadas diretamente ou indiretamente nos sistemas aquáticos, por vias bastante diversas. No ciclo natural, os elementos são introduzidos nos ambientes aquáticos através de processos de intemperismo de rochas e solos, atividades vulcânicas e tectônicas, fontes geotermiais, deposições atmosférica úmida e seca (Ndiokwerw e Guinn, 1983; Nriagu, 1990; Burgos, 2005). A industrialização, aliada ao rápido crescimento populacional e o avanço tecnológico, provocou alterações no fluxo dos elementos para os compartimentos ambientais, especialmente para águas naturais (Manahan, 1999). Em uma escala de tempo geológico recente, algumas estimativas indicam que a velocidade de introdução de metais nos sistemas aquáticos tem sido cerca de dez vezes superior à velocidade do ciclo biogeoquímico natural (Botelho, 1998).

O início do problema da contaminação de recursos hídricos por espécies metálicas ocorreu na Idade Média com as atividades de mineração. Contudo, com a revolução industrial foi estabelecido um incremento no lançamento dos elementos (Bisinoti *et al.*, 2004). Fontes antropogênicas incluem a mineração, fundição, queima de biomassa e combustíveis fósseis, produção e utilização de compostos e materiais que contenham metais, fertilizantes, pesticidas, fungicidas, drenagem urbana e agrícola, esgoto e efluentes industriais (Simeonov *et al.*, 2003; Burgos, 2005).

As diversas fontes de contaminação podem ser classificadas em pontuais e difusas. A descarga de efluentes provenientes de estações de tratamento de esgoto doméstico e industrial são exemplos de fontes pontuais, por serem de fácil identificação, monitoramento e regulamentação. Em situação oposta, as fontes difusas são intermitentes e de extensa abrangência, o que dificulta a sua identificação e acompanhamento. São exemplos as precipitações atmosféricas e as águas de drenagem urbana e agrícola.

Independentemente da forma de aporte, a presença de contaminantes, especialmente espécies metálicas, pode afetar a qualidade do ambiente. O comprometimento de recursos aquáticos através de fontes pontuais e difusas de contaminação tem sido bem documentado na literatura. Joshi e Balasubramanian (2010) estudaram a distribuição espacial e temporal de vários elementos traço nas águas de drenagem residencial e industrial de Cingapura. Os autores evidenciaram que concentrações superiores de metais foram encontradas nas águas de escoamento industrial. Além disso, emissões veiculares e industriais (petroquímicas e de semicondutores) foram identificadas como as principais fontes de metais e semimetais na drenagem dos locais industriais. Wong *et al.* (2003) relatam que o rápido desenvolvimento industrial e urbano da China tem provocado sérios problemas ambientais. Destacam-se as emissões atmosféricas que são as principais vias de aporte de metais em ambientes. Os autores verificaram concentrações elevadas de Cu, Cr, Pb e Zn nas deposições atmosféricas no Delta do Rio Pearl quando comparadas com outras regiões na América do Norte e Europa.

Assim, os impactos das atividades humanas nos sistemas aquáticos e os problemas de contaminação são cada vez mais importantes, especialmente em países em desenvolvimento, como no Brasil. As nações desenvolvidas adotam rigorosos critérios de qualidade de água para controlar a poluição por fontes pontuais e difusas. Tal situação é bastante diferente nos países em desenvolvimento que não tratam os aspectos ambientais como prioridade, sendo que a maior preocupação ainda é a contaminação por fontes pontuais. Geralmente, os resíduos industriais e urbanos são lançados diretamente nos corpos aquáticos sem nenhum tratamento, acarretando na poluição dos rios, perda da vida aquática e ainda absorção de contaminantes pelas plantas e animais (Dan'azumi e Bichi, 2010).

De fato, na Índia a contaminação do Rio Cauvery por chumbo, cromo e zinco tem sido reportada e atribuída a atividades antrópicas oriundas da agricultura e indústria (Begum *et al.*, 2009). Sodré *et al.* (2005) identificaram as principais fontes de liberação de cobre em águas urbanas através da análise de componentes principais (PCA). Durante a estação chuvosa os autores verificaram que as fontes difusas tais como a drenagem urbana foram as principais fontes de cobre em dois rios de Curitiba, Brasil. No período de menor precipitação atmosférica a descarga de esgoto *in natura* representou a principal fonte de cobre no Rio Iguaçu. Smolders e co-autores (2003) avaliaram a extensão e os efeitos da poluição de zinco, cobre, chumbo e cádmio nas águas, em sedimentos e biota do Rio Pilcomayo da Bolívia. Uma parte deste rio foi fortemente afetada pela liberação de rejeitos de mineração, sendo que as concentrações dos elementos foram cerca de mil vezes superiores aos níveis normalmente encontrados em regiões menos impactadas. Além disso, a diversidade da comunidade bentônica foi bastante reduzida em regiões contaminadas.

Uma vez presente no meio aquático, os elementos podem sofrer uma série de reações como volatilização, complexação, sedimentação, adsorção no material particulado e também a entrada na cadeia trófica devido a absorção pela biota, etc. (Burgos, 2005). Assim, independente da forma de descarga, a incorporação de espécies metálicas em corpos aquáticos pode promover

alterações significativas nos ambientes. É importante se estabelecer quais são as implicações quando se perturba um compartimento ambiental. Importantes alterações podem ser impostas nos corpos aquáticos e aos organismos vivos. Além disso, os corpos receptores também podem ocasionar mobilizações, alterações no transporte e tempo de residência e ainda modificações das interações entre esses elementos e a biota (Velásquez *et al.*, 2002).

No que diz respeito aos sistemas aquáticos naturais, os metais e semimetais são encontrados tipicamente em concentrações traço, na faixa entre ng L^{-1} e $\mu\text{g L}^{-1}$, e podem existir em uma variedade de formas físico-químicas e espécies. Nem todas essas espécies são igualmente tóxicas ou biodisponíveis (Stumm e Morgan, 1981; Bowles *et al.*, 2006). Esses elementos podem estar presentes associados ao material particulado na fração dissolvida e com microorganismos e também na fração dissolvida na forma de íons hidratados livres e complexados. Assim, o comportamento, dinâmica, distribuição, transporte e disponibilidade biológica de elementos traço em ambientes aquáticos são controlados por diversos processos físico-químicos tais como a hidrólise, reações de oxidação e redução, metilação, sorção, dessorção, precipitação, dissolução e complexação (Scheffer, 2006). A influência de cada fenômeno depende das características próprias e concentração dos elementos, da textura física e natureza química do sedimento e material particulado, da composição da coluna de água, presença de ligantes com diversas afinidades e variáveis como pH, força iônica, temperatura, pressão, intensidade de radiação, potencial redox, salinidade, entre outras variáveis (Sodré, 2005). A Figura 2 mostra uma representação, genérica, da especiação de metais na coluna de água.

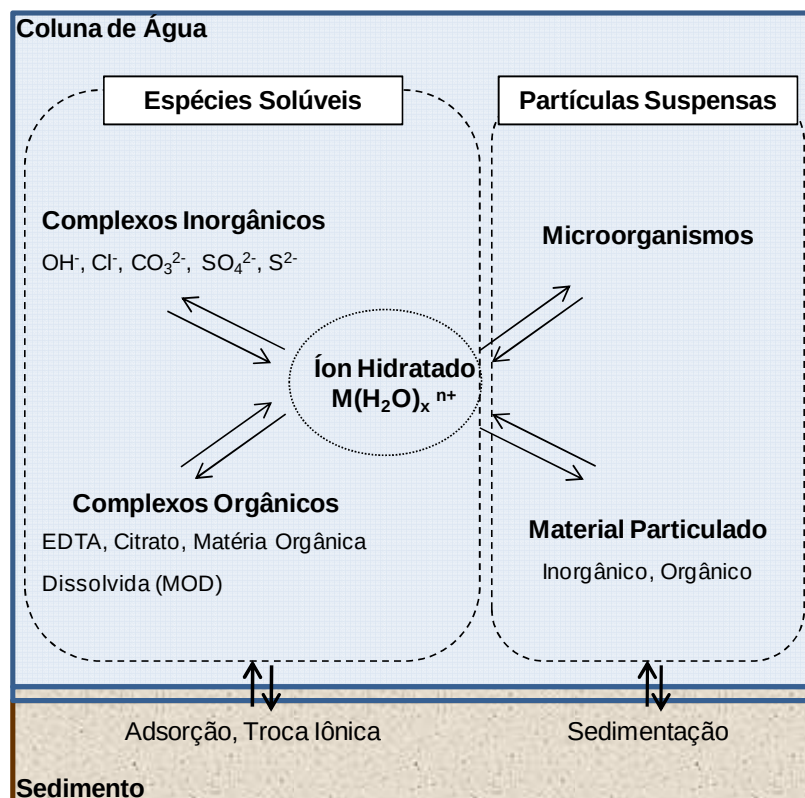


Figura 2. Representação esquemática da dinâmica de metais em sistemas aquáticos. Adaptado de Twiss *et al.*, 2001.

Na Figura 2 pode-se observar que os elementos traço podem ser encontrados no sedimento e na coluna de água dos ambientes aquáticos. Na coluna de água pode sofrer inúmeras interações podendo ser encontrados distribuídos entre a fração dissolvida ou particulada. Tal distribuição é operacionalmente definida, através de uma filtração com membrana de $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade (Benoit *et al.*, 1994; Templeton *et al.*, 2000). A fração que passa através da membrana de $0,45 \mu\text{m}$ é considerada como “dissolvida”, enquanto que a fração coletada pela membrana é chamada de “particulada”.

As fases particuladas em suspensão possuem um amplo espectro de tamanho, variando de 10 nm até 1 mm de diâmetro, com ampla composição físico-química, incluindo componentes bióticos e abióticos. Em águas doces, as concentrações destas partículas se encontram desde 1 mg L^{-1} até concentrações elevadas ($> 100 \text{ mg L}^{-1}$). Assim, devido a presença de concentrações elevadas e

áreas superficiais específicas, as partículas sólidas são consideradas sorventes eficientes dos elementos traço e podem governar a especiação e o comportamento dos metais. Por exemplo, cobre e chumbo têm sido encontrados em águas naturais, principalmente, associados com sólidos suspensos (Nriagu *et al.*, 1981; Tessier *et al.*, 1985). Como resultado, sólidos em suspensão são um importante componente na transferência de metais e na regulação das concentrações de espécies dissolvidas (Jackson e Bistrick, 1995).

As formas particuladas dos elementos traço podem abranger associações dos elementos com microorganismos, colóides e sólidos suspensos inorgânicos e orgânicos. Do ponto de vista da importância que os microorganismos desempenham na interação com espécies metálicas, organismos, como algas e bactérias, podem ser consideradas partículas. Assim, elementos traço podem estar presentes na biota aquática, desempenhando funções biológicas essenciais ou manifestando toxicidade. A assimilação destes elementos pelos organismos pode correr via fontes alimentares, exposição ao meio ambiente, ingestão da água intersticial dos sedimentos. Uma vez absorvidos, os elementos podem ser acumulados, biomagnificados e biotransformados. Através da biotransformação pode ocorrer a formação de espécies menos tóxicas que são eliminadas para o meio, através da detoxificação dos organismos. De acordo com Sharma e Sohn (2009) microalgas e bactérias têm a capacidade de transformar o arsênio inorgânico após a sua incorporação e eliminá-lo em uma forma orgânica. As formas inorgânicas de As apresentam uma toxicidade cerca de cem vezes superiores em relação as formas orgânicas. De modo oposto, a biotransformação de algumas espécies pode acarretar na formação de espécies mais tóxicas. Exemplo disso, refere-se a biotransformação de mercúrio em metilmercúrio (Bisinoti e Jardim, 2004).

As partículas sólidas inorgânicas incluem óxi-hidróxidos de ferro, alumínio, e manganês; carbonatos de cálcio e magnésio; sulfetos; argilominerais; sílica, etc. Essas partículas podem ser recobertas por matéria orgânica (Stumm e Morgan, 1996; Burgos, 2005). Uma grande parte do material particulado orgânico provém de material biológico, como detritos biológicos, materiais oriundos da

decomposição total ou parcial de organismos aquáticos ou ainda produtos de excreção biológica (Botelho, 1998). O principal componente do material em suspensão em águas naturais é freqüentemente a matéria orgânica particulada (MOP), representando até 70% da fração total das partículas (Nriagu *et al.*, 1982).

As partículas sólidas orgânicas ou inorgânicas apresentam na sua superfície diferentes grupos funcionais como hidroxílicos ($-OH$), sulfidrílicos ($-SH$), carboxílicos ($-COOH$), aminídicos ($-NH_2$). Tais grupos possuem elevada afinidade por elementos traço e processos de adsorção, troca-iônica, complexação, precipitação e sedimentação podem ocorrer, minimizando a disponibilidade biológica dos elementos (Botelho, 1998; Martinez e McBride, 1998). Muitos autores têm quantificado a interação entre elementos traço e superfícies sólidas, tanto orgânicas como inorgânicas, com base na determinação de capacidade complexométrica e constantes de formação dos complexos de superfície (Stumm, 1992; Müller e Sigg, 1990). A influência de cada processo sobre a partição depende do tipo de metal, das características do material em suspensão e da composição da coluna de água.

Portanto, o material particulado em suspensão tem papel relevante na dinâmica de metais devido as propriedades físico-químicas da superfície destes materiais (Windom *et al.*, 1991). A interação entre íons metálicos e a fase particulada pode ser responsável pelo transporte de metais ao longo do sistema aquático juntamente com o material particulado e ainda pode causar a sua remoção destes íons para os sedimentos.

No que diz respeito à fração dissolvida, é reconhecido que pode não apresentar uma composição de espécies “verdadeiramente dissolvidas”, incluindo íons metálicos livres, complexos orgânicos e inorgânicos. Materiais coloidais também podem estar presentes na fração dissolvida. Por definição, colóides são partículas de tamanho na faixa entre $< 0,01$ a $10\ \mu m$, e são formados pelos argilominerais, matéria orgânica, oxi-hidróxidos de ferro, etc. (Stumm e Morgan, 1981). Muitos estudos de partição entre fração dissolvida e particulada têm demonstrado a presença de colóides na fração dissolvida (Benoit e Rozan, 1999; Sodré *et al.*, 2006; Prestes *et al.* 2006). A Figura 2 mostra que na fração

dissolvida, os elementos metálicos podem estar na forma de íons livres hidratados e interagir com uma variedade de ligantes orgânicos e inorgânicos de origem natural e antrópica.

A concentração de íons livres hidratados, $M(H_2O)_x^{n+}$, geralmente representa uma pequena porção da concentração total de metal dissolvido. De acordo com Campbell (1995) a concentração de metal disponível aos organismos é proporcional à atividade do íon livre hidratado.

Outra fração é composta por elementos complexados por ligantes inorgânicos que incluem o CO_3^{2-} , HCO_3^- , OH^- , Cl^- e SO_4^{2-} . Por exemplo, o cádmio é conhecido por formar complexos com o íon cloreto, enquanto que Co, Cu, Ni, Pb e Zn apresentam a tendência em formar complexos com íons carbonatos (Tipping *et al.*, 1998). Geralmente, estes complexos formados com os ligantes inorgânicos são fracos e instáveis, possibilitando a rápida dissociação do complexo para o íon metálico livre (INAP, 2002). Esse fato faz com que os complexos metálicos inorgânicos sejam considerados biodisponíveis. Contudo, os sulfetos e polissulfetos, que são comumente encontrados em águas anóxicas, também são ligantes inorgânicos e formam complexos com metais. Tais complexos são caracterizados por apresentarem constantes de estabilidade elevadas e resistentes à oxidação e dissociação. Estudos têm demonstrado que tais ligantes também podem ser encontrados em águas óxicas e podem governar a especiação dos metais (Cheng *et al.*, 2001; Bianchini e Bowles, 2002). Scheffer *et al.* (2007) relataram que em áreas altamente urbanizadas a matéria orgânica e os sulfetos dissolvidos foram capazes de controlar a especiação de cobre em rios da cidade de Curitiba, Brasil. Os autores ainda verificaram que as espécies de sulfeto foram os principais agentes de complexação em regiões com níveis relativamente mais baixos de oxigênio dissolvido.

Os ligantes orgânicos são outra classe de agentes complexantes de espécies metálicas presentes na fração dissolvida de águas naturais. Existe uma ampla variedade de compostos orgânicos capazes de interagir com elementos traço. Exemplos incluem os ligantes simples; aminoácidos, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e ácido nitrilotriacético (NTA); e os ligantes mais

complexos como a matéria orgânica natural (MON). Em muitos casos, a complexação de metais com ligantes orgânicos reduz a biodisponibilidade dos metais, uma vez que estes complexos não são rapidamente transportados pelas membranas celulares de organismos vivos (INAP, 2002). Contudo, os ligantes orgânicos apresentam uma complexa diversidade de compostos e características que dificultam uma estimativa real do efeito na complexação de íons metálicos através de modelos simples (Botelho, 1998).

A matéria orgânica natural (MON) é considerada ubíqua em sistemas aquáticos e apresenta uma faixa de concentração de carbono orgânico entre 0,5 e 100 mg L⁻¹. A grande diversidade de massas molares e estruturas químicas fazem com que este material tenha várias funções no ambiente aquático. As principais funções incluem a complexação de metais e a sorção em fases minerais (Frimmel, 1998). Neste contexto, a estrutura, a funcionalidade e comportamento químico da MON têm sido extensivamente estudados (Florence, 1982; Cabaniss e Shuman, 1988; McGeer *et al.*, 2003; Rosa *et al.*, 2006).

A MON nos ecossistemas naturais consiste de cerca de 20% de compostos orgânicos com estruturas químicas definidas tais como carboidratos, aminoácidos e hidrocarbonetos. O restante corresponde à matéria orgânica refratária de estrutura química indefinida, com elevado tempo de residência e relativamente resistente à degradação (Rosa *et al.*, 2007). Os principais constituintes são definidos como substâncias húmicas (SH) que incluem os ácidos húmicos (AH) e ácidos fúlvicos (AF). As SH são geradas por processos físico-químicos e microbiológicos de elevada complexidade envolvendo a polimerização e condensação de produtos de decomposição de resíduos de plantas e animais (Rosa *et al.*, 2006). Assim, uma mistura de substâncias com diferentes estruturas são formadas dependendo da ampla variedade de material original e pelas diferentes possibilidades dos processos de degradação e transformação (Frimmel, 1998). Portanto, estes complexantes poliméricos naturais são constituídos por um grande número de grupos funcionais e possuem tamanhos entre 2 e 10 nm, sendo que cada molécula pode possuir um grande número de cargas elétricas e, conseqüentemente, comportar-se como polieletrólito.

Portanto, as substâncias húmicas aquáticas (SHA) exibem uma ampla variedade e heterogeneidade de características físicas e químicas, tais como solubilidade, grupos funcionais, massas molares, presença e tipo de radicais livres (Han e Thompson, 1999). Os principais grupos funcionais são os carboxílicos (--COOH), fenólicos (Ar--OH), aminídicos (--NH_2), imidazólicos (Ar--NH), sulfidrílicos (--SH), quinônicos (Ar=O), entre outros (Cabaniss e Schuman, 1988; Perdue *et al.*, 1980).

Portanto, as SHA comportam-se como sistemas polieletrólitos e polifuncionais que são caracterizados pela sua excepcional capacidade de complexar metais com diferentes constantes de estabilidade. SHA exercem uma grande influência no comportamento de metais em ambientes aquáticos, incluindo aspectos como transporte, complexação, biodisponibilidade (Rosa *et al.*, 2006; Rosa *et al.*, 2007). Estudos acerca da ação das SHA frente aos metais têm sido realizados e demonstram que existem diferenças na complexação de diversos elementos. Por exemplo, os complexos orgânicos formados com cobre e níquel são considerados mais estáveis que os formados com cádmio (De Wit *et al.*, 1990).

Uma variedade de ligantes orgânicos, particularmente fortes, produzidos biologicamente também existe em águas naturais (Luter III *et al.*, 2001). Tais ligantes incluem os fitoquelantes e metalotioneínas que são compostos com baixo peso molecular, ricos em grupos funcionais com capacidade de complexar metais. Exemplos podem ser citados como as cisteínas e polipeptídios que apresentam funções de detoxificação de animais e plantas, respectivamente (Roesijadi, 1992). Xue e Sunda (1997) sugerem que complexantes fortes de metais são produzidos pelo fitoplâncton de águas naturais.

Aminoácidos, EDTA e NTA são complexantes simples, pequenos (1 a 2 nm) com um número pequeno de grupos funcionais e podem ser responsáveis por grande parte das reações de complexação de metais em águas naturais. NTA e EDTA são ligantes sintéticos incorporados em sistemas aquáticos devido ações antrópicas. O uso de NTA em detergentes e o seu aporte em sistemas aquáticos têm sido uma das preocupações em estudos, dado a sua forte afinidade por

espécies metálicas e pela possível competição que pode exercer com os ligantes naturais (Botelho, 1998).

Numerosos estudos têm demonstrado que elementos traço são complexados pelos ligantes orgânicos em ambientes aquáticos. Na Baía de Marraganselt, o cobre foi encontrado majoritariamente complexado por ligantes orgânicos, representando aproximadamente 99% de cobre dissolvido (Kozelka e Bruland, 1998). Alonso e colaboradores (2004) estudaram a distribuição dos metais Zn, Cd, Pb e Cu através da especiação de águas superficiais do Rio Guadiamar, Espanha. Os autores verificaram que o chumbo e o cobre foram encontrados em formas pouco disponíveis, principalmente complexados pela matéria orgânica dissolvida. Cobelo-Garcia e Prego (2004) avaliaram a especiação de cobre, chumbo e zinco em sistema costeiro da Espanha e constataram que a fração complexada por ligantes orgânicos de Cu e Pb variou entre 97 e 100%. Enquanto que a complexação do Zn foi considerada fraca, na faixa entre 48 e 72% da total dissolvido.

Portanto, as espécies metálicas estão presentes em uma variedade de formas físico-químicas e espécies. Porém, nem todas essas espécies são biodisponíveis e tóxicas, dado que a resposta biológica dos organismos está relacionada com a atividade das espécies metálicas lábeis. A fração lábil compreende os íons livres hidratados e complexos facilmente reversíveis, geralmente, elementos complexados pelos ligantes inorgânicos (Florence e Batley, 1976; Bowles *et al.*, 2006; Slaveykova *et al.*, 2009). Meylan e colaboradores (2003) verificaram que a concentração intracelular de cobre em algas variou em função da forma trocável do metal, ou seja, metal lábil.

Neste contexto, o conhecimento da especiação de metais é considerado de extrema importância prática, uma vez que afeta fortemente as reatividades químicas e biológicas dos elementos traço. Assim, um grande empenho tem sido realizado em estudos voltados à análise de especiação de metais em sistemas de águas naturais.

3.2. Análise de Especiação de Metais e Semimetais

A atividade analítica, seja o procedimento ou método, empregado na identificação e quantificação de um ou mais componentes individuais de um mesmo elemento presentes em uma determinada matriz é chamada de análise de especiação (Templeton *et al.*, 2000). A análise de especiação de elementos traço em sistemas aquáticos é ainda um dos desafios da Química Analítica Ambiental. E por isso, um grande esforço tem sido devotado ao desenvolvimento e aprimoramento de ferramentas analíticas voltadas à análise de especiação de metais (Pesavento *et al.*, 2009). Idealmente, tais protocolos devem ser simples, robustos, de baixo custo, de sensibilidade adequada e, ainda, deve possibilitar a compreensão do comportamento dinâmico dos elementos, especialmente sobre a labilidade que é um aspecto crucial em estudos ecotoxicológicos (Sigg *et al.*, 2006; Pesavento *et al.*, 2009). Inúmeros protocolos analíticos vêm sendo propostos, baseados em diferentes abordagens experimentais e conceitos, com capacidade de detectar as espécies de interesse de acordo com diferentes propriedades tais como tamanho, mobilidade, estabilidade e labilidade, entre outras (Omanovic *et al.*, 1996; van Leuween *et al.*, 2005; Pesavento *et al.*, 2009). Dentre os protocolos disponíveis podem-se citar os métodos espectrométricos e eletroanalíticos, além das modelagens computacionais, etc.

Os métodos espectrométricos baseados em absorção atômica com atomização eletrotérmica, do inglês *graphite furnace atomic absorption spectroscopy* (GFAAS); análise por ativação de nêutrons, do inglês, *neutron activation analysis* (NAA); emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry* (ICPOES) e espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry* (ICP-MS) apresentam baixos limites de detecção e tem sido amplamente utilizados para determinações de elementos traço. Porém, o emprego destes métodos em especiação requer o acoplamento de procedimentos de separação tais como a troca iônica, troca de ligantes, extração líquida, ultrafiltração, diálise, cromatografia

líquida de alta eficiência, cromatografia de fase gasosa, etc. (Pesavento et al., 2009).

Os métodos eletroanalíticos, voltamétricos e potenciométricos, são procedimentos bastante adequados para análise de especiação, uma vez que possibilitam determinar diretamente uma espécie em particular do metal. Além disso, proporcionam vantagens devido ao baixo custo, seletividade, baixa interferência de salinidade, etc. A potenciometria com eletrodos íons seletivos, do inglês *ion selective electrodes* (ISE) possibilita a determinação do íon livre hidratado sem a ocorrência de distúrbios no equilíbrio da amostra durante procedimento analítico. Porém, existe um número limitado de eletrodos íon seletivo e, geralmente, os limites de detecção são um pouco elevados na faixa entre 1×10^{-7} e 1×10^{-5} (Batley et al., 2004; Pretsch, 2007). A voltametria, em particular, a de redissolução anódica (do inglês, *anodic stripping voltammetry* – ASV) é uma técnica bastante específica para análise de especiação pelo fato que, na ausência de tratamento da amostra de água, a resposta analítica deve-se a forma lábil do metal (Batley et al., 2004). Outras vantagens podem ser citadas, como a sensibilidade, baixo limite de detecção e a possibilidade de avaliar a interação entre íons metálicos e os ligantes presentes na amostra (Florence, 1986; van den Berg e Kramer, 1979, Dunn et al., 2007).

Outros procedimentos empregados na análise de especiação são baseados na sua separação da solução por uma resina quelante ou solventes líquidos. Por exemplo, resinas quelantes como a Chelex-100 têm sido utilizadas para pré-concentrar quantitativamente espécies metálicas. E o emprego de pequenas colunas com Chelex-100 possibilita medidas de espécies lábeis capazes de se dissociar durante um tempo de contato mínimo com o adsorvente.

Portanto, cada protocolo apresenta vantagens e desvantagens e a escolha de qual procedimento a ser empregado depende do tipo de informação que se deseja obter, além dos recursos logísticos e operacionais disponíveis.

As abordagens experimentais e modelagens mais clássicas empregadas na análise de especiação de metais são procedimentos bem estabelecidos e fundamentam-se em princípios de equilíbrio químico, pois se considera que a

distribuição das espécies em um sistema aquático não perturbado (Buffle e Horvai, 2000; Batley *et al.*, 2004; Balistrieri e Blank, 2008). Nestas abordagens experimentais são empregados procedimentos *ex situ*, ou seja, que envolvem as etapas de amostragem seguido da estocagem, transporte, tratamento da amostra e determinação das espécies de interesse em laboratório.

Porém, os problemas associados a este tipo de abordagem clássica são numerosos, pois se trata de procedimentos dispendiosos, que fornecem poucos dados sobre a distribuição espacial ou temporal de analitos e, ainda, podem possibilitar a ocorrência de adulterações das amostras (Benoit *et al.*, 1997; Unsworth *et al.*, 2005). Distúrbios na distribuição das espécies podem ocorrer por diversos motivos: (i) perdas dos analitos pela instabilidade das espécies; (ii) perdas em decorrência da sorção dos mesmos em qualquer superfície utilizada durante amostragem ou estocagem; (iii) por processos de contaminação devido manipulações; (iv) pela liberação de interferentes dos materiais; (v) atividade biológica continuada durante transporte e estocagem; (vi) alterações de pH, pressão e temperatura e (vii) coagulação do material coloidal, seguido da sedimentação de material particulado com os analitos, etc. (Buffle e Horvai, 2000; Sigg *et al.*, 2006).

Alguns trabalhos demonstram que a contaminação de amostras de águas naturais tem comprometido a confiabilidade e representatividade de muitos resultados (Benoit *et al.*, 1997; Campos *et al.*, 2002). No passado, de acordo com Windom *et al.* (1991), em muitos casos, os metais foram determinados em concentrações cerca de cem vezes superiores em relação aos teores verdadeiros. Neste contexto, a adoção de técnicas limpas, baseadas em cuidados específicos durante as etapas de amostragem *ex situ*, tem se mostrado indispensável em estudos de especiação de elementos traço. Além disso, existem vários procedimentos que visam à preservação das amostras desde amostragem até análises. Por exemplo, para águas naturais é recomendado que a estocagem das amostras coletadas seja realizada em refrigeradores a 4 °C e no escuro, visando reduzir reações químicas e processos biológicos. Porém, nenhum destes procedimentos é capaz de manter a amostra inalterada.

Apesar das limitações dos procedimentos *ex situ*, estes ainda representam a maioria daqueles empregados na análise de especiação de metais. A voltametria de redissolução anódica (ASV) empregando eletrodo de gota pendente de mercúrio é uma das ferramentas analíticas considerada clássica e amplamente empregada na análise de especiação de metais em ambientes aquáticos. Isso é decorrente de algumas vantagens, dentre as quais se podem citar: baixo custo, simplicidade, sensibilidade, baixos limites de detecção na faixa entre mmol L^{-1} e pmol L^{-1} e capacidade de distinguir espécies lábeis dos complexos orgânicos inertes, dentro da escala de tempo da medida (Florence, 1986; van den Berg e Kramer, 1979; Meylan *et al.*, 2003; Batley *et al.*, 2004; Dunn *et al.*, 2007).

A voltametria compreende uma variedade de métodos eletroanalíticos nos quais as informações sobre a espécie de interesse são obtidas pela medida da corrente em função do potencial. A corrente gerada no eletrodo é monitorada em função de uma varredura sistemática de potencial gerando um voltamograma. Pesquisas pioneiras que introduziram o conceito de complexos lábeis por ASV ocorreram no final de 1970. Nas décadas seguintes a ASV foi amplamente aplicada na análise de especiação, por exemplo, em estudos oceanográficos (Sipos *et al.*, 1977; Florence, 1986; Donat e Bruland, 1990; Pesavento *et al.*, 2009). Sem nenhum tratamento químico da amostra, as espécies metálicas que são detectadas e que contribuem para a medida de corrente são o íon metálico livre e os complexos cineticamente reversíveis durante a escala de tempo da medida (Pesavento *et al.*, 2009).

Na Figura 3 está representado esquematicamente o processo da medida eletroquímica da ASV.

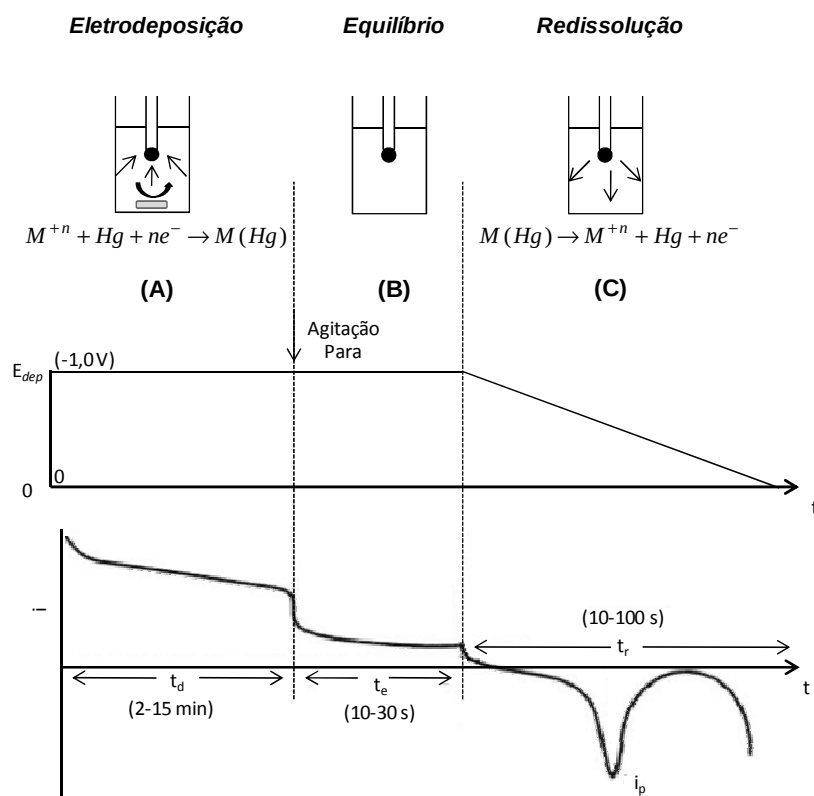


Figura 3. Princípio da voltametria de redissolução anódica (ASV). Valores mostrados são tipicamente utilizados nas determinações de Cu^{2+} . **(A)** Eletrodeposição com potencial de deposição (E_{dep}) e agitação magnética da solução. **(B)** Período de equilíbrio: sem agitação. **(C)** Varredura anódica. Símbolos: E_{dep} : potencial de deposição; M: metal; Hg: eletrodo de gota pendente de mercúrio; $M(Hg)$: amálgama; ne^- : número de elétron, t_d : tempo de deposição; t_e : tempo de equilíbrio e t_r : tempo de redissolução. Adaptado de Barendrecht, 1967; Bard e Faulkner, 2001.

Na ASV, a seletividade é assegurada por uma reação eletroquímica, mostrada na equação da etapa A, Figura 3. Através da aplicação de um potencial, os íons metálicos de interesse são reduzidos e formam um amálgama em um eletrodo de gota pendente de mercúrio, conforme etapa A (Florence, 1986). Essa etapa de eletrodeposição ou também chamada de pré-concentração tem duração de até quinze minutos. Nessa etapa de eletrólise, as espécies alcançam o eletrodo por convecção e difusão e são pré-concentradas em um pequeno volume do eletrodo de trabalho (van Leeuwem e Town, 2002).

Após a eletrodeposição, tem-se uma etapa de equilíbrio (etapa B da Figura 3), na qual se encerra a agitação da amostra e minimiza-se a convecção.

Nesta etapa, a concentração do analito se torna mais uniforme no amálgama. Assim, realiza-se uma varredura de potencial no sentido anódico para que as espécies metálicas reduzidas sejam reoxidadas e redissolvidas, sendo este processo governado por difusão (Figura 3, etapa C). A corrente resultante pode ser medida e deve-se unicamente a espécies lábeis, o íon metálico livre e os íons metálicos dissociados de um complexo durante a etapa de deposição (Pesavento *et al.*, 2009). Complexos são definidos como inertes se não contribuem na medida de corrente, por apresentarem taxas de dissociação elevadas. Portanto, a labilidade nas medidas de ASV é controlada por fatores termodinâmicos e cinéticos da dissociação de complexos metálicos e tempo de residência na camada de difusão.

A análise de especiação de metais por ASV envolve realizar uma série de titulações da amostra com adições conhecidas e crescentes da espécie metálica de interesse. Após um período de contato são realizadas as medidas da concentração de metal lábil por ASV (van den Berg, 1984). Ainda é possível conhecer as características de complexação da amostra, particularmente, a constante de estabilidade condicional da ligação entre o íon metálico com os ligantes presentes na amostra (K_{ML}) e a concentração de sítios disponíveis (C_L), ou também chamada de capacidade de complexação (Campos e van den Berg, 1994; Donat *et al.*, 1994).

Porém algumas desvantagens são descritas, especialmente pelo fato dos procedimentos serem considerados morosos e específicos a um elemento para cada titulação, pela possibilidade de interferência devido ao processo de sorção de substâncias orgânicas no eletrodo de trabalho, pela formação de intermetálicos, pela necessidade de adicionar eletrólito de suporte ocasionando distúrbios no equilíbrio existente na amostra entre os metais e os complexantes (Bard e Faulkner, 2001; Pesavento *et al.*, 2009).

Vários estudos relevam que o uso de voltametria, especialmente ASV, permite que a atividade do metal lábil seja correlacionada aos efeitos tóxicos de metais para a biota aquática (Tubbing *et al.*, 1994; Campbell, 1995). Diante desta realidade, a ASV tem sido bastante utilizada na especiação de metais em águas

naturais, dando ênfase para Cu, Pb, Cd, Zn, Mn, Cr, Tl, Sb e Bi (Florence, 1986; Meylan *et al.*, 2003; Sodré e Grassi, 2003; Alonso *et al.*, 2004). Por exemplo, Gerringa *et al.* (1998) estudaram a especiação de cobre empregando titulação voltamétrica por ASV em estuários da Holanda e verificaram que a matéria orgânica dissolvida e particulada governaram a especiação deste elemento. Müller *et al.* (2001) utilizaram a titulação voltamétrica para estudar a especiação de cobre e zinco nas águas marinhas do Mar Negro. Os autores determinaram que o cobre (93-99,8%) e zinco (82-97%) encontravam-se organicamente complexados.

Nos estudos de especiação de metais também vêm sendo utilizados inúmeros modelos computacionais baseados em princípios termodinâmicos, uma vez que o equilíbrio químico envolvido em diversos processos biogeoquímicos incluindo reações de oxi-redução, precipitação e remobilização, adsorção e dessorção e principalmente, a formação de complexos é um aspecto importante na especiação de metais (Twiss *et al.*, 2001). Tais modelos foram desenvolvidos para responder de que forma a toxicidade de metais varia de acordo com as características químicas dos ambientes aquáticos (Campbell, 1995). Aspectos como facilidade de uso e baixo custo aliado à potencialidade dos computadores têm levado ao amplo uso desses modelos que calculam e estimam a especiação de metais (Batley *et al.*, 2004).

Uma série de modelos geoquímicos tem sido desenvolvida inserindo diferentes reações importantes no comportamento biogeoquímico de ambientes aquáticos (Warren e Haack, 2001). Tais modelos geoquímicos contemplam as interações dos metais com macromoléculas, colóides e partículas suspensas presentes em águas naturais (Batley *et al.*, 2004).

Neste contexto, modelos matemáticos podem ser ferramentas úteis na previsão da especiação de metais de acordo com as características químicas do ambiente avaliado (Campbell, 1995; Dunn *et al.*, 2007). Assim, é possível descrever o transporte de metais entre coluna de água e os sedimentos, o fluxo da deposição de material particulado e a biodisponibilidade de metais para a biota aquática, sugerir o potencial tóxico de águas contaminadas (Bryan *et al.*, 1999; Campbell, 1995; Scheffer, 2006).

Existe uma grande variedade de programas computacionais disponíveis comercialmente e gratuitamente que realizam rapidamente cálculos de especiação química, como por exemplo, *MINEQL*, *MINTEQ*, *PHREEQ*, *GEOCHEM*, *CHEAQS*, *HYDRA*, *WHAM*, (NICA)-Donnan, etc. Independentemente do programa utilizado é importante observar as características do programa e as diretrizes que devem ser seguidas para obtenção de resultados confiáveis, minimizando possíveis erros.

Com dados de concentração total de todos os componentes de um sistema e com as respectivas constantes de equilíbrio das reações que ocorrem neste sistema, o programa gera um sistema de balanços de carga e massa e fornece a concentração de cada espécie daquele elemento presente no equilíbrio (CHEAQS, 2008). Porém, a obtenção de dados mais fidedignos está condicionada a inúmeros fatores com destaque para o conhecimento completo do sistema e a qualidade da base de dados do programa (Twiss *et al.*, 2001; Chess, 2008).

Um dos grandes obstáculos na geração de resultados confiáveis através da modelagem deve-se a complexidade e heterogeneidade do meio, uma vez que corpos aquáticos apresentam diferentes tipos de ligantes nas fases aquosas e superfícies sólidas nos corpos aquáticos. Nos modelos de especiação o número de espécies orgânicas e adsorventes contemplados ainda é considerado pequeno frente a enorme complexidade do meio aquático. Em águas superficiais, é notório que íons metálicos interagem com partículas sólidas e com ligantes orgânicos e inorgânicos, de origem natural ou sintética. Estes componentes apresentam diferentes comportamentos devido a influencia das características dos mesmos que variam em função das suas origens. Além da grande diversidade destes componentes, é importante destacar que os processos de interação com as espécies metálicas não são completamente conhecidos. Estes aspectos citados dificultam a obtenção de dados precisos da especiação, especialmente em situações que a especiação é governada pela matéria orgânica dissolvida (MOD).

A qualidade dos dados do modelo é também um dos aspectos de maior importância, dado que valores imprecisos podem resultar em previsões errôneas ou incompletas. Além disso, geralmente, os bancos de dados diferem de um programa para outro e as espécies, aquosas e minerais, consideradas também

podem diferir. De acordo com Twiss *et al.* (2001), no que diz respeito aos bancos de dados, as principais fontes de erro na modelagem encontram-se nas constantes de equilíbrio termodinâmicas empregadas que incluem o emprego de constantes de equilíbrio de estabilidade em vez de constantes de formação e o uso de constantes não expressas de acordo com força iônica do meio ou para diluição infinita. Uma forma de validar as constantes termodinâmicas a serem utilizadas na modelagem é obter dados do U.S. National Institute of Standards and Technology (NIST) (Martell *et al.*, 1998). O NIST publica dados atualizados sobre a formação de complexos entre metais e ligantes orgânicos e inorgânicos que são considerados padrões de referência. Todas as constantes de equilíbrio, as variações de entropia e entalpia presentes nos dados do NIST são minuciosamente avaliadas, selecionadas e geralmente, referem-se as condições de baixa força iônica e temperatura padrão (25°C). Para cada valor do NIST é indicado a referência bibliográfica.

Apesar das limitações e dificuldades, os modelos computacionais vêm sendo bastante utilizados em estudos de especiação. Ge e colaboradores (2005) testaram a eficiência de dois modelos, Windermere Humic Aqueous Model (WHAM-V) e o Non-Ideal Competitive Adsorption (NICA)-Donna na previsão dos valores de Cd^{2+} e Pb^{2+} em soluções de solo. Os teores de cádmio e chumbo foram determinados também por ASV. Os autores verificam uma razoável concordância entre os dois modelos de previsão com os dados experimentais. Guthrie *et al.* (2005) estudaram a complexação de Ni, Cu, Zn e Cd pelo carbono orgânico dissolvido em águas naturais do Canadá. Os autores compararam a voltametria de redissolução anódica e catódica com os modelos WHAM V e VI. Ambas as versões do WHAM foram capazes de prever bem as concentrações lábeis e do íon livre de Ni, Zn e Cd. Porém, as modelagens subestimaram as concentrações de cobre por uma ou duas ordens de magnitude.

Quando os programas de especiação são empregados para amostras simples ou preparadas em laboratório, em geral, há concordância com procedimentos experimentais. Porém, para amostras reais e de composição heterogênea, essa concordância nem sempre é verificada (Price *et al.*, 1991).

Outra limitação dos programas computacionais para especiação química está relacionada com aspectos cinéticos que não são considerados nos cálculos. Porém, o comportamento e biodisponibilidade de espécies metálicas são governados por reações que envolvem aspectos termodinâmicos e cinéticos.

Desse modo, nos dias atuais é crescente o reconhecimento da importância de tais processos cinéticos no controle da dinâmica dos metais em águas naturais (van Leeuwen *et al.*, 2005). E como ambientes aquáticos estão sujeitos a condições muito variáveis, o conhecimento de fatores dinâmicos torna-se importante em estudos envolvendo a especiação de metais (Balistrieri e Black, 2008).

Mesmo que o reconhecimento da importância de aspectos dinâmicos possa ser um fator complicador é de vital importância as junções de aspectos termodinâmicos e cinéticos para o estabelecimento de bases analíticas sólidas nos estudos envolvendo a especiação de elementos traçam em águas naturais. Unicamente, em tal situação é possível conhecer, de maneira efetiva, a relação entre especiação, biodisponibilidade e bioabsorção de elementos traço (Buffle e Horvai, 2000; Köster e van Leeuwen, 2004).

Neste contexto, a análise de especiação dinâmica de metais surgiu como uma poderosa alternativa no desenvolvimento de estratégias com o intuito de possibilitar medidas que são indicadores confiáveis da biodisponibilidade e da bioabsorção de metais (van Leeuwen *et al.*, 2005; Sigg *et al.*, 2006). Tal situação é decorrente do fato que a especiação dinâmica não está somente relacionada à distribuição das espécies metálicas em equilíbrio, mas também com aspectos cinéticos e com a interconversão das espécies envolvidas (Köster e van Leeuwen, 2004; van Leeuwen *et al.*, 2005).

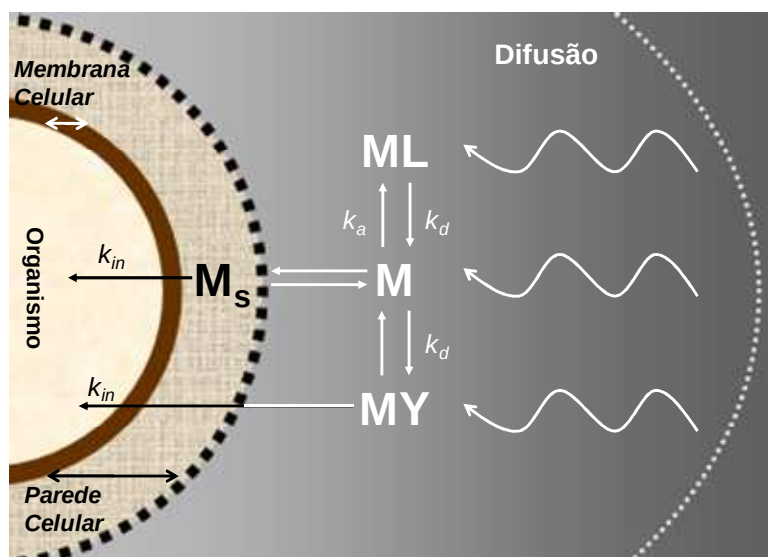
Além destes aspectos abordados, para uma correta e eficiente interpretação do funcionamento de sistemas aquáticos no que se refere às espécies metálicas é essencial obter rapidamente um conjunto de dados que demonstrem as suas variações temporais e espaciais. Este fato requer o uso de uma rede de dispositivos analíticos que sejam utilizados no local e que possibilitem o monitoramento em tempo real e simultaneamente dos analitos em

um extenso número de locais. Para tal, é mandatório o desenvolvimento e construção de sensores robustos que permitam realizar medidas das espécies de interesse, normalmente, a fração lábil de metais. (Buffle e Horvai, 2000).

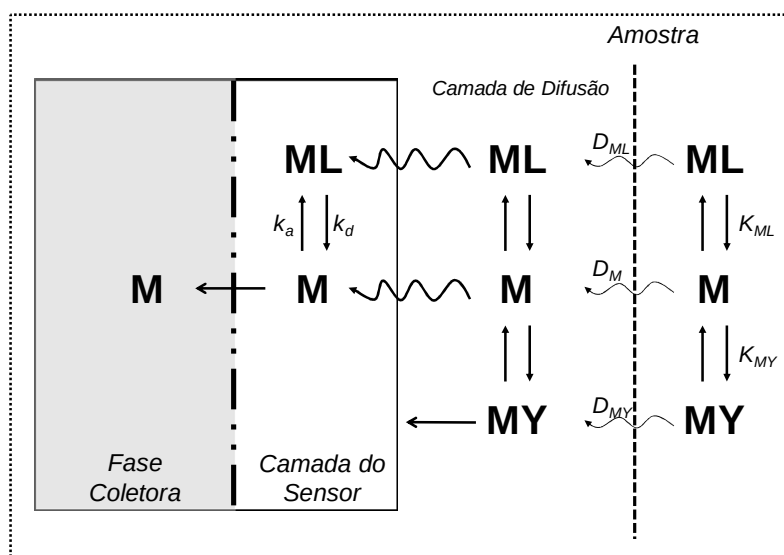
Neste sentido, há um grande apelo para o desenvolvimento e melhoramento de dispositivos que possibilitem o estudo da especiação de metais. Idealmente, estes sensores devem ser simples, compactos, de baixo custo, com nenhuma ou com mínima possibilidade de modificar a amostra, que apresentem a capacidade de realizar especiação multi-elementar e que as medidas sejam mais rápidas que o tempo de escala dos processos avaliados.

Assim, as estratégias dinâmicas de especiação devem utilizar sensores que considerem diversos fenômenos dos elementos traço, entre eles a reatividade, acumulação, fluxo, suas trocas entre os compartimentos ambientais via processos interfaciais e relativas de escala de tempo dos processos envolvidos (van Leeuwen *et al.*, 2005).

A difusão é um processo determinante no transporte de metais em sistemas aquáticos, na sua absorção pelos organismos vivos e também no funcionamento adequado dos sensores para especiação dinâmica. A Figura 4 apresenta esquemas simplificados dos processos químicos envolvidos na absorção de metais por microorganismos e no funcionamento de um sensor.



(A) Membrana Celular de um Microorganismo



(B) Sensor Dinâmico Genérico

Figura 4. Esquema representativo de vários processos envolvidos na absorção de íons metálicos por microorganismos **(A)** e no funcionamento de um sensor dinâmico genérico **(B)**. M representa o íon metálico, MY um complexo lipofílico que pode ser transportado intacto através da membrana celular do microorganismo e ML representam os complexos que pode unicamente contribuir na acumulação no sensor ou membrana celular via reação de dissociação e M_s representa as espécies sorvidas na parede celular. Símbolos: k_a : constante de velocidade de associação do complexo. k_d : constante de velocidade de dissociação do complexo, K : constante de equilíbrio. D : coeficiente de difusão. k_{in} : constante de velocidade de interiorização. Adaptado de Köster e van Leeuwen, 2004 e van Leeuwen *et al.*, 2005.

A absorção de elementos metálicos por organismos está representada na Figura 4A. Toda célula viva quer seja de um organismo unicelular ou de uma parte de uma organização multicelular é cercada por uma membrana biológica, chamada de membrana celular. Esta membrana apresenta um núcleo de composição lipídica que se comporta hidrofobicamente e uma parede celular que é mais hidrofílica, pois contém cerca de 80% de água. A membrana celular tem a função de separar o interior da célula do ambiente, geralmente, soluções hidrofílicas. Portanto, a membrana celular através da sua permeabilidade limitada e seletiva desempenha papel fundamental como barreira regulatória no transporte de nutrientes e dos elementos tóxicos do ambiente para o organismo (Köster e van Leeuwen, 2004).

A bioabsorção de metais envolve uma série de processos que são governados por fatores termodinâmicos e cinéticos. Tais processos englobam o transporte do meio externo, a sorção na parede externa da célula e na interiorização dos metais através da membrana celular. Cada etapa dos processos inclui um amplo espectro de reações físico-químicas, com destaque para as interações químicas e eletrostáticas, processos de transferência de massa, difusão, cinética química, etc. É importante destacar que as características dos elementos também são importantes na bioabsorção, especialmente no que se refere a sua especiação, uma vez que apenas uma fração do metal é bioativa na superfície celular (Köster e van Leeuwen, 2004).

De maneira simplificada, o processo da absorção de metais por organismos (Figura 4A) é determinado primeiramente pelo transporte das espécies metálicas da solução para a superfície da membrana celular do organismo. O fluxo das espécies para sítios presentes na superfície celular depende da manutenção da transferência de massa que, geralmente, ocorre por difusão. A difusão é consequência do gradiente de concentração que ocorre na interface da parede celular e do ambiente. A transferência dos elementos para o interior da célula depende da reatividade, estabilidade, e afinidade biológica das espécies metálicas na camada de difusão, ou seja, na parede celular. Por exemplo, os complexos metálicos de caráter lipofílico (MY) são transportados

intactos para o meio celular. Enquanto que os outros complexos metálicos (ML) dependem da sua velocidade de interconversão na camada difusional, ou seja, da velocidade das reações de associação e dissociação (k_a , k_d) para serem sorvidos na parede celular. A interiorização das espécies químicas na célula ocorre pela transferência por difusão das espécies para a célula. Esse fenômeno é governado pela velocidade interiorização (k_{in}) que depende da sorção dos metais (M_s) nos sítios ativos presentes na parede celular. Assim, apenas o íon livre e os complexos cineticamente reversíveis podem ser transferidos via difusão para o interior celular (Köster e van Leeuwen, 2004).

Portanto, para estudos acerca da especiação de elementos traço e conseqüentemente da biodisponibilidade dos mesmos é necessário empregar sensores analíticos capazes de detectar o metal de maneira similar ao organismo vivo. Nesse sentido, destacam-se os sensores dinâmicos de especiação, cujo funcionamento está mostrado na Figura 4B.

O funcionamento de um sensor dinâmico genérico é baseado na detecção do fluxo e na acumulação das espécies livres (M) e daqueles que são capazes de se dissociar dos complexos (ML) durante a medida. A labilidade é determinada pela quantidade de metais no interior do sensor, dependendo de fatores tais como da estabilidade e cinética de formação e associação dos complexos (K , k_a e k_d) e os coeficientes de difusão (D) dos complexos metálicos.

Esses sensores são caracterizados por um tempo de resposta e por um tempo de acumulação. O tempo de resposta está relacionado com a difusão das espécies metálicas em solução até a camada do sensor que pode ser um hidrogel ou uma membrana. Este tempo é determinado pela espessura da camada de difusão e é comparável aos tempos das reações químicas, por exemplo, na discriminação entre espécies lábeis e complexos não lábeis.

O tempo de acumulação é a duração de tempo no qual o íon metálico é acumulado em um eletrodo ou uma resina, antes de ser quantificado. O “sinal analítico” resultante das determinações dinâmicas representa uma integração de todas as flutuações transcorridas no ambiente durante um determinado período.

Dessa forma, essas técnicas fornecem valores médios para um período de tempo de estudo.

A maioria dos dispositivos de especiação dinâmica disponíveis nos dias atuais oferece a possibilidade de realizar medidas no próprio ambiente de estudo (van Leuween *et al.*, 2005). Uma das possibilidades é empregar os dispositivos *on site*, ou seja, realizar as medidas no ambiente após amostragem manual ou automática. A outra abordagem refere-se na possibilidade de realizar as medidas *in situ*, exatamente no local de interesse. A análise *in situ* é uma abordagem mais desejável, devido a minimização de adulterações da amostra, não somente aqueles associados a estocagem, mas também aqueles relacionados a mudanças da amostra como pH, pressão e temperatura, etc. (Zhang e Davison, 2000; Sigg *et al.*, 2006).

De acordo com Buffle e Horvai (2000) medidas *in situ* apresentam inúmeras vantagens tais como: (i) eliminação de adulteração da amostra durante etapa de amostragem e armazenamento; (ii) minimização do custo associado às medidas, devido ao aumento da frequência analítica ocasionado pela redução de tempo da amostragem e da análise; (iii) possibilidade de obter dados em tempo real, aspecto importante em situações de monitoramento para rápida detecção do aporte de contaminantes em sistemas aquáticos; (iv) possibilidade de realizar medidas em locais de difícil acesso; (v) capacidade de obter resultados espaciais e temporais de ecossistemas completos. Apesar das vantagens em se realizar medidas *in situ*, tal condição é um desafio, pois os sensores devem ser robustos o suficiente para resistir à aplicação em campo, fornecer adequada sensibilidade na determinação de concentrações traço, e fornecer um sinal que pode ser quantitativamente interpretado em termos das espécies presentes (Sigg *et al.*, 2006).

Uma das ferramentas analíticas que não se baseia no estabelecimento de equilíbrio nas medidas e visam à análise de especiação dinâmica de elementos traço em ambientes aquáticos é a difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT). É importante relatar que no sistema DGT, o fracionamento

das espécies ocorre *in situ*, mas as determinações dos analitos são realizadas no laboratório, sob condições controladas (Buffle e Horvai, 2000).

O DGT é um procedimento relativamente recente que foi desenvolvido por Davison e Zhang em 1994 para medir quantitativamente espécies metálicas lábeis em sistemas aquáticos naturais (*in situ*). Atualmente, tais dispositivos já estão sendo utilizados em outras matrizes como sedimentos, água intersticial e solos (Davison e Zhang, 1994; Zhang e Davison, 1995, 1999, 2000, 2001).

Os dispositivos DGT são sensores simples que permitem a separação das espécies lábeis no local de estudo através de um hidrogel que age como uma camada difusiva e posterior acumulação dos analitos são realizadas em uma fase ligante. A teoria no que baseia o DGT é decorrente das características difusionais das espécies metálicas em um hidrogel e nas propriedades da sorção de uma resina. O funcionamento do sensor DGT está mostrado na Figura 5.

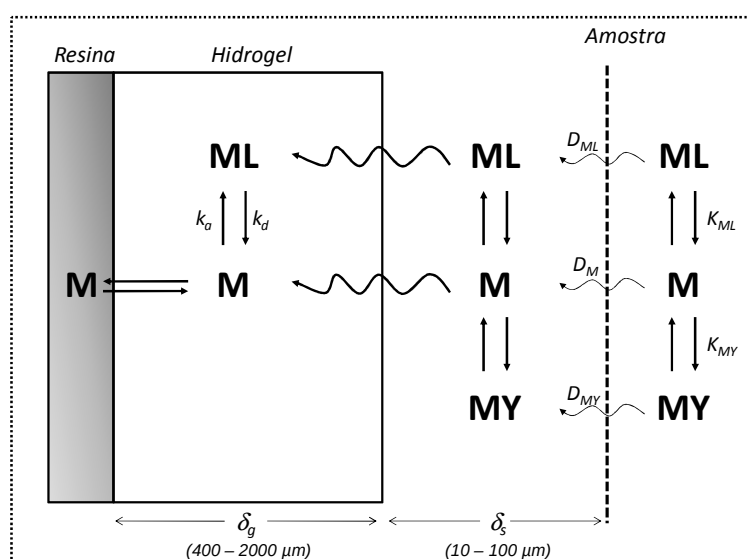


Figura 5. Esquema do funcionamento do sensor dinâmico Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT) empregado na análise de especiação *in situ*. Símbolos: M: íon metálico livre; MY: um complexo lipofílico; ML: complexo transportado pelo hidrogel. Símbolos: k_a : constante de velocidade de associação do complexo; k_d : constante de velocidade de dissociação do complexo; K : constante de equilíbrio; D : coeficiente de difusão; δ_g : espessura da camada do gel; δ_s : espessura da camada de difusão da solução. Adaptado de van Leeuwen *et al.*, 2005.

A partir da Figura 5 é possível observar que no sistema DGT uma camada de resina de troca iônica (Chelex-100) é separada da solução de uma amostra de água por um filme fino de uma matriz porosa (hidrogel) de espessura bem conhecida (δ_g). O hidrogel controla o fluxo, ou seja, o transporte de massa das espécies metálicas no sensor. As espécies que se difundem livremente no hidrogel são aquelas que apresentam tamanhos moleculares suficientemente menores que o tamanho de poro do hidrogel. Nesta fase, o transporte de metais ocorre por difusão molecular, pois o gel polimérico apresenta cerca de 90% de água e permite o movimento livre em escala molecular. As espécies livres (M) e aquelas capazes de se dissociar de complexos metálicos (ML) na fase difusiva são acumuladas, através de complexação ou troca iônica, em uma resina Chelex-100.

Na aplicação deste sensor em uma amostra de água, há uma camada de limite difusivo entre a superfície do sensor e a solução, com uma espessura que varia entre 10 e 100 μm . Neste limite ocorre o transporte dos analitos só por difusão molecular. Dentro de poucos minutos de imersão, é estabelecido um gradiente de concentração linear entre a solução e o hidrogel devido à diferença de concentração dos metais presentes no meio e no sensor, conforme a Primeira Lei de Difusão de Fick. A resina trocadora de íons adsorve as espécies metálicas livres que se difundiram no sensor. As espécies lábeis medidas são o íon metálico livre (M) presente na solução ou o íon livre oriundo da dissociação de complexos metálicos (ML), dependendo da estabilidade e da cinética de dissociação dos complexos. Complexos grandes e estáveis tais como os formados entre íons metálicos e substâncias húmicas, assim como os metais associados ao material particulado e colóides não são capazes de permear na camada difusiva e não contribuem na medida.

Portanto, o sistema DGT apresenta a capacidade de discriminar as espécies metálicas que sofrem difusão no hidrogel de acordo com a labilidade, coeficientes de difusão das espécies e cinética de dissociação dos complexos metálicos durante o tempo da medida (Gimpel *et al.*, 2003; Kersanach *et al.*, 2009).

A concentração do metal acumulado na resina em um tempo adequado pode ser determinada por uma técnica instrumental depois de uma etapa de eluição ácida (Zhang e Davison, 1995). Da maneira que ocorre a acumulação das espécies no DGT e o processo de extração dos analitos, que envolve a utilização de pequenos volumes de solução ácida, pode-se estabelecer um sistema de pré-concentração de espécies de interesse. De acordo com Zhang e Davison (1995), a aplicação do DGT durante um dia no ambiente aquático pode resultar em um fator de concentração de aproximadamente 300 vezes. Tal situação permite realizar medidas em concentrações bastante baixas, na ordem de pmol L^{-1} . Esse processo de pré-concentração apresenta duas vantagens. A primeira refere-se a possibilidade da determinação de concentrações bastante reduzidas de espécies lábeis. O segundo aspecto está relacionado com o fato que ocorre a extração da espécie de interesse da matriz, minimizando interferências nas medidas (INAP, 2002).

No que se refere ao dispositivo DGT, a Figura 6 mostra os principais componentes de um sistema do DGT que é utilizado em águas naturais.

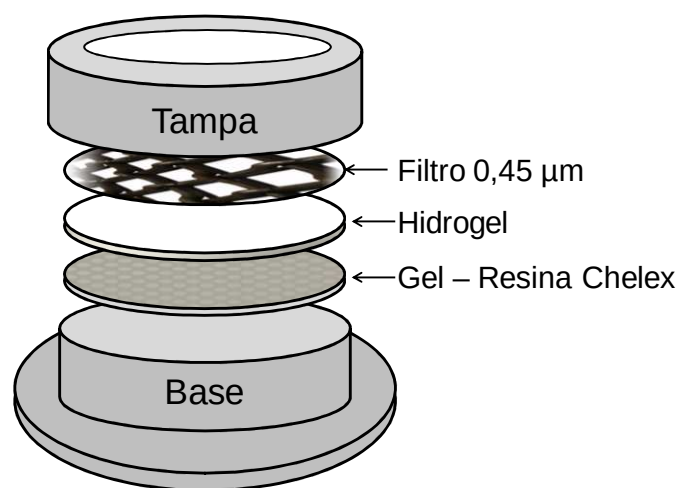


Figura 6. Esquema demonstrativo de um dispositivo DGT clássico.

Como mostrado na Figura 6, os dispositivos DGT apresentam uma base de 2,5 cm de diâmetro e uma tampa com janela de 2,0 cm de diâmetro. Ambas as partes são de acrílico e suportam todos os seus componentes do sensor.

Internamente, o DGT tem um filtro de 0,45 μm de porosidade, uma camada de hidrogel (0,4 – 2 mm de espessura) que recobre uma camada de um agente ligante formado por um hidrogel impregnado com a resina Chelex-100.

Os filtros empregados nos sensores DGT geralmente são de nitrato de celulose e apresentam um tamanho de poro de 0,45 μm . Estes materiais têm a função de proteger a superfície frágil da camada difusiva do sensor e também de isolar partículas sólidas, permitindo a passagem somente da fração dissolvida dos elementos. Em águas naturais a existência de partículas sólidas poderia aderir ou até mesmo cortar a superfície exposta do hidrogel. É importante destacar que o filtro se comporta como uma extensão da camada de difusão (Davison e Zhang, 1994). E por isso, a sua espessura deve ser considerada nas medidas de metal lábil.

Na aplicação de sensores DGT em águas naturais pode ocorrer o desenvolvimento de um biofilme na superfície do filtro, devido a formação de colônias de microorganismo. Este biofilme pode adsorver analitos ou ainda servir como uma extensão da camada difusiva levando a uma subestimativa da concentração da fração lábil dos analitos (Pitchette *et al.*, 2007). De acordo com Österlund (2010) a utilização de agentes anti-biofilmes pode ser uma alternativa. Porém tal abordagem não é mundialmente reconhecida. Nestas situações, o que pode ser viável é a utilização de dispositivos em menores períodos para evitar a formação desse tipo de material na superfície dos sensores.

A outra camada do DGT consiste de um hidrogel, material poroso de natureza polimérica, que controla o transporte difusional das espécies metálicas lábeis no sistema. O polímero é definido com uma macromolécula composta por dezenas de milhares de unidades de repetição unidos por ligação covalente. A matéria-prima para a produção de um polímero é o monômero, cuja molécula que se dá origem a uma unidade repetitiva formando uma cadeia polimérica (Aouada, 2009). As moléculas poliméricas polifuncionais, ou seja, que apresentam mais que três pontos reativos produzem uma rede tridimensional, podendo originar hidrogéis (Canevarolo Jr, 2002).

Os hidrogéis são materiais poliméricos porosos e hidrofílicos formados por redes tridimensionais que possuem habilidade de absorver grande quantidade de água (Zhang *et al.*, 1998). Estruturalmente são constituídos por uma ou mais redes de polímeros tridimensionais, formadas por cadeias macromoleculares interligadas por ligações covalentes (reticulações) ou interações físicas (Oviedo *et al.*, 2008). Devido a sua constituição, esses materiais apresentam alta hidrofiliabilidade e insolubilidade. A natureza dos grupos funcionais nestes materiais, tais como $-OH$, $-COOH$, $-CONH_2$, $-NH_2$, $-SO_3H$, controlam a sua hidrofobicidade. A insolubilidade é controlada pelo grau de entrelaçamento, também chamada de reticulações, das cadeias formadoras dos hidrogéis (Aouada, 2009).

Os hidrogéis que têm sido amplamente empregados nos sensores DGT são os de poli(acrilamida) que contém aproximadamente 90% de água. O gel de poli(acrilamida) é um polímero sintetizado a partir de um monômero de acrilamida e um agente reticulante, do inglês *crosslinker*, também chamado de ligador cruzado. Como ligador cruzado geralmente são empregados os derivados de agarose; AcrylAide agarose crosslinker da Flow Gen Instruments Ltd. que é comercializada pela DGT Reserch Ltd.; e o bis-acrilamida (N,N'-metileno-bis-acrilamida).

De acordo com Zhang e Davison (1999) as reações de polimerização são realizadas com soluções de acrilamida (15 a 30%) com soluções dos agentes reticuladores (0,3 a 10%). Nestas sínteses são utilizadas soluções de persulfato de amônia (10%) como inicializador e o catalisador TEMED (N,N,N',N'-tetrametiltilenodiamina). A Figura 7 apresenta um esquema da síntese do hidrogel amplamente utilizado nos sensores DGT formado com acrilamida e um reticulador derivado da agarose.

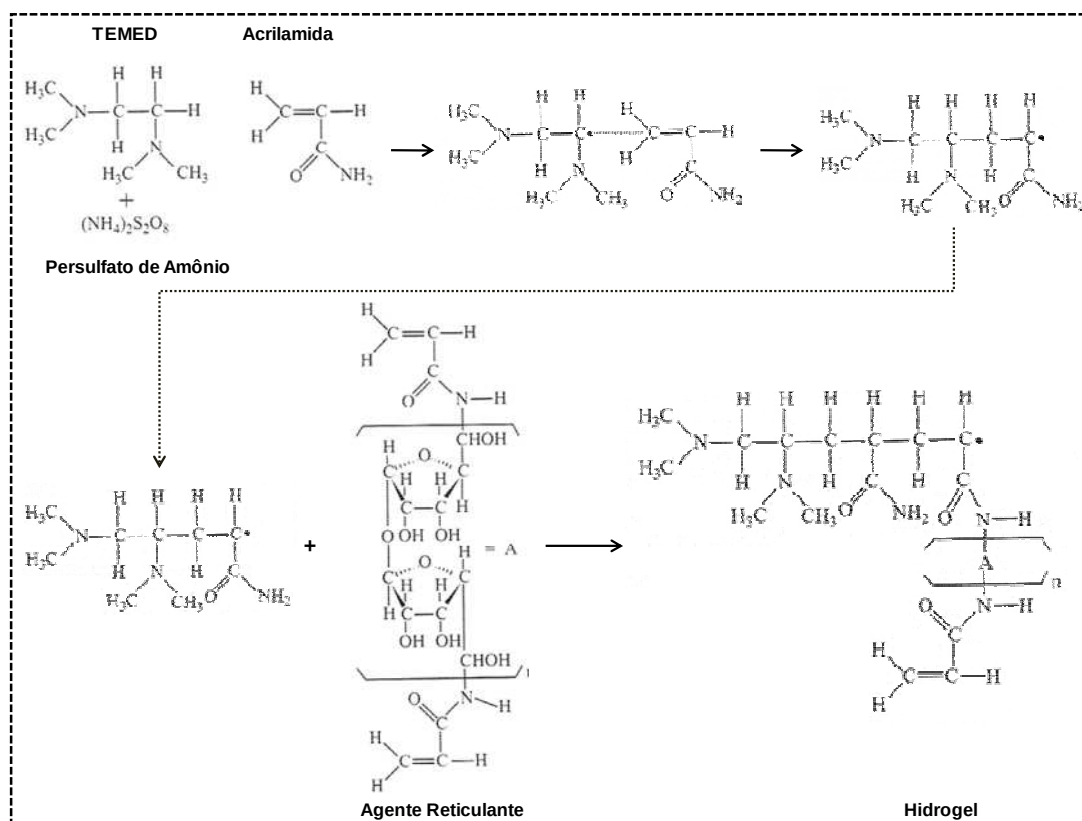


Figura 7. Esquema ilustrativo da síntese de um hidrogel empregado no dispositivo DGT. Hidrogel formado pelo monômero de acrilamida e um agente reticulador derivado da agarose. A estrutura e o número de unidades repetidas (n) do reticulador no hidrogel é desconhecido devido às propriedades comerciais. Adaptado de Zhang *et al.*, 2000.

Conforme esquema da Figura 7 o processo de polimerização do monômero de acrilamida é primeiramente iniciada pela reação entre o persulfato de amônio e o TEMED, no qual é gerada uma molécula de TEMED radicalar. A molécula ativada de TEMED pode reagir e transferir um elétron para a acrilamida gerando também espécies radicalares. Esses radicais atacam as duplas ligações do agente reticulador e novas formas radicalares são geradas. As combinações dessas espécies iniciam a reação de polimerização com reticulação que formam os hidrogéis (Karadag *et al.* 2005).

As propriedades do gel difusivo podem ser alteradas modificando-se as proporções dos reagentes. Por isso, as suas propriedades são dependentes da concentração do monômero original (acrilamida), da concentração e composição

do ligador cruzado, a quantidade do inicializador e catalisador e da temperatura da reação (Zhang e Davison, 1999).

Os hidrogéis utilizados nos sistemas DGT consistem de aproximadamente 10% de agente reticulador. Isto limita a permeabilidade do gel fazendo com que o caminho de difusão dos íons metálicos seja mais sinuoso, diminuindo o seu coeficiente de difusão efetivo. Portanto, complexos orgânicos que apresentam estruturas bastante grandes e complexas apresentam elevada dificuldade em difundir na fase difusiva dos dispositivos. Tal efeito é mais pronunciado em hidrogéis com tamanho de poro menor (INAP, 2002). De acordo com Zhang e Davison (2000), dois aspectos dos hidrogéis influenciam na difusão dos elementos no sensor DGT. Um deles refere-se à espessura da camada do hidrogel e o outro está relacionado com o grau de reticulação do hidrogel, ou seja, quantidade de agente reticulante que controla o tamanho de poro.

Hidrogéis com estrutura mais restritiva, devido aos menores tamanhos de poro, também são empregados nos sensores DGT. Estes hidrogéis são formados com a acrilamida e com bis-acrilamida (N,N'-metileno-bis-acrilamida) (Zhang e Davison, 1999). As estruturas dos reagentes e do hidrogel polimerizado estão apresentados na Figura 8.

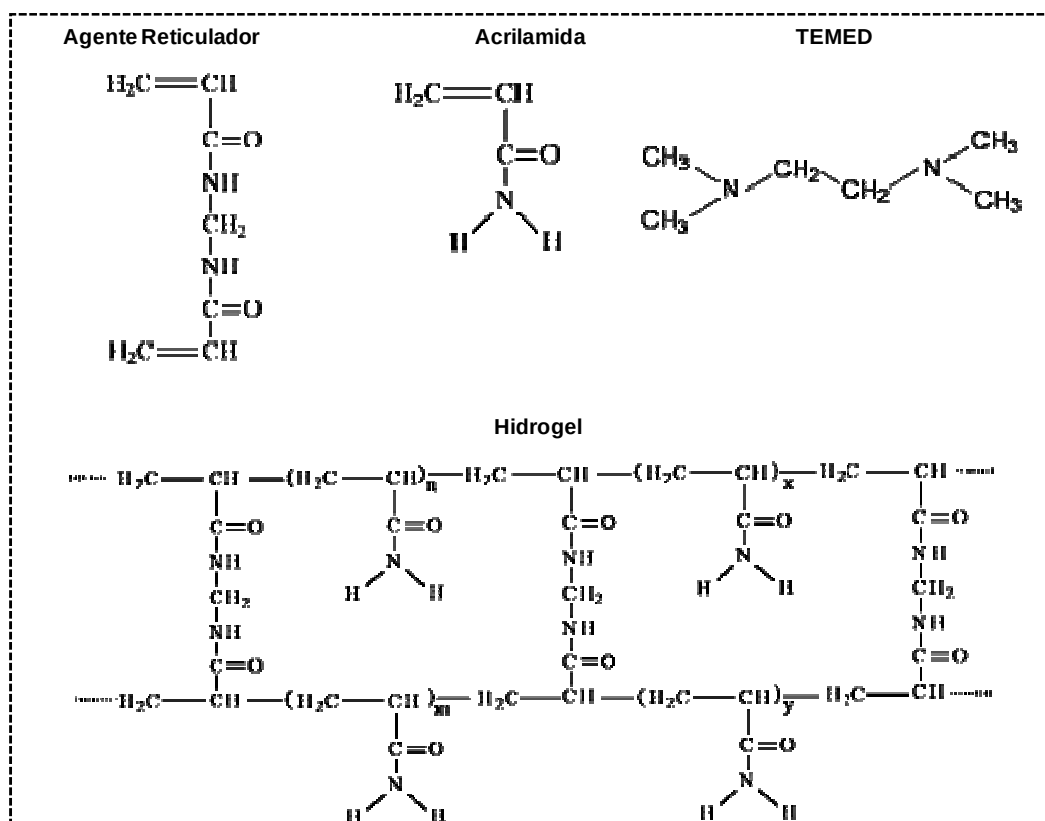


Figura 8. Propostas de estruturas do monômero de acrilamida, catalisador TEMED e do agente reticulador de bis-acrilamida empregados na síntese do hidrogel restritivo. Aouada, 2005.

A composição e também a forma de síntese do hidrogel difusivo afeta diretamente os resultados obtidos através do uso do sensor de DGT, pois o grau de reticulação dos hidrogéis é uma das principais vias reguladoras do processo de transferência de massa. Assim, hidrogéis mais reticulados e conseqüentemente com menores tamanhos de poro podem restringir mais a difusão das espécies metálicas pelo hidrogel. De acordo com Zhang e Davison (2001) sensores DGT com hidrogéis de composição mais restritiva poderá determinar apenas os metais lábeis inorgânicos.

Fatores como força iônica, pH, composição de solução podem também influenciar na taxa de difusão dos íons metálicos, uma vez que afetam a comportamento dos grupos funcionais presentes nos géis de poli(acrilamida). Estes grupos podem se tornar ionizados e interagir especificamente com espécies com

carga que sofrem difusão na camada de difusão (INAP, 2002). A resposta dos dispositivos depende da força iônica do meio, pois os coeficientes de difusão podem diminuir em até 8% quando são realizadas medidas em amostras marinhas (Zhang *et al.*, 2000). Coeficientes de difusão são determinados empiricamente em laboratório, mas podem ser ajustados de acordo com a temperatura e força iônica, por exemplo. O conhecimento dos fatores ambientais, assim como, a composição do hidrogel são questões de relevância na obtenção de resultados confiáveis.

Os íons metálicos que se difundem são acumulados quantitativamente e pré-concentrados em um agente ligante formado por um hidrogel impregnado com uma resina quelante (Andrade, 2005). A resina normalmente utilizada é conhecida comercialmente como Chelex-100 que é constituída por um copolímero de estireno e divinilbenzeno incorporado quimicamente com grupos complexantes, ácidos iminodiacéticos. A resina Chelex forma quelantes bidentados com cátions polivalentes e tem alta afinidade por íons metálicos. A Figura 9 mostra o copolímero da Chelex, assim como a sua funcionalização.

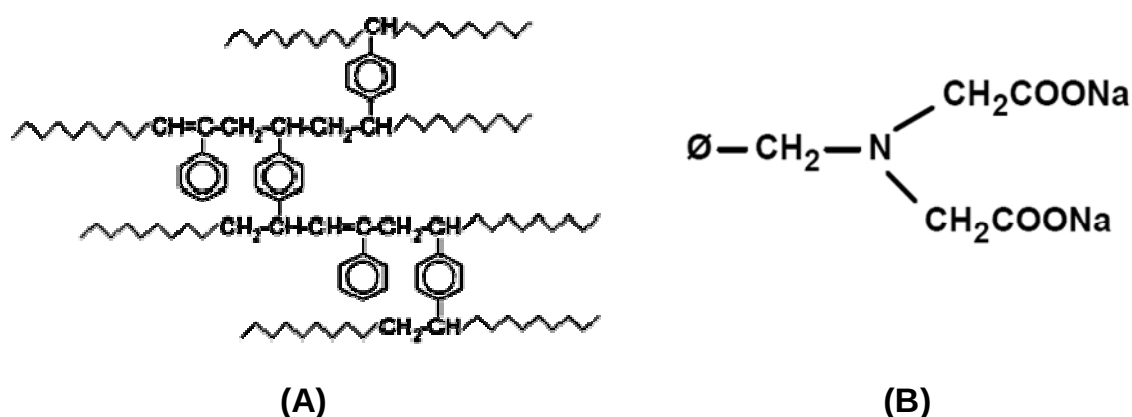


Figura 9. Estruturas constituídas da resina Chelex-100. **(A)** Copolímero de estireno e divinilbenzeno e, **(B)** grupos quelantes da resina ligados aos íons de sódio. Bendo, 2002; Andrade, 2005.

A resina Chelex-100 vem sendo utilizada desde 1968, quando Riley e Taylor estudaram seu uso na pré-concentração de metais traço em águas marinhas (Riley e Taylor, 1968; Teixeira, *et al.*, 2004). Essa resina apresenta uma alta capacidade de acumular íons metálicos simultaneamente, seja via formação

de complexos ou troca iônica. Além disso, o processo de extração dos elementos previamente acumulados é bastante fácil (Riler e Taylor, 1968).

Contudo, a resina apresenta baixa seletividade, podendo acumular parcialmente metais alcalinos terrosos normalmente presentes em concentrações elevadas em várias matrizes. Em outra situação, a eficiência da Chelex é limitada com respeito aos elementos que existem em solução na forma de oxiânions tais como As, Mo, Se, V e Sb (INAP, 2002). A eficiência da resina também é dependente do pH da solução. Em baixos valores de pH a resina torna-se protonada e a eficiência de acumulação é comprometida. A faixa de pH que oferece uma melhor eficiência na acumulação de íons metálicos encontra-se entre 5 e 9. Porém, a influência do pH também varia de analito para analito. Por exemplo, para soluções ácidas as medidas de cádmio podem ser conduzidas de maneira satisfatória entre pH 4 e 5, enquanto que o cobre pode ser realizada até pH 2 (Zhang e Davison, 1995; Gimpel *et al.*, 2001).

Além desses aspectos, a resina Chelex impregnada em um hidrogel apresenta outras limitações e desvantagens. Por exemplo, Li (2004) verificou que a fase ligante formada nem sempre é reprodutível, acarretando em uma maior variabilidade dos resultados. A resina pode ter uma variação do tamanho das pérolas em função do íon a ela associado. Outro aspecto levantado pelos autores é que a camada contendo as pérolas da resina não está presente continuamente na interface com o hidrogel. Conseqüentemente, as espécies metálicas que se difundem pelo hidrogel na camada difusa necessitam também difundir pela fase ligante, aumentando a distância percorrida e o tempo de difusão. Tais aspectos podem influenciar no fluxo medido e resultados obtidos podem ser super ou subestimados. Outra desvantagem está relacionada com o custo relativamente alto e a impossibilidade de reutilização da fase ligante.

Alguns atrativos do emprego do dispositivo DGT na análise de especiação de íons metálicos são descritas na literatura, dentre as quais se podem citar: facilidade de utilização, robustez, possibilidade de realizar medidas *in situ*, sensibilidade adequada nas determinações de concentrações traço, possibilidade de pré-concentração *in situ*, capacidade multielementar, obtenção rápida de

resultados e ainda por obter resultados integrados com o tempo da medida, sendo obtidos valores médios para o período de aplicação (van Leeuwen *et al.*, 2005, Davison *et al.*, 2000; Alexa *et al.*, 2009).

Inúmeros trabalhos demonstram a ampla aplicabilidade de sensores DGT em estudos de especiação em águas naturais. Denney *et al.* (1999) realizaram medidas *in situ* de Cu, Cd, Mn em rios da Austrália utilizando dispositivos DGT. Os resultados obtidos demonstraram a eficiência de se utilizar sensores DGT para determinar a fração lábil dos metais. Os autores concluem que se trata de um procedimento simples, sensível e reproduzível. Buzier *et al.* (2006) avaliaram o desempenho dos dispositivos DGT como uma ferramenta de especiação para metais em águas residuárias. Os autores concluem que o DGT é ferramenta confiável na avaliação das características químicas dos metais em águas residuárias. Kersanach *et al.* (2009) utilizaram DGT para determinar metais lábeis *in situ* durante diferentes condições hidrológicas no estuário da Lagoa dos Patos, Brasil. Os resultados demonstraram a sensibilidade do DGT e a capacidade do emprego do método em águas estuarinas altamente dinâmicas para a obtenção de concentrações de metais lábeis integradas ao longo do tempo.

Contudo, as limitações e desvantagens da difusão em filmes finos por gradiente de concentração também podem ser citadas e são decorrentes da impossibilidade de reutilizar os dispositivos, problemas de precisão e exatidão em medidas realizadas em ambientes que apresentam baixa força iônica e altos teores de matéria orgânica, necessidade do conhecimento exato dos coeficientes de difusão das espécies no hidrogel, além do custo relativamente alto da resina Chelex-100 (INAP, 2002; Peters *et al.*, 2003; Garmo *et al.*, 2008). Dessa forma é interessante buscar alternativas que visam melhorar o desempenho destes dispositivos e, principalmente, que reduzam o custo. Uma alternativa frente às resinas comerciais encontram-se no uso de trocadores iônicos naturais, como por exemplo, os argilominerais, os quais apresentam baixo custo e grande disponibilidade.

Os argilominerais são silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio que possuem estruturas cristalinas e nanométricas dispostas em camada, também

definidas como lamelas (Mc Bride, 1994). Estes materiais estão presentes em rochas, solos, sedimentos e água e desempenham diversas funções no ambiente. Por exemplo, no solo minimizam a lixiviação de nutrientes e contribuem na retenção de água, evitando processo de erosão. Além disso, em todos os ambientes, os argilominerais podem interagir com contaminantes orgânicos e inorgânicos (Bhattacharyya e Sen Gupta, 2008). Processos de sorção e dessorção de elementos metálicos e semimetálicos por argilominerais são importantes reações que podem determinar a biodisponibilidade destes elementos (Shirvani *et al.*, 2006; Abollino *et al.*, 2008).

As lamelas dos argilominerais são formadas pelo arranjo de dois tipos de folhas cristalinas, as estruturas tetraédricas de silício, tetracoordenado, e as estruturas octaédricas de alumínio, hexacoordenado (de Aguiar *et al.*, 2002; Coelho *et al.*, 2007). As folhas tetraédricas e octaédricas podem se encaixar de diferentes formas dando origem à estrutura de diferentes tipos.

No caso da existência de uma camada tetraédrica e outra octaédrica, o material é denominado de argilomineral do tipo 1:1. A caulinita e a haloisita são exemplos mais relevantes de argila 1:1 (Mc Bride, 1994). Estes materiais quase não apresentam carga nas camadas, não possuem tendência de separação das superfícies das mesmas e têm pequena área superficial, gerando baixos valores de capacidade de troca catiônica (CTC).

Os argilominerais do tipo 2:1 são constituídos por uma camada octaédrica, geralmente alumina, entre duas camadas tetraédricas de sílica (Coelho *et al.*, 2007). Os principais componentes deste grupo são as esmectitas, vermiculitas, e ilitas. A montmorilonita (esmectita) figura entre as mais abundantes e tecnologicamente relevantes (Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009). Estes materiais possuem elevada área superficial e alta CTC devido às substituições isomórficas. Os processos de troca de íons estruturais por outros íons são chamados de substituições isomórficas, e resultam na formação de cargas negativas distribuídas pela superfície das lamelas. O excesso de cargas negativas resultantes é balanceado por cátions hidratados como Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ e Na^+ (Mc Bride, 1994; de Aguiar *et al.*, 2002; Bhattacharyya e Sen Gupta, 2008). Estes cátions podem

ser facilmente trocados por outros íons sem afetar a estrutura destes materiais. A Figura 10 mostra uma representação da estrutura cristalina de um argilomineral do tipo 2:1.

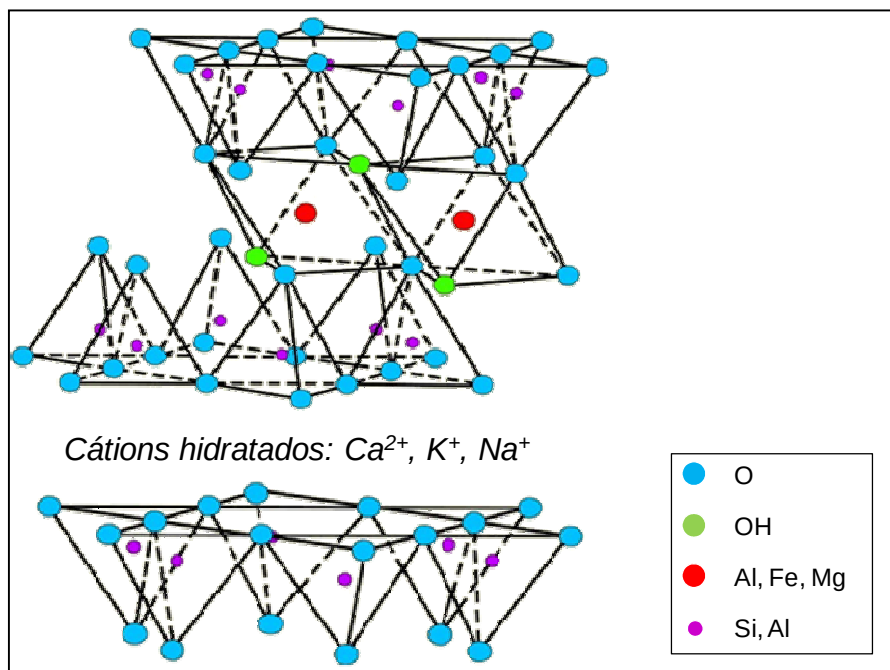


Figura 10. Diagrama esquemático da estrutura cristalina de um argilomineral do tipo 2:1. Fonte: USGS, 2001.

É conhecido que a alta capacidade de troca iônica associada com elevada área superficial, porosidade, plasticidade, estabilidade química e física, baixo custo, facilidade de manipulação, variedade estrutural, abundância e inocuidade no ambiente fazem com que argilominerais do tipo 2:1 sejam materiais atrativos para diversos fins científicos e tecnológicos (Araújo e Silva, 2003). Nesse sentido, é possível citar o emprego destes materiais em catálise, processos de sorção, tratamento de efluentes industriais, isolante térmico e acústico, aditivo de concreto e confecção de materiais de alto valor agregado como cosméticos, remédios, entre outros (de Aguiar *et al.*, 2002; Abollino *et al.*, 2008, Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009; Joshi *et al.*, 2009).

Considerando as características favoráveis, os argilominerais são bons sorventes para íons metálicos e o seu processo de interação tem recebido

considerável atenção (Aguiar *et al.*, 2002; Da Fonseca *et al.*, 2005; Abate e Masini, 2005; Bhattacharyya e Sen Gupta, 2006). Destacam-se a vermiculita (VM) e montmorilonita (MT) que são argilominerais do tipo 2:1. Vários trabalhos demonstram a eficiência destes materiais na sorção de inúmeras espécies metálicas. Por exemplo, Abollino e colaboradores (2008) estudaram a sorção do cádmio, chumbo, zinco, manganês, cobre e zinco pela MT e VM. Os autores relataram que a capacidade total da VM com relação a sorção dos elementos foi maior que a MT. Porém, o processo de retenção na VM foi mais afetado pela força iônica do meio. Xu *et al.* (2008) estudou a sorção de níquel pela montmorilonita na forma sódica em diferentes condições de pH e força iônica. Os resultados relatados indicaram que o processo de retenção foi fortemente dependente do pH e da força iônica. Contudo, a montmorilonita se mostrou uma candidata adequada para pré-concentração e solidificação de níquel. Da Fonseca *et al.* (2005) empregaram a vermiculita para remoção de cádmio, zinco, manganês e cromo de soluções aquosas em diferentes tempos de reação, pH e concentração de cátions. Este argilomineral apresentou um ótimo potencial na sorção de todos os elementos estudados.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Reagentes

A água utilizada em todos os experimentos foi purificada em um sistema de purificação de água Milli-Q Academic (Millipore), resultando em água com resistividade de 18,2 MΩ cm.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, ou melhor. As soluções dos metais e semimetais foram preparadas a partir das diluições de soluções padrão de 100 ou 1000 mg L⁻¹. As soluções padrão utilizadas foram monoelementares da marca Tritisol, Merck para As, Ba, Cu e Zn e da marca AccuStandard (padrão ICP) para Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr e V. Soluções analíticas com a mistura de todos os elementos foram preparadas com a diluição de soluções estoque individuais até a concentração desejada.

Os dispositivos convencionais de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT), assim como, hidrogéis de poro aberto e restritivo e com Chelex-100 foram adquiridos da empresa DGT Research Ltd., Inglaterra.

A montmorilonita-K10 (MT) foi adquirida da Aldrich e a vermiculita (VM) foi comercializada pela Eucatex Química e Mineral Ltda. de São Paulo, oriunda da mina Massapé, Piauí.

Ácido húmico (AH) comercial da marca Aldrich e ácido fúlvico (AF) padrão IHSS foram empregados para mimetizar matéria orgânica dissolvida (MOD).

Um material de referência certificado, amostra de água natural NIST SRM1643e (National Institute of Standard & Technology, USA) foi utilizado em práticas de controle de qualidade e a garantia de qualidade dos dados gerados no trabalho..

4.2. Equipamentos

Os materiais comumente utilizados neste trabalho foram uma balança analítica (Scientech) com precisão de $\pm 0,0001$ g, estufa (Orion – Fanen), lavadora ultrassônica (Unique), mesa agitadora, agitadores magnéticos, centrífuga (206 R – Fanen) e micropipetas (Labmate –HTL) com diversas capacidades.

Em todas as medidas de pH foi utilizado um eletrodo de vidro combinado com referência interna de Ag/AgCl conectado a um potenciômetro (Micronal B 474).

Na digestão de amostras foi utilizado um reator fotoquímico UV LAB EL 10, comercializado pela UMEX (Dresden, Alemanha), ativado por forno microondas doméstico (Electrolux ME 900) (Sodré *et al.*, 2004).

Para a condução das análises envolvendo a determinação dos íons de Cu, Cd, Pb e Zn utilizou-se um polarógrafo EG&G PAR M394 e um módulo de eletrodo de mercúrio SMDE EG&G PAR M303A, com uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. A célula eletroquímica foi composta por um eletrodo de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$) como referência, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de gota pendente de mercúrio como eletrodo de trabalho.

A espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente, do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry* (ICPOES) foi utilizada na determinação dos elementos As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn. Dois equipamentos foram empregados, um espectrômetro da Perkin-Elmer, modelo Optima 3000 DV do Instituto de Química da Unicamp (IQ-Unicamp) e um espectrômetro da Thermo Scientific, modelo iCAP 6500, do Laboratório de Análises Ambientais do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná (DQ-UFPR).

O equipamento Perkin-Elmer apresenta visão dual (configuração de tocha radial e axial), equipado com uma fonte de radiofrequência (RF) de 40 MHz, um detector de estado sólido do tipo SCD (*Segmented Array Charge-coupled Detector*), uma bomba peristáltica, câmara de nebulização duplo-passo do tipo “Scott”, um nebulizador de fluxo cruzado (*crossflow*). O sistema é todo controlado por computador com software “PEWinlab”.

O equipamento Thermo Scientific empregado possui visão dual, equipado com uma fonte de radiofrequência de estado sólido de 27,12 MHz, um detector de estado sólido do tipo CID 86 (*Charge Injection Device*), uma bomba peristáltica de

quatro canais, câmara de nebulização ciclônica, um nebulizador do tipo *crossflow*. O sistema é todo controlado por computador com software “iTEVA”.

Para a caracterização dos argilominerais foram realizadas medidas de difração de raio-X, do inglês *X-ray diffraction* (XRD) empregando um difratômetro Shimadzu XRD 600 operando com 40 kV e 40 mA, radiação Cu K α . A área superficial dos mesmos materiais foi obtida no IQ-Unicamp no equipamento Micromeritics, ASAP 2010, através do método BET (Brumauer-Emmet-Teller).

4.3. Técnicas Limpas

Em todos os experimentos realizados foram adotados procedimentos de técnicas limpas validados internacionalmente (U.S.EPA, 1996; Campos *et al.*, 2002). Tais procedimentos visam minimizar possíveis processos de contaminação e adulterações das amostras.

Todos os materiais empregados nos experimentos foram previamente lavados com detergente comercial, escova e água corrente. Em seguida foram enxaguados com água destilada e deixados por uma semana em banho de extran neutro 2% (V/V) em recipiente plástico com tampa. Posteriormente, os materiais foram enxaguados por três vezes com água destilada. A próxima etapa de limpeza foi realizada de duas formas, uma delas consistiu em preencher os materiais com solução de HNO₃ 5% (V/V) e permanência por 15 minutos em banho ultrassônico. A outra forma foi deixar os materiais em banho de HNO₃ 5% (V/V) em recipiente plástico com tampa, durante uma semana. Após o processo de limpeza ácida, os materiais foram enxaguados por três vezes com água do tipo Milli-Q. Os materiais foram secos em bandejas plásticas limpas cobertas com folha de papel manteiga.

Durante todo o processo de limpeza e manipulação dos materiais foram utilizadas bandejas plásticas previamente limpas. Durante o manuseio das amostras e materiais foram utilizadas luvas cirúrgicas sem talco ou luvas descartáveis de polietileno.

4.4. Métodos de Quantificação dos Elementos Traço

Um dos métodos empregados na quantificação dos íons de Cu, Cd, Pb e Zn foi a voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial, DPASV, do inglês *differential pulse anodic stripping voltammetry*.

As quantificações das concentrações totais destes elementos foram realizadas simultaneamente por DPASV pelo método de adição padrão, empregando 10,0 mL das amostras.

O protocolo empregado na análise de especiação dos elementos por ASV consistiu em realizar titulações das amostras, com força iônica ajustada em 0,1 mol L⁻¹ com KNO₃. Essas titulações foram individuais para cada elemento de interesse, com adições de diferentes concentrações do analito, seguidas das determinações por DPASV após 20 minutos de tempo de contato entre amostra e o elemento adicionado.

Os parâmetros instrumentais empregados na determinação por DPASV estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros instrumentais da determinação de Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ por voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial (DPASV).

Parâmetros	Titulações				Simultânea
	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Zn ²⁺	
Potencial de Deposição – E _{dep} (V)	- 0,60	- 0,75	-0,90	- 1,20	- 1,20
Potencial Inicial – E _i (V)	- 0,60	- 0,80	- 0,90	- 1,20	- 1,20
Potencial Final – E _f (V)	0,15	- 0,50	- 0,70	0,8	0,15
Tempo de Deposição – t _d (s)		30 – 600			300 – 900
Tempo de Equilíbrio – t _e (s)		10,0			10,0
Velocidade de Varredura (mV s ⁻¹)		8,0			8,0
Amplitude do Pulso (mV)		50,0			50,0

A espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICPOES) foi empregada na determinação dos elementos As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn. Para tal foram utilizados dois equipamentos, um espectrômetro da Perkin-Elmer e um espectrômetro da Thermo Scientific.

Com o Perkin-Elmer foram realizadas determinações de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn por calibração externa. As concentrações das soluções multi elementares utilizadas na curva analítica foram 0; 0,005; 0,015; 0,020; 0,050; 0,10 e 0,20 mg L⁻¹.

As determinações dos elementos As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn foram realizadas no espectrômetro da Thermo Scientific. As determinações foram conduzidas através da utilização de curvas analíticas, com padrão interno, nas concentrações de 0; 0,001; 0,005; 0,010; 0,050; 0,10; 0,50 e 1,0 mg L⁻¹. A solução de padrão interno, ítrio (Y) foi adicionada a todos os controles, padrões e amostras na concentração de 0,100 mg L⁻¹. A utilização deste recurso se mostrou necessária pra compensar desvios referentes tanto à presença de elementos facilmente ionizáveis (Na, K e Ca), como também da diferença de viscosidade entre as amostras e as soluções padrão (Trevisan e Nóbrega, 2007; de Campos, 2009). Todas as determinações foram realizadas em triplicata.

As condições experimentais das determinações por ICPOES estão resumidas na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros e condições experimentais empregadas nas determinações por ICPOES.

Parâmetros	Perkin-Elmer	Thermo Scientific
Potência de Radiofrequência (W)	1300	1150
Vazão do argônio na nebulização (L min ⁻¹)	0,8	0,2
Vazão do argônio auxiliar (L min ⁻¹)	0,5	0,5
Vazão do argônio principal (L min ⁻¹)	15	12
Visão do plasma	Axial	Axial
Calibração externa (µg L ⁻¹)	5,0 – 200,0	1,0 – 1000,0
Padrão Interno	Não	Y (0,100 mg L ⁻¹)

As linhas de emissão e os limites de quantificação (LQ) utilizados neste trabalho foram determinados previamente em outros trabalhos do IQ-Unicamp e do Grupo de Química Ambiental (GQA) para os equipamentos Perkin-Elmer e Thermo Scientific, respectivamente.

As linhas de emissão utilizadas na quantificação dos elementos por ICPOES foram escolhidas visando obter melhor sensibilidade e para evitar interferências espectrais.

De acordo com o INMETRO (2003), o LQ é considerado a menor concentração do analito que pode ser determinada com um nível aceitável de veracidade e, frequentemente, está relacionado ao padrão da curva analítica com menor concentração. Assim, os valores de LQ foram obtidos a partir dos resultados das curvas analíticas de cada elemento. No entanto, não foram considerados como LQ os valores de menor concentração que apresentaram sinal analítico (número de contagens por segundo) maior do que o controle analítico (de Campos, 2009).

Na Tabela 3 são mostrados os comprimentos de onda (λ) que foram monitorados e se referem à emissão de cada elemento, assim como os LQ.

Tabela 3. Comprimentos de onda monitorados (λ) e limites de quantificação (LQ) dos elementos da técnica ICPOES empregada na determinação simultânea de vários elementos.

Elementos	λ (nm)		LQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	
	Perkin-Elmer	Thermo Scientific	Perkin-Elmer	Thermo Scientific
As	189,040	189,041	ND	10,0
Ba	493,400	493,409	ND	2,0
Cd	214,438	241,439	8,0	1,0
Co	238,892	228,616	20,0	2,0
Cr	205,560	283,563	10,0	1,0
Cu	324,754	324,754	18,0	1,0
Fe	238,863	259,940	15,0	2,0
Mn	257,610	257,610	5,0	1,0
Ni	221,647	231,604	3,4	2,0
Pb	220,353	220,353	40,0	2,0
Sr	421,552	421,552	ND	1,0
V	309,311	310,230	ND	5,0
Zn	213,856	213,856	6,0	5,0
Y	ND	324,228	ND	ND

*ND: não determinado

Rotineiramente foram realizadas análises de um material de referência certificado de água natural a fim de praticar o Controle de Qualidade e Garantia de Qualidade (QA/QC), do inglês *quality assurance / quality control*.

4.5. Análise de Especificação Empregando Dispositivos DGT Comerciais

Seguindo recomendação do fabricante dos dispositivos DGT (DGT Research, 2008), avaliou-se a eficiência do lote adquirido de dispositivos através de testes de adição e recuperação com cádmio. Em recipiente plástico e com agitação magnética, quatro dispositivos DGT foram imersos em 1,0 L de uma solução de pH $7,0 \pm 0,2$, contendo $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd^{2+} e $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 . Após 4 horas, os dispositivos foram retirados da solução, enxaguados com água Milli-Q e abertos. Os filtros, os hidrogéis difusivos e os hidrogéis com a resina Chelex-100 permaneceram em contato com 1,0 mL de uma solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 com agitação manual e casual. Após o processo de extrações do analito foram realizadas as análises das amostras por DPASV.

As massas de Cd^{2+} retidas na resina (M) foram calculadas com a Equação 1:

$$M = \frac{C_e (V_{gel} + V_{ácido})}{f_e} \quad (1)$$

onde C_e representa a concentração determinada do íon metálico eluído da resina (g cm^{-3}), V_{gel} o volume do hidrogel-Chelex ($0,16 \text{ cm}^3$), $V_{ácido}$ o volume do ácido usado na eluição ($1,0 \text{ cm}^3$) e f_e o fator de eluição do íon metálico (0,8).

O fator de eluição refere-se à eficiência do processo de eluição e recuperação dos íons retidos. Zhang e Davison (1995) verificaram que, em média, cerca de 80% de Fe, Zn, Cd, Cu, Ni e Mg acumulados na resina podem ser recuperados. Assim, os autores indicam que um fator de eluição de 0,8 seja adotado nas medidas com o sistema DGT.

As concentrações das espécies metálicas presentes na forma lábil ($C^{Lábil}$) determinadas por DGT foram calculadas pela Equação 2:

$$C^{Lábil} = \frac{M \Delta_g}{D A t} \quad (2)$$

sendo Δ_g a espessura da camada de difusão, somam-se as espessuras do gel difusivo e da membrana de filtração (0,094 cm), A representa a área superficial do hidrogel que fica exposta à solução (3,14 cm²), t o tempo de imersão do dispositivo (s) e D o coeficiente de difusão do metal no hidrogel (cm² s⁻¹). Os valores de f_e , Δ_g , A e D utilizados foram aqueles fornecidos pelo fabricante dos dispositivos DGT.

4.5.1. Avaliação comparativa da labilidade de metais por DGT, voltametria e modelo computacional

Estudos foram conduzidos visando avaliar a labilidade de espécies metálicas através de três protocolos distintos. Com o emprego de ASV, DGT e um modelo computacional realizaram-se a análise de especiação de Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ em um sistema modelo, sob condições controladas. Tal procedimento foi adotado a fim de proporcionar uma avaliação mais confiável no estudo comparativo (Unsworth *et al.*, 2005).

Uma amostra sintética (8,0 L) foi preparada contendo íons metálicos e complexantes com diversas constantes de estabilidade, sendo estes encontrados comumente em ambientes aquáticos. De modo análogo, o pH da amostra foi ajustado para 7,0 visando representar condições compatíveis com o meio aquático. A composição da amostra sintética foi baseada no trabalho de Campbell (1995) e as concentrações dos componentes estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4. Composição da amostra sintética de água natural (A) utilizada no estudo comparativo da labilidade de metais empregando ASV, DGT e modelo computacional.

Componentes	Concentrações (mg L ⁻¹)
Cd ²⁺	0,0015
Cu ²⁺	0,0040
Fe ³⁺	0,025
Pb ²⁺	0,0030
Zn ²⁺	0,020
AH	7,6
EDTA	1,5
Cl ⁻	7,6
CO ₃ ²⁻	54
SO ₄ ²⁻	11
Ca ²⁺	35
Mg ²⁺	4,0
Na ⁺	5,4
K ⁺	8,4

A amostra sintética foi agitada manualmente e ocasionalmente durante um período de 24 h para que ocorresse a complexação dos íons metálicos pelos ligantes presentes no meio. Alíquotas de 12 mL desta amostra foram acidificadas com 25 µL de HNO₃ (pH < 2,0) e digeridas em um reator fotoquímico ativado por microondas para eliminar a matéria orgânica presente na amostra (Sodré *et al.*, 2004). Estas amostras digeridas foram utilizadas na determinação simultânea, em triplicata, das concentrações totais de Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ por DPASV.

Três dispositivos DGT foram mantidos em agitação na amostra sintética durante 24 horas e realizou-se o monitoramento do pH (7,0 ± 0,1) e da temperatura (20,0 ± 0,5°C). Ao final do experimento, os dispositivos foram lavados com água Milli-Q e as espécies metálicas acumuladas na resina foram extraídas com 1,0 mol L⁻¹ de HNO₃. Os teores dos metais extraídos foram determinados por DPASV. As concentrações de metal lábil foram calculadas utilizando as equações 1 e 2.

A análise de especiação dos metais no sistema modelo também foi realizada através de titulações voltamétricas, conforme descrição feita no item 4.4.

A modelagem da especiação foi realizada com o programa CHEAQS-Pro (CHemical Equilibria Aquatic Systems), versão P2008.1.0.16 (Verweij, 2008).

4.6. Tratamento e Caracterização dos Argilominerais

Amostras da MT e VM passaram por um tratamento que consistiu em realizar a purificação e saturação com Na^+ .

Cerca de 10 gramas dos argilominerais *in natura* foram individualmente tratados com 100,0 mL de HNO_3 na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sob agitação. Após 2 horas, as fases sólidas foram centrifugadas e lavadas com 100,0 mL de água Milli-Q. Posteriormente, repetiu-se a lavagem ácida e com Milli-Q. Os sólidos resultantes foram mantidos por 1h, sob agitação, em contato com 100,0 mL de NaNO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Após centrifugação, o processo de saturação com Na^+ foi repetido duas vezes. Os sólidos foram lavados por três vezes com água Milli-Q e secagem em estufa a 80°C . Com o uso de peneiras plásticas com malha de teflon de 330 e 390 mesh foram obtidas partículas com granulometria entre 38 e $50 \mu\text{m}$. Os argilominerais modificados foram identificados como MT-Na e VM-Na.

Na avaliação do tratamento ácido, o sobrenadante oriundo da primeira e segunda lavagem ácida dos argilominerais foi utilizado na determinação das concentrações dos elementos extraídos.

Para avaliar a capacidade do tratamento ácido, experimentos foram realizados com as amostras *in natura* e as tratadas. Para tal, extrações foram realizadas com $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 durante 24 horas. As concentrações dos elementos extraídos foram determinadas por ICPOES.

A caracterização dos dois argilominerais foi realizada com as amostras *in natura* e tratadas através de medidas de raio-X e área superficial pelo método BET. O método BET consiste na adsorção física de um gás inerte, N_2 , à baixas temperaturas. Através da isoterma de BET obtém-se a área superficial.

4.7. Estudos de Sorção com MT-Na e VM-Na

Estudos preliminares foram realizados com Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} a fim de avaliar o processo de sorção empregando diferentes massas de MT-Na e VM-Na. Para cada argilomineral foram realizados experimentos em batelada, mantendo as suspensões da fase sorvente (1,0; 2,0; 2,5; 10,2 e $30,2 \text{ g L}^{-1}$) em equilíbrio com soluções contendo os analitos durante 24 horas e em temperatura

ambiente (20 ± 5 °C). As concentrações adicionadas dos elementos variaram entre 0,01 e 5,0 mg L⁻¹ conforme Tabela 5. O pH e a força iônica das suspensões foram ajustados em 7,0 e 0,01 mol L⁻¹ com NaNO₃, respectivamente. Após centrifugação, os sobrenadantes resultantes foram utilizados nas determinações por DPASV e ICPOES dos elementos não sorvidos. As concentrações sorvidas foram calculadas pela diferença entre as concentrações adicionadas e não sorvidas.

Tabela 5. Concentrações dos metais Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ no experimento de sorção empregando diferentes concentrações das suspensões dos argilominerais tratados.

Concentração Suspensões de MT-Na ou VM-Na	Concentrações Adicionadas dos Metais (mg L ⁻¹)	
	Mínima	Máxima
1,0 g L ⁻¹	0,019 (Cu ²⁺)	0,025 (Zn ²⁺)
2,0 g L ⁻¹	0,63 (Cu ²⁺)	2,0 (Pb ²⁺)
2,5 g L ⁻¹	0,10 (Cd ²⁺)	5,0 (Pb ²⁺)
10,2 g L ⁻¹	0,010 (Cu ²⁺)	0,030 (Zn ²⁺)
30,2 g L ⁻¹	0,010 (Cu ²⁺)	0,030 (Zn ²⁺)

Vinte experimentos de sorção foram executados em batelada com suspensões de 2,5 g L⁻¹ dos argilominerais (MT-Na e VM-Na) para verificar a eficiência destes sorventes frente a uma ampla gama de elementos tais como As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn. Nos experimentos, a concentração dos elementos foi 0,015 mg L⁻¹, com exceção do chumbo, cujo teor foi 0,05 mg L⁻¹. Após o processo de sorção, as concentrações dos elementos não sorvidas foram quantificadas por ICPOES.

4.7.1. Uso de planejamento fatorial na avaliação de fatores que influenciam a sorção de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn com argilominerais

Avaliou-se de maneira multivariada a influência da força iônica, pH e concentração de inúmeros elementos no processo de sorção com os argilominerais tratados com o emprego de planejamentos fatoriais do tipo 2³ com ponto central (PC). Onze experimentos de sorção foram realizados em batelada com suspensões de 1,0 g L⁻¹ de MT-Na e VM-Na, em seqüências aleatórias, com

durações de 24 horas. As quantificações das frações não sorvidas dos elementos foram realizadas com ICPOES.

Os valores para os três fatores avaliados neste estudo foram escolhidos baseados nas condições geralmente encontradas em águas continentais e marinhas. A Tabela 6 mostra a matriz utilizada na organização dos planejamentos.

Tabela 6. Fatores, níveis e coeficientes de contraste para o planejamento fatorial 2^3 realizado no estudo da influência de variáveis na sorção de elementos traço pelos argilominerais.

Níveis		(-)		PC		(+)	
Fatores	1) Força Iônica (NaNO ₃)	0,001 mol L ⁻¹		0,505 mol L ⁻¹		1,0 mol L ⁻¹	
	2) pH	5,0		6,5		8,0	
	3) Conc. Elementos	5,0 µg L ⁻¹		12,5 µg L ⁻¹		20,0 µg L ⁻¹	
Ensaio	Fatores			Interações			
	1	2	3	12	13	23	123
1	-	-	-	+	+	+	-
2	+	-	-	-	-	+	+
3	-	+	-	-	+	-	+
4	+	+	-	+	-	-	-
5	-	-	+	+	-	-	+
6	+	-	+	-	+	-	-
7	-	+	+	-	-	+	-
8	+	+	+	+	+	+	+
9	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
10	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC
11	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC

4.8. Estudos de Dessorção dos Elementos Previamente Sorvidos nos Argilominerais

O processo de dessorção foi estudado inicialmente empregando soluções de HCl, HNO₃, CaCl₂ e NaNO₃ em concentrações de 0,5 e 1,0 mol L⁻¹. Amostras de 1,0 g L⁻¹ dos argilominerais *in natura* foram deixadas em contato com os extratores por 24 horas. Após centrifugação, os sobrenadantes foram utilizados na determinação dos elementos dessorvidos empregando ICPOES.

Após os vinte experimentos de sorção realizados com suspensões de 2,5 g L⁻¹ dos argilominerais, os materiais sólidos obtidos ao final dos experimentos de

sorção foram utilizados nos experimentos de dessorção que foram realizados com $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl e HNO_3 .

4.9. Desenvolvimento de Dispositivos DGT Modificados com Montmorilonita ($\text{DGT}_{\text{MT-Na}}$)

Para o desenvolvimento dos dispositivos modificados com montmorilonita foi realizado um teste para escolher a massa de MT-Na a ser utilizada. Para tal, variou-se a massa de MT-Na entre 0,05 e 0,5 gramas e avaliou-se a espessura e a uniformidade da camada de MT formada, sob um filtro de $0,45 \mu\text{m}$.

Outro teste realizado consistiu em verificar a melhor maneira de fixar a MT nos dispositivos. Dispositivos $\text{DGT}_{\text{MT-Na}}$ foram montados de duas maneiras:

- i. Suspensões aquosas de MT foram coladas sobre as bases de acrílico dos dispositivos formando filmes do argilomineral. Após secagem em estufa (40°C) uma camada do sorvente foi obtida e seguiu-se a colocação do hidrogel e de membrana de $0,45 \mu\text{m}$;
- ii. MT-Na foi suportada entre duas membranas $0,45 \mu\text{m}$ e estas foram colocadas nas bases dos dispositivos e seguiu-se a colocação dos outros componentes do dispositivo. Diferentes tipos de membranas foram testados, nitrato de celulose (Sartorius), acetato de celulose e mista de celulose (Schleicher & Schuell).

Os diferentes dispositivos confeccionados foram deixados imersos em água Milli-Q durante 72 horas para avaliar a perda da MT ou a contaminação do hidrogel com a MT-Na simulando seu uso.

4.9.1. Testes de adição e recuperação com MT-Na e Hidrogel-Chelex

Com o estabelecimento da massa adequada para o dispositivo modificado foram realizados dois testes de adição e recuperação.

- a) Experimentos foram realizados com 0,1 e 0,3 g de MT-Na. O sorvente foi adicionado em soluções aquosas contendo $18,6 \mu\text{g L}^{-1}$ dos elementos Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} e Zn^{2+} e NaNO_3 nas concentrações de 2,6 e $104,0 \text{ mmol L}^{-1}$. O pH das soluções foi ajustado em $7,0 \pm 0,2$ com

soluções de NaOH e HNO₃. Os experimentos foram realizados em duplicata e o processo de sorção teve duração de 24 horas. A dessorção foi realizada através da extração dos elementos com 1,0 mol L⁻¹ de HNO₃, sob agitação ocasional por 24 horas. As concentrações dos elementos foram determinadas por ICPOES.

- b) O outro experimento consistiu em avaliar o processo de sorção com duas fases sorventes utilizadas nos dispositivos DGT. Foram utilizadas 0,15 g de MT-Na e um hidrogel impregnado com resina Chelex-100. O processo de sorção foi realizado por 24 h com os sorventes em pH 5,4 ± 0,2 e na presença de 0,5 mg L⁻¹ de Na⁺; 1,0 mg L⁻¹ de Mg²⁺ e 1,4 mg L⁻¹ de Ca²⁺ e 13,0 µg L⁻¹ de As⁵⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺. A dessorção foi realizada com 1,0 mol L⁻¹ de HNO₃. Os teores dos elementos foram determinados por ICPOES.

4.9.2. Avaliação dos diferentes tipos de membranas

Diferentes membranas foram empregadas como suporte da montmorilonita na confecção dos dispositivos DGT modificados. Nesse sentido, foram realizados testes a fim de avaliar a pureza dos materiais frente ao processo de dessorção ácida. Controles analíticos foram realizados através da manutenção das membranas em 0,1 mol L⁻¹ de HNO₃ e determinação das concentrações lixiviadas dos elementos por ICPOES.

Três diferentes procedimentos para purificação das membranas foram realizados: (i) lavagem com 1,0 mol L⁻¹ de HNO₃ em lavadora ultrassônica com duração de 20 minutos e posterior enxágüe com água Milli-Q por 20 minutos; (ii) manutenção em banho de 1,0 mol L⁻¹ de HNO₃ por 2 dias e enxágüe com água Milli-Q por 20 minutos na lavadora ultra-sônica; (iii) filtração de 10 mL de HNO₃ (1,0 mol L⁻¹) e 30 mL de água Milli-Q.

Após os diferentes tipos de descontaminação, foram realizados controles analíticos com as membranas. Para tal, as membranas purificadas permaneceram por 24 h em 1,0 mol L⁻¹ de HNO₃. Posteriormente as determinações dos elementos lixiviados foram realizadas por ICPOES.

4.9.3. Testes de adição e recuperação com os dispositivos DGT_{MT-Na}

Após o desenvolvimento e otimização dos dispositivos DGT modificados com MT-Na foram realizados testes de adição e recuperação com os elementos As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn. Avaliou-se o uso destes dispositivos em diferentes condições experimentais, que estão apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7. Condições experimentais dos testes de adição e recuperação realizados, em duplicata, com os dispositivos DGT_{MT-Na} .

Teste	Conc. Média Elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$)	pH	Força Iônica (NaNO_3 em mol L^{-1})	Tempo Imersão (h)
1	10,0	5,0	0,0005	12
2	15,0	5,0	0,001	24
3	15,0	7,0	0,001	24
4	20,0	5,0	0,01	12
5	20,0	7,0	0,01	12

A cada novo lote de confecção dos dispositivos foram repetidos os testes de adição e recuperação.

4.10. Análise de Especiação Dinâmica Empregando DGT_{Chelex} , DGT_{MT-Na} e Modelo Computacional.

Estudos foram conduzidos em uma amostra sintética de água natural, sob condições controladas, a fim de comparar a análise de especiação dos elementos As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn utilizando dispositivos DGT comerciais (DGT_{Chelex}), DGT modificados (DGT_{MT-Na}) e um modelo computacional (CHEAQS).

Dispositivos DGT_{Chelex} e DGT_{MT-Na} foram confeccionados com hidrogéis de poro aberto e restritivo. Estes dispositivos permaneceram na amostra sintética entre 6 e 72 h. Neste experimento foram empregados 24 dispositivos ao todo, sendo 4 DGT_{Chelex} com hidrogel de poro aberto; 4 DGT_{Chelex} com hidrogel restritivo; 8 DGT_{MT-Na} com hidrogel de poro aberto e 8 DGT_{MT-Na} com hidrogel de poro restritivo.

Uma amostra sintética (8,0 L) foi preparada contendo elementos e complexantes que são encontrados comumente em ambientes aquáticos. Após 24 horas do preparo, realizou-se um enriquecimento da amostra com algumas espécies metálicas. A composição da amostra sintética (B) está apresentada na Tabela 8 (Campbell, 1995; Twiss, 2004).

Tabela 8. Composição de uma amostra sintética de água natural (B) empregada na análise de especiação dinâmica de elementos traço empregando dispositivos DGT comerciais e modificados com montmorilonita.

Componentes	Concentrações (mg L ⁻¹)	
	Iniciais	Após Enriquecimento
Al ³⁺	0,00125	
As ⁵⁺	0,0100	0,0100
Cd ²⁺	0,0100	0,0200
Co ²⁺	0,0050	0,0150
Cr ³⁺	0,0120	0,0200
Cu ²⁺	0,0100	0,0150
Fe ³⁺	0,0300	
Mn ²⁺	0,0050	0,0150
Ni ²⁺	0,0080	0,0150
Pb ²⁺	0,0150	0,0350
Sr ²⁺	0,0180	0,0290
V ⁵⁺	0,0050	0,0100
Zn ²⁺	0,0200	0,0400
Ca ²⁺	26	
K ⁺	11	
Mg ²⁺	7,4	
Na ⁺	6,2	
AF	0,15	
AH	2,0	
CO ₃ ²⁻	56	
Cl ⁻	8,7	
EDTA	0,25	
NO ₃ ⁻	2,1	
SO ₄ ²⁻	13	

Alíquotas de 12 mL da amostra sintética foram retiradas após o seu preparo e após 24, 48 e 72 h. Estas alíquotas foram acidificadas com 20 µL de

HNO₃ e digeridas em um reator fotoquímico ativado por microondas e utilizadas nas quantificações das concentrações totais dos elementos por ICPOES.

Imediatamente após o preparo da amostra sintética foram imersos os sensores DGT_{Chelex} e DGT_{MT-Na} confeccionados com o emprego de diferentes membranas de 0,45 µm (nitrato de celulose, acetato de celulose e mista de ésteres). Durante todo o experimento a amostra foi agitada mecanicamente e realizou-se o monitoramento do pH ($7,4 \pm 0,2$) e temperatura ($23,6 \pm 0,3^\circ\text{C}$). Em diferentes tempos (6, 24, 48 e 72 h) foram retirados um conjunto de dispositivos DGT. O conjunto de sensores foi formado por 1 DGT_{Chelex} com hidrogel restritivo, 1 DGT_{Chelex} com hidrogel de poro aberto, 2 DGT_{MT-Na} com hidrogel restritivo e 2 DGT_{Chelex} com hidrogel de poro aberto.

Após serem retirados, os dispositivos foram lavados com água Milli-Q e realizaram-se extrações por 24 h com 1,0 mol L⁻¹ de HNO₃ de todos os componentes dos dispositivos: hidrogel-Chelex, hidrogel de poro aberto, hidrogel restritivo, membranas e MT-Na. Os teores dos metais extraídos foram determinados por ICPOES. As concentrações dos elementos presentes na fração lábil foram calculadas utilizando as equações 1 e 2.

A modelagem da especiação foi realizada com o programa CHEAQS-Pro (CHemical Equilibria AQuatic Systems), versão P2008.1.0.16 (Verweij, 2008).

4.11. Aplicação de Dispositivos DGT Modificados em Amostra de Água Natural

Uma amostra de água superficial do rio Iguaçu foi coletada em setembro de 2010 em um ponto situado à jusante da estação de tratamento de esgoto, ETE Belém, na cidade de Curitiba. A Figura 11 mostra o local de amostragem.



Figura 11. Foto do ponto de coleta no Rio Iguaçu – São José dos Pinhás – Região Metropolitana de Curitiba (RMC).

Os frascos utilizados na coleta foram previamente limpos e preenchidos com solução de ácido nítrico 0,5% (V/V) e depois foram embalados em sacos plásticos individuais. No momento da coleta os frascos foram enxaguados pelo menos duas vezes, com a própria água a ser coletada, para serem ambientados. Foram coletados 13 L de água superficial com o auxílio de um balde de polietileno e, imediatamente, transferidas para os frascos. O procedimento de amostragem envolveu duas pessoas, ambas vestindo luvas descartáveis; uma que manuseou o saco externo dos frascos e outros materiais “sujos”, enquanto a outra manuseou somente os materiais “limpos” utilizados no momento da coleta (Campos *et al.*, 2002). A pessoa responsável por todas as operações envolvendo o contato direto com a amostra é denominada “mãos limpas” e a outra que prepara a amostragem, mas não entra em contato direto com a amostra, denomina-se “mão sujas” (U.S.EPA, 1996). Em seguida, os frascos foram acondicionados em caixa de isopor com gelo. Este procedimento é importante para manter as amostras resfriadas até a chegada ao laboratório e com mínima alteração. No momento da coleta foram medidas a temperatura (20,3 °C) e pH (7,0) da amostra.

No laboratório, 9 L da amostra foi empregada na análise de especiação de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn empregando dispositivos DGT modificados com montmorilonita.

A amostra natural foi transferida para um recipiente plástico e agitada com um agitador magnético durante todo o período do experimento que teve duração total de 24 h. O pH ($7,2 \pm 0,2$) e a temperatura ($20,9 \pm 0,7$ °C) foram monitorados durante todo o período. Seis dispositivos DGT_{MT-Na} de poro aberto e 2 com hidrogel restritivo foram mantidos na amostra durante diferentes tempos, 0,5; 1,0 e 24 horas. Após 0,5 e 1 h dois dispositivos de poro aberto para cada tempo. Estes dispositivos foram lavados com água Milli-Q e permaneceram 24 h em refrigerador. O restante dos dispositivos, dois dispositivos de poro aberto e dois de poro restritivo, foram retirados da amostra após 24 h de contato. Esses dispositivos também foram lavados e mantidos em geladeira por 24 h. Após 24 h de permanência no refrigerador, realizaram-se a extração ácida com $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO₃ de todos os seus componentes (membrana, hidrogel restritivo e de poro aberto, MT). Os teores dos metais extraídos foram determinados por ICPOES. As concentrações de metal lábil foram calculadas de acordo com a equação 1 e 2.

Alíquotas de 1,0 L da amostra foram filtradas sob pressão reduzida, utilizando-se membranas mistas de celulose com $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ de porosidade (Schleicher & Shuell) para obtenção da fração denominada dissolvida. Alíquotas de 50 mL foram reservadas para a determinação da concentração total dos elementos na fração dissolvida através da adição de $90 \text{ }\mu\text{L}$ de HNO₃. Alíquotas de 50 mL da amostra *in natura* foram imediatamente acidificadas com $90 \text{ }\mu\text{L}$ de HNO₃ para a determinação da concentração total recuperável dos elementos. Em seguida, todas as amostras foram preservadas à 4°C, em refrigerador, até a realização das análises (Campos *et al.*, 2002).

As amostras preservadas foram digeridas em reator fotoquímico ativado por microondas (Sodré *et al.*, 2004) e posterior quantificação dos elementos por ICPOES. As análises realizadas para reconhecer a distribuição dos elementos na amostra do rio Iguaçu consistiram na determinação das concentrações totais dos elementos na amostra *in natura*, denominado metal total recuperável (MTR) e na

fração dissolvida, que foi chamado de metal total dissolvido (MTD). A concentração dos elementos associados ao material particulado (MPart) foi determinada pela diferença entre os teores da fração *in natura* e dissolvida e normalizada em função da concentração de sólidos suspensos totais.

A amostra também foi caracterizada com relação a alguns parâmetros aquáticos. O pH das amostras foi medido em uma alíquota *in natura* logo após coleta utilizando um eletrodo de vidro combinado acoplado a um potenciômetro. Conforme descrição de Scheffer (2006), a alcalinidade total, teores de cloreto dissolvido e de sólidos suspensos totais (SST) foram determinados pelos métodos 2540D, 4500B e 2320B, respectivamente, descritos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 1995). Estes métodos consistem em: (i) titulação potenciométrica para a alcalinidade total, expressa em $\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$, determinada nas amostras *in natura* utilizando HCl purificado como titulante, até pH 4,5; (ii) método indireto de precipitação de Möhr para determinação do teor de cloretos e (iii) para SST uma alíquota da amostra *in natura* foi filtrada em membrana de fibra de vidro previamente pesada (GFC-52 Schleicher & Shuell) e em seguida, esta membrana contendo o material particulado em suspensão foi levada à estufa a 103 -105°C até peso constante.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A crescente demanda pela análise de diferentes matrizes ambientais com interesse nos elementos químicos níveis traço e ultra traço fez com que diversos métodos analíticos fossem aprimorados, no que se refere à simplicidade, rapidez, precisão e exatidão. A escolha do método a ser empregada deve ser baseada em aspectos, tais como a disponibilidade, tempo de análise, facilidade de utilização, capacidade multielementar, seletividade, especificidade, sensibilidade, reprodutibilidade e os custos envolvidos, etc. (Bisinoti e Jardim, 2004b). Muitos desses requisitos desejáveis são alcançados com o emprego de métodos voltamétricos e os baseados em emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente.

5.1. Quantificação de Elementos Traço

Neste trabalho determinações simultâneas de cobre, chumbo, cádmio e zinco foram realizadas por meio da voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial (DPASV). As quantificações foram realizadas através do método de adição de padrão, que consiste em adicionar quantidades conhecidas da espécie de interesse na amostra e monitorar, neste caso, a corrente gerada durante a redissolução do analito após cada adição. Este método é bastante apropriado na determinação de elementos em matrizes complexas, como as amostras de águas naturais. Este fato é decorrente do efeito da matriz que faz com que a resposta do analito na amostra seja diferente da solução utilizada na calibração do método.

A escolha da DPASV nas determinações de metais traço se justifica pela seletividade, sensibilidade e baixo custo alcançado nas medidas. Um conjunto típico de voltamogramas obtido na determinação por DPASV dos íons Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} extraídos de uma amostra de vermiculita com HNO_3 está mostrado na Figura 12A. A Figura 12B mostra uma curva de adição de padrão típica.

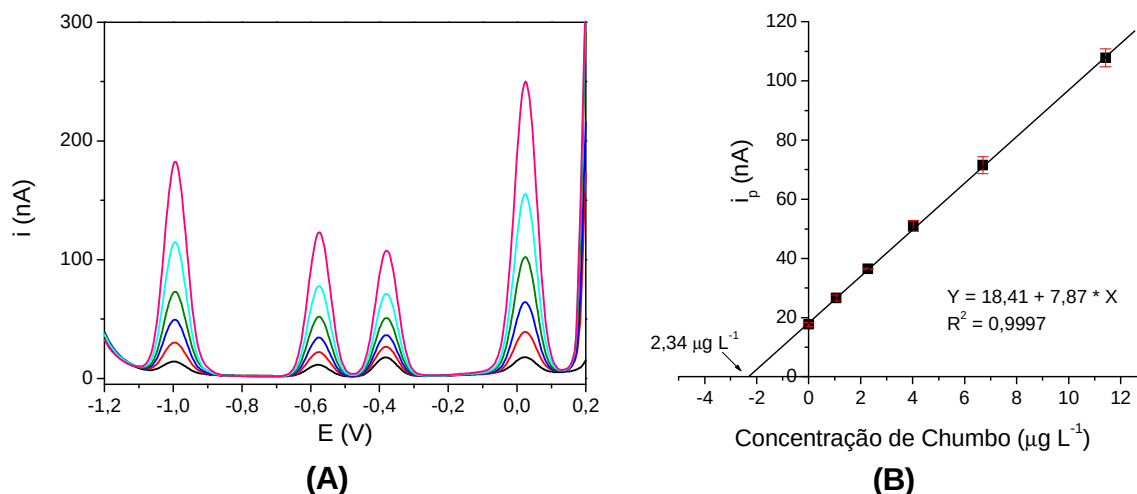


Figura 12. Quantificação simultânea de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} extraídos de uma amostra de argilomineral com ácido nítrico empregando DPASV. **(A)** Voltamogramas obtidos durante a determinação dos elementos empregando o método de adição de padrão. **(B)** Curva de adição padrão da determinação de chumbo. Parâmetros instrumentais: E_{dep} : -1,2 V (Ag/AgCl); t_d : 180 s; amplitude de pulso: 50 mV e velocidade de varredura: 8 mV s^{-1} . (—) Amostra; (—) Adição de $1,06 \mu\text{g L}^{-1}$ dos metais; (—) Adição de $2,28 \mu\text{g L}^{-1}$ dos metais; (—) Adição de $4,02 \mu\text{g L}^{-1}$ dos metais; (—) Adição de $6,70 \mu\text{g L}^{-1}$ dos metais e (—) Adição de $11,4 \mu\text{g L}^{-1}$ dos metais. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

Nos voltamogramas mostrados na Figura 12A observa-se a presença de quatro picos em distintos potenciais, indicando que se trata de uma técnica seletiva. Os picos localizados em um potencial próximo a 0,0 V são referentes à presença do íon cobre e os picos localizados em -0,4, -0,6 e -1,0 V são referentes ao chumbo, cádmio e zinco, respectivamente. Na mesma figura nota-se que a adição consecutiva dos analitos à amostra promoveu o aumento da intensidade de corrente de todos os picos de redissolução dos metais.

Os valores referentes às intensidades de corrente são computados através das alturas dos picos em função de uma linha base, denominada de intensidade de pico (i_p). Esses valores são utilizados no cálculo das concentrações dos íons metálicos, relacionando as intensidades de corrente com as concentrações dos analitos adicionados. Para exemplificar, a Figura 12B mostra uma curva de adição padrão empregada na determinação de chumbo. Nesta figura é possível observar que o coeficiente de correlação foi (R^2) superior a 0,99 e

que a concentração determinada foi $2,34 \mu\text{g L}^{-1}$. Estes resultados são satisfatórios e demonstram a ótima linearidade e sensibilidade da DPASV.

Neste trabalho também foi empregada a espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICPOES) na determinação de elementos traço, pois é uma técnica que apresenta aspectos como reprodutibilidade, sensibilidade, alta frequência analítica e, principalmente, a capacidade de determinar uma ampla gama de elementos em uma extensa faixa de concentração.

As determinações envolvendo ICPOES foram realizadas através de calibração externa, que consiste em obter o sinal de reposta, contagens de fótons por segundo, em função da concentração conhecida dos analitos. Para tal foram preparadas curvas analíticas com soluções contendo concentrações entre $0,001$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ dos analitos. Curvas analíticas típicas da determinação de elementos por ICPOES estão mostradas na Figura 13.

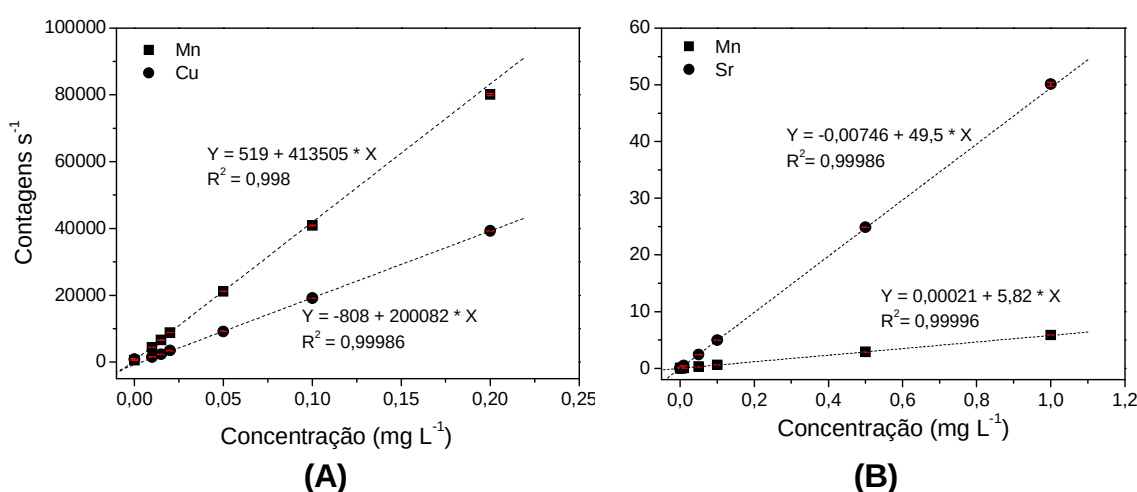


Figura 13. Curvas analíticas típicas da determinação de metais empregando ICPOES. **(A)** Curva analítica da determinação de Mn e Cu empregando um espectrômetro da Perkin Elmer. **(B)** Determinação de Mn e Sr empregando em um espectrômetro da Thermo Scientific. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

Na Figura 13A é possível observar que as curvas analíticas obtidas nas determinações dos elementos, representados pelo Mn e Cu, com o equipamento Perkin Elmer, apresentaram coeficientes de correlação superiores a 0,99 e

linearidade satisfatória na faixa de concentração entre 0,005 e 0,2 mg L⁻¹. As equações de reta geradas nas calibrações foram utilizadas, pelo próprio software do equipamento, no cálculo das concentrações dos analitos presentes nas amostras.

A Figura 13B também se refere à curva analítica da determinação de elementos por ICPOES, porém utilizando o equipamento da Thermo Scientific. Neste caso, as curvas analíticas foram obtidas com o emprego de soluções contendo diferentes concentrações dos analitos e com um teor fixo de ítrio, que foi usado como padrão interno. Portanto, na curva de calibração, assim como na análise da amostra, o sinal analítico de resposta não é relativo ao próprio analito, mas sim da razão entre o sinal do analito e o do padrão interno. Por este motivo, o número de contagens por segundo da Figura 13B é bastante inferior ao verificado na padronização externa. A utilização do padrão interno foi necessária para compensar desvios referentes tanto à presença de elementos facilmente ionizáveis, tais como o sódio, potássio e cálcio, como também da diferença de viscosidade entre as amostras e as soluções padrão (Trevisan e Nóbrega, 2007; de Campos, 2009).

As determinações por ICPOES com o uso de padrão interno sempre se mostraram lineares com coeficientes de correlação superiores à 0,999 em uma ampla faixa linear que foi de 0,001 a 1,0 mg L⁻¹. A ampla faixa linear é uma das vantagens do método utilizado, pois para amostras contendo diferentes concentrações não é necessário diluições excessivas da amostra, diminuindo o tempo de análise, além do custo e resíduo gerado.

A obtenção de curvas analíticas ou curvas de adição de analito padrão com sensibilidade e linearidade adequadas não garantem a fidedignidade dos resultados gerados, pois é recomendado que sempre sejam realizadas práticas voltadas ao Controle de Qualidade e a Garantia de Qualidade (QA/QC – quality assurance / quality control) das medidas.

É crescente a demanda por realizar avaliações rotineiras da qualidade de medições químicas, pois, o emprego de um método analítico exige um alto grau de confiabilidade, ou seja, exige que o resultado gerado apresente exatidão e

precisão aceitáveis dentro de condições pré-estabelecidas (Aleixo, 2003; Jardim e Sodré, 2009).

A validação de um método pode envolver a análise de parâmetros de mérito, tais como a linearidade, limite de quantificação, cálculo de erro, estimativas de desvio padrão, entre outros. Além disso, existem outras maneiras de validar um método analítico tais como a realização de testes de adição e recuperação, análises de materiais de referência e a comparação entre dois métodos de determinação. Contudo, é pertinente que a validação do método ocorra de maneira rotineira. Nesse sentido, a análise de materiais certificados é, sem dúvida, o meio mais seguro, simples e rápido de testar a exatidão e precisão do método analítico. Porém, o elevado custo destes materiais pode dificultar as análises regulares sobre a qualidade dos seus resultados (Campos *et al.*, 2002).

Neste trabalho foi praticado sistematicamente o QA/QC, através de análise de um material de referência certificado, uma amostra de água certificada NIST. Alíquotas desta amostra foram utilizadas em determinações de elementos traço empregando DPASV e ICPOES. A Figura 14 mostra os resultados médios obtidos das análises do material de referência em comparação aos valores certificados.

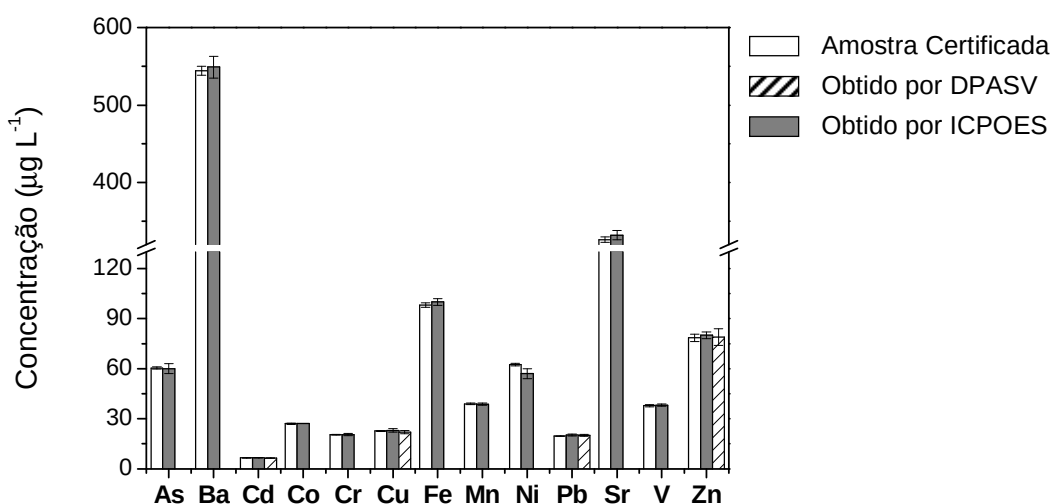


Figura 14. Comparação dos resultados obtidos nas análises do material de referência certificado, NIST SRM 1643e, empregando DPASV e ICPOES. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

Os resultados mostrados na Figura 14 representam as médias obtidas das determinações de 3 e 6 alíquotas do material de referência que foram realizadas com DPASV e ICPOES, respectivamente. De acordo com a Figura 14 observa-se que os valores médios determinados por DPASV e ICPOES foram similares aos valores certificados, dentro da faixa de dispersão dos teores certificados. Os resultados das determinações em termos de porcentagem de recuperação variaram entre $92 \pm 5 \%$ (Ni) e $103 \pm 3 \%$ (Pb) para ICPOES; e entre $96 \pm 5 \%$ (Cu) a $103 \pm 3 \%$ (Pb) para DPASV. Assim, os resultados de recuperação obtidos por ambas as técnicas foram considerados satisfatórios.

O teste estatístico T foi aplicado ao conjunto de dados a fim de comparar os valores obtidos experimentalmente com os certificados e determinar a sua similaridade ou diferença. Para ambos os métodos de determinação, os valores determinados por DPASV e ICPOES apresentaram valores de $t_{\text{calculado}}$ inferiores (média: 2,196; 0,85 para DPASV e ICPOES, respectivamente) aos valores de $t_{\text{tabelados}}$ (4,303; 2,571 para DPASV e ICPOES, respectivamente) para um nível de confiança de 95%. Este resultado indica que os valores obtidos experimentalmente não diferem estatisticamente dos valores certificados.

Outro teste estatístico, o Teste F , também foi aplicado aos dados obtidos por voltametria e emissão atômica com o objetivo de identificar a existência de uma diferença significativa na precisão entre os conjuntos de dados de um método e outro. Os valores de F calculados ($F_{\text{calculado}}$) foram 0,80; 1,14; 14,06 e 5,03 para Cu, Pb, Cd e Zn, respectivamente. O valor de F tabelados (F_{tabelado}) de acordo com o grau de liberdade foi 19,3 para os elementos. Os valores de $F_{\text{calculado}}$ foram inferiores aos valores tabelados, indicando que a ausência de diferenças significativas entre DPASV e ICPOES.

Portanto, os resultados da análise do material certificado sugeriram que resultados confiáveis e precisos podem ser obtidos com o emprego de ambos os métodos, DPASV e ICPOES na quantificação dos elementos.

5.2. Análise de Especiação Empregando Dispositivos DGT Comerciais

Estudos foram conduzidos em laboratório com dispositivos DGT comerciais para avaliar a eficiência do lote adquirido da empresa DGT Research. Testes de adição e recuperação com três dispositivos foram realizados em solução sintética contendo $10,0 \mu\text{g L}^{-1} \text{Cd}^{2+}$ por 4 horas, conforme indicação da DGT Research. As concentrações médias de cádmio lábil determinadas após extração do hidrogel impregnado com Chelex e com o uso das equações 1 e 2, foram $10,7 \pm 0,5$. O percentual de recuperação do cádmio foi $107 \pm 5\%$, sendo que a faixa aceitável para este teste é $100 \pm 10\%$ (DGT Research, 2009).

Nestes experimentos de eficiência, também foram avaliados a interação do cádmio com os constituintes dos dispositivos, filtros de $0,45 \mu\text{m}$ e hidrogel difusivo de poro aberto. Pois alguns estudos mostram que estes constituintes podem interagir com os metais, afetando o fluxo dos metais nos dispositivos (Garmo *et al.*, 2008). Através de extrações ácidas dos filtros e membranas foram determinadas as massas de cádmio retidas nestes componentes. As porcentagens de retenção foram inferiores a $0,01\%$, indicando que os componentes dos dispositivos foram inertes frente ao cádmio, nas condições estudadas.

Portanto, os resultados obtidos indicaram que o lote adquirido dos dispositivos pôde ser utilizado satisfatoriamente.

5.2.1. Avaliação comparativa da labilidade de metais por DGT, voltametria e modelo computacional

Inúmeros trabalhos da literatura demonstram que os protocolos analíticos disponíveis para a análise da especiação estão fundamentados em diferentes conceitos. Dessa forma, a realização de estudos comparativos se torna desejável para o conhecimento de vantagens e limitações das diferentes abordagens utilizadas na análise de especiação de metais (Unsworth *et al.*, 2005; Pesavento *et al.*, 2009). Estudos da labilidade de metais em um sistema modelo foram realizados com DGT, ASV e modelo computacional, CHEAQS. A composição da amostra sintética está apresentada na Tabela 4. A Figura 15 mostra o arranjo de

dispositivos DGT imersos no sistema modelo, assim como o detalhe de um dispositivo após seu uso.

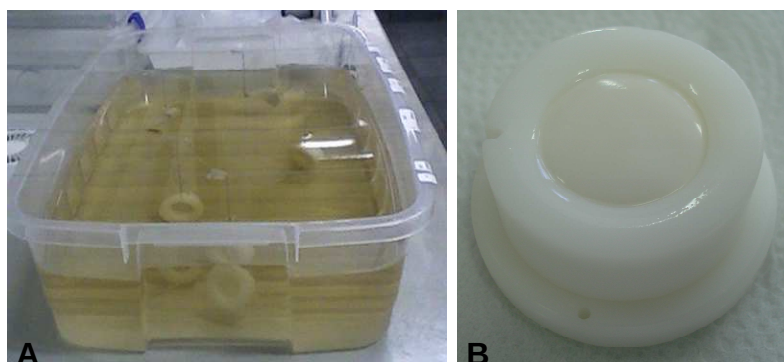


Figura 15. Fotografias do experimento para o estudo da labilidade comparativa de metais por DGT, ASV e modelo computacional. **(A)** Arranjo experimental utilizado na análise de especiação por DGT. **(B)** Detalhe de um dispositivo DGT após seu uso.

As concentrações totais dos íons metálicos foram determinadas por DPASV após processo de digestão fotoquímica. Os resultados obtidos nestas determinações estão apresentados na Tabela 9, da mesma forma que as concentrações adicionadas e as porcentagens de recuperação determinadas.

Tabela 9. Concentrações totais dos metais, adicionadas e determinadas, no sistema modelo com as porcentagens de recuperação.

Metais	Concentrações Totais ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Recuperação (%)
	Adicionadas	Determinadas	
Cd^{2+}	1,50	1,20 (0,04)	80
Cu^{2+}	4,00	4,50 (0,02)	113
Pb^{2+}	3,00	3,25 (0,02)	108
Zn^{2+}	20,0	20,50 (0,03)	103

*Entre parênteses, estimativas do desvio padrão

As concentrações totais dos metais presentes na amostra sintética foram determinadas por DPASV, cujos resultados estão mostrados na Tabela 9. É possível observar que os resultados obtidos foram similares às concentrações adicionadas. A faixa de recuperação, em termos percentuais, variou entre 80 e

113% e pode ser considerada satisfatória. Pode-se destacar que no sistema estudado as concentrações totais dos íons metálicos seguiram a tendência encontrada comumente em amostras de águas superficiais: $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ (Florence, 1982; Stumm e Morgan, 1996).

Os resultados obtidos para as concentrações das espécies metálicas na forma lábil, através das três abordagens utilizadas estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados obtidos nas determinações das frações lábeis dos íons metálicos no sistema modelo empregando DGT, voltametria e modelo computacional

Metal	Concentrações Lábeis ($\mu\text{g L}^{-1}$)		
	DGT	ASV	CHEAQS
Cádmio	< 0,05	< 0,05	0,005 (0,002)
Cobre	0,59 (0,01)	0,71 (0,02)	0,01 (0,02)
Chumbo	< 0,05	< 0,05	0,007 (0,002)
Zinco	0,530 (0,004)	0,72 (0,01)	2,40 (0,02)

Entre parênteses, estimativas do desvio padrão

De acordo com os dados da Tabela 10, pela abordagem DGT foram obtidas baixas concentrações dos íons metálicos na forma lábil; 0,59 e 0,53 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cobre e zinco, respectivamente. Em termos percentuais, estas concentrações representam 13,1 e 2,6% dos teores totais de cobre e zinco, respectivamente. Na determinação por DPASV dos íons cádmio e chumbo eluídos da resina Chelex, não foram observados picos de redissolução. Consequentemente, as formas lábeis destes elementos não foram detectadas. Portanto, pode-se inferir que na amostra sintética Cu, Cd, Pb e Zn encontram-se majoritariamente complexados a ligantes orgânicos, ácido húmico e EDTA. O pH da amostra, 7,0, deve ter sido bastante favorável para proporcionar a ocorrência do processo de complexação (Zhang e Davison, 2000; Stumm e Morgan, 1996).

Com relação à titulação voltamétrica, uma curva representativa deste procedimento está mostrada na Figura 16.

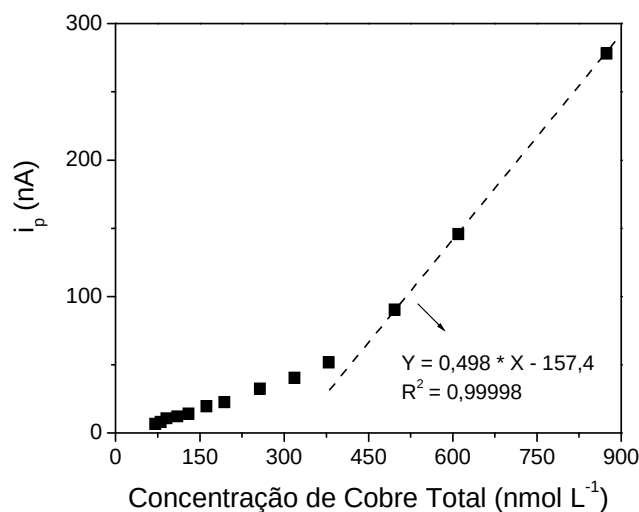


Figura 16. Curva de titulação da amostra sintética com Cu^{2+} obtida na análise de especiação por ASV. Parâmetros instrumentais da análise por DPASV: E_{dep} : -0,6 V (Ag/AgCl); t_{dep} : 420 s; E_i : -0,6 V; E_f : 0,15 V, amplitude de pulso: 50 mV; velocidade de varredura: 8 mV s⁻¹.

O gráfico da Figura 16 relaciona a intensidade da corrente de pico do cobre em função do somatório das concentrações de cobre originalmente presente na amostra com as adicionadas durante a titulação. Na primeira parte da curva de titulação observam-se sinais de baixa intensidade de corrente, devido à complexação do cobre adicionado pelos ligantes disponíveis presentes na amostra. Quando ocorre a saturação dos sítios de complexação nota-se uma mudança neste comportamento, com o surgimento de uma reta, com maior inclinação, relacionando corrente e concentração, dado que o íon metálico adicionado permanece na forma lábil. As concentrações das espécies lábeis foram determinadas pela razão entre a corrente e o coeficiente angular da equação de reta da parte linear da curva de titulação que apresenta maior inclinação. Pela diferença entre os teores total e lábil foram obtidas as concentrações dos metais na forma complexada (Florence, 1986; Scheffer *et al.*, 2010).

Para avaliação das características de complexação da amostra, os dados obtidos na curva de titulação podem ser linearizados usando a Equação 3, originada de relações de balanço de massa e constante de estabilidade condicional (van den Berg e Kramer, 1979; Ruzic, 1982).

$$\frac{[M']}{[ML]} = \frac{1}{K_{ML} [L]} + \frac{[M']}{[L]} \quad (3)$$

onde: $[M']$, $[L]$ e $[ML]$ representam as concentrações do metal lábil, dos sítios disponíveis e do complexo metal-ligante, respectivamente. K_{ML} representa a constante de estabilidade condicional para o complexo ML . Um exemplo da curva com linearização dos dados da titulação está mostrada na Figura 17.

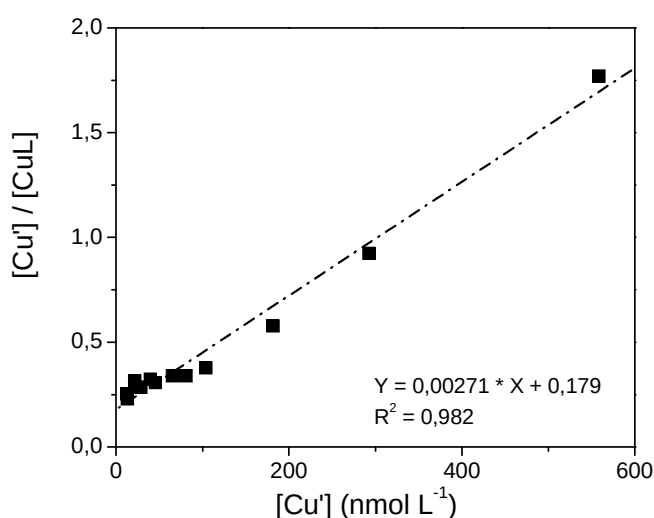


Figura 17. Gráfico de linearização dos dados obtidos na titulação voltamétrica da amostra sintética com o íon cobre.

As concentrações dos íons metálicos na forma lábil determinadas pelas titulações voltamétricas encontram-se também na Tabela 10. As concentrações lábeis de Cu e Zn determinadas por ASV foram baixas, 0,71 e 0,72 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Essas concentrações determinadas apresentam-se na mesma ordem de grandeza que os resultados obtidos por DGT, apesar das diferenças nos protocolos e princípios de cada uma das abordagens (Dunn *et al.*, 2007; Zhang e Davison, 2000).

As titulações para os íons de Cd e Pb foram caracterizadas pela ausência de picos voltamétricos referentes a estas espécies. Complexos metálicos formados com EDTA e substâncias húmicas são considerados espécies inertes,

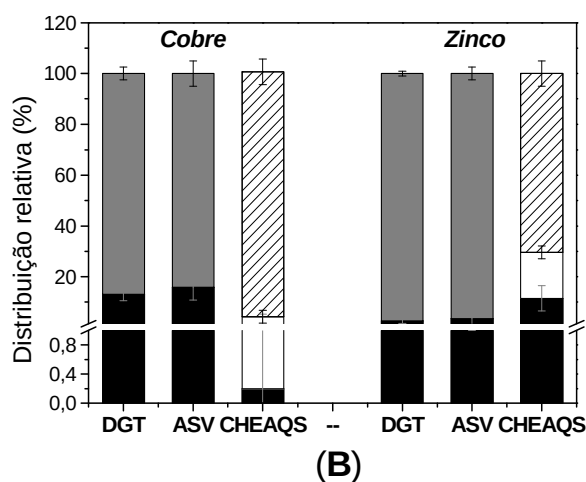
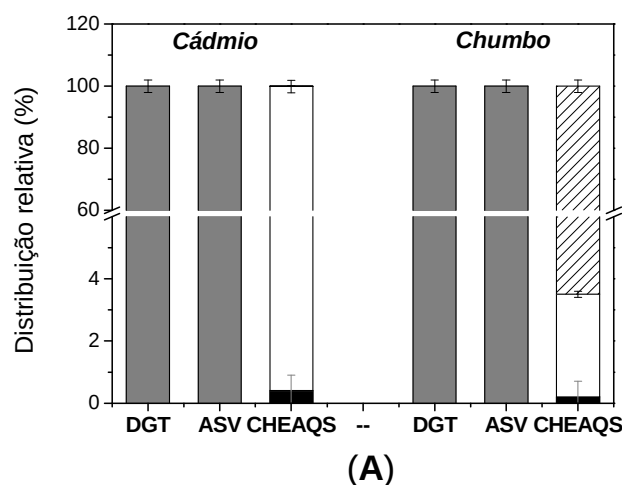
por não serem eletroativas e não contribuírem na medida de corrente da ASV (Florence, 1986; Pesavento *et al.*; 2009). De tal modo, que os resultados sugerem que na amostra sintética, o cádmio e o chumbo foram encontrados fortemente complexados por ligantes orgânicos e estes complexos praticamente não se dissociaram durante as medidas voltamétricas.

Os parâmetros de complexação (L e K_{ML}) foram calculados para os íons cobre e zinco empregando-se a equação 3. Os valores do logaritmo da constante de estabilidade condicional, $\log K_{ML}$, foram 7,20 e 7,95 para CuL e ZnL , respectivamente. Estes valores foram da mesma ordem de grandeza para as interações dos dois elementos com os ligantes da amostra. Dessa forma, os resultados indicam uma semelhança na estabilidade dos complexos formados com os ligantes. As concentrações de sítios disponíveis (L) presentes na amostra foram 366 e 500 nmol L^{-1} para Cu^{2+} e Zn^{2+} , respectivamente. Portanto, verifica-se um favorecimento da complexação do zinco na amostra, devido à capacidade de complexação (L) ser mais elevada para este elemento.

Os valores de L e K_{ML} obtidos estão em concordância com os valores encontrados em literatura, apesar da grande parte dos trabalhos serem voltados para amostras de águas naturais que apresentam uma variedade de ligantes com distintas capacidades de interação com os metais traço, diferentes valores de pH e salinidade (Donat, 1994; Bruland *et al.*, 2000). Pode-se afirmar, portanto, que a vantagem de se empregar a titulação voltamétrica em estudos de especiação está relacionada com a obtenção de informações sobre as características de complexação. Contudo, é importante mencionar que os valores obtidos para K_{ML} e L dependem de inúmeros fatores, entre eles, o método voltamétrico utilizado e a interpretação dos dados obtidos na titulação. Existem alguns modelos de linearização que podem levar em consideração a existência de uma ou mais classes de ligantes (van den Berg e Kramer, 1979).

As concentrações de todas as espécies químicas da amostra foram calculadas com o CHEAQS, através do uso de balanços de massa e de carga (Verweij, 2008). Neste programa está incluso o modelo *WHAM - Windermere Humic Aqueous Model V*, que pode ser utilizado em situações em que a matéria

orgânica governa a complexação de espécies metálicas (Tipping, 1994; Guthrie *et al.*, 2005). Com esse modelo é possível prever a complexação das espécies metálicas pelas substâncias húmicas aquáticas, como ácido húmico e fúlvico. Assim, na Tabela 10 também estão presentes as concentrações de metal lábil que foram calculadas através do modelo computacional CHEAQS. As distribuições relativas de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} previstas na modelagem foram comparadas com os resultados obtidos pelas abordagens experimentais, conforme mostra a Figura 18. As porcentagens de cada fração foram calculadas em relação aos teores totais determinados experimentalmente.



Metal Lável
 Metal Complexado
 Metal - EDTA
 Metal - AH

Figura 18. Comparação dos resultados obtidos na especiação de cádmio e chumbo **(A)** e cobre e zinco **(B)** empregando DGT, ASV e programa CHEAQS. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

No que diz respeito ao comportamento dos íons metálicos, nota-se pela Figura 18 que Cd e Pb apresentam resultados mais próximos entre si, enquanto que Cu e Zn formam um segundo grupo, com comportamento diferenciado do primeiro.

Conforme mostra a Figura 18 A, as frações complexadas dos íons de cádmio e chumbo representam quase 100% da concentração total, uma vez que não foi possível realizar a determinações experimentais destes elementos na forma lábil, devido à concentrações serem extremamente baixas. Este resultado foi concordante com o CHEAQS, pois as formas lábeis estimadas representam

menos que 0,5% dos teores totais. Assim, independentemente do método utilizado na análise de especiação, porcentagens similares das frações complexadas e lábeis para Cd e Pb são observadas, demonstrando a boa concordância entre os métodos avaliados.

Além de estimar as concentrações dos íons metálicos na forma lábil, o modelo CHEAQS também permitiu distinguir as frações complexadas entre os ligantes orgânicos, EDTA e AH, presentes na amostra. No sistema modelo, o cádmio apresentou-se majoritariamente complexado pelo EDTA, o que pode estar relacionado com a baixa afinidade de substâncias húmicas por este metal. Abate e Masini (1999) avaliaram a complexação de alguns metais pelo AH (Aldrich) e verificaram interações pouco pronunciadas do cádmio com este complexante.

Nos cálculos referentes ao chumbo observa-se que a fração complexada por AH foi bastante superior em relação às outras frações. Este resultado está concordante com a literatura, que indica que materiais húmicos apresentam afinidade elevada por este íon metálico (Meylan *et al.*, 2003; Unsworth *et al.*, 2006). De fato, Alonso e colaboradores (2004) verificaram que o chumbo encontrava-se em formas pouco disponíveis nas águas superficiais do Rio Guadiamar (Espanha). Este comportamento foi decorrente da presença de matéria orgânica dissolvida, capaz de formar complexos bastante estáveis com o chumbo.

É bastante comum a comprovação da influência da matéria orgânica dissolvida na especiação de metais em ambientes aquáticos. Em muitos casos, devido à predominância da complexação orgânica das espécies metálicas, ocorre uma diminuição da biodisponibilidade desses elementos, pois estes complexos não são facilmente transportados através da membrana celular dos organismos vivos (INAP, 2002; Rosa *et al.*, 2007).

Com relação ao comportamento do cobre e zinco no sistema modelo, observa-se na Figura 18B que as frações lábeis foram significativamente inferiores às frações complexadas, devido à presença de ligantes orgânicos que formam complexos estáveis com ambas as espécies metálicas (Rosa *et al.*, 2007). De modo geral, evidenciou-se a presença de porcentagens superiores de Zn na forma complexada em relação ao cobre, que confirma os resultados obtidos por

voltametria, devido à maior capacidade da amostra frente ao zinco. Com o uso do CHEAQS ficou evidenciado que estes elementos formaram complexos preferencialmente com o AH.

Na distinção entre os complexos formados com EDTA e ácido húmico para os íons metálicos Cu e Zn realizada com o emprego do modelo, verifica-se que ambos os metais formam complexos preferencialmente com o AH. A formação de complexos fortes entre SH e estes elementos, especialmente Cu, está bem descrita na literatura (Donat, 1994; Abate e Masini, 1999; Bruland *et al.*, 2000; Meylan *et al.*, 2004; Dun *et al.*, 2007; Scheffer *et al.*, 2007).

Comparando os resultados obtidos com as abordagens experimentais, DGT e ASV, ficou evidente na Figura 18 que estes resultados não apresentam diferenças significativas, embora estes métodos sejam diferentes entre si tanto nos procedimentos quanto nos princípios (Zhang e Davison, 1995 e 2000; Meylan *et al.*, 2004). Apesar das porcentagens médias de metal lábil não serem diferentes estatisticamente, as concentrações determinadas por titulação voltamétrica foram, sistematicamente, um pouco mais elevadas que as concentrações obtidas por DGT. Estes resultados podem estar relacionados com as diferentes formas de distinção e detecção das espécies características de cada método. Ambos os métodos são dependentes da dissociação dos complexos metálicos, que pode ocorrer durante a realização das medidas (Scally *et al.*, 2003; Sigg *et al.*, 2006). Deste modo, a determinação de uma menor fração lábil por DGT pode indicar que foram determinadas concentrações menores dos complexos metálicos formados com os ligantes orgânicos reversíveis, ou seja, aqueles complexos capazes de sofrerem dissociação. Esse comportamento sugere que o hidrogel foi capaz de retardar a difusão dos complexos metálicos cineticamente reversíveis. De fato, Zhang e Davison (2000) relatam que os complexos metálicos formados com substâncias húmicas difundem mais lentamente que os íons metálicos lábeis pelo hidrogel do DGT.

Na medida empregando DGT se estabelece um gradiente de concentração e a massa da espécie metálica acumulada na resina Chelex deve-se ao fluxo das espécies lábeis que se difundem no hidrogel (camada de difusão)

durante um determinado tempo. O fluxo (J) é dado pela 1ª Lei de Difusão de Fick, descrita na Equação 4:

$$J = \frac{dC}{dx} = \frac{DC}{\Delta_g} \quad (4)$$

onde C, D e Δ_g representam a concentração do íon metálico, o coeficiente de difusão e a espessura da camada de difusão, respectivamente (Zhang e Davison, 1995).

Sendo assim, a medida da labilidade de metais pelo DGT depende de parâmetros, tais como da difusibilidade das espécies metálicas, do tempo de residência dos metais lábeis na camada de difusão e, principalmente, da espessura da camada de difusão, cujo valor é aproximadamente 0,1 mm (Zhang e Davison, 2000; Pesavento *et al.*, 2009).

Diferentemente do DGT, a voltametria baseia-se nos fenômenos que ocorrem entre o eletrodo de trabalho e a fina camada de solução adjacente a essa superfície. Na ASV, a difusão também apresenta uma função determinante na medida, sendo que a corrente medida é proporcional ao fluxo das espécies lábeis, conforme a Equação 5:

$$J = \frac{D_1 C_1}{\delta} + \frac{D_2 C_2}{\delta} + \frac{D_3 C_3}{\delta} + \dots \quad (5)$$

onde D, C e δ são os coeficientes de difusão das espécies metálicas individuais, as concentrações dessas espécies e a espessura da camada de difusão, respectivamente. A labilidade dos íons metálicos determinada por ASV também depende da espessura da camada de difusão, que é estimada em 10 μm , aproximadamente (Zhang e Davison, 2000).

Comparando-se DGT e ASV, observa-se que a espessura da camada de difusão no caso do método voltamétrico é cerca de 10 vezes inferior àquela do DGT. Observa-se pelas Equações 4 e 5 que o fluxo e a concentração das espécies lábeis são inversamente proporcionais à espessura da camada de

difusão. Conseqüentemente, maiores teores de metal lábil podem ser obtidos por voltametria, devido à menor espessura da camada de difusão. Estes resultados corroboram valores obtidos em outros estudos, entre eles os de Scally e colaboradores (2003) e Davison e Zhang (1995). Estes autores relatam que existência uma relação inversamente proporcional entre a massa acumulada nos dispositivos DGT e a espessura da camada de difusão.

Sendo assim, pode-se concluir que os resultados obtidos na análise de especiação dos íons de Cu, Cd, Pb e Zn empregando distintas abordagens, podem ser considerados concordantes e satisfatórios. Além disso, pode-se afirmar que o uso do CHEAQS possibilitou prever a especiação dos metais de maneira eficiente, apesar da previsão para o cobre lábil ter sido inferior aos resultados experimentais. Esta situação pode estar relacionada com o uso do modelo WHAM-V, que em muitos casos superestima a complexação do cobre por substâncias húmicas. Guthrie e co-autores (2005) também obtiveram uma pobre concordância entre dados experimentais e previstos pelo modelo WHAM para o íon Cu. A principal limitação do WHAM-V decorre da dificuldade de se estabelecer um valor confiável para a concentração de carbono orgânico, o qual está relacionado com a presença de complexantes naturais como grupos carboxílicos e fenólicos, ativamente envolvidos nas interações entre substâncias húmicas e espécies metálicas.

Vários trabalhos demonstram a dificuldade de se relacionar dados experimentais com dados da modelagem de especiação de metais em ambientes aquáticos, dadas as limitações inerentes aos programas de modelagem, especialmente por serem sensíveis à qualidade da sua base de dados, por requererem o conhecimento completo da composição das amostras e por não contemplarem aspectos cinéticos, entre outros (Unsworth *et al.*, 2006; Dunn *et al.*, 2007). Scheffer (2006) relata que o uso criterioso de programas voltados à análise de especiação pode contribuir para elucidar o comportamento de um metal na coluna de água, oferecendo uma previsão teórica da sua especiação. Contudo é desejável que o seu uso seja associado ao emprego de técnicas analíticas confiáveis para a identificação e determinação de elementos presentes na

amostra, do conhecimento de parâmetros aquáticos que distinguem o sistema em estudo e da caracterização dos principais agentes complexantes.

Assim, pode-se afirmar que o estudo realizado em sistema modelo, sob condições controladas, possibilitou a interpretação dos dados obtidos na análise de especiação de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} com maior confiança, sendo esta situação ideal na avaliação comparativa entre diferentes protocolos analíticos.

A escolha da melhor abordagem a ser utilizada em estudos de especiação depende do tipo de informação que se deseja obter, além dos recursos logísticos e operacionais disponíveis. Entretanto, qualquer método utilizado apresenta vantagens e desvantagens. Considerando-se a importância da análise de especiação de metais em processos ambientais e biológicos, o conhecimento das limitações de cada protocolo analítico é uma questão de extrema relevância.

A partir do conhecimento do desempenho dos dispositivos DGT frente aos métodos tradicionais empregados na análise de especiação de metais, foi dada continuidade ao trabalho no sentido de possibilitar o desenvolvimento de dispositivos DGT de baixo custo através da substituição da Chelex-100 por argilominerais.

5.3. Tratamento e Caracterização dos Argilominerais

Procedimentos de tratamento foram realizados com as amostras *in natura* da montmorilonita (MT) e vermiculita (VM) que envolveu uma ativação ácida, através de duas lavagens com ácido nítrico, e saturação com íons de Na^+ . Esse procedimento foi adotado com o objetivo de obter materiais purificados, em formas homoiônicas e com maiores porosidade, área superficial e CTC (Abate e Masini, 2005; Texeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009). É interessante destacar que na saturação dos materiais foi escolhido o Na^+ pela possibilidade de proporcionar uma maior facilidade de troca iônica com as espécies metálicas de interesse (Abollino *et al.*, 2008).

Durante o processo de limpeza com ácido nítrico, o sobrenadante de algumas amostras foi armazenado para quantificação dos elementos extraídos. Esse controle analítico foi realizado para investigação da eficiência do processo de

tratamento dos argilominerais, cujos resultados médios obtidos e suas estimativas de desvio padrão estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Concentrações médias dos elementos extraídos da montmorilonita (MT) e vermiculita (VM) durante tratamento com ácido nítrico.

Elementos	Concentrações Extraídas ($\mu\text{g g}^{-1}$)			
	VM		MT	
	1ª Lavagem	2ª Lavagem	1ª Lavagem	2ª Lavagem
Al	5850 ± 200	9000 ± 100	196 ± 10	289 ± 15
As	$4,5 \pm 0,5$	$2,2 \pm 0,2$	$4,5 \pm 0,1$	$0,44 \pm 0,02$
Ba	$8,8 \pm 0,5$	$2,4 \pm 0,2$	$2,96 \pm 0,05$	$2,79 \pm 0,05$
Cd	$0,040 \pm 0,003$	$0,28 \pm 0,05$	$0,040 \pm 0,004$	$0,02 \pm 0,01$
Co	$3,45 \pm 0,03$	$7,5 \pm 0,2$	$0,30 \pm 0,05$	$0,05 \pm 0,01$
Cr	106 ± 2	$0,43 \pm 0,09$	$0,30 \pm 0,04$	$0,41 \pm 0,05$
Cu	94 ± 3	$0,8 \pm 0,1$	$0,11 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,03$
Fe	1412 ± 79	10385 ± 50	125 ± 11	490 ± 10
Mn	281 ± 10	113 ± 10	$11,0 \pm 0,5$	$1,5 \pm 0,2$
Ni	54 ± 2	41 ± 3	$0,70 \pm 0,03$	$0,3 \pm 0,1$
Pb	$2,0 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$
Sr	$6,7 \pm 0,3$	$5,5 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,2$
V	13 ± 3	23 ± 5	$3,5 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,2$
Zn	25 ± 5	19 ± 4	$0,32 \pm 0,05$	$0,8 \pm 0,2$

As concentrações apresentadas na Tabela 11 referem-se aos resultados médios obtidos para cinco amostras diferentes oriundas de cada etapa de lavagem do argilomineral. De modo geral, é possível notar uma ampla faixa de concentrações dos elementos que foram extraídos dos argilominerais. Para a vermiculita, as concentrações extraídas variaram entre 10385 a $0,43 \mu\text{g g}^{-1}$ de ferro e cromo, respectivamente. Para montmorilonita as concentrações variaram entre 490 a $0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ de ferro e cobalto, respectivamente. Nota-se que maiores concentrações dos elementos foram extraídas da vermiculita. Além disso, ficou evidenciado que concentrações significativas foram extraídas na segunda lavagem. Logo, os resultados indicam que a segunda etapa de lavagem ácida se faz necessária para obter argilominerais com menores concentrações de espécies metálicas.

Assim, para se quantificar as concentrações dos elementos que permaneceram nos argilominerais após tratamento e, também, para avaliar a capacidade do tratamento ácido em eliminar impurezas, experimentos foram conduzidos. Extrações dos elementos presentes nas amostras, *in natura* e *tratadas*, foram feitas com HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ por 24 h. As concentrações dos elementos extraídos foram determinadas por ICPOES, cujos resultados obtidos estão mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Concentrações dos elementos extraídos das amostras dos argilominerais *in natura* (VM e MT) e tratados (VM-Na e MT-Na) com as estimativas de desvio padrão e a porcentagem de remoção.

	VM ($\mu\text{g g}^{-1}$)	VM-Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Remoção (%)	MT ($\mu\text{g g}^{-1}$)	MT-Na ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Remoção (%)
Al	48700 ± 137	33850 ± 200	30,5	1870 ± 200	1385 ± 76	25,9
As	$6,7 \pm 0,9$	ND	100,0	$6,7 \pm 0,5$	$1,8 \pm 0,2$	73,6
Ba	16 ± 3	$5,3 \pm 0,5$	67,9	$8,3 \pm 0,4$	3 ± 1	69,2
Cd	$0,41 \pm 0,03$	$0,09 \pm 0,04$	78,0	$0,08 \pm 0,03$	$0,02 \pm 0,01$	76,0
Co	59 ± 15	48 ± 3	18,7	$0,5 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,1$	68,0
Cr	180 ± 25	74 ± 24	59,1	$1,3 \pm 0,8$	$0,6 \pm 0,2$	54,8
Cu	127 ± 21	$32,06 \pm 0,06$	74,9	2 ± 1	$0,7 \pm 0,4$	57,9
Fe	31055 ± 20	19284 ± 15	38,0	1387 ± 173	773 ± 43	44,3
Mn	462 ± 93	67 ± 11	85,3	16 ± 4	3 ± 2	80,2
Ni	120 ± 20	25 ± 9	79,2	$1,4 \pm 0,9$	$0,45 \pm 0,01$	69,6
Pb	3 ± 2	ND	95,1	3 ± 2	$1,7 \pm 0,6$	39,6
Sr	17 ± 4	$4,8 \pm 0,4$	71,9	9 ± 3	$0,52 \pm 0,03$	96,2
V	46 ± 6	10 ± 1	77,8	$10,2 \pm 0,6$	$1,9 \pm 0,8$	81,4
Zn	57 ± 9	13 ± 3	77,4	2 ± 1	$1,3 \pm 0,1$	46,7

*ND = não determinado

Para facilitar as avaliações dos resultados mostrados nas Tabelas 11 e 12 foram construídos gráficos que estão apresentados na Figura 19 para a vermiculita.

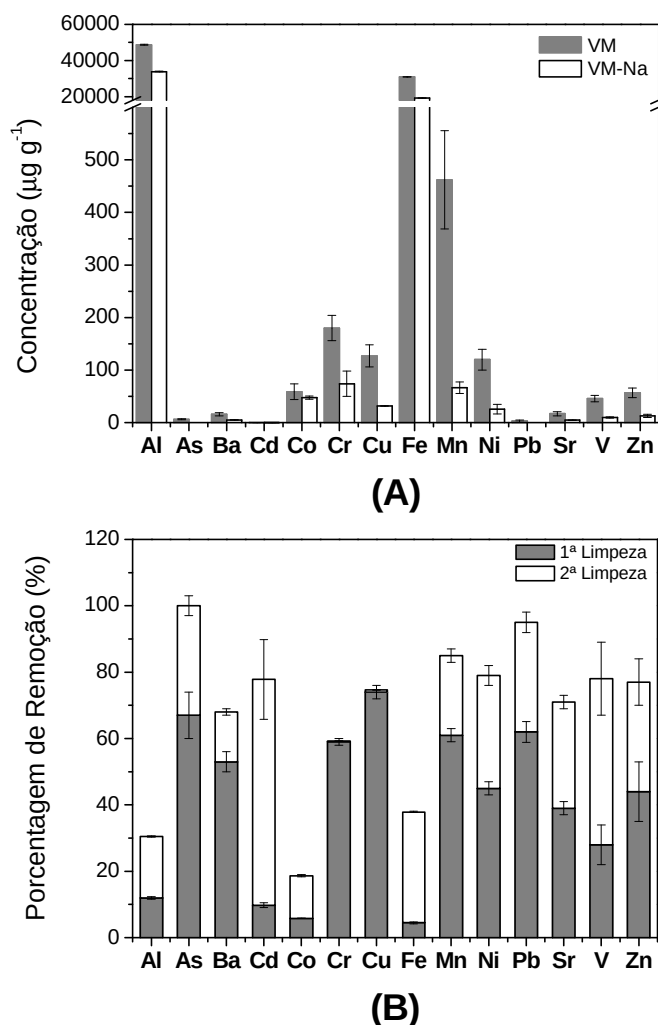


Figura 19. Resultados do estudo do tratamento ácido da vermiculita. **(A)** Concentrações de elementos extraídos da vermiculita *in natura* (VM) e tratada (VM-Na). **(B)** Porcentagem de remoção dos elementos na primeira lavagem e na segunda lavagem ácida. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

Os resultados apresentados na Figura 19A são a média das concentrações dos elementos determinados, após extração com ácido nítrico, de 9 e 15 amostras *in natura* e tratadas, respectivamente. As amostras de vermiculita *in natura* apresentam concentrações na faixa entre 48700 ± 137 (Al) e $0,41 \pm 0,03 \mu\text{g g}^{-1}$ (Cd). As concentrações elevadas dos elementos extraídos da VM podem estar relacionadas com a origem do material, pois se trata de um material natural da mina do Piauí, que é comercializado sem nenhum tipo de tratamento. Além disso, nota-se que os elementos presentes em maiores concentrações foram Al e Fe,

indicando que são elementos presentes na constituição deste argilomineral. De fato, argilominerais podem ser definidos como silicatos de ferro, alumínio e magnésio hidratados que apresentam estruturas cristalinas lamelares (Coelho *et al.*, 2007).

Com relação à amostra tratada de vermiculita, VM-Na, observa-se na Figura 19A que as concentrações extraídas dos elementos encontram-se na faixa de $33850 \pm 200 \mu\text{g g}^{-1}$ para alumínio e $0,009 \pm 0,004 \mu\text{g g}^{-1}$ para cádmio. Portanto, concentrações inferiores dos elementos foram quantificadas nas amostras que passaram pelo tratamento ácido e saturação com Na^+ . A avaliação do processo de tratamento ácido da vermiculita está mostrada na Figura 19B que apresenta, em termos percentuais, a remoção dos elementos que foram calculadas em função das concentrações da amostra *in natura*. O somatório das percentagens de cada etapa de limpeza com HNO_3 fornece o valor total de remoção.

Conforme os dados da Figura 19B, a porcentagem de remoção média de todos os elementos da vermiculita tratada foi 68%. Individualmente, a porcentagem de remoção encontra-se na faixa entre 30,5% (Al) e 95,1% (Pb). As maiores porcentagens de remoção foram alcançadas para o As, Pb e Mn. Enquanto que Al e Fe foram os elementos que apresentaram as menores remoções, possivelmente por se tratarem de elementos constituintes das estruturas lamelares do argilomineral.

No que se refere às diferenças de remoção dos elementos através da primeira e segunda limpeza com ácido nítrico, é possível notar que os elementos As, Ba, Cr, Mn e Pb foram extraídos majoritariamente, 53 – 67%, na primeira lavagem. Na segunda lavagem, elementos tais como Al, Cd, Co, Fe e V apresentaram percentagens de remoção entre 13 e 68%. Portanto, tais resultados indicam a eficiência e a importância de realizar dois tratamentos com ácido nítrico.

Da mesma forma que os dados da vermiculita foram apresentados, a Figura 20 mostra os obtidos no processo de purificação da montmorilonita.

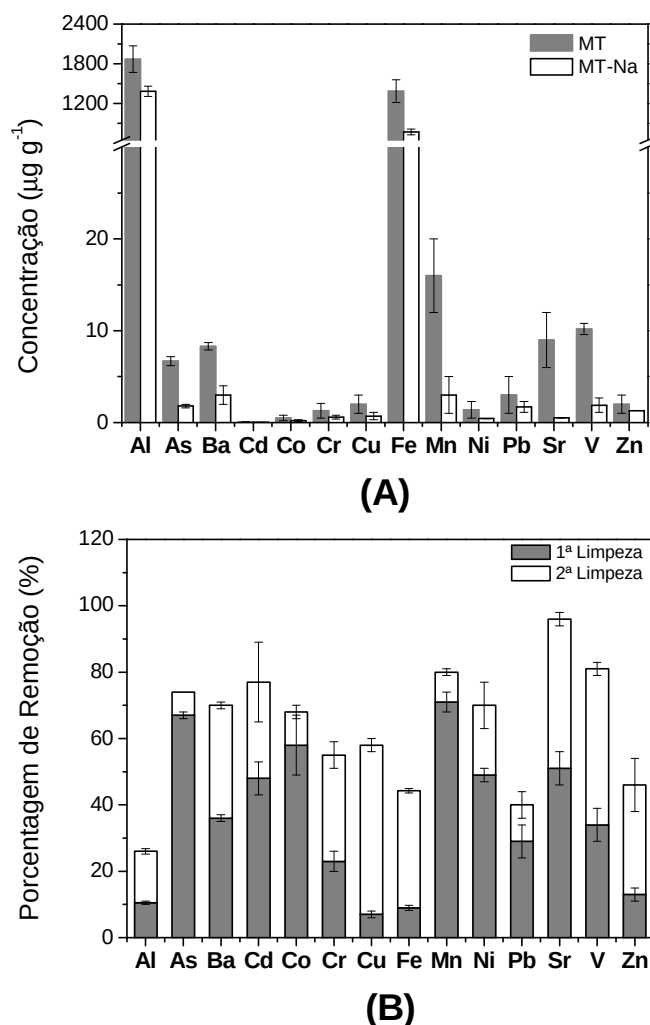


Figura 20. Resultados do tratamento ácido da montmorilonita. **(A)** Concentrações de elementos extraídos das amostras *in natura* (MT) e tratada (MT-Na). **(B)** Porcentagem de remoção dos metais e semimetais na 1ª e 2ª lavagem ácida. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

A partir dos resultados mostrados na Figura 20A é possível observar que as amostras de montmorilonita *in natura* apresentaram concentrações na faixa entre 1870 ± 200 e $0,08 \pm 0,03 \mu\text{g g}^{-1}$ de alumínio e cádmio, respectivamente. Comparando com os resultados da vermiculita, Figura 19A, as concentrações extraídas, em média, da MT foram cerca de 40 vezes inferiores em relação à VM. Esta diferença de concentração pode estar relacionada com o fato que a montmorilonita, MT-K10, é comercializada após tratamento com ácido mineral em altas temperaturas (Villegas *et al.*, 2005). De maneira similar à VM, a MT

apresentou maiores teores de Al e Fe, que são constituintes majoritários dos argilominerais (Coelho *et al.*, 2007).

Com relação à amostra tratada de montmorilonita (MT-Na) observa-se na Figura 20A que as concentrações extraídas com ácido nítrico encontram-se na faixa entre $1385 \pm 76 \mu\text{g g}^{-1}$ para alumínio e $0,02 \pm 0,001 \mu\text{g g}^{-1}$ de cádmio. Dessa forma, é possível afirmar que concentrações inferiores foram quantificadas nas amostras tratadas de MT-Na.

Na avaliação do processo de tratamento ácido da montmorilonita que está mostrada na Figura 20B, nota-se que a remoção média dos elementos no tratamento ácido foi de 63%. Individualmente, a remoção percentual variou entre 25,9% para Al e 96,2% para Sr. Logo, as maiores porcentagens de remoção foram alcançadas para Mn, Sr e V. Enquanto que Al, Fe e Zn foram os elementos que apresentaram as menores porcentagens de remoção.

Na Figura 20B pode-se observar que na primeira lavagem os elementos que apresentaram as maiores remoções foram As, Cd, Co, Mn e Ni, com porcentagens entre 49 e 87% de remoção. Na segunda lavagem foram extraídos porcentagens significativas de Ba, Cr, Cu, Fe, Sr, V e Zn. Portanto, também para a MT os resultados indicam a eficiência e a importância do duplo tratamento ácido. De fato, alguns trabalhos da literatura relatam que a realização de tratamentos moderados com ácido possibilita a eliminação de impurezas e, ainda, o aumento da área superficial e porosidade dos argilominerais. Assim, com ativações ácidas as propriedades dos argilominerais podem ser potencializadas, favorecendo os processos de sorção (Bhattacharyya e Sen Gupta, 2008; Bisio *et al.*, 2008; Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009).

Através dos resultados mostrados nas Figuras 19 e 20, ficou evidenciado que baixos teores dos elementos foram extraídos da amostra de montmorilonita tratada. Além disso, as concentrações dos elementos extraídos das amostras tratadas de MT-Na foram cerca de 50 vezes superiores às amostras VM-Na, com exceção do As e Pb. Dessa forma, as amostras de VM-Na, apesar do tratamento realizado, apresentaram concentrações elevadas dos elementos e necessitariam passar por um novo tratamento ácido visando eliminar as impurezas resultantes.

Porém, tratamentos drásticos poderiam modificar a sua estrutura cristalina e afetar a sua capacidade de troca iônica do material. Tal fato pode promover a esfoliação das lamelas, gerar o colapso da estrutura e a perda do espaçamento basal destes materiais, minimizando a capacidade de troca catiônica dos argilominerais (Bhattacharyya e Sen Gupta, 2008; Teixeira-Neto e Teixeira-Neto, 2009). Assim, optou-se por não realizar tratamentos mais drásticos com a vermiculita. Portanto, os estudos de sorção e dessorção de elementos traço foram conduzidos com a vermiculita tratada apenas com duas lavagens ácidas.

Para a caracterização das amostras *in natura* e tratada da montmorilonita e vermiculita foram realizadas medidas de difração de raio-X e área superficial. Os espectros de raio-X foram usados para identificar a configuração cristalina e espaçamento basal (*d*) dos argilominerais. Para todas as amostras, os resultados do espaçamento basal e a área superficial estão sumarizados na Tabela 13.

Tabela 13. Espaçamento basal (*d*) e área superficial dos argilominerais *in natura* (MT e VM) e os tratados (MT-Na e VM-Na).

Amostras	Fase Cristalina	2 θ (°)	<i>d</i> (Å)	Área Superficial (m ² g ⁻¹)
MT	Montmorilonita	6,1	14,5	240,0*
	Moscovita	8,86	9,98	
	Quartzo	20,8	-	
MT-Na	Moscovita	8,8	10,05	238,2
	Quartzo	20,8	ND	
VM	Vermiculita	6,3	14,03	28,0
VM-Na	Vermiculita	7,1	12,75	88,4
	Quartzo	26,4	-	

* Dado fornecido pela Sigma-Aldrich

De acordo com a Tabela 13, a montmorilonita *in natura* consiste de uma fase primária, a moscovita, uma fase secundária, montmorilonita, e quartzo como fase minoritária. O pico da montmorilonita se apresentou bastante fraco e alargado, provavelmente em decorrência do tratamento realizado neste argilomineral para a sua comercialização como montmorilonita K-10. Esse tratamento consiste na realização de uma ativação ácida à alta temperatura (Cseri *et al.*, 1995; Claver *et al.*, 2001; Villegas *et al.*, 2005). De acordo com Jiang *et al.*

(2003), este tratamento pode resultar na destruição da estrutura e perda de cristalinidade da MT. O espectro de raio-X da amostra modificada de montmorilonita apresentou baixa cristalinidade e picos mais alargados e menos intensos. Para esta amostra o espaçamento basal da moscovita, assim como, a área superficial não apresentaram mudanças significativas em relação ao material *in natura*. Assim, pode-se afirmar que o tratamento com ácido e saturação com sódio foi importante na purificação do material sem causar alterações significativamente sua estrutura, com relação ao espaçamento basal e área superficial.

O perfil do espectro de raio-X da vermiculita indicou a presença de uma estrutural lamelar com espaçamento basal de 14,03 Å, sugerindo a presença de vermiculita como fase cristalina (de Haro *et al.*, 2004). A vermiculita modificada (VM-Na) apresentou uma menor cristalinidade em relação à VM, com picos menos intensos e com a presença de picos de quartzos. A área superficial da VM-Na foi cerca de três vezes superior que a amostra sem modificação, provavelmente pelo tratamento ácido realizado. De fato, Teixeira-Neto e Teixeira-Neto (2009) relatam que a realização de tratamentos com ácido possibilita a eliminação de impureza e o aumento da área superficial de argilominerais.

5.4. Estudos de Sorção com MT-Na e VM-Na

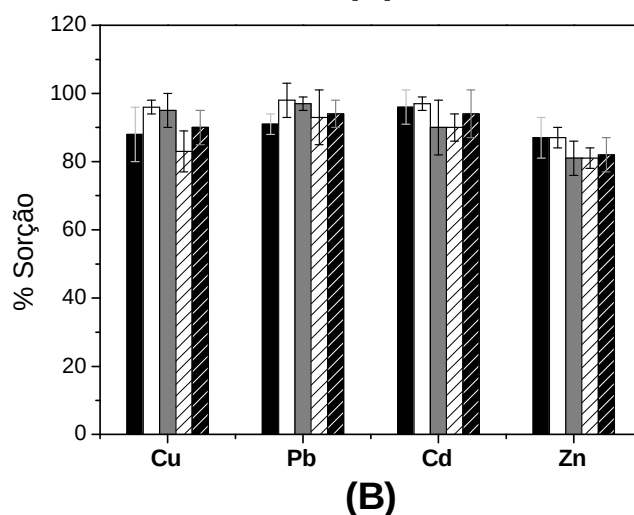
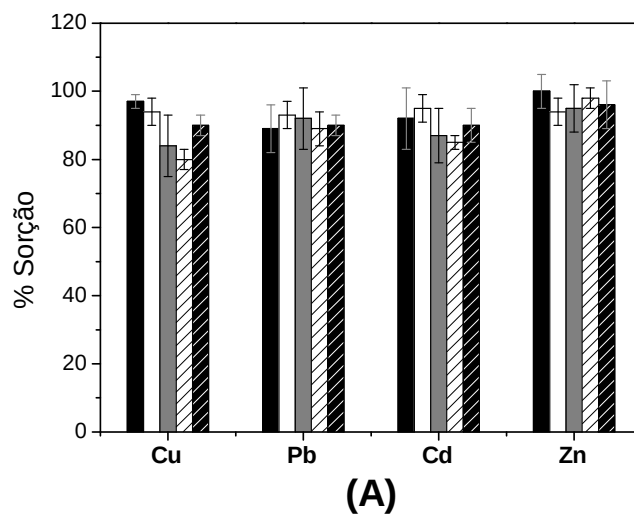
Inúmeros experimentos foram realizados para avaliar a aplicabilidade da montmorilonita (MT-Na) e vermiculita (VM-Na) como material sorvente de elementos traço em diferentes condições experimentais.

A sorção é um processo físico-químico no qual um analito em solução pode ser acumulado nos materiais sólidos com os quais entra em contato. O termo “sorção” é utilizado independentemente da natureza do processo envolvido, que pode incluir troca iônica, adsorção, absorção, interação eletrostática e complexação, etc. Por exemplo, a diferença entre os termos adsorção e absorção deve-se ao grau em que as moléculas da fase líquida interagem com a superfície das partículas da fase sólida. Muitas vezes na literatura, os termos podem ser utilizados como sinônimos (Site, 2001; Nascentes, 2006). Neste trabalho, o termo

“sorção” engloba os processos de adsorção, retenção, absorção, precipitação e fixação dos elementos de interesse.

A magnitude e mecanismo envolvido na sorção de elementos por argilominerais dependem da natureza e das características do material, do tipo de procedimento experimental empregado, das características e propriedades das espécies metálicas, etc. (Bhattacharyya e Sen Gupta, 2006 e 2008; Abollino *et al.*, 2007).

Neste contexto, testes preliminares foram conduzidos com diferentes concentrações dos íons cobre, cádmio, chumbo e zinco para avaliar a eficiência de sorção de diferentes massas dos argilominerais. As condições experimentais estão apresentadas na Tabela 5. Estes ensaios foram realizados em batelada, as massas conhecidas dos argilominerais tratados foram mantidas em contato com as soluções dos íons metálicos por 24 h, sem agitação. Os sobrenadantes resultantes foram utilizados para quantificação dos elementos não sorvidos por DPASV e/ou ICPOES. As concentrações sorvidas foram calculadas pela diferença entre as concentrações adicionadas e não sorvidas. Os resultados alcançados nestes ensaios, expressos em porcentagem de sorção, estão contidos na Figura 21.



1,0 g L⁻¹
 2,0 g L⁻¹
 2,5 g L⁻¹
 10,2 g L⁻¹
 30,2 g L⁻¹

Figura 21. Estudo da massa dos argilominerais no processo de sorção de Cu²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ para **(A)** VM-Na e **(B)** MT-Na. Concentrações das suspensões de VM-Na e MT-Na: 1,0; 2,0; 2,5; 10,2 e 30,2 g L⁻¹. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

De maneira geral, a Figura 21 mostra que as porcentagens de sorção de Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ foram elevadas e variaram entre 80 ± 3 a 100 ± 5% para VM-Na e entre 81 ± 5 a 98 ± 5% para MT-Na, respectivamente. Para cada elemento as porcentagens de sorção não foram diferentes para as diferentes massas dos argilominerais, quando são comparados os valores médios e as

estimativas de desvio padrão. O Teste F mostrou que os desvios padrão não são significativamente diferentes.

O processo de sorção, nas condições avaliadas de pH e força iônica, foi independente da massa de sorvente. Esse comportamento foi, provavelmente, devido à elevada área superficial dos argilominerais e pela grande disponibilidade de sítios de sorção não saturados capazes de interagir com os analitos (Xu *et al.*, 2008). O fácil acesso dos elementos e a quantidade de sítios disponíveis fizeram com que fossem observadas elevada eficiência na sorção dos íons de Cu, Cd, Pb e Zn

Portanto, para ambos os argilominerais o processo de sorção foi independente da massa desses sorventes, de tal modo que as concentrações das suspensões de MT-Na e VM-Na estudadas puderam ser utilizadas em outros ensaios de sorção. Contudo, nos outros estudos realizados foram utilizadas as menores concentrações das suspensões dos argilominerais, de 1,0 a 2,5 g L⁻¹.

Numerosos estudos têm demonstrado a eficiência de argilominerais do tipo 2:1 na sorção de espécies metálicas (Abate e Masini, 2005; Abollino *et al.*, 2007; Bhattacharyya e Sen Gupta, 2008). Porém, na maioria destes estudos de sorção são utilizados experimentos do tipo batelada, que é comumente empregada na sorção de um simples elemento ou de pequeno grupo, geralmente em níveis de concentração de mg L⁻¹. Porém, em sistemas complexos, tais como as águas naturais, vários metais e semimetais estão presentes simultaneamente e em diferentes concentrações (Bradbury e Baeyens, 2005). Dessa forma, resultados de sorção obtida para soluções contendo um ou poucos analitos podem ser completamente diferente daqueles obtidos com grande variedade de elementos, devido aos processos de competição que podem ocorrer nesta situação.

Neste contexto as propriedades de sorção da MT-Na e VM-Na foram estudadas com respeito a uma ampla gama de elementos (As⁵⁺, Ba²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺, V⁵⁺ e Zn²⁺) em pH e força iônica fixos em 7,0 ± 0,5 e 0,01 mol L⁻¹, respectivamente. Esses testes de sorção foram conduzidos sob condições experimentais compatíveis com os ambientes aquáticos, especialmente com relação à utilização de soluções multielementares em concentrações na faixa

de $\mu\text{g L}^{-1}$. A Tabela 14 apresenta os resultados médios e as estimativas de desvio padrão obtida para 20 experimentos de sorção executados em batelada com 2,5 g L^{-1} dos argilominerais tratados.

Tabela 14. Resultados percentuais dos experimentos de sorção de metais e semimetais empregando vermiculita e montmorilonita tratadas.

Elementos	Porcentagem de Sorção (%)			
	VM-Na		MT-Na	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
As	22	2	36	3
Ba	20	3	47	6
Cu	78	2	97	2
Cd	93,9	0,9	95,2	0,9
Co	82	2	89	2
Cr	73	3	58	7
Mn	86	2	61	3
Ni	80	2	83	3
Pb	94,4	0,7	95	2
Sr	52	2	48	1
V	26	3	14	3
Zn	87	3	87	3

De modo geral, nota-se na Tabela 14 que para ambos os argilominerais as porcentagens de retenção dos elementos foram elevadas. Porém, para melhor visualizar diferenças e semelhanças entre os materiais no processo de sorção foi construído um gráfico com os dados da Tabela 14, conforme mostra a Figura 22.

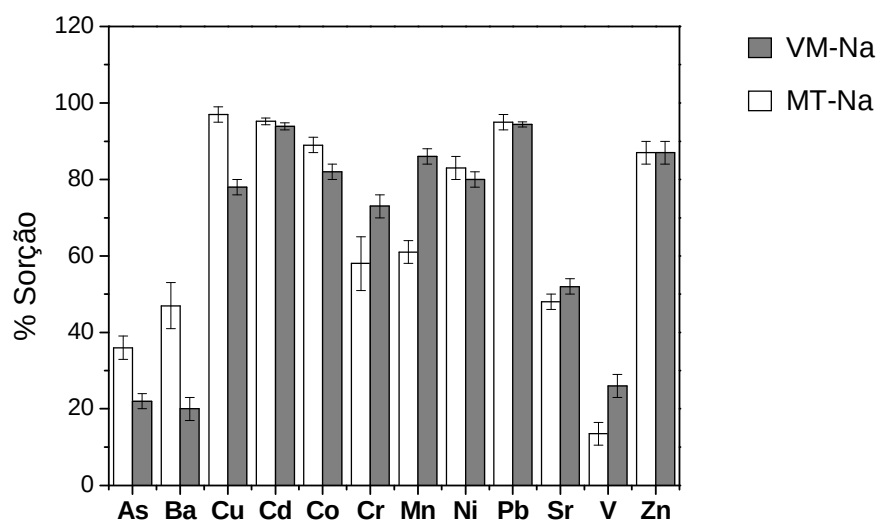


Figura 22. Valores médios percentuais da sorção de metais e semimetais pela vermiculita (VM-Na) e montmorilonita (MT-Na). Os ensaios foram realizados em batelada por 24 h, em pH 7,0 e 0,01 mol L⁻¹ de força iônica e 15 µg L⁻¹ de As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Sr, V e Zn; e 50 µg L⁻¹ de Pb. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

A Figura 22 resume os dados contidos na Tabela 14 que se referem aos resultados obtidos no estudo da sorção de uma gama de elementos traço pela VM-Na e MT-Na. Neste gráfico verifica-se que as porcentagens de sorção Cu, Cd, Co, Ni, Pb e Zn pelos argilominerais foram superiores a 70% e podem ser consideradas elevadas. As porcentagens de sorção do As, Ba, Cr, Mn, Sr e V foram mais baixas e variaram entre 14 ± 3 a 86 ± 2%. Logo, os dados da Figura 22 mostram que existem diferenças e similaridades no processo de sorção dos elementos pelos argilominerais. Pois, a sorção varia de elemento para elemento e também depende do tipo de argilomineral utilizado (Bhattacharyya e Sen Gupta, 2008).

De modo geral, comparando a VM-Na e MT-Na nota-se que a MT-Na apresentou uma maior capacidade de remover os íon de As, Ba, Cu e Co da solução em relação à VM-Na. Este comportamento pode estar relacionado com a área superficial da MT-Na que é cerca de 2 vezes superior à VM-Na. Enquanto que para os elementos Cd, Ni, Pb, Sr e Zn observa-se uma similaridade na sorção para ambos os argilominerais, uma vez que não existem diferenças significativas entre os valores médios e as estimativas de desvio padrão. Estes resultados estão

em acordo com a literatura, pois Abollino e colaboradores (2008) verificaram semelhanças na afinidade da montmorilonita e vermiculita pelos íons metálicos.

A ordem de afinidade entre os elementos e os dois argilominerais foi similar, nas condições adotadas nos experimentos. O processo de sorção dos elementos pela VM-Na seguiu a seguinte ordem: $Pb^{2+} \geq Cd^{2+} > Zn^{2+} \geq Mn^{2+} > Co^{2+} \geq Ni^{2+} \geq Cu^{2+} > Cr^{3+} > Sr^{2+} > V^{5+} \geq As^{5+} \geq Ba^{2+}$. Enquanto que a ordem de afinidade dos elementos pela MT-Na apresentou a seguinte ordem: $Cu^{2+} \geq Cd^{2+} \geq Pb^{2+} > Co^{2+} \geq Zn^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+} \geq Cr^{3+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > As^{5+} > V^{5+}$.

As diferenças de afinidade entre os elementos e os argilominerais estão relacionadas com diversos fatores, incluindo as condições experimentais e as características e propriedades dos elementos e dos argilominerais. As principais condições experimentais que influenciam o processo de sorção são a temperatura, pH, força iônica, tempo e a forma de contato entre os elementos e os sorventes. Aspectos relacionados com as espécies metálicas que afetam o processo de interação com argilominerais são a concentração, a valência, hidrólise, capacidade de competição, tamanho e a forma com que os elementos se encontram em solução, etc. Desse modo, é praticamente impossível estabelecer uma seqüência universal de afinidades (de Aguiar *et al.*, 2002; Bradbyry e Bayenes, 2005; Bhattacharyya e Sen Gupta, 2008; Ijagbemi *et al.*, 2009).

Neste estudo de sorção, cujos resultados estão mostrados na Figura 22, ficou evidenciado que a ordem de retenção dos elementos pela MV-Na e MT-Na foi razoavelmente concordante com a constante de hidrólise (K_h). Este comportamento também foi verificado pelo Abollino e colaboradores (2008) no estudo da interação dos íons de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Mn^{2+} com a vermiculita.

Os elementos Cr^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} possuem as maiores constantes de hidrólise, cujos valores de pK_h são 4,0; 7,9; 7,7 e 9,0, respectivamente. Estes mesmos elementos foram os que demonstraram maiores retenções pelos argilominerais, com exceção dos íons de cromo. Espécies hidrolíticas são reconhecidas como aquelas que são sorvidas preferencialmente e de maneira forte em superfícies minerais em comparação com os cátions livres. Isto ocorre porque as espécies hidrolíticas são facilmente mais dessolvatas em relação aos

íons metálicos livres (Sposito, 1989; Abate e Masini, 2005). Neste caso, ligações do tipo covalente podem ter sido o principal mecanismos de retenção, através da formação de complexos com Cu, Pb e Zn, como resultado da hidrólise dos metais (Moreira e Alleoni, 2010).

É importante ressaltar que as interações entre as espécies metálicas e semimetalicas com a montmorilonita e vermiculita podem ocorrer por diferentes mecanismos. A troca iônica nas camadas interlamelares dos argilominerais é um possível mecanismo, resultado da interação entre os elementos e as cargas negativas permanentes nos argilominerais. Este tipo de interação leva a retenção dos analitos via formação de complexos de esfera externa. O outro mecanismo de interação refere-se à formação de complexos de esfera interna através da interação dos metais com os grupos, SiO^- e AlO^- , presentes na borda das partículas das argilas (Abollino *et al.*, 2007; Bhattacharyya e Sen Gupta, 2008).

Através do programa computacional CHEAQS-PRO P2008.0.9 (Verweij, 2008) foi estimada a especiação dos elementos presentes na solução utilizada nos ensaios de sorção. Os dados obtidos indicaram que sob as condições experimentais empregadas, os elementos que apresentaram porcentagens significativas de formas hidrolisadas foram Cr^{3+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} , com 100, 20 e 14% das concentrações totais, respectivamente.

De acordo com a alta valência de cromo e a presença de 100% de espécies hidrolíticas em solução, previstas pelo CHEAQS, era esperado altas taxas de retenção pela MT-Na e VM-Na. Contudo, este comportamento não foi observado no experimento de sorção, provavelmente devido ao processo de competição entre os íons de cromo e outros elementos por sítios de sorção. Outra razão pelo comportamento observado poderia ser a formação de grandes complexos como o $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$, que representou cerca de 98% das espécies de cromo em solução previstas pelo CHEAQS. A presença destes complexos pode prejudicar a difusão do cromo pela estrutura do argilomineral, contribuindo para a redução da sorção de Cr^{3+} (Bhattacharyya e Sen Gupta, 2008).

Os elementos que apresentaram menor retenção pela VM-Na e MT-Na foram As^{5+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} e V^{5+} , com porcentagens de sorção na faixa entre 14 e 52%.

A baixa afinidade de metais alcalinos terrosos pelos argilominerais pode estar associada com baixas constantes de hidrólise dos elementos e com seu alto grau de hidratação em comparação com outros íons metálicos investigados (de Aguiar *et al.*, 2002). De fato, o uso do programa CHEAQS revelou que as formas predominantes desses elementos em solução foram os cátions hidratados livres, que representam entre 90 e 92% da concentração. As outras formas presentes em solução foram SrNO_3^+ e BaNO_3^+ , que representam de 8 a 10% do teor total.

O arsênio e o vanádio encontram-se presentes em solução na forma de espécies oxianions. Para o arsênio no estado de oxidação +5, arsenato, as formas predominantes são o H_2AsO_4^- e HAsO_4^{2-} . Para o vanadato, as espécies aniônicas são o $\text{VO}_2(\text{OH})_3^-$ e $\text{VO}_2(\text{OH})_3^{2-}$. As cargas negativas geradas nos processos de substituição isomórfica nos argilominerais 2:1 podem exercer repulsão eletrostática frente às espécies aniônicas, minimizando o processo de sorção (Lin e Puls, 2000; Abollino *et al.*, 2008). Portanto, eram esperadas baixas retenções das espécies aniônicas pela MT-Na e VM-Na. A especiação dos elementos estimada pelo CHEAQS mostrou que as espécies majoritárias em solução foram H_2AsO_4^- e $\text{VO}_2(\text{OH})_3^{2-}$, representando 64 e 98% dos teores totais, respectivamente. De modo geral, nota-se que a sorção de arsenato foi mais elevada que o vanadato, provavelmente, devido à presença de carga iônica mais negativa no complexo do vanádio, fortalecendo o processo de repulsão eletrostática.

A interação de ânions com argilominerais é dependente da formação de cargas positivas temporárias nestes materiais. Essa formação ocorre pela associação de íons H^+ com O e OH presentes na superfície dos argilominerais, possibilitando a presença de grupos positivos, como o AlOH^{2+} e FeOH^{2+} , que interagem com as espécies aniônicas (Manning e Goldberg, 1996; Abollino *et al.*, 2008). Mohapatra *et al.* (2007) mostraram que a adsorção de arsenato em argilominerais foi dependente do pH, sendo que a máxima adsorção obtida ocorreu em pH 5,0. Abollino e colaboradores (2008) reportaram que a montmorilonita apresenta uma capacidade mais elevada de sorver o arsenito, As(III), e arsenato, As(V), em relação à vermiculita. Isto é decorrente da formação

de cargas negativas presentes principalmente nas camadas octaédricas na montmorilonita, que são mais protegidas do contato com as soluções contendo arsênio, favorecendo a diminuição da repulsão das espécies aniônicas. A mesma tendência foi observada neste trabalho, uma vez que em média a MT-Na mostrou uma capacidade de sorção um pouco mais elevada que a VM-Na.

Em virtude dos resultados apresentados nos estudos de sorção de metais e semimetais pelos argilominerais é possível concluir que a montmorilonita e vermiculita são capazes de reter eficientemente a maioria dos elementos estudados. Contudo, é importante conhecer quais fatores experimentais podem afetar a eficiência da MT-Na e VM-Na frente à sorção dos metais. Além disso, deve-se estudar o processo de dessorção, ou seja, a extração dos elementos retidos nos argilominerais.

5.4.1. Uso de planejamento fatorial na avaliação de fatores que influenciam a sorção de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn pelos argilominerais.

O processo de interação entre espécies metálicas e materiais sorventes vem sendo amplamente estudado, sendo que inúmeros fatores afetam a resposta observada. Podem-se citar alguns fatores como a natureza e característica dos sorventes, concentração e características dos elementos a serem sorvidos, a presença de ligantes e eletrólitos, granulometria, temperatura, processos de competição entre os metais, pH, entre outros (Bhattacharyya e Sen Gupta, 2006 e 2008).

Para se estabelecer as melhores condições de sorção de inúmeros elementos pela vermiculita e montmorilonita foi necessário avaliar a influência de algumas condições experimentais e determinar as condições de contorno e limite para uso nos dispositivos DGT. Para tal, foram realizadas avaliações multivariadas sobre a influência do pH, força iônica e da concentração dos elementos no seu processo de interação com os argilominerais.

A maioria dos estudos de sorção de espécies metálicas por diversos sorventes encontrados na literatura são realizados com poucos elementos em níveis de concentração de mg L^{-1} , evitando processos de competição entre os

elementos pelos sítios de sorção. Além disso, os estudos da influência de condições experimentais são realizados de modo univariado (Abate e Masini, 2005; Chen e Lu, 2008).

Estratégias univariadas referem-se aos métodos seqüenciais, nos quais são fixadas todas as variáveis do sistema a um valor (nível), com exceção de um deles. Assim, o fator que não é fixado, varia para diversos níveis a fim que se estude a influência desse fator nos experimentos. O processo se repete até que todos os fatores tenham sido avaliados. O uso desse tipo de método faz com que seja realizado um número muito elevado de experimentos e ainda não se considera a influência mútua e a interdependência das variáveis do sistema em estudo. As estratégias univariadas têm se mostrado relativamente inadequadas nos tipos de estudo de sorção evidenciando a necessidade de se empregar estratégias multivariadas para extrair informações relevantes em sistemas complexos através de um número mínimo de experimentos (Cestari *et al.*, 2007).

Portanto, a quimiometria que se refere a aplicação de métodos estatísticos e matemáticos multivariados no estudo de sistemas químicos vem se tornando uma prática essencial e cada vez mais empregada em química analítica (Kubota *et al.*, 2004). Exemplos de aplicações recentes de métodos multivariados em estudos de sorção são ainda bastante reduzidos. Mas pode-se citar o estudo da remoção de gálio de soluções aquosas através da sorção em bentonita usando um planejamento fatorial (Chegrouche e Bensmaili, 2002). Brasil *et al.* (2007) otimizaram as condições da biosorção de cobre, em batelada, em casca de nozes pecã através de um planejamento estatístico. Cestari e colaboradores (2007) também optaram pela metodologia de planejamento fatorial no estudo da remoção de cobre e cobalto de soluções aquosas usando quitosana reticulada.

O planejamento fatorial é uma ferramenta quimiométrica de simples utilização, cuja finalidade é planejar experimentos visando extrair informações relevantes com um número pequeno de ensaios, além da possibilidade de avaliar os resultados de modo multivariado e verificar a dependência das variáveis no sistema estudado. No planejamento fatorial são executados experimentos e efetuam-se operações matemáticas para conhecer os efeitos que cada variável

(fator) em diferentes níveis (valores) causam em um sistema específico (Bruns *et al.*, 2007; Brasil *et al.*, 2007). Dentre os planejamentos fatoriais mais utilizados encontra-se o tipo fatorial 2^k , onde k corresponde ao número de fatores avaliados.

Um planejamento fatorial completo com ponto central, de dois níveis de resposta e três fatores, do tipo 2^3 , foi aplicado no estudo da interação do As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn com a MT-Na e VM-Na. As variáveis estudadas foram o pH, a concentração dos elementos e a força iônica. A escolha para os níveis de cada variável foram baseadas nas condições geralmente encontradas em águas marinhas e continentais, conforme mostra Tabela 6. Neste estudo, foi requerida a realização de oito experimentos do planejamento e três do ponto central, abrangendo todas as combinações dos valores e das variáveis estudadas. A resposta avaliada do sistema foi a porcentagem de sorção dos elementos, cujos resultados obtidos estão contidos na Tabela 15.

Tabela 15. Resultados do planejamento fatorial 2³ realizado no estudo da influência de variáveis na sorção de elementos traço pela VM-Na e MT-Na.

Porcentagem de Sorção (%)												
		Ensaio										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
VM-Na	As	27	9	8	12	7	7	0,9	11	25	21	20
	Ba	36	6	36	8	30	4	69	36	20	22	16
	Cd	97	92	95	100	96	66	96	88	99	82	94
	Co	68	100	72	100	68	88	84	93	100	91	94
	Cr	20	21	12	34	14	58	11	32	41	38	40
	Cu	24	74	31	100	100	98	72	73	95	96	99
	Mn	32	32	27	41	53	33	60	36	94	91	84
	Ni	25	33	35	91	78	28	69	57	76	80	79
	Pb	100	44	91	96	71	87	81	77	71	65	79
	Sr	63	43	62	46	60	51	83	48	53	50	54
	V	0,4	0,6	6	97	5	19	5	18	32	20	24
	Zn	87	100	83	100	87	98	93	97	100	100	100
Porcentagem de Sorção (%)												
		Ensaio										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
MT-NA	As	63	37	5	3	27	48	3	11	25	19	27
	Ba	53	16	57	16	62	42	77	43	42	45	54
	Cd	95	12	96	4	96	7	94	14	30	56	21
	Co	81	34	79	29	91	18	88	25	46	70	45
	Cr	2	3	2	3	59	70	28	77	60	66	64
	Cu	100	97	100	100	100	46	95	99	81	100	82
	Mn	43	8	56	4	86	3	78	2	40	32	35
	Ni	62	19	63	9	88	7	84	12	32	39	35
	Pb	24	11	28	35	81	21	75	65	43	35	44
	Sr	65	36	64	25	65	48	81	46	43	50	48
	V	19	11	12	1	47	9	3	21	17	11	13
	Zn	78	25	100	2	95	2	82	11	80	90	82

A partir dos dados mostrados na Tabela 15 ficou evidente que existem diferenças no processo de interação entre os elementos com os argilominerais. De modo geral, nota-se que as sorções foram influenciadas de maneira pronunciada pelas condições experimentais. De acordo com o Abollino e colaboradores (2008) a interação de espécies metálicas com a montmorilonita e vermiculita pode ocorrer por diversos mecanismos. Um deles refere-se a interação dos analitos com as cargas negativas permanentes nos argilominerais, via formação de complexos planares de esfera externa. No outro mecanismo, a interação ocorre entre os elementos e os grupos Al-O⁻ e Si-O⁻ via formação de complexos de esfera interna. Ambos os processos são influenciados pelo pH e força iônica de maneira

diferenciada. Para interpretação dos efeitos da força iônica, pH e concentração dos elementos nos planejamentos fatoriais para os elementos foram construídos diagramas esquemáticos que estão apresentados na Figura 23.

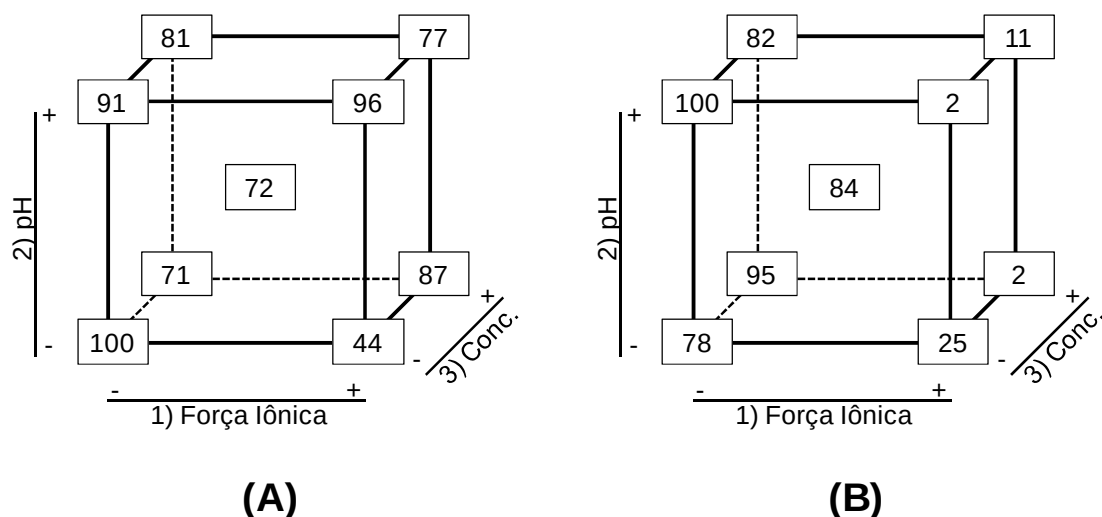


Figura 23. Diagramas para interpretação dos efeitos da força iônica, pH e concentração dos elementos nos planejamentos fatoriais 2^3 realizados no estudo do sorção de elementos traço pelos argilominerais. Resultados para interação (A) do chumbo com a VM-Na e (B) do zinco com a MT-Na. Os valores apresentados nestes diagramas representam a média das porcentagens de sorção para cada ensaio.

A Figura 23 apresenta somente os resultados em termos de percentagem de sorção para chumbo com VM-Na e zinco com MT-Na, pois esses são representativos para todos os outros elementos. A Figura 23A ilustra que a melhor condição no processo de sorção do chumbo pela vermiculita encontra-se nos níveis (- - -), o que corresponde à $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de força iônica, pH 5,0 e $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ dos elementos. Além disso, é possível observar que quando ocorre um aumento nos três fatores estudados (+ + +) ocorre uma diminuição de 23% no processo de sorção. Portanto, esse comportamento pode indicar que a resposta do sistema é afetada pelas três variáveis. Com relação a Figura 23B, a melhor condição no processo de sorção do zinco pela montmorilonita encontra-se nos níveis (- + -), o que responde à $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ de força iônica, pH 8,0 e $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ dos elementos. As piores condições da sorção do zinco são obtidas nos níveis (+ + -) e (+ - +),

indicando que os três fatores estudados podem afetar o processo de sorção do zinco pela MT-Na.

Porém, para uma melhor avaliação dos resultados obtidos nos planejamentos fatoriais foram realizados tratamentos estatísticos das respostas obtidas (Tabela 15). Foram calculados os efeitos que cada variável causam na sorção dos elementos pelos argilominerais. O efeito pode ser definido como a alteração ocorrida na resposta quando se move do nível mais baixo (-) para o nível mais alto (+). Esses efeitos podem ser classificados em principais e de interação. Os efeitos principais são definidos como um efeito causado no sistema por uma das variáveis quando seu nível passa de um valor para outro. Os efeitos de interação representam o efeito causado no sistema em estudo pela interação de todas as variáveis. Ou seja, quando o efeito de uma variável depende do nível da outra, ocorre uma interação entre as variáveis e tem-se um efeito de interação. Os efeitos de interação podem ser de 2ª, 3ª ou de ordem superior, de acordo com o número de fatores considerados no planejamento quimiométrico (Eiras *et al.*, 1999).

Os efeitos principais e de interação foram calculados para cada elemento pela subtração do valor obtido do somatório das porcentagens de sorção dos experimentos com sinais de contraste positivo e o valor da soma das porcentagens de sorção dos experimentos com sinais de contraste negativo. O resultado obtido foi dividido por quatro (Bruns *et al.*, 2007). As estimativas de desvio padrão dos efeitos foram calculadas com os dados dos experimentos de ponto central. Os sinais de contraste necessários para os cálculos estão contidos na Tabela 6 e os valores médios das respostas utilizadas nos cálculos de efeitos estão contidos na Tabela 15. A Tabela 16 mostra os valores calculados para todos os efeitos e suas respectivas estimativas de desvio padrão para cada elemento estudado.

Tabela 16. Efeitos calculados para os planejamentos fatoriais 2³ e suas estimativas de desvio padrão.

		Média	Efeitos Principais			Interação de 2 e 3 Fatores				Desvio Padrão
			1*	2*	3*	12	13	23	123	
VM-Na	As	10 ± 1	-0,7	-4	-8	8	6	4	-3	2,3
	Ba	28 ± 2	-29	18	13	-1	-0,08	17	-2	3,4
	Cd	91 ± 5	-9	7	-10	8,	-9	4	3	9,0
	Co	87 ± 2	17	1	3	2	-13	-0,7	3	4,6
	Cr	25,3 ± 0,8	22,1	-6,0	7,2	-0,3	10,7	-8,5	-10,9	1,5
	Cu	71 ± 1	29,6	-4,7	28,8	5,6	-30,1	-21,5	-3,9	2,1
	Mn	39 ± 3	-8	3	13	2	-15	1	-4	5,5
	Ni	52 ± 1	0,2	22,0	12,0	21,6	-31,5	-11,5	-2,4	2,1
	Pb	81 ± 3	-10	11	-4	10	16	-11	-20	6,8
	Sr	57 ± 1	-19,9	5,3	7,0	-5,9	-1,9	4,4	-7,7	2,2
	V	19 ± 3	30	-25	-14	23	-16	-25	-22	6,0
	Zn	93 ± 0	11	0,6	1	-0,8	-4	3	-3	0,0
MT-Na	As	25 ± 2	0,3	-38	-5	3	14	8	-10	4,3
	Ba	46 ± 3	-33	5	21	-5	6	3	-3	6,3
	Cd	52 ± 9	-86	-0,7	1	0,07	2	3	4	18,3
	Co	56 ± 7	-58	-1	-0,2	1	-10	3	3	14,1
	Cr	30 ± 2	15	-6	56	9	14	-6	9	3,3
	Cu	92 ± 5	-14	13	-14	15	-12	11	14	10,8
	Mn	35 ± 2	-62	-0,3	14	-3	-18	-4	6	3,8
	Ni	43 ± 2	-63	-2	9	-0,3	-14	3	4	3,5
	Pb	43 ± 2	-19	17	36	17	-16	3	8	4,7
	Sr	54 ± 2	-30	0,05	12	-8	4	7	-1	3,2
	V	15 ± 2	-10	-12	9	13	-0,4	-4	-15	3,0
	Zn	49 ± 3	-79	-1	-4	-6	-3	-0,6	16	5,3

*1: força iônica; 2: pH; 3: concentração dos elementos

Na Tabela 16 estão apresentados os resultados dos cálculos dos efeitos médios, principais e de interação. Através dos valores desses efeitos pode-se avaliar se um fator ou um conjunto de fatores influenciaram o processo de sorção. Para tal realizaram-se a comparação entre os valores dos efeitos e as estimativas dos desvios padrão para cada elemento. A seguir são apresentadas as discussões sobre o comportamento observado para cada elemento a partir dos dados contidos nas Tabelas 15 e 16.

Para o As(V) pode-se afirmar que os valores dos efeitos de interação dos fatores estudados foram significativos na sorção pelos dois argilominerais. Porém, para a vermiculita o efeito de interação 12, de segunda ordem, foi significativo. Isto

indica que com o aumento da força iônica juntamente com o pH ocorre uma diminuição do processo de sorção. Para a montmorilonita os fatores pH, força iônica e concentração agiram, de modo simultâneo, no sentido de minimizar a sorção do As(V).

Mohapatra e colaboradores (2007a, 2007b) relatam que a sorção do As(V) pelos argilominerais é altamente dependente do pH e idealmente a sorção deve ser realizada na faixa de pH entre 2,0 e 5,0. Contudo, de acordo com os resultados do planejamento fatorial esse comportamento só é verificado na condição de baixa força iônica para VM-Na. Para a MT-Na porcentagens elevadas de sorção são obtidas em condições de baixo pH, juntamente com baixa força iônica e concentração de As. É importante destacar que muitos trabalhos relacionam a sorção de espécies de arsênio, aniônicas, com a presença de óxidos de Fe, Mn e Al na estrutura do sorvente, devido à dependência da formação de sítios de carga positiva nas superfícies dos argilominerais pela associação dos íons H^+ com O e OH (Puls e Lin, 2003; Deschamps *et al.*, 2003; Chakraborty *et al.*; 2007). Contudo, de acordo com os resultados dos planejamentos a formação de sítios de carga positiva não depende somente da presença de H^+ , mas também da presença de cátions que podem competir com íons H^+ . Portanto, em situações de alta força iônica, a formação de sítios com carga positiva temporária como $AlOH_2^+$ e $FeOH_2^+$ pode ser prejudicada, minimizando o processo de sorção do arsênio. Como a sorção do arsenato foi dependente da força iônica e pH, os resultados sugerem que o mecanismo de sorção pode ocorrer via troca iônica e pela formação de complexos de esfera interna com os grupos SiO^- e AlO^- na forma protonada.

Assim, fica evidenciada a importância de se estudar a sorção em condições multivariadas, uma vez que a interação dos fatores apresenta papel importante no processo de sorção do As pelos argilominerais. A MT-Na e a VM-Na podem ser utilizadas com maior eficiência na sorção de As em ambientes aquáticos não impactados e que apresentem valores baixos de pH e força iônica.

A sorção do bário pela MT-Na foi a mais elevada para as diversas condições experimentais estudadas. Para este mesmo argilomineral, nota-se que

o efeito de interação dos fatores não foi significativo e, deste modo a avaliação dos efeitos foi realizada isoladamente para cada variável. A força iônica foi o fator mais influente na sorção, sendo alcançadas porcentagens mais elevadas em condições de baixa força iônica. Tal comportamento está condizente com o trabalho de Zhang *et al.* (2001) que mostram a dependência da força iônica na interação do bário com montmorilonita, pois o mecanismo de sorção deve-se à atrações eletrostáticas. Assim, com maiores concentrações de Na^+ no meio podem ocorrer competições entre os íons de Ba^{2+} e Na^+ por sítios negativos dos argilominerais, minimizando a sorção deste elemento.

Para a VM-Na, a sorção de Ba^{2+} foi influenciada pelo aumento simultâneo do pH e da concentração deste elemento. Pode-se afirmar que retenções eficientes de bário pela VM-Na podem ser alcançadas em ambientes marinhos (pH 8) e com concentrações mais elevadas deste metal. Além disso, diferentemente dos mecanismos de interação do bário com a montmorilonita, o processo de sorção pela vermiculita foi dependente do pH e pode indicar a formação de complexos de esfera interna com os grupos SiO^- e AlO^- . Assim, em condições de baixo valor de pH os grupos silanol e aluminol encontram-se protonados e menos disponíveis para reter o bário.

No que diz respeito ao Cd^{2+} , porcentagens mais elevadas de sorção foram observadas com VM-Na. Para ambos os argilominerais foi observado que o efeito de interação dos fatores não foi significativo e, deste modo a avaliação dos efeitos pode ser realizada isoladamente para cada variável. Para a VM-Na a sorção do cádmio foi pouco influenciada pelos fatores, sendo que o aumento da concentração dos metais na solução afetou negativamente a sorção. Para a MT-Na, o aumento da força iônica diminuiu drasticamente a sorção do cádmio. O aumento da força iônica enriquece a solução com íons Na^+ que competem pelos sítios de sorção da montmorilonita, especialmente nos sítios planares. Assim, este resultado indica que sorções mais elevadas podem ser obtidas em ambientes de águas doces de baixa força iônica e que o processo de interação do cádmio com a montmorilonita pode ocorrer por troca iônica (Abollino *et al.*, 2008).

Na sorção do cobalto pela vermiculita foi evidenciada a influência da interação dos fatores 13, força iônica e concentração dos elementos, indicando que menores porcentagens de sorção foram obtidas quando ocorreu um aumento destes fatores. Para a montmorilonita, no processo de sorção não houve influência dos efeitos de interação. Assim, a sorção somente foi afetada negativamente pelo aumento da força iônica do meio. O processo de sorção deste elemento pela montmorilonita e vermiculita está descrito na literatura. Contudo, o mecanismo deste processo ainda não é completamente compreendido, sendo assim, diferentes resultados podem ser observados dificultando a comparação entre os mesmos (Kara *et al.*, 2003; Chen e Lu, 2008). Os resultados do planejamento fatorial sugerem que o mecanismo de interação do cobalto com ambos os argilominerais pode ocorrer por troca iônica, com a formação de complexos de esfera externa, devido a dependência da força iônica na sorção.

O efeito de interação das três variáveis estudadas influenciou o processo de retenção do Cr^{3+} pelos argilominerais. Para a VM-Na a sorção diminuiu com o aumento do pH, concentração dos metais e força iônica. Um comportamento oposto foi verificado para a MT. Deste modo, nota-se que a interação entre o cromo e os argilominerais ocorre de maneira diferente para os dois argilominerais. Por exemplo, Álvarez-Ayuso e García-Sánchez (2003) estudaram a sorção de Cr^{3+} pela bentonita e verificaram que o aumento do pH ocasionou um aumento na sorção, devido a precipitação deste elemento na forma de hidróxido, favorecendo o processo de retenção. Bhattacharyya e Sen Gupta (2006) evidenciaram que a formação de complexos de hidróxidos de cromo, em valores altos de pH, prejudica a difusão dos íons pela superfície da kaolinita e portanto, reduz a sorção de Cr^{3+} .

Porcentagens elevadas da sorção do íon cobre foram obtidas com a montmorilonita, e nota-se que a sorção este elemento foi pouco influenciada pelos três fatores estudados no planejamento, sugerindo que este íon possui um grau de interação mais acentuado por este argilomineral. Porém, nota-se que com o aumento dos fatores há um favorecimento no processo de sorção. Para a vermiculita, foi verificado um efeito de segunda ordem significativo, ou seja, com o aumento da força iônica e da concentração dos elementos em solução o processo

de sorção do cobre foi desfavorecido. Este fato pode estar relacionado com competição de outros íons com o cobre pelos sítios de sorção da vermiculita (Frost e Griffin, 1977). Assim, a MT-Na pode ser aplicada eficientemente na sorção do Cu^{2+} em ambientes aquáticos independente das condições do meio.

Para os íons Mn^{2+} e Ni^{2+} foi verificado que o aumento simultâneo da força iônica e da concentração de elementos em solução influenciou negativamente no processo de sorção destes elementos pelos dois argilominerais. A remoção de Mn^{2+} de matrizes aquosas não tem sido muito estudada, o que dificulta a comparação entre resultados obtidos e a literatura (Bhattacharyya e Sen Gupta, 2008). Fan e colaboradores (2009) descrevem que a sorção de Ni^{2+} por argilominerais depende fortemente da força iônica, pois o mecanismo de retenção deste elemento é mais suscetível à alteração deste fator.

De acordo com os dados do planejamento fatorial a sorção de manganês e níquel por ambos os argilominerais foi independente do pH e dependente da força iônica. Assim, esses resultados podem indicar que o processo de interação ocorre por troca iônica. Xu *et al.* (2008) relataram que a adsorção de níquel pela montmorilonita foi dominado pela troca iônica e também pela formação de complexos de esfera interna com os grupos silanol e aluminol.

A VM-Na apresentou uma capacidade mais elevada em sorver os íons Pb^{2+} . A interação do pH, força iônica e concentração influenciaram negativamente a sorção deste elemento por esse argilomineral. Para a MT-Na foi observado a influência simultânea e positiva do aumento da força iônica e do pH no sentido de favorecer a sorção. De acordo com Zhang e Hou (2008) se o processo de retenção do chumbo não diminui com aumento de força iônica fica caracterizado que este processo não se deve às interações eletrostáticas, pois está relacionado com ligações químicas estabelecidas dos íons de Pb com a montmorilonita.

A sorção do estrôncio pela vermiculita foi influenciada significativamente pelos três fatores avaliados no sentido de minimizar a sorção. Enquanto que a interação do Sr^{2+} com a MT-Na foi influenciada negativamente pela ação conjunta de dois fatores, aumento da força iônica e do pH do meio.

Para o vanádio, observa-se que os valores dos efeitos de interação foram significativos no processo de sorção pela MT-Na e VM-Na. Especialmente, a interação do pH, força iônica e concentração agiram, de modo simultâneo, no sentido de minimizar a sorção desta espécie. O comportamento do vanádio em solução é fortemente controlado pelo seu estado de oxidação e o processo de sua sorção em argilominerais está relacionada com a presença de óxidos de ferro nas estruturas dos sorventes (Peacock e Sherman, 2004). Portanto, o processo de sorção depende do pH de maneira semelhante ao arsênio, mas também é influenciado ao mesmo tempo pela força iônica e concentração.

Para o zinco, a sorção pela vermiculita foi influenciada significativamente apenas pela força iônica. Assim, o processo de interação do zinco pode ser influenciado pela presença de íons Na^+ , podendo ocorrer processo de competição pelos sítios de sorção deste argilomineral. Para a MT-Na a interação do pH, força iônica e concentração dos elementos apresentaram um valor positivo, indicando um aumento no processo de sorção quando os fatores apresentaram seus maiores níveis. Portanto, a montmorilonita pode ser empregada com uma eficiência mais elevada na sorção de zinco em ambientes marinhos que apresentem concentrações elevadas deste elemento.

Pelo que foi exposto, pode-se constatar que o planejamento fatorial foi uma valiosa ferramenta na avaliação da influência de inúmeros fatores na sorção de metais e semimetais pelos dois argilominerais. Assim, foram conhecidas as condições de contorno e limites do uso da MT e VM como materiais sorventes. Com um número pequeno de experimentos, inúmeras informações foram obtidas para uma ampla gama de elementos, fato inédito na literatura, uma vez que os trabalhos sobre sorção geralmente se concentram em um elemento de interesse ou um pequeno grupo de elementos. Além disso, sem o uso desta ferramenta estatística interações importantes entre os fatores estudados não seriam detectadas. Logo, com a comprovação da eficiência da vermiculita e da montmorilonita no processo de sorção de elementos traço e o estabelecimento de condições limites para o uso dos mesmos, foi necessário investigar o processo de dessorção. Isto é decorrente do fato que para aplicação dos argilominerais em

dispositivos DGT é indispensável que os elementos retidos na fase sorvente sejam dessorvidos facilmente e eficientemente.

5.5. Estudos de Dessorção dos Elementos Previamente Sorvidos na MT-Na e VM-Na.

A dessorção é o processo que envolve a liberação das espécies de interesse que foram previamente sorvidas em uma fase sólida para a fase aquosa. Para que os argilominerais possam ser empregados nos dispositivos DGT é desejável que estes apresentem um ótimo desempenho no processo de sorção e também na dessorção de elementos.

Os estudos de sorção de íons metálicos por diversos argilominerais são numerosos na literatura, enquanto os estudos de dessorção são limitados. Muitos trabalhos detalham o processo de dessorção de metais em matrizes tais como solos e sedimentos através do uso de diversos extratores (Shirvani *et al.*, 2006). É importante relatar que geralmente, os argilominerais encontram-se presentes nessas matrizes. Os extratores atuam modificando as interações do íon metálico com a fase sólida, promovendo a solubilização do metal para que possa ser quantificado.

Os procedimentos de extração de espécies metálicas de solos e sedimentos não são padronizados o que dificulta a realização de avaliações comparativas, pois dependendo do tipo de extrator a liberação dos elementos pode variar de acordo com a forma de interação que os elementos se encontram sorvidos na fração sólida. Geralmente, esses métodos envolvem o uso de diferentes extratores que podem ser empregados em separado ou em conjunto, dependendo da sua finalidade. O uso de diversos extratores, cujo protocolo é conhecido como extração seqüencial, possibilita a liberação de diferentes frações dos elementos. Isso ocorre porque dependendo do tipo de extrator é possível transferir os íons metálicos que estão fracamente ou fortemente sorvidos para a fase aquosa (Tessier *et al.*, 1979, Rodrigues, 2008). Os extratores que são mais utilizados em protocolos de extração seqüencial, são o $MgCl_2$, $CaCl_2$, CH_3COOH , CH_3COONa , HF , HCl , $HClO_4$, entre outros.

Neste trabalho, inicialmente foram testados os extratores HCl, HNO₃, CaCl₂ e NaNO₃ na concentração de 1,0 mol L⁻¹ para a dessorção de Cd²⁺, Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺. Para tal, os elementos de interesse foram dessorvidos das amostras *in natura* dos argilominerais durante 24 h.

A escolha pelas amostras *in natura* dos argilominerais para realizar os testes preliminares de dessorção deve-se ao fato que a concentração dessorvida de todos os elementos estaria acima do limite de quantificação do método utilizado nas determinações. As concentrações das amostras *in natura* são mais elevadas em relação as amostras tratadas dos argilominerais. Os experimentos foram realizados em triplicata e os resultados obtidos estão presentes na Tabela 17.

Tabela 17. Resultados médios dos experimentos de dessorção dos elementos empregando diferentes extratores para as amostras *in natura* VM e MT.

	HNO ₃	Porcentagem de Dessorção - VM		
		HCl	NaNO ₃	CaCl ₂
Cd	85,0 ± 0,5	80,0 ± 0,7	ND	12 ± 8
Co	70,9 ± 0,9	78 ± 4	1,7 ± 0,2	4,6 ± 0,2
Cr	63 ± 2	64 ± 3	0,1 ± 0,2	0,5 ± 0,3
Cu	97 ± 1	99 ± 1	1,1 ± 0,8	0,4 ± 0,3
Fe	100 ± 1	100 ± 2	0,3 ± 0,2	0,2 ± 0,2
Mn	96,7 ± 0,4	95 ± 2	0,5 ± 0,1	28 ± 3
Ni	104 ± 2	106 ± 2	0,6 ± 0,9	102 ± 13
Pb	87 ± 4	80 ± 2	ND	5 ± 2
Zn	85 ± 12	94 ± 9	0,2 ± 0,1	25 ± 12
		Porcentagem de Dessorção - MT		
Cd	85,0 ± 0,3	81 ± 3	ND	ND
Co	87 ± 4	91 ± 2	ND	96 ± 2
Cr	104 ± 5	82 ± 4	8 ± 7	46 ± 12
Cu	90 ± 3	85 ± 2	ND	ND
Fe	96,0 ± 0,3	96 ± 2	3 ± 4	5,00 ± 0,07
Mn	98 ± 2	99,0 ± 0,3	56 ± 3	103 ± 3
Ni	91 ± 4	96 ± 4	47 ± 48	46 ± 14
Pb	90 ± 2	83 ± 8	ND	36 ± 32
Zn	96 ± 6	103 ± 5	35 ± 10	52 ± 15

ND: não determinado

Os dados presentes na Tabela 17 referem-se a porcentagem de dessorção dos elementos presentes na amostra *in natura* da vermiculita e montmorilonita. As porcentagens foram calculadas em função da concentração dos elementos

extraídos dos argilominerais, cujos resultados estão mostrados na Tabela 12. Para facilitar a interpretação dos resultados da Tabela foram construídos gráficos que estão expostos na Figura 24.

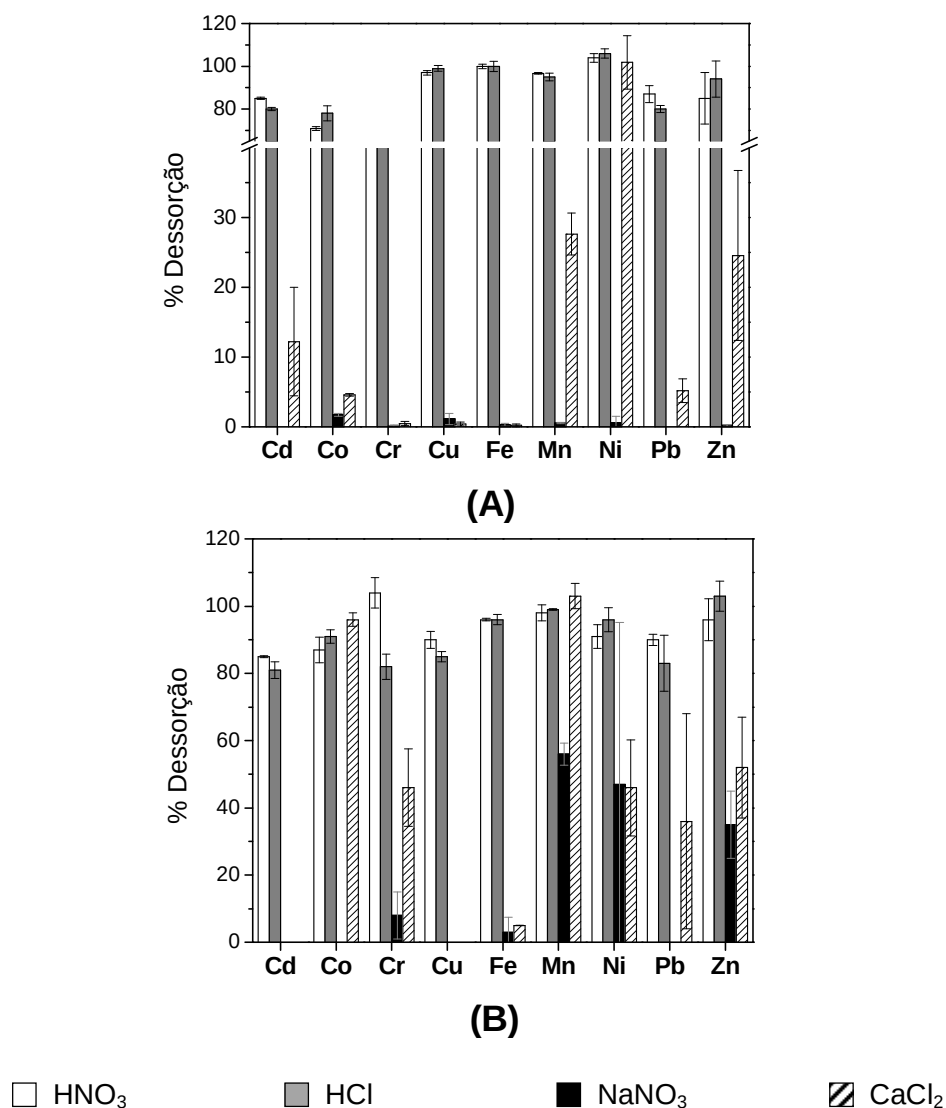


Figura 24. Comparação dos resultados obtidos no estudo da dessorção dos elementos empregando diversos extratores para as amostras *in natura* da vermiculita **(A)** e montmorilonita **(B)**. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

Os resultados médios alcançados nos ensaios conduzidos com diversos extratores na dessorção de espécies metálicas estão mostrados na Figura 24A para a VM e a Figura 24B para a MT. Nota-se claramente que as porcentagens

dos íons metálicos dessorvidos de ambos os argilominerais foram bastante superiores com o uso de extratores ácidos. Para ambos os argilominerais, as porcentagens de dessorção para as espécies metálicas foram superiores a 70% com o emprego de soluções de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 e HCl , com exceção do cromo. As porcentagens de dessorção do cromo da VM foram 63 ± 2 e $64 \pm 3\%$ com o uso de HNO_3 e HCl , respectivamente.

Através do teste estatístico F foi comparado o conjunto de dados obtidos da dessorção com solução ácida. Os resultados do teste F indicaram que não existem diferenças significativas nos valores de desvio padrão comparados ao nível de 95%. Assim, a dessorção dos elementos metálicos pode ser realizada satisfatoriamente com ácido nítrico e ácido clorídrico.

A dessorção dos íons metálicos não foi eficiente com o emprego de NaNO_3 e CaCl_2 , pois na maioria dos casos, as porcentagens de dessorção foram inferiores a 50%. Em muitos casos, esses extratores se mostraram completamente ineficientes da remoção os metais dos argilominerais. Também se observa que as estimativas de desvio padrão foram elevadas, indicando uma elevada dispersão dos valores das triplicatas. Este fato pode estar relacionado com a presença de altas concentrações de Na^+ e Ca^{2+} presentes na amostra, que podem ter provocados efeitos interferentes nas medidas realizadas por ICPOES. A presença de elementos facilmente ionizáveis como o Na, K e Ca pode acarretar em desvios das determinações, devido à alterações na temperatura da tocha e também possíveis efeitos de memória (Trevisan e Nóbrega, 2007). Neste caso para minimizar as interferências, as determinações deveriam ser realizadas com o emprego de curvas analíticas com o mesmo meio das amostras, ou seja, na presença de íons sódio ou cálcio. Essa alteração faz com que as amostras sejam analisadas em separado acarretando em diminuição na frequência analítica e do aumento do custo das medidas. Esses aspectos inviabilizaram a utilização de NaNO_3 e CaCl_2 como extratores.

Portanto, o emprego de soluções ácidas foi indicado para realizar outros testes de dessorção de elementos dos argilominerais. Outros 20 ensaios de dessorção foram conduzidos para uma ampla gama de elementos; As, Cd, Co, Cr.

Cu, Mn, Ni, Pb, V e Zn que foram previamente retidos nos argilominerais tratados (Tabela 14). Nestas extrações foram utilizadas soluções de 1,0 mol L⁻¹ de HNO₃ e HCl. Os resultados médios obtidos nestes ensaios estão descritos na Tabela 18.

Tabela 18. Resultados dos experimentos de dessorção dos elementos sorvidos na VM-Na e MT-Na utilizando HNO₃ e HCl como extratores.

	Porcentagem de Dessorção (%)			
	VM-Na		MT-Na	
	HNO ₃	HCl	HNO ₃	HCl
As	73 ± 1	53 ± 3	97 ± 9	65 ± 2
Ba	105 ± 2	89 ± 1	89 ± 2	87 ± 1
Cd	86 ± 4	88 ± 1	69 ± 4	70 ± 1
Co	94 ± 9	97,4 ± 0,8	80,4 ± 0,4	81 ± 3
Cr	97 ± 3	96,5 ± 0,4	66 ± 2	33 ± 4
Cu	78 ± 1	79 ± 2	94 ± 5	94 ± 1
Mn	97 ± 3	96,1 ± 0,7	102 ± 6	103 ± 6
Ni	91 ± 10	95 ± 3	84 ± 1	88 ± 7
Pb	79 ± 4	89,0 ± 0,3	78 ± 6	76 ± 2
Sr	83 ± 3	85 ± 4	88 ± 1	92 ± 4
V	102 ± 2	98 ± 2	77 ± 3	80 ± 7
Zn	106 ± 5	103 ± 10	85 ± 6	87 1

Conforme os dados presentes na Tabela 18, para ambos os argilominerais observa-se que as porcentagens de dessorção variaram entre 69 ± 4 e 106 ± 5% com o uso de HNO₃ como extrator. Enquanto que para o HCl, as porcentagens de dessorção variaram entre 33 ± 4 e 103 ± 10%. Para a maioria dos elementos estudados, as porcentagens de dessorção foram elevadas (> 80%), indicando que a dessorção pode ser realizada satisfatoriamente com o emprego de soluções ácidas.

De acordo com Rybicka *et al.* (1995), a liberação de elementos sorvidos dos argilominerais dependem da característica do sorvente, dos mecanismos envolvidos na processo de sorção, do tipo e da concentração dos extratores utilizados. Interações mais fracas envolvidas na retenção de elementos com os argilominerais podem ser mais facilmente rompidas, possibilitando obter maiores porcentagens de dessorção. Com os dados da Tabela 18 gráficos comparativos foram construídos e estão mostrados na Figura 25.

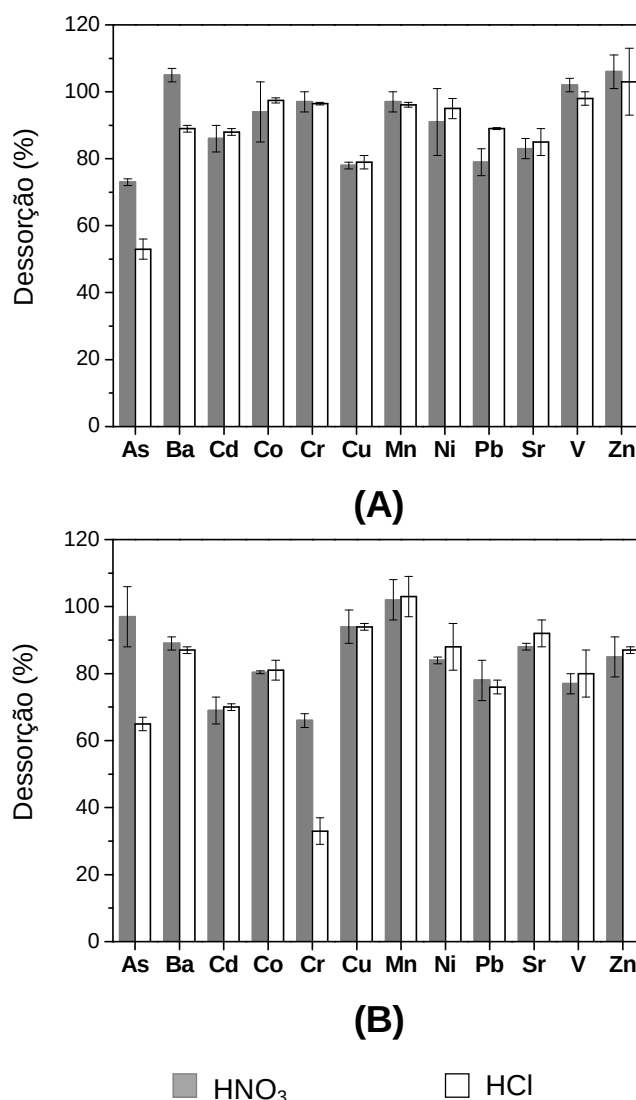


Figura 25. Porcentagens de dessorção obtidas utilizando ácido nítrico e clorídrico como extratores para elementos previamente sorvidos na VM-Na **(A)** e MT-Na **(B)**. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

Na Figura 25A estão mostradas as porcentagens de dessorção dos elementos obtidos com o uso de diferentes extratores para a vermiculita. De modo geral, independentemente do extrator empregado, as porcentagens de dessorção para os elementos foram elevadas, maiores ou iguais a 80%, com exceção do arsênio. Além disso, verifica-se que para a maioria dos elementos (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Sr, C e Zn) os valores médios de dessorção não apresentam diferenças

significativas com o uso de HNO_3 e HCl . Enquanto que para As e Ba maiores porcentagens de dessorção foram alcançadas com o ácido nítrico.

Para a montmorilonita, os dados de dessorção estão comparados na Figura 25B e indicam que para arsênio e cromo maiores porcentagens de dessorção foram obtidas com o ácido nítrico. Enquanto que, no restante dos casos, as médias de dessorção alcançadas com os dois extratores não apresentaram diferenças significativas.

Portanto, a partir dos resultados apresentados é possível concluir que os argilominerais, montmorilonita e vermiculita, são uma alternativa promissora nos dispositivos DGT de baixo custo, pois podem ser empregados de maneira satisfatória como materiais sorventes de espécies metálicas. Cabe ressaltar que os casos menos eficientes de sorção ou dessorção não inviabilizam o uso dos argilominerais nos dispositivos DGT, pois podem ser utilizados fatores de correção (f_e) nos cálculos dos metais retidos na fase sorvente nos dispositivos DGT, conforme mostra a Equação 2. Assim sendo, estudos foram realizados com relação ao desenvolvimento dos dispositivos modificados com argilominerais.

5.6. Desenvolvimento de Dispositivos DGT Modificados com Montmorilonita ($\text{DGT}_{\text{MT-Na}}$)

Para o desenvolvimento dos dispositivos DGT modificados com argilominerais optou-se pelo emprego da montmorilonita como fase sorvente em substituição à Chelex. Esta escolha foi baseada na maior pureza das amostras tratadas da montmorilonita, assim como na elevada eficiência observada nos processos de sorção e dessorção para uma ampla gama de elementos traço.

Desta forma, para a preparação dos dispositivos modificados com montmorilonita inúmeros testes foram realizados. Inicialmente diferentes massas de MT-Na foram testadas na formação de filmes finos com o formato de disco para serem colocados nas bases plásticas dos dispositivos DGT, conforme esquema mostrado na Figura 6. Foram confeccionados discos de montmorilonita com diâmetros de 2,5 cm empregando membranas de nitrato de celulose como suporte. A massa testada variou entre 0,05 a 0,5 gramas de MT-Na.

Nestes testes foi observada a uniformidade e a espessura dos discos formados com a MT-Na. Discos mais uniformes foram obtidos com $0,14 \pm 0,06$ g de MT-Na. As espessuras dos discos de MT-Na variaram entre 0,053 e 0,075 cm. Estas espessuras dos discos de MT foram semelhantes às espessuras da fase ligante dos dispositivos DGT comerciais, que apresentam em média, 0,080 cm de espessura (DGT Research, 2009).

Após se estabelecer a melhor massa de montmorilonita a ser empregada nos dispositivos DGT modificados, avaliou-se a fixação da fase sorvente nos dispositivos. Buscou-se realizar a fixação da MT-Na de maneira similar aos dispositivos convencionais, que são comercializados pela DGT Research Ltd. Dessa forma, é relevante mostrar a forma de preparação dos dispositivos DGT convencionais, a qual se encontra indicada na Figura 26.

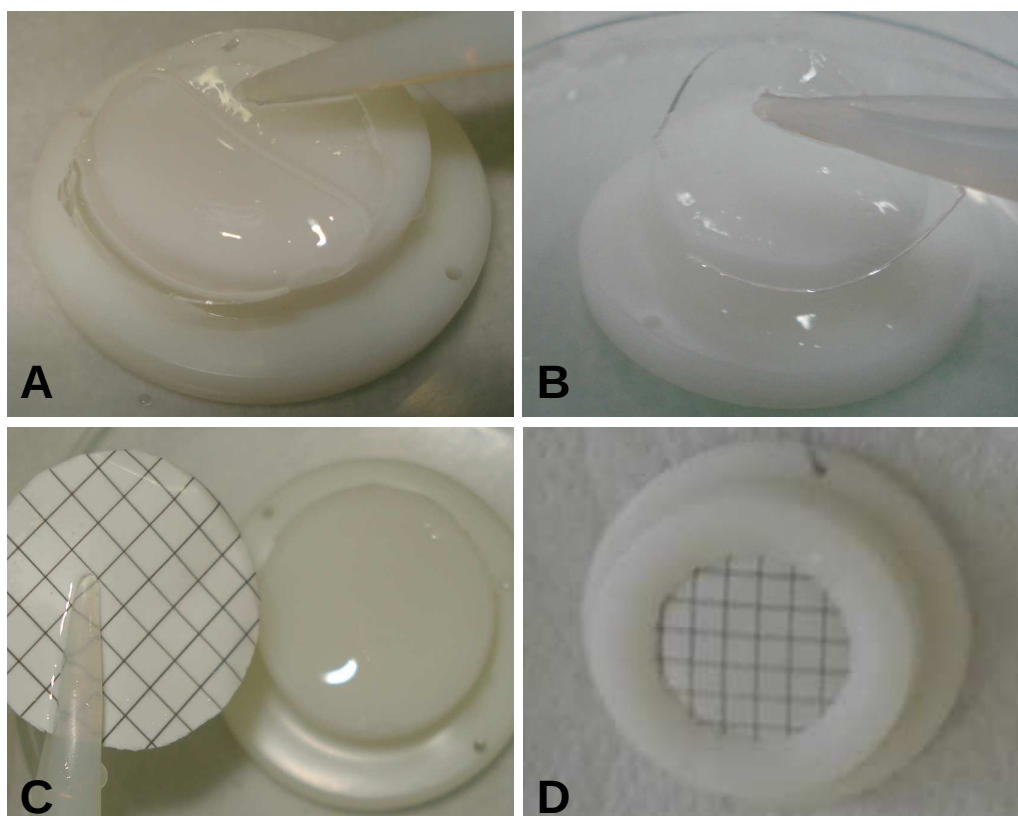


Figura 26. Fotografias representativas das etapas de preparação dos dispositivos DGT convencionais. **(A)** Acomodação da fase ligante na base do sensor. **(B)** Fixação do hidrogel difusivo. **(C)** Fixação do filtro de $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade. **(D)** Dispositivo DGT preparado.

A Figura 26 mostra através de fotografias a preparação dos dispositivos comerciais. As etapas consistem primeiramente da acomodação na base do sensor da fase ligante composta de um hidrogel impregnado com resina Chelex-100. Posteriormente, fixa-se o hidrogel de poliacrilamida sobre a fase ligante e conseqüentemente tem-se a acomodação do filtro de nitrato de celulose de 0,45 μm de porosidade.

Uma das formas testadas para o preparo dos dispositivos $\text{DGT}_{\text{MT-Na}}$ consistiu em preparar suspensões aquosas com MT-Na e adicioná-las cuidadosamente sobre as bases de acrílico dos dispositivos formando filmes finos. Após secagem seguiu-se a colocação do hidrogel difusivo, da membrana de 0,45 μm e tampa do sensor. Após preparo, estes dispositivos foram mantidos imersos em água Milli-Q durante 72 horas e verificou-se que não ocorreram perdas da MT-Na para a água. A Figura 27 mostra a fase difusiva utilizado no dispositivo DGT com montmorilonita antes e após a utilização do sensor.

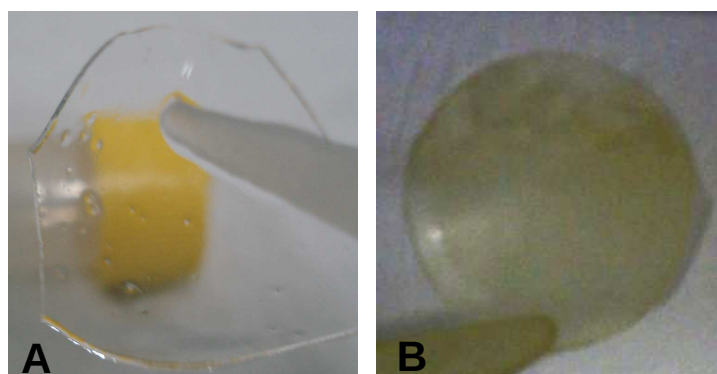


Figura 27. Fotografias de hidrogéis difusivos utilizados em dispositivos DGT. **(A)** Hidrogel antes da utilização no dispositivo modificado com montmorilonita. **(B)** Hidrogel após contato com a montmorilonita.

Comparando as fotografias na Figura 27, observa-se na Figura 27B que o contato direto entre a MT-Na e o hidrogel causou a incorporação da fase sorvente no hidrogel. Neste caso, a camada difusiva, hidrogel, perde a função de controlar a difusão das espécies metálicas nos dispositivos para posterior acumulação na

fase sorvente. Portanto, esta forma de preparo dos dispositivos DGT_{MT-Na} foi inadequada.

A outra maneira testada para a fixação da montmorilonita foi suportar discos de MT-Na entre duas membranas de 0,45 µm, a fim de evitar o contato direto da fase sorvente com o hidrogel. A Figura 28 mostra a forma de preparo destes dispositivos DGT.

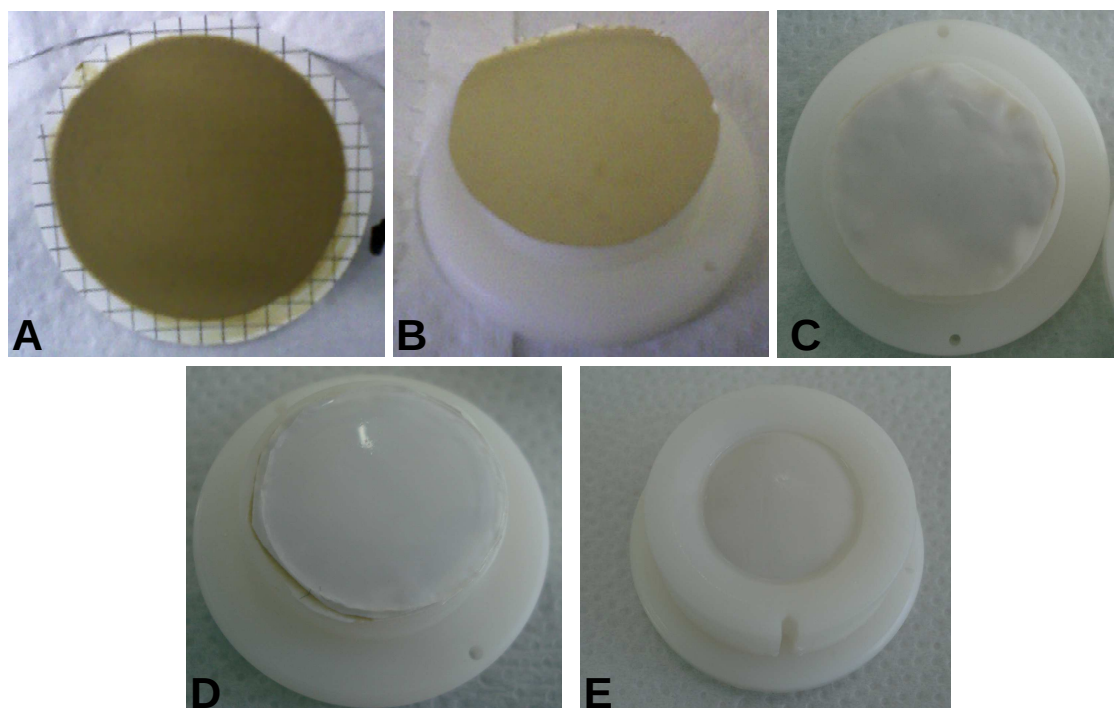


Figura 28. Fotografias representativas das etapas de preparação dos dispositivos DGT modificados com montmorilonita (DGT_{MT-Na}). **(A)** Fixação do argilomineral em membrana de nitrato de celulose com 0,45 µm de porosidade. **(B)** Acomodação da fase ligante na base do sensor. **(C)** Colocação de outra membrana para proteção da fase sorvente. **(D)** Fixação do hidrogel difusivo. **(E)** Fixação da membrana 0,45 µm de porosidade e fechamento do dispositivo DGT modificado.

Os dispositivos modificados com montmorilonita foram mantidos em contato com água Milli-Q por 72 h. Após o período de teste, não foram observados perdas de MT-Na para solução, nem contaminação do hidrogel pela MT. A Figura 29 mostra dispositivos DGT_{MT-Na} após a sua utilização em uma amostra sintética de água superficial.

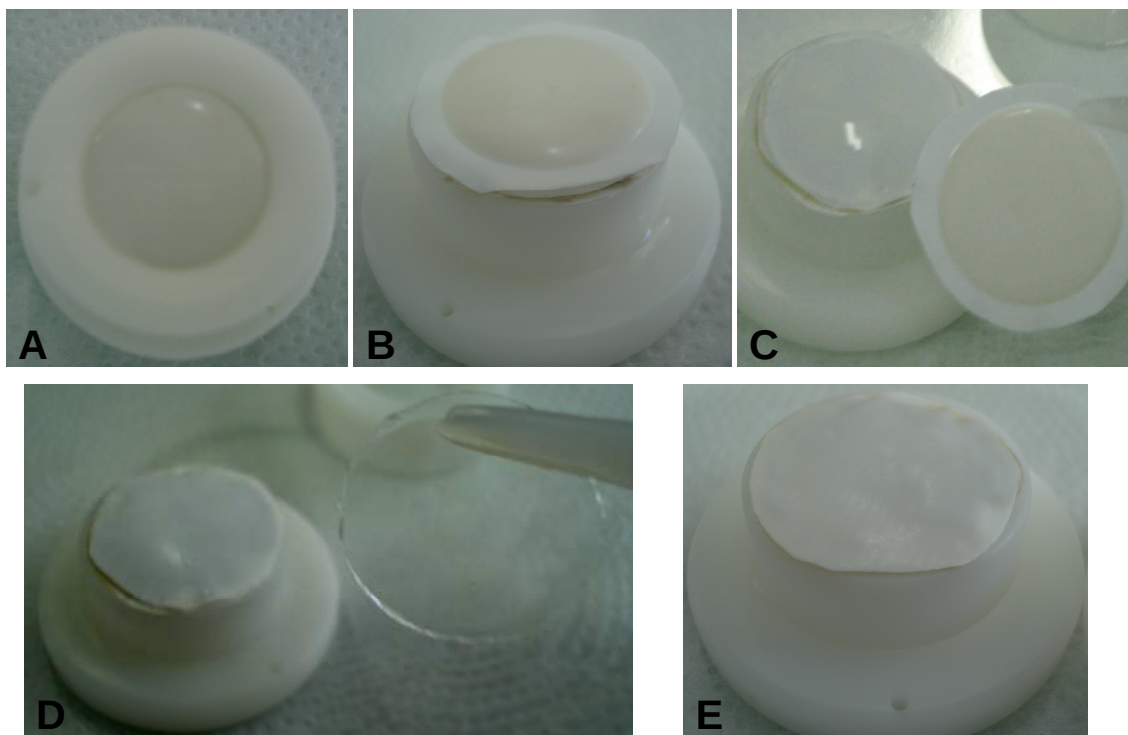


Figura 29. Fotografias dos dispositivos DGT_{MT-Na} após seu uso em amostra sintética de água natural. **(A)** Dispositivo DGT_{MT-Na} fechado após uso. **(B)** Dispositivo DGT_{MT-Na} sem a tampa. **(C)** Retirada da membrana de 0,45 μm de porosidade. **(D)** Retirada do hidrogel. **(E)** Fase sorvente do dispositivo após uso.

É possível notar na Figura 29 que após a sua utilização não ocorreu perda da fase sorvente, nem a contaminação da fase difusiva. A partir destas constatações optou-se por fixar a MT-Na entre filtros na confecção de novos dispositivos DGT. Para tal, vários tipos de filtros foram utilizados e avaliados. Contudo, inúmeros testes foram conduzidos a fim de verificar a eficiência destes dispositivos antes da aplicação dos sensores DGT_{MT-Na} para estudos de especiação de elementos traço.

5.6.1. Testes de adição e recuperação com MT-Na e hidrogel-Chelex.

Conhecendo-se a massa adequada de montmorilonita para a construção dos dispositivos DGT modificados avaliou-se o comportamento da MT-Na frente aos elementos de interesse através de testes de adição e recuperação. Estes testes consistiram em deixar a montmorilonita em contato com soluções contendo

os analitos e posteriormente realizar o processo de dessorção e quantificação dos elementos dessorvidos por ICPOES. Assim, diferentes massas de MT-Na foram mantidas em contato com soluções de pH 7,0 contendo $18,6 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos e diferentes concentrações de NaNO_3 . Após a sorção, realizou-se a dessorção dos elementos e calcularam-se os valores percentuais referente à fração recuperada dos elementos. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 30.

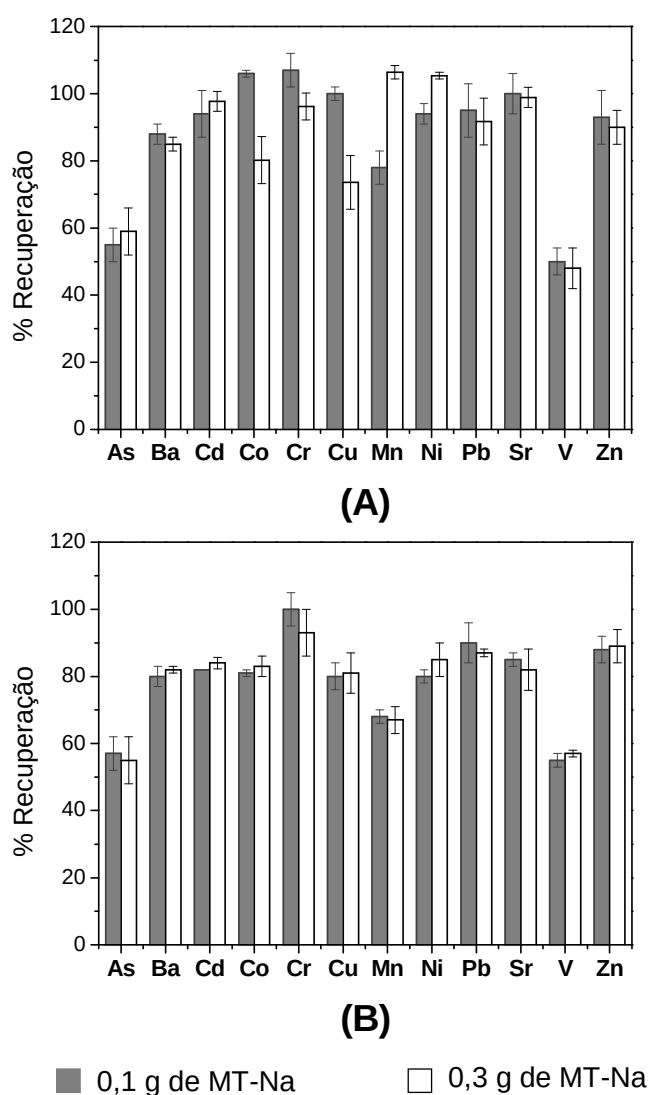


Figura 30. Resultados dos testes de adição e recuperação de elementos traço realizados com diferentes massas de montmorilonita em soluções contendo $18,6 \mu\text{g L}^{-1}$ dos elementos para diferentes forças iônicas. **(A)** $2,6 \text{ mmol L}^{-1}$ de NaNO_3 e **(B)** $0,104 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 . As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

A Figura 30A apresenta os resultados, em termos percentuais, dos testes de adição e recuperação realizados com diferentes massas de MT-Na para soluções de baixa força iônica. De modo geral, é possível observar que porcentagens de recuperação dos elementos foram superiores a 80% para as diferentes massas de MT-Na, com exceção para o arsênio e vanádio. As recuperações para o As e V variaram entre 48 e 59%. Este comportamento, já era esperado por se tratar de espécies aniônicas que apresentam baixa retenção com a montmorilonita, conforme já foi discutido no item 5.4. Para a maioria dos elementos, pode-se afirmar que as recuperações foram bastante satisfatórias, independentes da massa do sorvente e que a baixa força iônica do meio não afetou a eficiência dos argilominerais na interação com os analitos.

A Figura 30B mostra as porcentagens de recuperação obtida nos ensaios com diferentes massas de MT-Na e com soluções de elevada força iônica. É observar que porcentagens de recuperação dos elementos foram variaram entre 80 e 100%, com exceção para o arsênio, manganês e vanádio. As recuperações para estes últimos elementos variaram entre 55 e 68%. Comparando os resultados das Figuras 30A e 30B fica evidenciado que, para a maioria dos elementos, menores porcentagens de recuperação foram obtidas nas amostras com elevada força iônica. Porém, este dado não compromete os resultados, pois as porcentagens de recuperação também podem ser consideradas elevadas e adequadas para o emprego em dispositivos DGT modificados, uma vez que fatores de recuperação (*fe*) podem ser considerados nos cálculos de metal lábil.

Outros experimentos foram conduzidos a fim de comparar o comportamento da MT e da fase ligante dos dispositivos comerciais na sorção e dessorção de íons de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn. Esses testes de adição e recuperação foram realizados em pH 5,4; com soluções contendo $13,0 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos e 0,5; 1,0; $1,4 \text{ mg L}^{-1}$ de Na^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} . A Figura 31 mostra as porcentagens de recuperação dos elementos após processo de dessorção para a MT-Na e a Chelex-100.

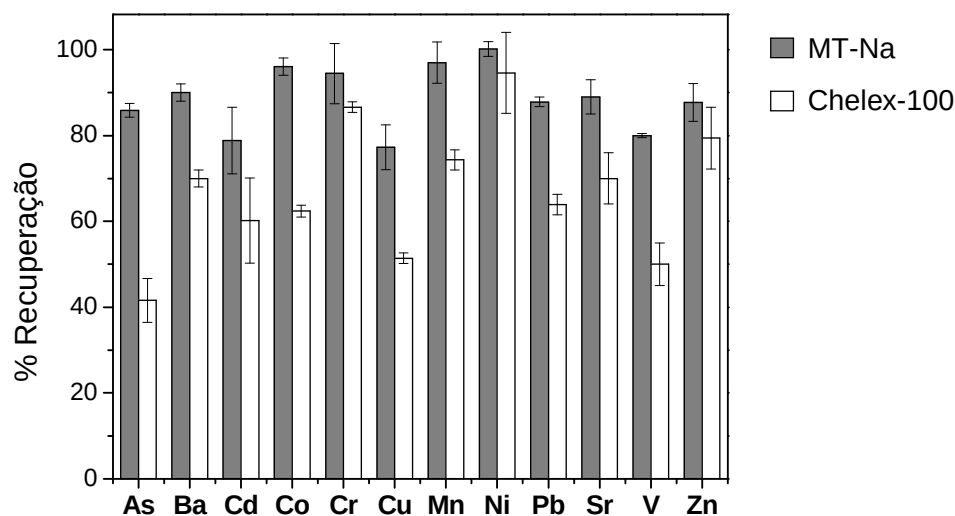


Figura 31. Resultados médios dos testes de adição e recuperação realizados com a montmorilonita e hidrogel impregnado com Chelex-100. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

A Figura 31 exibe os resultados obtidos nos testes de recuperação para inúmeros elementos com o uso de duas fases sorventes dos dispositivos DGT convencionais e modificados. Verifica-se nesta figura a faixa de recuperação dos elementos para a montmorilonita variou entre 77 ± 5 e $100 \pm 2\%$ com pequenos valores de desvio padrão. Enquanto que as recuperações obtidas para a Chelex-100 foram de 42 ± 5 a $95 \pm 9\%$ para os elementos. Os resultados da resina Chelex variaram em função do elemento estudado. Por exemplo, para Cr^{3+} e Cu^{2+} as porcentagens médias de recuperação foram 87% e 51%, respectivamente. Logo, nas condições estudadas a MT-Na apresentou um desempenho melhor em relação ao hidrogel impregnado com a resina Chelex-100.

As condições experimentais dos experimentos podem ter influenciado na baixa retenção das espécies metálicas pela Chelex, uma vez que a faixa de trabalho para a Chelex varia entre pH 5 e 9 e também entre as espécies metálicas. A eficiência da resina Chelex é fortemente afetada pelo pH, pois os grupos iminodiacéticos podem ser protonados em condições de baixo pH, comprometendo a eficiência de retenção. Assim, pode ocorrer a competição dos íons metálicos com íons hidrogênio pelos grupos responsáveis pela complexação ou troca iônica na resina (Garmo *et al.*, 2003; Teixeira *et al.*, 2004). Gimpel e

colaboradores (2001) também observaram uma baixa afinidade de íons cádmio pela Chelex em pH 5,0.

Comumente é descrita na literatura que o fator de recuperação ou eluição (f_e) do hidrogel impregnado da Chelex-100 é 0,8. Ou seja, a utilização da fase ligante do dispositivo DGT é capaz de reter as espécies metálicas e cerca 80% dessas espécies são recuperadas através de um processo de eluição com ácido nítrico (Davison e Zhang, 1994; Zhang e Davison, 1999 e 2000). Porém, outros trabalhos sugerem que os valores do fator de recuperação podem ser diferentes de 0,8. Por exemplo, Garmo e colaboradores (2003) verificaram que, para vários elementos, a eficiência da eluição variou entre 97% e 99%. Conseqüentemente, a utilização de valores imprecisos de f_e pode acarretar na sub ou superestimativa das concentrações determinadas pelos dispositivos DGT.

Portanto, com os resultados da Figura 31 é possível afirmar que o fator de recuperação, ou também, chamada de fator de eluição (f_e) é dependente da espécie metálica e das condições experimentais. Assim, é desejável que se estabeleça valores específicos de f_e para cada analito para que sejam obtidas concentrações fidedignas através do método DGT. Para cada condição de estudo, buscou-se sempre realizar experimentos com o hidrogel-Chelex a fim de obter valores de f_e específicos para os analitos e condições experimentais.

A partir do conhecimento dos fatores de recuperação das fases ligantes dos dispositivos DGT convencional e modificado, estudos foram realizados a fim de se determinar os coeficientes de difusão aparente (D^*) do As^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} e V^{5+} nos hidrogéis, pois existem poucos estudos acerca da especiação desses elementos por DGT. Cabe ressaltar que os hidrogéis são utilizados nos dispositivos DGT para controlar o transporte de massa de um determinado analito e o conhecimento da difusibilidade deste elemento no hidrogel é de extrema importância no cálculo dos metais lábeis determinados por DGT, conforme mostra a Equação 2.

Os valores de coeficiente de difusão para o restante dos elementos que foram utilizados neste trabalho referem-se aos valores definidos por Zhang e Davison (1995, 2000), através do uso de células de difusão. Os coeficientes de difusão dependem da temperatura, viscosidade da solução, do tipo de hidrogel e

das características dos elementos. Assim, os valores dos coeficientes de difusão também se encontram disponíveis no site da empresa DGT Research Ltd. (DGT Research, 2009).

Os coeficientes de difusão As^{5+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} e V^{5+} foram determinados indiretamente, por isso, é chamado de coeficiente de difusão aparente (D'). Soluções contendo concentrações conhecidas das espécies de interesse ($50,0 \mu\text{g L}^{-1}$), $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de força iônica e pH 7,0 foram utilizadas na determinação dos valores de D' . Para tal, dispositivos DGT foram deixados por 8 h nestas soluções. Os elementos foram eluídos da fase sorvente, determinados por ICPOES e corrigidos em função do coeficiente de eluição (f_e). Assim, conhecendo-se a espessura da camada de difusão, o tempo, a área de exposição e as massas dos elementos retidos, foram calculados os valores de D' , conforme Equação 2. Para a temperatura de 20°C , os valores de D' para As^{5+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} e V^{5+} foram $4,84 \times 10^{-6}$; $8,7 \times 10^{-6}$; $7,7 \times 10^{-6}$ e $2,64 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Com relação à literatura, foram encontrados valores de coeficiente de difusão para o estrôncio na faixa entre $7,72 \times 10^{-6}$ a $7,97 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Li, 1974 e Chang *et al.*, 1998). Garbo *et al.* (2003) relataram que os coeficientes de difusão determinados para vanádio foram $5,1 \times 10^{-6}$ e $2,4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ em pH 4,5 e 6,0, respectivamente.

Portanto, os valores dos coeficientes de difusão aparente obtidos neste trabalho estão consistentes com os dados presentes na literatura.

5.6.2. Avaliação dos diferentes tipos de membranas.

O preparo de Dispositivos DGT com montmorilonita envolveu a utilização de membranas como suporte e para proteção da fase sorvente. Existe uma ampla variedade de membranas disponíveis comercialmente. Neste trabalho foram utilizadas e avaliadas as membranas de $0,45 \mu\text{m}$ do tipo nitrato de celulose, acetato de celulose e mista de ésteres.

Nitrato de celulose é um material de caráter hidrofílico, considerado padrão para membranas por apresentar a estrutura do poro bastante uniforme e por oferecer uma faixa de porosidade de 8 a $0,45 \mu\text{m}$. Estas membranas se mostram

resistentes em muitos solventes orgânicos e soluções aquosas na faixa de pH 4 a 8. Esses materiais possuem cerca de 1% de materiais extraíveis com água. Além disso, podem apresentar adsorção não específica com analitos, caracterizada por apresentar reações rápidas, reversíveis e fracas (Whatman, 2010).

As membranas de 0,45 µm de acetato de celulose são materiais hidrofóbicos empregados na retenção de partículas sólidas. Apresentam estabilidade térmica e baixa capacidade de adsorção, por isso são membranas adequadas no uso de sistemas de filtração por pressão (Sartorius, 2010).

Membranas mistas de ésteres são compostas por uma mistura de nitrato de celulose e acetato de celulose. Este material é caracterizado por apresentar uma superfície mais lisa e uniforme que as membranas puras de acetato ou nitrato de celulose (Whatman, 2010).

É de extrema importância que os constituintes dos filtros, especialmente metais e semimetais, não sejam lixiviados durante seu uso. Especialmente, no caso dos dispositivos DGT_{MT-Na} é desejável que não sejam liberados espécies metálicas durante o processo de eluição ácida da montmorilonita, pois as membranas de suporte juntamente com a montmorilonita passam por uma extração ácida com o objetivo de dessorver os elementos retidos na MT-Na.

Neste sentido, realizaram-se controles analíticos dos diferentes tipos de membranas utilizadas nos dispositivos. Para tal, esses materiais foram mantidos em contato com 1,0 mol L⁻¹ de ácido nítrico por 24 h e posterior quantificação por ICPOES.

Inicialmente, foram comparados apenas os resultados obtidos para a extração de metais e semimetais das membranas de nitrato de celulose do DGT comercial e do DGT-MT, conforme exibe a Figura 32.

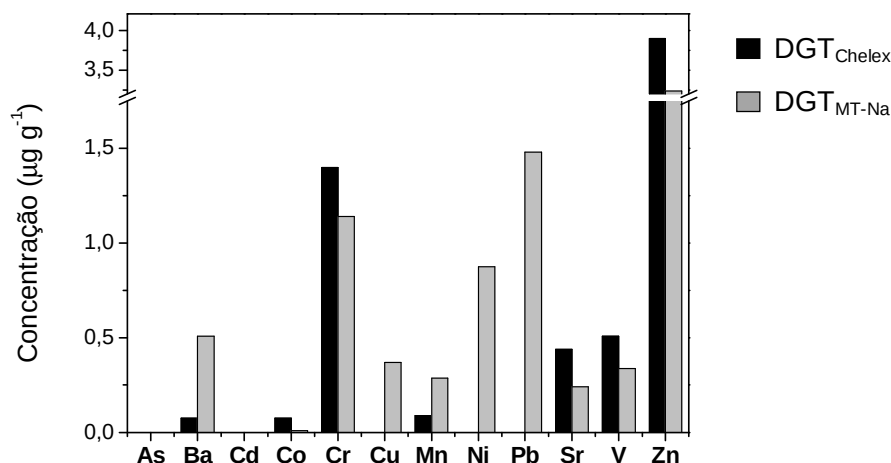


Figura 32. Concentrações dos elementos lixiviados com HNO_3 das membranas de nitrato de celulose utilizadas nos dispositivos DGT comerciais e os modificados com montmorilonita.

A Figura 32 apresenta as concentrações de doze elementos que foram lixiviados de membranas de nitrato de celulose. Nessa figura é possível observar que as concentrações dos elementos liberados das membranas do DGT comercial variaram entre $0,076 \mu\text{g g}^{-1}$ de Ba^{2+} a $3,9 \mu\text{g g}^{-1}$ de Zn^{2+} . Os elementos As, Cd, Cu, Ni e Pb não foram determinados nestas amostras. Para as membranas do DGT modificado as concentrações lixiviadas encontram-se na faixa entre $0,01$ e $3,2 \mu\text{g g}^{-1}$ e apenas As e Cd não foram quantificados.

As concentrações lixiviadas de Cr, Sr, V e Zn da membrana do DGT comercial foram superiores em relação à membrana do DGT modificado. Entretanto, foram verificadas concentrações superiores de Ba, Cu, Mn, Ni e Pb para as membranas dos sensores modificados. Esses resultados indicam que as membranas utilizadas no DGT_{MT-Na} necessitam ser purificadas antes de ser empregada nos sensores DGT para evitar a contaminação das amostras durante o processo de extração ácida realizadas com as membranas e a fase sorvente.

Assim, foram avaliadas distintas formas de realizar a purificação desses materiais. Todas as formas de descontaminação envolveram o uso de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido nítrico. Os procedimentos utilizados na descontaminação foram: (i) manutenção das membranas em solução ácida durante cerca de 20 min em banho ultrassônico; (ii) manutenção das membranas por dois dias em solução ácida; e

(iii) filtração por pressão reduzida do ácido nítrico com as membranas. Após os procedimentos de descontaminação, as membranas foram deixadas novamente em ácido nítrico e as concentrações extraídas foram determinadas por DPASV, cujos resultados estão mostrados na Tabela 19.

Tabela 19. Concentrações de espécies metálicas extraídas das membranas de nitrato de celulose antes e após processos de purificação.

	Concentrações lixiviadas das membranas ($\mu\text{g g}^{-1}$)			
	Não Purificadas	Purificadas		
		<i>Procedimento (i)</i>	<i>Procedimento (ii)</i>	<i>Procedimento (iii)</i>
Cu^{2+}	0,37	0,17	0,010	0,020
Pb^{2+}	1,48	1,00	< 0,020	0,090
Zn^{2+}	3,24	2,00	< 0,020	0,960

Através dos dados exibidos na Tabela 19 é possível observar que as concentrações dos íons metálicos extraídos das membranas purificadas, independente da força de purificação, foram inferiores às concentrações das membranas não purificadas. Comparando os três procedimentos de purificação, nota-se que as menores concentrações dos metais lixiviados foram obtidas para as membranas que passaram pelo segundo tipo de purificação. Contudo, após este procedimento de purificação, foram observadas alterações visíveis nas características das membranas, com o surgimento de pequenos buracos nas suas superfícies. Essa situação pode estar relacionada com a incompatibilidade química do material com soluções aquosas com pH abaixo de 4 (Sartorius, 2010). Conseqüentemente, o procedimento que se mostrou mais adequado para descontaminar as membranas consistiu em realizar filtrações com ácido nítrico e posteriormente com água Milli-Q.

Assim, controles analíticos foram realizados através da realização de extrações das membranas sem purificação e purificadas com $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 . Os tipos de membrana que foram avaliadas foram as de nitrato de celulose, acetato de celulose e mista de ésteres. Após a quantificação dos teores dos elementos extraídos realizada por ICPOES os dados foram comparados e foram calculadas as porcentagens de purificação. Na Figura 33 estão mostradas as

porcentagens de remoção dos metais e as concentrações dos elementos extraídos das membranas purificadas.

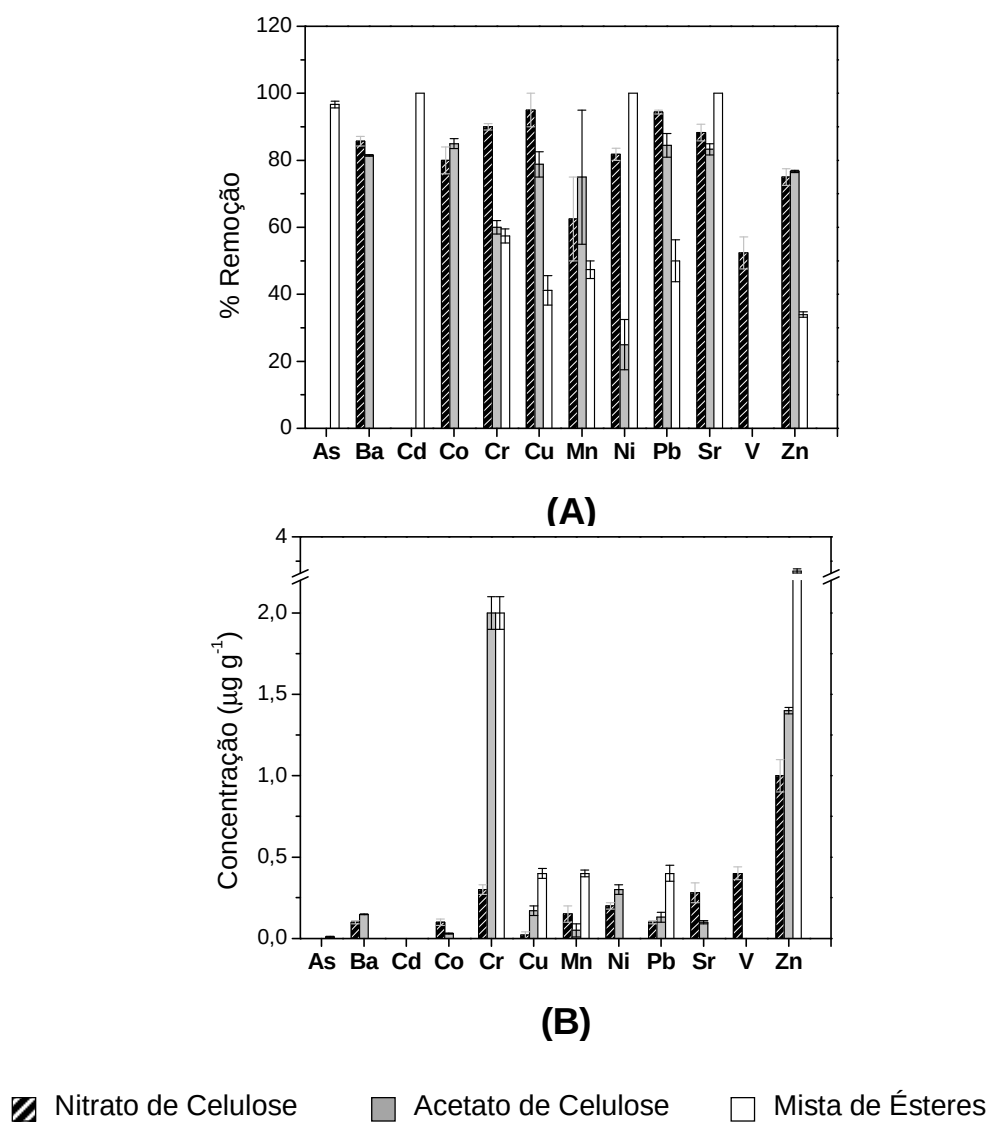


Figura 33. Resultados da avaliação do processo de descontaminação das membranas de 0,45 µm de porosidade. **(A)** Porcentagem de remoção dos elementos da membrana. **(B)** Concentrações dos elementos extraídos das membranas purificadas. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

A Figura 33A mostra as porcentagens de remoção dos analitos para diferentes tipos de membranas. Em média, as porcentagens de remoção dos elementos seguiram a ordem: nitrato de celulose > acetato de celulose > mista de

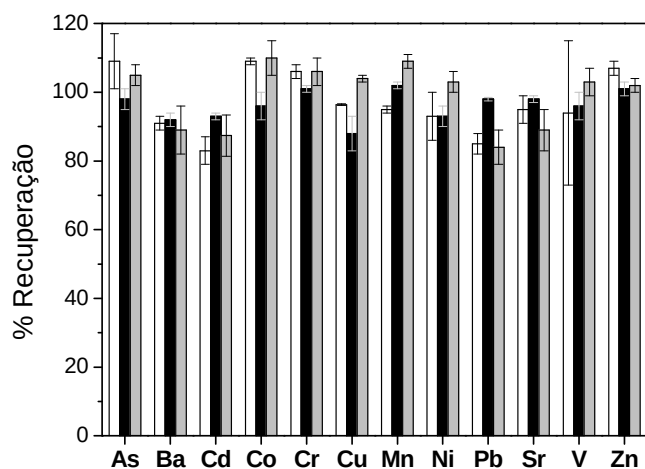
éster. A porcentagem de remoção dos elementos para a membrana de nitrato de celulose variou entre 52% a 95%. Para acetato de celulose a faixa de remoção foi de 25 a 85 %, enquanto que para a mista de éster a purificação variou entre 34 a 100%. Além disso, nota-se na Figura 33A que os resultados obtidos para alguns elementos e tipo de membrana apresentaram estimativas de desvio padrão relativamente elevadas. Por exemplo, a porcentagem de purificação da membrana de acetato de celulose com relação ao manganês foi de $75 \pm 20\%$. Esse comportamento está relacionado com as concentrações médias dos elementos determinadas nas membranas sem purificação, pois apresentaram uma grande dispersão. Esse dado sugere que a presença de contaminantes, principalmente espécies metálicas, nas membranas não apresenta uma uniformidade. Apesar disso, pode-se afirmar que, de modo geral, o processo de descontaminação escolhido se mostrou eficiente na remoção dos elementos das membranas.

A Figura 33B mostra as concentrações dos elementos extraídas dos diferentes tipos de membranas purificadas. É possível observar nesta figura que as concentrações dos elementos extraídos variaram entre 0,01 a $3,3 \mu\text{g g}^{-1}$. Concentrações mais elevadas foram obtidas para Cr e Zn, principalmente, para as membranas de acetato de celulose e mista de éster. As membranas de nitrato de celulose foram os materiais considerados mais puros, pois menores concentrações dos elementos foram extraídas deste material. Porém pode-se afirmar que os teores de metais lixiviados das outras membranas também foram baixos e não inviabilizam o uso dos mesmos.

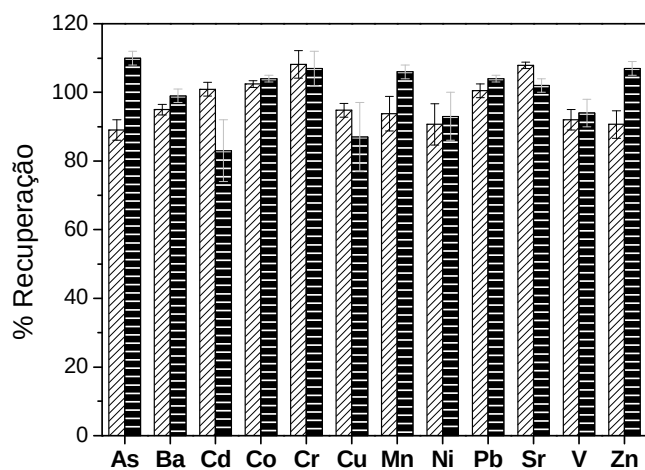
Dessa maneira, todas as membranas utilizadas neste trabalho foram previamente purificadas através da filtração de soluções de ácido nítrico. E rotineiramente, foram realizados controles analíticos para comprovar a eficiência do processo adotado.

5.6.3. Testes de adição e recuperação com os dispositivos DGT_{MT-Na} .

Após o desenvolvimento e otimização dos sensores DGT modificados com MT-Na foram realizados testes de adição e recuperação para As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn, conforme apresenta a Tabela 7. Os resultados médios obtidos nestes testes estão apresentados na Figura 34.



(A)



(B)

□ Teste 1 ■ Teste 2 ▨ Teste 3 ▩ Teste 4 ▤ Teste 5

Figura 34. Testes de adição e recuperação realizados com os dispositivos DGT_{MT-Na} em diferentes condições experimentais. **(A)** Resultados dos testes realizados em pH 5,0; **(B)** Resultados dos testes realizados em pH 7,0. Condições experimentais dos testes: Tabela 7. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

Os resultados dos testes de adição e recuperação foram divididos nas Figuras 34A e 34B em função do pH dos experimentos. As percentagens de recuperação variaram entre 83% e 110% para todos os elementos e nas diferentes condições estudadas. Estes resultados são bastante satisfatórios, pois

a faixa aceitável para o método DGT é de $100 \pm 10\%$. Pode-se afirmar que resultados satisfatórios foram alcançados em virtude do conhecimento do comportamento da montmorilonita frente a inúmeros elementos e condições experimentais. Assim, pode-se estabelecer valores confiáveis dos fatores de correção ou eluição (f_e) utilizados nos cálculos das concentrações determinadas pelo método DGT, conforme Equações 1 e 2.

A eficiência dos dispositivos DGT_{MT-Na} na determinação de doze elementos e em diferentes condições experimentais foi comprovada com os resultados dos testes de adição e recuperação. Portanto, pode-se afirmar que os dispositivos modificados com montmorilonita podem ser utilizados com precisão e exatidão satisfatórias, independentemente das condições experimentais.

5.7. Análise de Especiação Dinâmica Empregando DGT_{Chelex} , DGT_{MT-Na} e Modelo Computacional.

Após o desenvolvimento de dispositivos de difusão em filmes finos por gradiente de concentração fundamentados no uso de montmorilonita estudos foram conduzidos a fim de comparar o desempenho dos dispositivos convencionais (DGT_{Chelex}) com os dispositivos modificados (DGT_{MT-Na}) na análise de especiação dos elementos As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn.

Os dispositivos DGT convencionais e modificados foram preparados com o emprego de diferentes membranas de $0,45 \mu m$; nitrato de celulose, acetato de celulose e mista de ésteres; e com hidrogéis de poliacrilamida com distintos tamanhos de poro (aberto e restritivo).

Dispositivos DGT_{Chelex} e DGT_{MT-Na} permaneceram entre 6 e 72 h em uma amostra sintética contendo Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , As^{5+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Sr^{2+} , V^{5+} , Zn^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , EDTA, AH e AF, conforme apresenta a Tabela 8. Os resultados obtidos através do método DGT foram comparados com a especiação termodinâmica prevista pelo programa CHEAQS-Pro, versão P2008.1.0.16 (Verweij, 2008).

Imediatamente após o preparo da amostra, os dispositivos foram imersos em solução, onde permaneceram em diferentes tempos (6, 24, 48 e 72 h). Após

24 h do início, a amostra foi fortificada com os analitos. Com este procedimento buscou mimetizar uma condição dinâmica geralmente encontrada em ambientes aquáticos. A Figura 35 mostra o arranjo dos dispositivos DGT imersos na amostra sintética

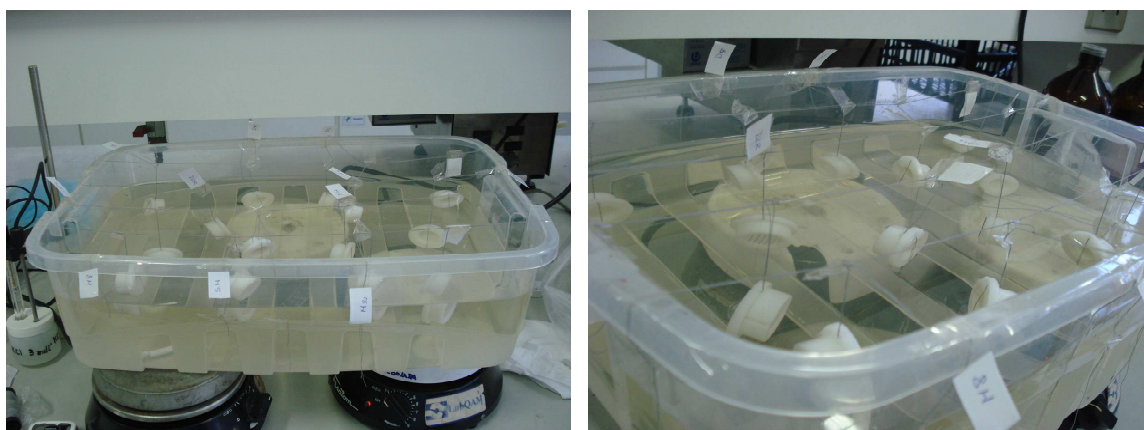


Figura 35. Fotografia do arranjo experimental utilizado no estudo de especiação dinâmica de elementos traço em amostra de água sintética.

As concentrações totais dos elementos de interesse presentes na amostra sintética foram determinadas por ICPOES, após digestão fotoquímica ativada por microondas. Os resultados obtidos destas determinações estão descritos na Tabela 20, assim como as porcentagens de recuperação calculadas em relação ao teor adicionado (Tabela 8).

Tabela 20. Resultados obtidos nas determinações das concentrações totais dos elementos no sistema modelo utilizado no estudo da especiação dinâmica.

	Amostra Inicial (6 e 24 h)		Após Enriquecimento (48 e 72 h)	
	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação %	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação %
As	$9,8 \pm 0,1$	98 ± 1	$20,3 \pm 0,3$	102 ± 2
Cd	$9,3 \pm 0,2$	93 ± 2	$18,0 \pm 0,4$	90 ± 2
Co	$5,3 \pm 0,1$	106 ± 2	$14,60 \pm 0,07$	$97,3 \pm 0,5$
Cr	13 ± 1	108 ± 8	$21,0 \pm 0,2$	105 ± 1
Cu	$9,2 \pm 0,8$	92 ± 8	$17,0 \pm 0,8$	113 ± 5
Mn	$5,5 \pm 0,1$	110 ± 2	$14,90 \pm 0,07$	$99,3 \pm 0,5$
Ni	$8,7 \pm 0,5$	109 ± 6	$15,8 \pm 0,4$	105 ± 3
Pb	$16,4 \pm 0,9$	109 ± 6	$34,6 \pm 0,9$	99 ± 3
Sr	$18,2 \pm 0,7$	101 ± 4	$28,0 \pm 0,4$	97 ± 1
V	$5,3 \pm 0,1$	104 ± 2	$9,5 \pm 0,2$	95 ± 2
Zn	25 ± 2	101 ± 8	43 ± 2	108 ± 5

A Tabela 20 mostra as concentrações totais médias dos elementos que foram determinadas em alíquotas retiradas da amostra durante o experimento. Nota-se que as concentrações determinadas por ICPOES foram similares às concentrações adicionadas. A faixa de recuperação variou entre $90 \pm 2\%$ e $113 \pm 5\%$ e pode ser considerada satisfatória.

As concentrações lábeis dos elementos obtidas com o uso de dispositivos $\text{DGT}_{\text{Chelex}}$ e $\text{DGT}_{\text{MT-Na}}$ que foram preparados com hidrogéis de poro aberto, estão mostradas na Tabela 21.

Tabela 21. Resultados obtidos nas determinações das frações lábeis dos elementos no sistema modelo empregando dispositivos DGT convencionais e modificados.

	Concentrações Lábeis ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	6 horas		24 horas	
	DGT _{Chelex}	DGT _{MT-Na}	DGT _{Chelex}	DGT _{MT-Na}
As	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Cd	7,9 $\pm$ 0,7	7,4 $\pm$ 0,2	6,0 $\pm$ 0,6	7,5 $\pm$ 0,2
Co	< 0,16	2,3 $\pm$ 0,5	3,1 $\pm$ 0,9	3,8 $\pm$ 0,1
Cr	5,4 $\pm$ 0,4	6,1 $\pm$ 0,8	4,1 $\pm$ 0,1	3,9 $\pm$ 0,2
Cu	4,8 $\pm$ 0,1	4,8 $\pm$ 0,2	5,2 $\pm$ 0,8	4,02 $\pm$ 0,04
Mn	8,4 $\pm$ 0,6	8,9 $\pm$ 0,4	7,1 $\pm$ 0,2	8,2 $\pm$ 0,7
Ni	4,0 $\pm$ 0,8	3,8 $\pm$ 0,8	3 $\pm$ 1	4,1 $\pm$ 0,2
Pb	10,2 $\pm$ 0,7	11,5 $\pm$ 0,5	3,8 $\pm$ 0,5	4,6 $\pm$ 0,3
Sr	4,7 $\pm$ 0,4	4,6 $\pm$ 0,3	5,7 $\pm$ 0,2	5,51 $\pm$ 0,03
V	1,4 $\pm$ 0,9	2,4 $\pm$ 0,5	2,9 $\pm$ 0,2	3,0 $\pm$ 0,1
Zn	24 $\pm$ 1	23 $\pm$ 2	18 $\pm$ 1	19,05 $\pm$ 0,07
	48 horas		72 horas	
	DGT _{Chelex}	DGT _{MT-Na}	DGT _{Chelex}	DGT _{MT-Na}
	DGT _{Chelex}	DGT _{MT-Na}	DGT _{Chelex}	DGT _{MT-Na}
As	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Cd	4,1 $\pm$ 0,6	5 $\pm$ 1	4,4 $\pm$ 0,6	3,9 $\pm$ 0,2
Co	4,1 $\pm$ 0,6	3,5 $\pm$ 0,6	3,7 $\pm$ 0,6	3,1 $\pm$ 0,2
Cr	2,3 $\pm$ 0,8	3,1 $\pm$ 0,7	0,75 $\pm$ 0,15	1 $\pm$ 0,2
Cu	2,6 $\pm$ 0,2	2,5 $\pm$ 0,2	1,5 $\pm$ 0,5	1,1 $\pm$ 0,4
Mn	7,5 $\pm$ 0,6	8 $\pm$ 1	2,8 $\pm$ 0,2	3,0 $\pm$ 0,3
Ni	2,4 $\pm$ 0,8	3,0 $\pm$ 0,5	3,0 $\pm$ 0,4	2,7 $\pm$ 0,2
Pb	0,91 $\pm$ 0,5	1,08 $\pm$ 0,08	< 0,2	< 0,2
Sr	11,3 $\pm$ 0,9	16,0 $\pm$ 0,1	4,06 $\pm$ 0,6	3,5 $\pm$ 0,5
V	4,6 $\pm$ 0,5	5,1 $\pm$ 0,3	1,6 $\pm$ 0,8	2 $\pm$ 0,5
Zn	20,9 $\pm$ 0,3	21,5 $\pm$ 0,5	3,7 $\pm$ 0,9	4 $\pm$ 1

Através dos dados mostrados na Tabela 21, é possível observar para todos os elementos uma semelhança nas concentrações lábeis determinadas com o emprego dos dispositivos modificados e convencionais. Para visualizar alguma tendência nos dados obtidos, gráficos foram construídos que estão exibidos na Figura 36.

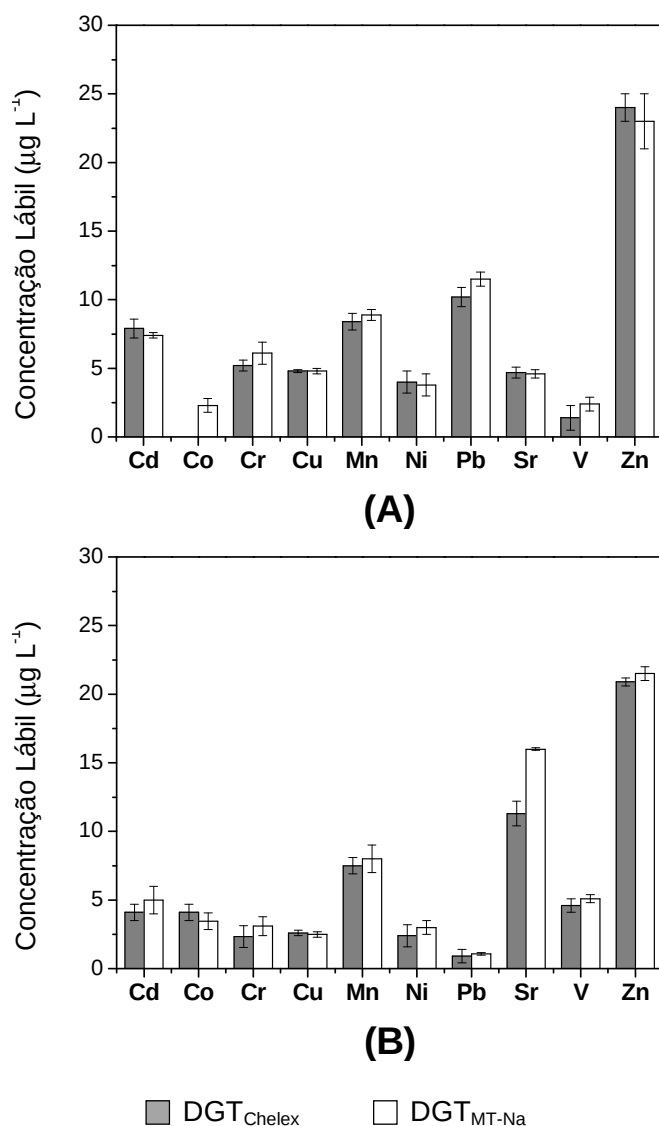


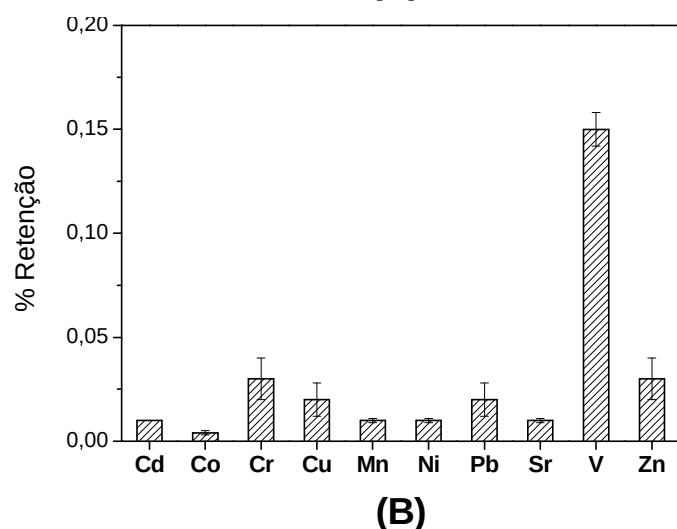
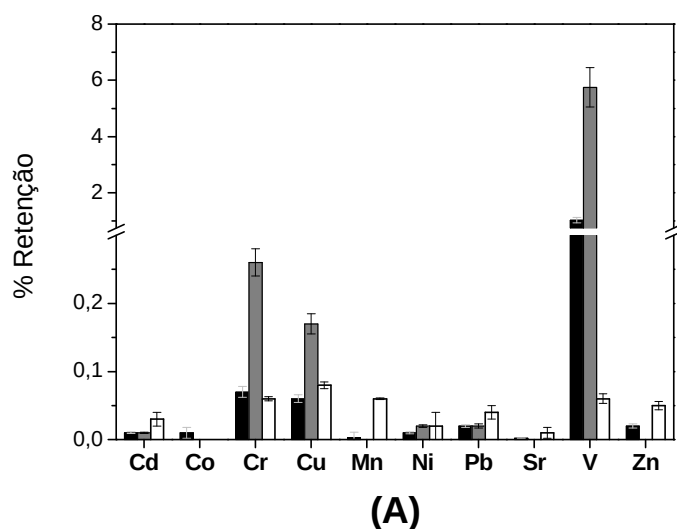
Figura 36. Comparação dos resultados obtidos na análise de especiação de elementos traço em sistema modelo empregando sensores DGT comerciais e modificados com montmorilonita em diferentes tempos de estudo, **(A)** 6 horas e **(B)** 48 horas. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

A Figura 36 mostra as concentrações dos elementos lábeis presentes na amostra sintética que foram determinadas empregando DGT_{Chelex} e DGT_{MT-Na}. Figura 36A e Figura 36B mostraram os dados obtidos nos experimentos após 6 e 48 h do preparo da amostra, respectivamente. Esses resultados são representativos do comportamento observado nos tempos de 24 e 72 h. De modo geral, é possível verificar que os resultados obtidos para ambos os dispositivos

não diferem estatisticamente. Pois, as médias obtidas foram bastante semelhantes e, também de acordo com o Teste F, os valores da estimativa de desvio padrão não apresentam diferença significativa ao nível de 95%. Os resultados para arsênio não foram apresentados nesta figura, pois as determinações foram abaixo do limite de quantificação do método.

Porém, para alguns elementos foram verificada pequenas diferenças entre as concentrações determinadas pelos dois tipos de dispositivos, provavelmente, devido a erros operacionais e indeterminados. Por exemplo, os resultados obtidos para Co e para o Sr nos tempos de 6 e 48 h apresentaram pequenas diferenças. Contudo, esses dados foram incoerentes apenas durante um tempo do experimento e, portanto, não comprometem as avaliações das suas especiações durante o tempo.

Medidas realizadas pelo método DGT são dependentes de vários fatores incluindo a ausência de reações químicas entre membranas e hidrogéis. Contudo, alguns estudos mostram evidências da reatividade destes materiais frente aos elementos (Garmo *et al.*, 2008a; Garmo *et al.*, 2008b). Nesse sentido, para avaliar a interação entre elementos e os componentes dos dispositivos (hidrogéis e membranas) foram realizadas extrações com $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido nítrico destes componentes após utilização em sistema modelo. Na Figura 37 estão apresentados os resultados médios obtidos destas extrações.



Nitrato de Celulose
 Mista de ésteres
 Acetato de Celulose
 Hidrogel

Figura 37. Resultados da avaliação da retenção de elementos nos componentes dos dispositivos DGT. **(A)** Membranas e **(B)** Hidrogéis. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

A Figura 37 mostra os resultados médios, expressos em porcentagem de retenção, do estudo da retenção dos elementos nos componentes dos dispositivos DGT. As porcentagens foram calculadas em relação às concentrações totais dos metais presentes na amostra sintética.

Na Figura 37A é possível verificar que as porcentagens de retenção dos analitos foram inferiores a 6% para todos os tipos de membranas. A retenção do

vanádio foi mais elevada para as membranas de nitrato de celulose e mista de ésteres, com valores de 1,0 e 5,8%, respectivamente. Para os outros elementos, as retenções foram bastante baixas na faixa entre 0,01 e 0,3%. Estes resultados demonstram que as membranas foram materiais inertes com respeito à difusão e ligação das espécies metálicas nestes experimentos.

Outro aspecto interessante observado no gráfico da Figura 37A foi que as retenções não apresentaram um comportamento padrão para cada tipo membrana utilizada. Isso indica que o processo de retenção foi independente dos materiais empregados nas membranas. Garmo e colaboradores (2008) relataram que as interações entre espécies metálicas e membranas podem ser dependentes da força iônica do meio, pois, provavelmente, a interação ocorre por atração eletrostática devido à presença de cargas negativas presentes nas membranas.

A Figura 37B mostra os valores médios da retenção dos elementos para os hidrogéis de poliacrilamida de poro aberto e restritivo. É possível verificar baixas porcentagens de retenção dos elementos pelos hidrogéis de poliacrilamida, sugerindo que o processo de interação entre os hidrogéis e os analitos foi independente da concentração e do tempo de utilização dos dispositivos. Através da comparação dos resultados mostrados nas Figuras 37A e 37B nota-se que a retenção dos metais nos hidrogéis foi inferior às membranas. Este resultado está concordante com o que foi observado para o cádmio por Garmo *et al.* (2008). Estes autores verificaram que o filtro e hidrogel foram inertes com respeito à difusão e retenção deste metal, sendo que a concentração de cádmio diminuiu na seguinte sequência: concentração da solução > concentração no filtro > concentração no hidrogel.

As interações entre íons metálicos e a estrutura sólida dos hidrogéis de poliacrilamida e agarose pode ocorrer através da presença de sítios de ligação específica para metais ou por atrações eletrostáticas devido à presença de grupos carregados nos hidrogéis (Warnken *et al.* 2005; Garmo *et al.*, 2008). Conseqüentemente, este processo de interação pode afetar o fluxo das espécies metálicas lábeis nos dispositivos, acarretando em resultados menos fidedignos.

Como os processos de interação entre membranas ou hidrogéis com espécies metálicas podem ocorrer por atração eletrostática é pertinente que antes da utilização dos dispositivos DGT, estes sejam condicionados em solução com NaNO_3 . A adição de um eletrólito pode fornecer condutividade suficiente para prevenir a acumulação de cargas nas superfícies dos hidrogéis ou membranas que podem atrair ou repelir os íons metálicos (Warnken *et al.* 2005). Esse procedimento com os dispositivos DGT foi adotado antes do experimento de especiação dinâmica e provavelmente pode ter contribuído para que as membranas e hidrogéis não interagissem com os analitos.

A partir destes resultados pode-se afirmar que a interação entre os elementos e diferentes tipos de membranas e hidrogéis utilizados nos dispositivos DGT não influenciaram de maneira significativa a análise de especiação dos elementos na amostra sintética de água natural, pois esses materiais não se mostraram reativos para os elementos de interesse.

Portanto, em função dos aspectos apresentados pode-se afirmar que podem ser obtidos resultados confiáveis com os dispositivos modificados, indicando que esses dispositivos de baixo custo, $\text{DGT}_{\text{MT-Na}}$, podem ser considerados uma alternativa eficiente em estudos de especiação de elementos traço em ambientes aquáticos.

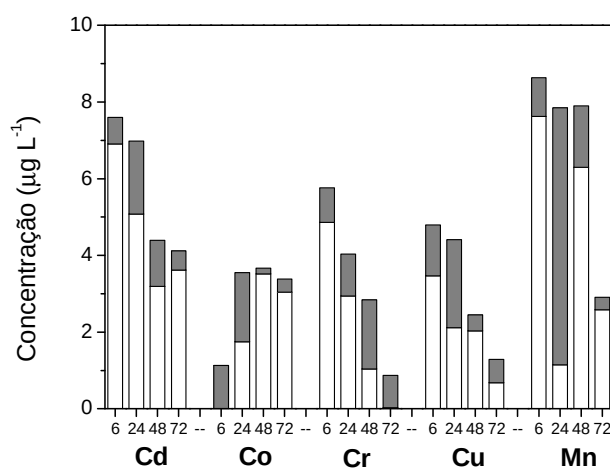
No que se refere à análise de especiação dos elementos no sistema modelo, foram utilizados dispositivos DGT com hidrogéis restritivo e de poro aberto. Os resultados obtidos nas determinações dos elementos lábeis no sistema modelo estão apresentados na Tabela 22.

Tabela 22. Concentrações médias dos elementos lábeis na amostra sintética obtidas com dispositivos DGT preparados hidrogéis de poro aberto e restritivo para diferentes tempos de medida.

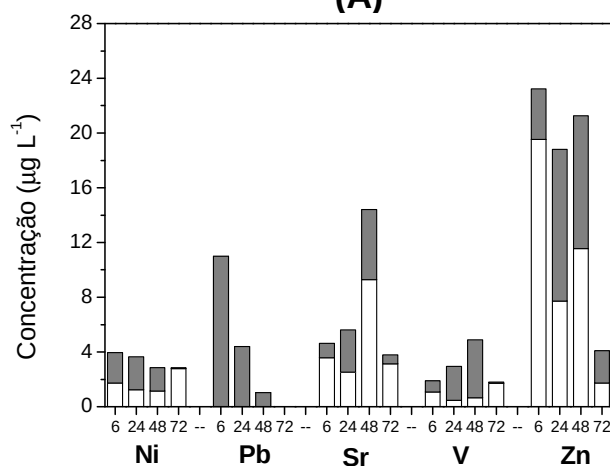
	Concentrações lábeis ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	6 horas		24 horas	
	Poros Aberto	Restritivo	Poros Aberto	Restritivo
Cd	$7,6 \pm 0,4$	$6,9 \pm 0,9$	$7,0 \pm 0,9$	$5,1 \pm 0,7$
Co	1 ± 2	$< 0,3$	$3,6 \pm 0,4$	$1,74 \pm 0,5$
Cr	$5,7 \pm 0,5$	$4,9 \pm 0,2$	$4,0 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,3$
Cu	$4,79 \pm 0,05$	$3,5 \pm 0,3$	$4,4 \pm 0,7$	$2,1 \pm 0,2$
Mn	$8,7 \pm 0,3$	$7,6 \pm 0,1$	$7,9 \pm 0,8$	$1,2 \pm 0,1$
Ni	$3,9 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,2$	$1,25 \pm 0,05$
Pb	11 ± 1	$< 0,2$	$4,4 \pm 0,5$	$< 0,2$
Sr	$4,63 \pm 0,04$	$3,6 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$
V	$1,9 \pm 0,7$	$1,1 \pm 0,3$	$3,0 \pm 0,1$	$0,47 \pm 0,2$
Zn	$23,3 \pm 0,9$	$19,5 \pm 0,5$	$18,8 \pm 0,4$	$7,7 \pm 1,0$
	48 horas		72 horas	
	Poros Aberto	Restritivo	Poros Aberto	Restritivo
	Poros Aberto	Restritivo	Poros Aberto	Restritivo
Cd	4 ± 1	$3,2 \pm 0,5$	$4,12 \pm 0,4$	$3,6 \pm 0,6$
Co	$3,7 \pm 0,6$	$3,5 \pm 0,4$	$3,4 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,1$
Cr	$2,8 \pm 0,9$	$1,0 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,2$	$0,03 \pm 0,01$
Cu	$2,5 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,3$	$0,68 \pm 0,02$
Mn	$7,9 \pm 0,9$	$6,3 \pm 0,2$	$2,9 \pm 0,2$	$2,5 \pm 0,1$
Ni	$2,8 \pm 0,5$	$1,15 \pm 0,01$	$2,8 \pm 0,2$	$2,8 \pm 0,5$
Pb	$1,0 \pm 0,1$	$< 0,2$	$< 0,2$	$< 0,2$
Sr	14 ± 2	$9,3 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,3$
V	$4,9 \pm 0,4$	$0,7 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,3$	$1,71 \pm 0,05$
Zn	21 ± 2	$11,5 \pm 0,3$	$4,1 \pm 0,5$	$1,74 \pm 0,02$

A Tabela 22 contém os dados obtidos nos experimentos realizados com dispositivos DGT preparados com hidrogéis de poliacrilamida de poro aberto e fechado para 6, 24, 48 e 72 horas. A diferença entre os dispositivos com hidrogéis de composição distinta possibilita estimar as frações lábeis inorgânicas e orgânicas. Um simples sensor DGT com hidrogel restritivo pode ser capaz de quantificar diretamente as espécies lábeis inorgânicas em solução (Zhang e Davison, 2002). Pequenas espécies inorgânicas dos elementos se difundem livremente através do hidrogel restritivo, entretanto os complexos maiores, geralmente orgânicos, se difundem com mais restrição na estrutura polimérica. Assim, é possível observar na Tabela 22 que as concentrações determinadas com os dispositivos DGT restritivos foram iguais ou menores que os teores de metal

lável determinados com o DGT com hidrogel de poro aberto. As concentrações medidas com DGT de poro aberto consistem da fração das espécies iônicas livres e os complexos orgânicos cineticamente reversíveis. Enquanto que as concentrações medidas com hidrogel restritivo são relativas às espécies lábeis inorgânicas. A Figura 38 mostra as concentrações dos elementos lábeis inorgânicos e orgânicos determinados em diferentes tempos na amostra sintética de água natural.



(A)



(B)

□ Fração Lábil Inorgânica

■ Fração Lábil Orgânica

Figura 38. Concentrações lábeis inorgânicas e orgânicas dos elementos na amostra sintética determinadas para: **(A)** Cd, Co, Cr, Cu e Mn e **(B)** Ni, Pb, Sr, V e Zn.

As Figuras 38A e 38B mostram as distribuições das concentrações dos elementos lábeis entre fração lábil inorgânica e orgânica para diferentes tempos determinadas com dispositivos DGT. De modo geral, é possível observar nos gráficos que as espécies inorgânicas lábeis foram majoritárias em relação à fração lábil orgânica, para maioria dos elementos. Para alguns íons, como o Cd e Mn, as frações lábeis inorgânicas representaram entre 70 e 90% da fração lábil, respectivamente. Enquanto que para o chumbo, as concentrações lábeis orgânicas representaram 100% da fração lábil. Além disso, nota-se nas figuras que os elementos Cd, Mn e Zn apresentaram maiores concentrações lábeis, especialmente para os tempos de 6, 24 e 48 horas. As concentrações lábeis inorgânicas e orgânicas dos elementos variaram em relação ao tempo dos experimentos, porém não foram observados comportamentos uniformes para todos os elementos. Esses resultados sugerem que uma fração dos complexos formados entre os elementos e os ligantes orgânicos (EDTA e os ácidos húmico e fúlvico) sofreu dissociação, durante as medidas, contribuindo na concentração total lábil dos elementos. Portanto, a utilização de diferentes hidrogéis possibilitou estimar as frações lábeis inorgânicas e orgânicas dos elementos no sistema modelo. É importante destacar que a possibilidade de se estabelecer, facilmente, quais as formas dos elementos que contribuem para fração lábil pode ser considerada um avanço no sentido de se estabelecer realmente quais frações que estão relacionadas com a biodisponibilidade dos metais em sistemas aquáticas.

No que diz respeito, à especiação dos elementos em diversos tempos os dados obtidos experimentalmente foram comparados com os dados obtidos através de modelagem computacional (CHEAQS), conforme mostra a Figura 39.

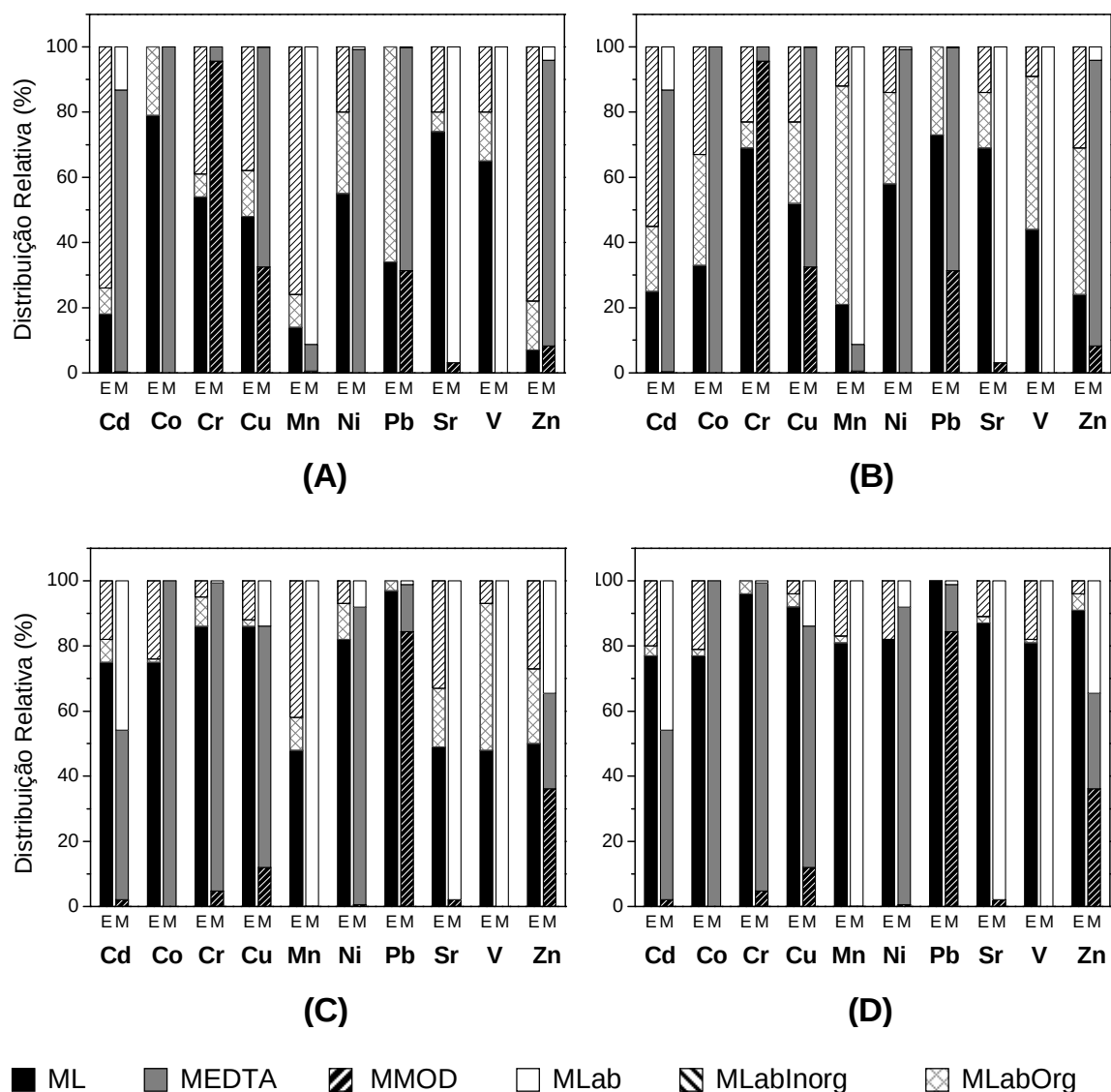


Figura 39. Comparação dos resultados experimentais (E) e da modelagem computacional (M) obtidos na especiação dos metais para diferentes tempos: **(A)** 6 horas; **(B)** 24 horas; **(C)** 48 horas e **(D)** 72 horas.

A Figura 39 mostra a distribuição relativa dos elementos na amostra sintética após 6, 24, 48 e 72 horas de interação entre elementos e complexantes. Os resultados foram obtidos experimentalmente com dispositivos DGT e também através de modelagem computacional (CHEAQS). As porcentagens de cada fração foram calculadas em relação aos teores totais determinados experimentalmente (Tabela 20).

No que diz respeito ao comportamento dos elementos no sistema modelo, nota-se pelos gráficos da Figura 39 que nos tempos de 6 e 24 h os resultados se apresentaram mais próximos entre si, enquanto que nos tempos de 48 e 72 h os resultados formaram um segundo grupo.

De modo geral verifica-se nos gráficos que a labilidade dos elementos variou em função do tempo. Na maioria dos casos, maiores porcentagens de espécies lábeis foram encontradas para as 24 h iniciais dos experimentos. Esses resultados indicam que, inicialmente, os elementos encontravam-se fracamente ou que não ainda não foram completamente complexados pelos ligantes orgânicos; EDTA, ácido húmico e fúlvico. Conseqüentemente, menores porcentagens da fração lábil foram observadas nos experimentos de 48 e 72 h. Por exemplo, para o cádmio a frações lábeis medidas com dispositivos DGT foram 86, 76, 25 e 23% do teor total para 6, 24, 48 e 72 horas respectivamente. Este comportamento também foi observado para outros elementos, e sugerem que a cinética foi um aspecto relevante na complexação dos metais pelos ligantes orgânicos.

Em ambientes aquáticos, os ligantes orgânicos, especialmente, as substâncias húmicas exercem uma grande influência no comportamento das espécies metálicas, pois participam do processo de complexação dos elementos, podendo minimizar a sua labilidade e disponibilidade biológica (Gaabass *et al.*, 2009). As SH, como ácido húmico e fúlvico, apresentam ampla variedade de grupos funcionais e propriedades físico-químicas polieletrólíticas que possibilitam a interação com as espécies metálicas. Entretanto, estas interações dependem de inúmeros fatores, como a natureza e concentração do íon metálicos, concentração e características dos ligantes, pH e o tempo de complexação, etc.; (Rosa *et al.*, 2007). Assim, se estudos acerca da complexação de elementos traço por ligantes orgânicos são realizados através procedimentos baseados em equilíbrio químico, a influência do tempo de complexação podem não ser evidenciados.

Neste contexto, através da comparação com CHEAQS, nota-se que a especiação dos elementos obtidas com dispositivos DGT foi discordante para a especiação estimada pelo modelo, para a maioria dos elementos nos tempos de 6 e 24 h. Esses resultados podem sugerir que inicialmente a amostra encontrava-se

em uma condição de não equilíbrio, pois os resultados experimentais foram diferentes daqueles previstos pelo modelo de equilíbrio químico.

Com os dados experimentais da Figura 30 foram ordenadas a labilidade dos elementos em ordem crescente para os diversos tempos. Para 6 h a labilidade dos elementos apresentou a seguinte seqüência: $Zn \geq Mn > Cd > Pb > Cu > Cr \geq Ni \geq V \geq Co > Sr$. Para 24 h, a ordem foi $Mn \geq Zn \geq Cd > V > Co > Cu > Ni > Cr \geq Sr > Pb$. Para 48 h e 72 h, a labilidade aumentou na seqüência de: $Mn \geq V \geq Zn \geq Sr > Co \geq Cd > Ni \geq Cu \geq Cr > Pb$ e $Cd \geq Co \geq Mn \geq V \geq Ni > Sr > Zn \geq Cu > Cr > Pb$, respectivamente.

Assim, independente do tempo do experimento nota-se que as espécies mais lábeis no sistema modelo foram os elementos Zn^{2+} , Mn^{2+} e Cd^{2+} , indicando que os ligantes orgânicos apresentam uma menor afinidade por estes elementos. Estes resultados estão concordantes com dados presentes em diversas literaturas (Xue e Sigg, 1998; Gaabass *et al.*, 2009). As espécies que apresentam interações mais pronunciadas com os ligantes orgânicos foram os íons de Cu^{2+} , Cr^{3+} e Pb^{2+} . Para o cobre, as frações lábeis representaram 53% e 8% do teor total após 6 e 72 h, respectivamente.

Os diferentes comportamentos das distribuições relativas dos elementos no sistema modelo em função dos tempos dos experimentos foram avaliados mais detalhadamente, conforme discussão a seguir.

Para o íon cádmio, as frações majoritárias determinadas experimentalmente foram as lábeis inorgânicas para as 24 horas iniciais dos experimentos, representando 74 e 55% dos teores totais, respectivamente. Após 24 h, em média, 75% do cádmio encontra-se na forma complexada. Os dados da modelagem indicaram que no sistema modelo o cádmio foi preferencialmente complexado pelo EDTA, independentemente do tempo. As frações complexadas pelo EDTA foram 86 e 52% para 6 e 72 h. Portanto, nota-se que os dados experimentais e da modelagem foram discrepantes, sendo que resultados, relativamente, mais próximos foram obtidos para 48 e 72 h. Apesar das diferenças foi possível estimar que o cádmio apresenta uma baixa afinidade pelas SH, e portanto, preferencialmente encontra-se complexado pelo EDTA. De acordo com Zhang e

Davison (2000), os complexos formados entre cádmio e EDTA são suficientemente fortes, sendo que a taxa de dissolução dos íons metálicos é bastante lenta para ser determinada por DGT. Esse aspecto pode explicar a baixa porcentagem da fração lábil orgânica determinada. Apesar das diferenças observadas entre DGT e CHEAQS as duas abordagens contribuíram na explicação do comportamento do Cd no sistema modelo durante o experimento. O cádmio foi um dos elementos que apresentaram maior labilidade, o que está de acordo com trabalhos na literatura. Por exemplo, Pinheiro *et al.* (1994) estudaram a complexação de cádmio e chumbo por ácidos húmicos e concluíram que os complexos com cádmio foram mais lábeis que o chumbo. Gabass *et al.* (2009) verificaram que zinco e cádmio apresentam a tendência de formar complexos mais lábeis com ácido húmico em relação ao cobre e chumbo.

Para o cobalto, de modo geral encontrou-se fortemente complexado pelos ligantes orgânicos na amostra sintética, uma vez que a fração lábil determinada experimentalmente variou entre 21 e 34% do teor total. Os íons cobalto apresentaram uma labilidade intermediária em relação aos outros elementos na amostra. A modelagem estimou que 100% do cobalto encontra-se complexado pelo EDTA, para todos os tempos de estudo. Assim, nota-se que experimentalmente foram determinadas espécies lábeis. Essa diferença pode estar relacionada com fenômenos não contemplados na modelagem tais como cinética de associação e dissociação com complexos e os processos de competição que podem acontecer entre os metais e os ligantes da amostra. Alguns trabalhos presentes na literatura indicam que a complexação orgânica do cobalto governam a sua especiação. Quin e colaboradores (1998) avaliaram a especiação de cobalto nos rios Aaræ e Rhine e lagos Biel e Lucerne na Suíça. Os resultados indicaram que os complexos orgânicos de cobalto foram predominantes nas amostras, representando cerca de 80 a 96% dos teores dissolvidos.

O cromo apresentou-se fortemente complexado pelos ligantes orgânicos da amostra modelo. Porcentagens da fração complexada variaram entre 54 e 96% durante o experimento. A labilidade deste elemento diminui em função do tempo do experimento, sendo que os complexos inorgânicos lábeis foram superiores

durante 24 h. Após esse tempo, os complexos orgânicos que contribuíram de maneira predominante para a fração lábil. Esse comportamento pode estar relacionado com o tempo de difusão dos elementos durante a medida, pois para maiores tempos possibilitam que os complexos orgânicos menos reversíveis pudessem se difundir nos hidrogéis e se acumular na MT-Na (Zhang e Davison, 2000). No que se refere à modelagem, a fração complexada do cromo representaram porcentagens superiores a 90% durante o experimento. Resultados experimentais foram semelhantes ao modelo computacional no tempo de 72 h. De acordo com Kotas e Stasicka (2000) relatam que, em águas naturais, o Cr^{3+} exibe a tendência de formar complexos com materiais orgânicos tais como ácido húmico, fúlvicos. Além disso, esses complexos apresentam a elevada afinidade com os sólidos, contribuindo pela minimização da mobilidade e biodisponibilidade deste elemento em águas.

O cobre apresentou um comportamento bastante similar ao cromo, uma vez que foi um dos elementos que apresentou interações mais pronunciadas com os ligantes orgânicos. As frações lábeis diminuíram com o tempo, sendo que as porcentagens dessa fração foram 52, 48, 14 e 8% do teor total, para os tempos de 6, 24, 48 e 72 h, respectivamente. Os dados experimentais foram mais concordantes com a modelagem após 24 horas do início do experimento. No estudo realizado por Gaabass e colaboradores (2009) os resultados obtidos com difusão em filmes finos por gradiente de concentração mostram que o cobre forma complexos estáveis com ácido húmico e que estes complexos apresentam menor mobilidade que Zn e Cd. A complexação de cobre por ligantes orgânicos é bastante conhecida para águas naturais costeiras, marinhas, estuarinas, etc. (Donat, 1994; Sodré et al., 2005; Scheffer e Grassi, 2010).

O comportamento do manganês foi semelhante ao cádmio, uma vez que foi um dos elementos mais lábeis no sistema estudado. Para 48 h de experimento, a fração lábil do de Mn foi majoritária, variando entre 86% a 52% da concentração total. Os dados da modelagem indicaram que entre 91% a 99% do Mn encontra-se na forma lábil. Odzak e colaboradores (2002) realizaram análise de especiação *in situ* com dispositivos DGT em lagos da Suíça e verificaram que a fração lábil de

manganês variou entre 50 e 100% do teor total. Estes autores ainda enfatizam que o manganês apresenta uma baixa tendência em formar complexos orgânicos em condições óxicas. Cabe salientar que o comportamento do manganês em sistemas aquáticos pode ser influenciado pelo pH, concentração de oxigênio dissolvido e da presença de bactérias e algas, pois dependendo das condições das amostras, é comum a ocorrência de alterações do estado de oxidação e precipitações deste elemento (Florence, 1986; Odzak et al., 2002).

Os íons Ni^{2+} apresentaram uma labilidade intermediária em relação aos outros metais avaliados na amostra sintética, menos de 45% dos teores totais destes elementos foram encontrados na forma lábil. Estes resultados mostram que este elemento encontra-se majoritariamente complexados pelos ligantes orgânicos presentes na amostra. Os resultados da modelagem foram bastante próximos aos resultados experimentais após 24 h. Além disso, nota-se que os resultados experimentais indicam que após 24 h não há alteração significativa na labilidade, estabelecendo-se provavelmente uma condição de equilíbrio. Esse comportamento pode ser confirmado pelos resultados da modelagem, baseados em equilíbrio químico, uma vez que os resultados da modelagem foram semelhantes aos resultados experimentais após 24 h. De fato, a literatura indica uma forte complexação destes metais por ligantes orgânicos. Xue e colaboradores (2001) estudaram a especiação de níquel em amostras de águas naturais e verificaram que aproximadamente 99% do níquel dissolvido formaram complexos fortes com ligantes orgânicos.

A labilidade do chumbo também diminuiu com o tempo, frações lábeis foram 66, 27 e 3% da concentração total, para 6, 24 e 48 h de experimento. E no tempo de 72 h o chumbo encontrou-se completamente em uma forma inerte, ou seja, complexado pelos ligantes orgânicos. Além disso, pode-se observar que a fração lábil foi majoritariamente orgânica, o que pode estar relacionado com a afinidade que ligantes orgânicos possuem pelo chumbo. Assim, uma pequena parte desses complexos foi dissociada durante a medida do DGT e, portanto, contribuiu na concentração determinada pelo DGT. A fração complexada foi majoritária para os tempos de 24, 48 e 72 h, representando 73, 97 e 100% do teor

total, respectivamente. Os dados experimentais foram mais concordantes com a modelagem para 48 e 72 horas do início do experimento.

O íon estrôncio foi encontrado majoritariamente complexado a ligantes orgânicos na amostra sintética. As formas complexadas de Sr variaram entre 49 a 87% dos teores totais durante o experimento. De modo oposto, a modelagem estimou que a forma predominante como lábil, representando entre 97 e 98% do total. Esse resultado pode ser devido as limitações do modelo de especiação em situações de não equilíbrio, ou ainda, a dificuldade inerente de prever a complexação orgânica pelos ligantes ácido húmico e fúlvico. Pois na utilização do WHAM-V presente no programa CHEAQS é necessário fornecer o a concentrações de carbono orgânico da matéria orgânica que é capaz de interagir com o elemento. Esse valor pode depender de inúmeros fatores, como característica da matéria orgânica, da presença de espécies metálicas, processos de competição, pH, etc. (Guthrie *et al.*, 2005). Cabe destacar que a análise de especiação deste elemento empregando abordagem DGT tem sido pouco estudada. Chang e colaboradores (1998) avaliaram a resina troca iônica AG50W-X8 com agente ligante no estudo da especiação de Cs e Sr em dispositivos DGT. Estes autores verificaram que o DGT modificado pode ser utilizado para Cs e Sr, porém o uso está limitado à experimentos com duração inferior à 20 horas devido a problemas de saturação da resina. O dispositivo modificado com resina AG50W-X8 foi aplicado em medidas *in situ* em lagos ingleses e os resultados obtidos indicaram que parece não haver uma complexação significativa dos ligantes orgânicos pelos íons Cs e Sr. Ragnarsdottir e colaboradores (2001) relatam que a complexação de estrôncio por ácidos orgânicos naturais é pouco conhecida e Helal *et al.* (1998) verificaram que Mg^{2+} e Ni^{2+} competem com Sr^{2+} por sítios de complexação do ácido húmico.

A fração complexada para o vanádio variou entre 44 a 81% da concentração total durante o experimento. Enquanto que a especiação calculada pelo modelo CHEAQS mostrou que este elemento se encontrava totalmente na forma lábil, sem complexação orgânica. Esses dados experimentais e da modelagem que foram discordantes pode estar relacionado com o fato que o

modelo considera que o ácido húmico e fúlvico como ligantes carregados negativamente e que interagem com os cátions presentes no meio. Como o vanádio é uma espécie aniônica, o modelo prevê, provavelmente, que não ocorrem interações com o AH e AF, devido a repulsões eletrostáticas.

Análise de especiação de vanádio em amostras de águas naturais refere-se geralmente aos estudos sobre os seus estados de oxidação, pois o vanádio pode ser encontrado nos estados de oxidação +4 e +5. A especiação deste elemento pode variar de acordo com o pH do meio, com atividades biológicas, a presença de espécies redutoras ou oxidantes (Wang e Wilhelmy, 2009). Por exemplo, Lu e colaboradores (1998) descrevem que em condições ácidas de águas naturais as substâncias húmicas são capazes de reduzir V(V) para V(IV), enquanto que em pH 7,0 o V(V) é estabilizado devido à ligações com substâncias húmicas.

O comportamento do zinco no sistema de estudo, foi bastante semelhante ao manganês. A fração lábil foi majoritária durante as 24 h iniciais, representando 93 e 56% do teor total. Para 48 e 72 h, a fração complexada foi 50 e 91% do teor total, respectivamente. De acordo, com o modelo CHEAQS a fração complexada foi majoritária durante todo o experimento. Assim, novamente observa-se uma concordância entre resultados e experimentais para 72 h, sugerindo que nesta situação o sistema estudado encontra-se em uma condição mais próxima do equilíbrio. Vários trabalhos relatam que substâncias húmicas apresentam baixa afinidade pelo cádmio e zinco (Abate e Masini, 1999). Odzak e colaboradores (2002) realizaram análise de especiação *in situ* com dispositivos DGT em lagos da Suíça e verificaram que as frações lábeis de Zn variaram entre 36 a 90% das concentrações totais.

É interessante destacar que a utilização em conjunto de dispositivos DGT com diferentes tamanhos de poro e a modelagem contribuíram no melhor entendimento do comportamento dos elementos no sistema modelo. Através do uso de dispositivos com hidrogéis de poro aberto e restritivo foram medidas as frações lábeis orgânicas e lábeis dos elementos. E dessa forma, foram verificados que para alguns elementos, como o Pb, as frações orgânicas lábeis orgânicas foram quantificadas nos menores tempos de experimento, indicando que os

complexos orgânicos apresentaram uma cinética de dissociação relativamente mais rápida que outros. De acordo com a literatura, as contribuições das espécies lábeis orgânicas ocorrem para maiores tempos de experimento, uma vez que esses complexos relativamente estáveis e se difundem mais lentamente na fase difusiva dos hidrogéis (Zhang e Davison, 2000). Através do CHEAQS foi possível verificar que substâncias orgânicas, EDTA e SH, apresentam elevada afinidade por este elemento. Apesar das diferenças observadas entre os dados experimentais e de modelagem, o modelo foi importante para tecer algumas considerações acerca da especiação dos elementos.

Portanto, neste estudo realizado sob condições controladas e de não equilíbrio, os resultados obtidos na especiação de metais com o emprego da difusão em filmes finos por gradiente de concentração foram satisfatórios e concordantes com diversos trabalhos da literatura. O uso dos dispositivos DGT convencionais e modificados possibilitou realizar avaliações de natureza cinéticas, uma vez que as espécies metálicas apresentam um comportamento dinâmico em águas naturais. Assim sendo, pode-se concluir que os dispositivos DGT comerciais e modificados com montmorilonita podem ser empregados de maneira satisfatória na análise de especiação de uma gama de elementos, permitindo obter resultados mais realistas acerca da dinâmica desses elementos em águas naturais.

5.8. Aplicação de Dispositivos DGT Modificados em Amostra de Água Natural

Dispositivos de difusão em filmes finos por gradiente de concentração baseados no emprego de montmorilonita como fase sorvente foram utilizados em no estudo da especiação, dos elementos As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn em uma amostra de água natural coletada no Rio Iguaçu.

Em laboratório, os dispositivos DGT foram mantidos imersos por períodos variados; 0,5; 1 e 24 h; na amostra, sob condições controladas de pH e temperatura. Neste estudo foram utilizados sensores DGT_{MT-Na} com hidrogel de poro aberto em todos os tempos de estudo e o restritivo apenas no tempo de 24 h.

A amostra coletada foi caracterizada buscando conhecer aspectos da qualidade de água da amostra, e também para subsidiar o estudo da especiação dos elementos. Os parâmetros aquáticos determinados foram o pH, alcalinidade total, teores de cloreto dissolvido e sólidos suspensos totais (SST). Os valores encontrados foram comparados com dados da literatura para a mesma região de estudo (Scheffer, 2006). Os resultados estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23. Principais parâmetros aquáticos determinados na amostra do Rio Iguaçu e comparação com dados da literatura.

	Parâmetros Aquáticos			
	pH	Cloreto (mg L ⁻¹)	Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	SST (mg L ⁻¹)
Obtidos	7,08	8,52	130,2	13,9
Literatura*	6,9 – 7,4	11,9 – 32,7	101,4 – 155,4	12,8 – 31,6

* Scheffer (2006).

A Tabela 23 mostra os valores determinados dos parâmetros aquáticos para a amostra do Rio Iguaçu. Nota-se que os valores determinados estão dentro da faixa de valores para esses parâmetros determinados para amostras do Rio Iguaçu por Scheffer (2006). De acordo com o mesmo autor, os resultados obtidos para os parâmetros aquáticos indicam que as águas do Rio Iguaçu apresentam um elevado nível de deterioração provocado por atividade antrópicas, especialmente pelo descarte de esgoto doméstico a partir da cidade de Curitiba.

O pH pode influenciar diversos equilíbrios químicos que ocorrem os sistemas aquáticos naturais. Em determinadas condições de pH, nutrientes e espécies metálicas podem ser precipitadas ou solubilizadas. Para os ecossistemas, o seu efeito se dá diretamente sobre a fisiologia de diversas espécies. Desta forma, os critérios de proteção à vida aquática fixam o pH entre 6 e 9. (Cetesb, 2010). Neste caso, o pH das águas do Rio Iguaçu, encontram-se dentro da faixa de pH considerada ideal.

Para águas superficiais, as principais fontes de cloretos são a descarga de esgotos doméstico, efluentes industriais oriundas de atividades relacionadas a petrolíferas, farmacêuticas e de curtumes (Cetesb, 2010). Assim, muitas vezes a

concentração de cloretos nas águas é utilizada como indicador de contaminação por esgoto sanitário. A concentração determinada para este parâmetro na amostra do Rio Iguaçu foi relativamente elevada e pode indicar a presença de aporte de efluente de esgoto.

No que diz respeito aos elementos metálicos, foram realizadas determinações das concentrações totais recuperáveis (MTR) e dissolvidas (MTD) dos elementos As, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn. Por diferença foram determinadas as concentrações dos elementos na fração particulada (MPart). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24. Resultados obtidos para a distribuição dos elementos da amostra do Rio Iguaçu.

	MTR ($\mu\text{g L}^{-1}$)	MTD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	MPart (mg kg^{-1})
Al	398 $\pm$ 52	97 $\pm$ 4	21689
As	< 10,0	< 10,0	ND
Ba	34 $\pm$ 1	30,7 $\pm$ 0,9	265
Cd	0,7 $\pm$ 0,3	0,6 $\pm$ 0,3	7
Co	< 2,0	< 2,0	ND
Cr	4,9 $\pm$ 0,2	4,7 $\pm$ 0,5	13
Cu	1,7 $\pm$ 0,6	1,3 $\pm$ 0,2	29
Fe	654 $\pm$ 56	189 $\pm$ 4	33412
Mn	39 $\pm$ 5	4,9 $\pm$ 0,2	2446
Ni	< 2,0	< 2,0	ND
Pb	1,2 $\pm$ 0,4	< 1,0	86
Sr	32,0 $\pm$ 0,7	31,7 $\pm$ 0,5	19
V	< 5,0	< 5,0	ND
Zn	44 $\pm$ 2	35 $\pm$ 3	687

*onde: MTR, MTD e MPart representam a concentração total recuperável, a concentração total dissolvida e a concentração particulada.

Os resultados obtidos das determinações das concentrações totais recuperáveis e dissolvidas estão apresentados na Tabela 24. É possível observar que as concentrações de arsênio, cobalto, níquel e vanádio estiveram abaixo dos valores de limite de quantificação do método ICPOES. Os elementos que apresentaram maiores concentrações totais foram alumínio e ferro, sendo que 76 e 71% desses elementos encontram-se associados ao material particulado, respectivamente.

As concentrações de alumínio dissolvido em águas com pH neutro variam entre 1 e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, mas concentrações mais elevadas (0,5 a 1 mg L^{-1}) são encontradas em águas mais ácidas ou ricas em matéria orgânica. Além disso, águas com altos teores de material particulado e com elevada turbidez podem ter concentrações mais elevadas desse elemento, uma vez que solos e sedimentos podem ser ricos nesse elemento (Cetesb, 2010). Os níveis de ferro em águas naturais podem aumentar em estações chuvosas devido ao aporte de solos e a ocorrência de processos de erosão das margens.

A amostra do Rio Iguaçu foi coletada após dias de chuva intensa na região de Curitiba. Além disso, Al e Fe encontram-se preferencialmente ao material particulado. Esses fatos podem indicar que as concentrações elevadas desses elementos estão relacionadas com as características do local. Outras considerações sobre a distribuição dos elementos entre a fase particulada e dissolvida serão realizadas em conjunto com os dados de especiação dos elementos determinados com o uso de dispositivo $\text{DGT}_{\text{MT-Na}}$.

Com relação aos resultados obtidos no estudo da especiação dos elementos na amostra do Rio Iguaçu com dispositivos DGT modificados, a Tabela 25 mostra as concentrações lábeis dos elementos medidas em diferentes tempos de imersão dos sensores.

Tabela 25. Resultados das determinações de espécies lábeis na amostra do Rio Iguaçu utilizando dispositivos DGT modificados com montmorilonita.

	Concentrações dos Elementos Lábeis ($\mu\text{g L}^{-1}$)					
	DGT _{MT-Na} com hidrogel de poro aberto				DGT _{MT-Na} restritivo	
	0,5 h	1 h	24 h	Média	Inorgânico	Orgânico
As	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Ba	23,7	22,0	23,9	23 $\pm$ 1	24,0	0,0
Cd	0,58	0,50	0,50	0,55 $\pm$ 0,03	0,21	0,34
Co	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Cr	1,2	1,9	1,2	1,4 $\pm$ 0,4	0,82	0,58
Cu	0,69	0,9	0,9	0,8 $\pm$ 0,1	0,09	0,71
Mn	3,0	2,7	3,0	2,8 $\pm$ 0,2	0,76	2,04
Ni	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Pb	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Sr	30,7	29,2	23,4	28 $\pm$ 4	30	0,0
V	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Zn	2,7	3,3	3,0	3,0 $\pm$ 0,3	0,6	2,4

ND: não determinado

A partir dos dados contidos na Tabela 25, foi possível observar que concentrações semelhantes foram determinadas na amostra do Rio Iguaçu durante diferentes tempos de imersão dos dispositivos DGT_{MT-Na} com hidrogel de poro aberto. Enquanto que concentrações inferiores de Cd, Cr, Cu, Mn e Zn foram determinadas com os dispositivos DGT_{MT-Na} com hidrogel restritivo. Com o uso de hidrogel restritivo nos dispositivos DGT, os complexos orgânicos se difundem mais lentamente, e dessa forma apenas os complexos inorgânicos e o íon metálico livre são acumulados na fase sorvente. Portanto, como existe diferença entre os teores lábeis determinados com hidrogéis de poro aberto e restritivo, pode-se afirmar que uma parte dos complexos orgânicos de Cd, Cr, Cu, Mn e Zn sofreram dissociação e foram determinados pelos dispositivos DGT. A Figura 40 mostra os resultados obtidos com os dispositivos DGT modificados com montmorilonita e confeccionados com hidrogel de poro aberto para os diferentes tempos de imersão.

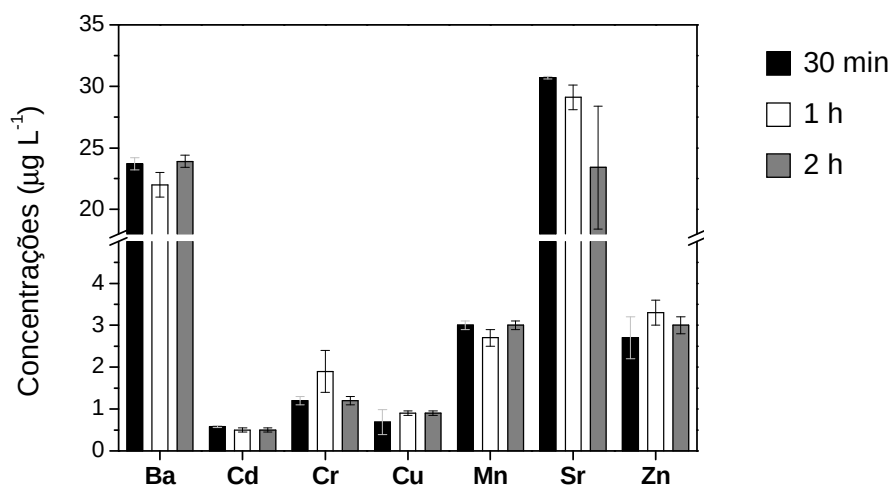


Figura 40. Resultados das determinações das espécies lábeis na amostra do Rio Iguaçu utilizando dispositivos DGT modificados com montmorilonita e hidrogel de poro aberto para diferentes tempos de imersão. As barras de erro representam as estimativas de desvio padrão.

Com os dados mostrados na Figura 40, observa-se que as concentrações determinadas dos elementos nos diferentes tempos de imersão dos dispositivos DGT na amostra de Rio Iguaçu não apresentaram diferenças significativas. Os valores médios das determinações estiveram dentro da faixa de estimativa dos desvios padrão das medidas.

De acordo com a teoria em que se baseia a difusão em filmes finos por gradiente de concentração há uma relação direta e linear entre a massa retida na fase ligante e o tempo da medida (Zhang *et al.*, 2000). Assim, na resposta teórica das medidas de DGT quanto maior o tempo de imersão, maior é a massa do analito retido pela resina Chelex. Nesse sentido, foram construídos gráficos que relacionam a massa dos elementos retidos na montmorilonita com o tempo de imersão dos dispositivos na amostra do Rio Iguaçu, conforme mostra a Figura 41.

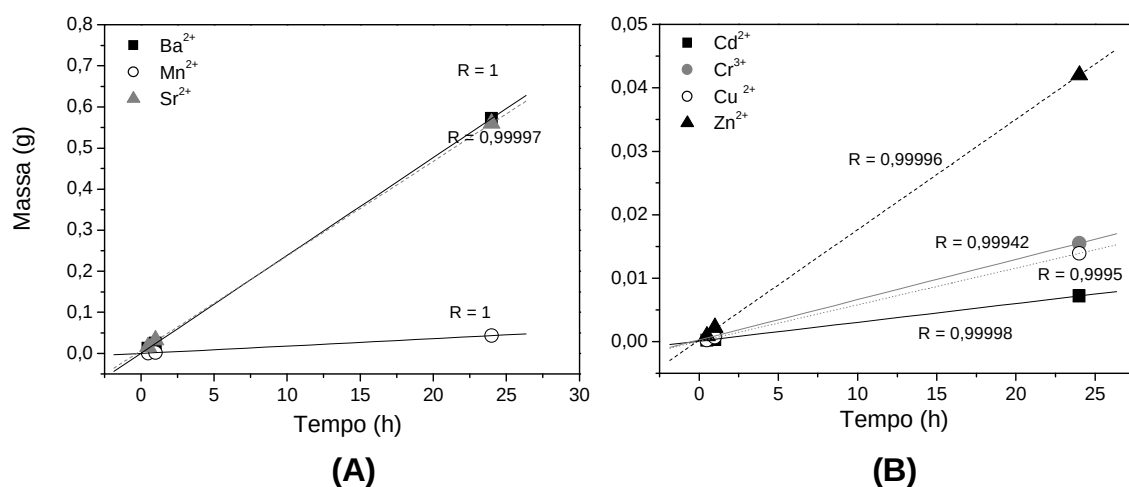


Figura 41. Avaliação da resposta teórica, através das curvas de imersão dos dispositivos DGT modificados com montmorilonita na amostra do Rio Iguaçu para os elementos: **(A)** Ba²⁺, Mn²⁺ e Sr²⁺; **(B)** Cd²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺ e Zn²⁺.

Com os dados mostrados na Figura 41, observa-se que as massas retidas dos elementos na montmorilonita aumentaram com o aumento de tempo de imersão dos dispositivos DGT na amostra de Rio Iguaçu. Para todos os elementos, as curvas de imersão (massa x tempo) foram satisfatoriamente lineares, com coeficientes de correlação acima de 0,999. Estes resultados evidenciam que as difusões dos elementos de interesse nos dispositivos modificados obedeceram a um comportamento esperado.

Outra avaliação acerca do desempenho dos dispositivos DGT modificados refere-se a retenção dos analitos nas membranas e hidrogéis. Para tal, foram realizadas determinações dos elementos extraídos dos materiais através do emprego do ácido nítrico. Em termos percentuais, a retenções variaram entre 0,003 e 0,3% para as membranas e entre 0,01 e 0,8% para os hidrogéis. Estes resultados indicam que não ocorreram retenções significativas dos elementos pelos hidrogéis e membranas dos dispositivos, de maneira que não foram alteradas as difusões dos elementos na fase difusiva dos sensores DGT.

A especiação dos elementos determinadas com os dispositivos DGT_{MT-Na} está mostrada na Figura 42, em termos percentuais.

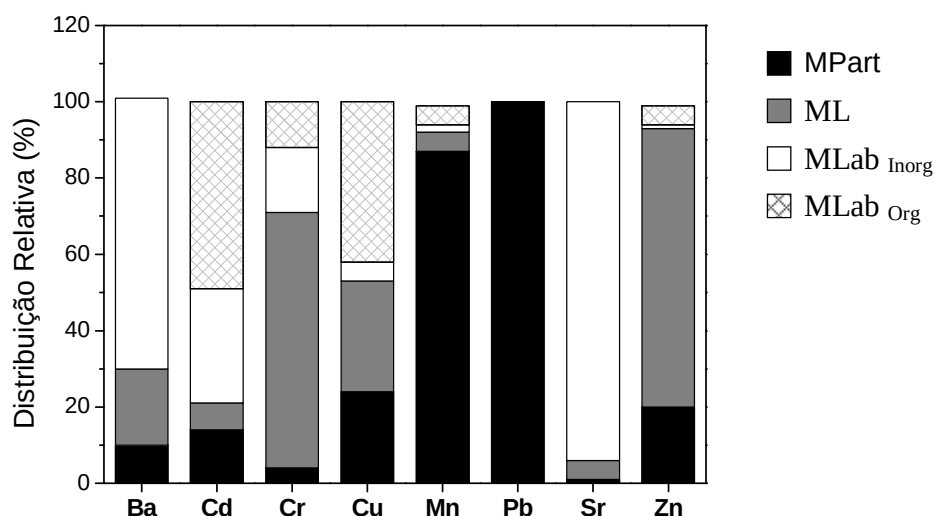


Figura 42. Gráfico referente à distribuição relativa dos elementos entre as formas: particulada (MPart), complexada (ML), lábil inorgânico (MLab_{Inorg}) e lábil orgânico (MLab_{Org})

A Figura 42 mostra a distribuição relativa, em termos percentuais, dos elementos na amostra do Rio Iguaçu. De modo geral, nota-se que o chumbo e o manganês encontram-se majoritariamente na forma particulada. Enquanto que Sr e Ba encontram-se predominantemente na forma lábil.

Zn, Sr, Ba e Mn foram os elementos que apresentaram concentrações totais recuperáveis mais elevadas, porém Zn e Mn encontram-se em formas pouco biodisponíveis, devido a interação com ligantes orgânicos e associação com material particulado, respectivamente. A especiação de cada elemento foi discutida individualmente.

As concentrações totais de bário e estrôncio na amostra do Rio Iguaçu foram 33,5 e 32 $\mu\text{g L}^{-1}$ e podem ser consideradas relativamente elevadas em relação às concentrações dos outros elementos da mesma amostra. Contudo, as concentrações de bário, em águas naturais variam entre 0,7 a 900 $\mu\text{g L}^{-1}$, e apresenta-se normalmente na forma de carbonatos na fração dissolvida ou associado ao material particulado (Cetesb, 2010). As principais fontes de aporte no sistema aquático são o intemperismo, erosão, resíduos provenientes da produção de fogos de artifício, pigmentos, vidros, etc. (Savazzi, 2008). O estrôncio é geralmente encontrado nas águas naturais nas concentrações entre 0,2 e 200

$\mu\text{g L}^{-1}$. Na amostra do Rio Iguaçu, observa-se que as frações lábeis inorgânicas foram 71 e 94% dos teores totais de Ba e Sr, respectivamente. Portanto, esses elementos foram encontrados em formas biodisponíveis e em concentrações relativamente altas na amostra estudada. Cabe ressaltar que o bário é considerado um elemento não essencial ao homem, que pode causar efeitos no coração e sistema nervoso, etc.

O cádmio foi um dos elementos que apresentou menor concentração na amostra do Rio Iguaçu, $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$. Com relação a sua especiação, observa-se na Figura 42 que a fração majoritária foi a lábil, representando cerca de 80% da concentração total. Além disso, a fração lábil do cádmio deve-se a presença de complexos inorgânicos e orgânicos reversíveis. Vários trabalhos mostram que ligantes orgânicos, como as substâncias húmicas apresentam afinidade mais baixa por cádmio, em relação a chumbo e cobre (Xue e Sigg, 1998; Abate e Masini, 1999). Este elemento é bastante empregado nas indústrias de galvanoplastia, produção de pigmentos, soldas, baterias, equipamentos eletrônicos que podem contribuir para o aporte desse elemento em sistemas aquáticos. É considerado um poluente importante devido ao aporte no ambiente e por ser um elemento não essencial que pode ser acumulado em organismos aquáticos, possibilitando sua entrada na cadeia alimentar. Assim, é desejável que este elemento encontre-se em formas pouco disponíveis no ambiente, ou seja, complexado a ligantes fortes ou associados ao material particulado ((Xue e Sigg, 1998; Cetesb, 2010).

As concentrações totais de Cr e Zn na amostra foram $4,9$ e $43,1 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Conforme Figura 42, as frações lábeis e particuladas desses elementos foram expressivamente inferiores à fração complexada. Apenas $1,4$ e $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr e Zn foram encontradas na forma lábil (29 e 6% do total), respectivamente. As concentrações de cromo e zinco em ambientes aquáticos geralmente variam entre 1 e $10 \mu\text{g L}^{-1}$. A forma trivalente do cromo é considerada essencial ao metabolismo humano, enquanto que a sua forma hexavalente é tóxica e cancerígena (Kotas e Stasicka, 2000; Cetesb, 2010). Masscheleyn *et al.* (1992) relatam que o cromo trivalente, pode ser encontrado complexado a ligantes

orgânicos, em águas naturais. Zinco é um elemento essencial ao organismo humano, em pequenas concentrações, pois a atividade da insulina e de diversos compostos enzimáticos depende desse elemento. Portanto, na amostra do Rio Iguaçu esses elementos foram encontradas em formas pouco biodisponíveis devido a complexação orgânica, comportamento bastante relatado na literatura (Kozelka e Bruland, 1998; Tonietto, 2006).

A concentração determinada de cobre na amostra do Rio Iguaçu foi bastante baixa, cerca de $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$. A fração lábil orgânica foi majoritária na amostra, representando 42% do teor total, evidenciando que nesta amostra são as formas orgânicas derivadas de interações dos íons metálicos com substâncias húmicas, ou outras substâncias orgânicas foram capazes de se dissociar rapidamente e ser determinado pelo método DGT.

Sodré (2005) avaliou a especiação do cobre no Rio Iguaçu durante um ciclo hidrológico. As concentrações totais variaram entre $4,60$ e $16,3 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que as porcentagens de cobre lábil representaram menos que 30% do teor total. Além disso, em a matéria orgânica desse rio apresentou uma baixa reatividade em relação aos íons cobre. Scheffer (2006) também avaliou a especiação do cobre no Rio Iguaçu e as concentrações totais variaram entre $13,4$ e $54,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e foram um pouco mais elevadas em relação ao trabalho de Sodré (2005). As concentrações de cobre lábil variaram entre $0,4$ e $4,23 \mu\text{g L}^{-1}$ e neste caso as porcentagens de cobre lábil representaram entre 4 e 50% do teor dissolvido.

Assim, pode-se observar que a concentração de cobre total determinada neste trabalho ($2,0 \mu\text{g L}^{-1}$) foi inferior àqueles determinados por Sodré (2005) e Scheffer (2006). A fração lábil representou 61% do teor dissolvido, indicando certa similaridade com os dados de Scheffer (2006). A porcentagem um pouco superior de metal lábil determinada neste trabalho pode estar relacionada com o tipo e as características de matéria orgânica dissolvida que pode ser oriunda do aporte de esgoto doméstico, comum na região, e que apresenta uma menor capacidade de complexação desse elemento.

As concentrações totais de manganês e chumbo na amostra do Rio Iguaçu foram $39,0$ e $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A concentração de Mn está concordante

com a literatura que relata que a sua concentração em águas naturais varia entre 0,02 a 130 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Citak *et al.*, 2010). De acordo com a Figura 42 as frações particuladas desses elementos foram majoritárias, representando 87 e 100% do teor total de Mn e Pb, respectivamente. Portanto, esses elementos encontraram-se em formas pouco biodisponíveis, uma vez que a remoção de elementos da coluna d'água através da associação com os sólidos suspensos podem minimizar a biodisponibilidade e toxicidade de espécies metálicas (Stumm e Morgan, 1996).

O Mn é um micronutriente essencial para a dieta humana, porém em alta concentração pode causar desordens neurológicas e mutações genéticas. Enquanto que o chumbo é um elemento não essencial que pode ser acumulado nos organismos vivos, sendo que a exposição crônica pode causar efeitos renais, cardiovasculares, neurológicos e nos músculos (Cetesb, 2010).

Levando os aspectos anteriormente mencionados, pode-se verificar que os dispositivos DGT desenvolvidos com a montmorilonita podem ser empregados de maneira satisfatória no estudo da especiação de elementos traço em amostras de águas naturais, uma vez que apresentaram comportamentos esperados pela teoria do método DGT. Além disso, possibilitou obter informações sobre a labilidade de uma ampla gama de elementos de maneira bastante rápida, pois os resultados alcançados para 30 minutos de imersão dos dispositivos não apresentaram diferenças significativas em relação aos resultados obtidos após 24 horas de imersão.

6. CONCLUSÕES

Em virtude dos aspectos mencionados neste trabalho, pode-se concluir que foram estabelecidas bases sólidas no estudo da especiação de uma ampla gama de elementos. Através de diversas abordagens e procedimentos experimentais foi possível conhecer as limitações e vantagens de alguns protocolos analíticos empregados na análise de especiação.

Estudos foram realizados na avaliação comparativa da labilidade dos íons Cu, Cd, Pb e Zn em sistemas modelo empregando protocolos tradicionais na análise de especiação, como voltametria e modelagem computacional, e um protocolo pouco utilizado no cenário nacional, a difusão em filmes finos por gradiente de concentração. Apesar das diferenças experimentais e conceituais destes protocolos, os resultados obtidos na análise de especiação de Cu, Cd, Pb e Zn foram concordantes e satisfatórios. Além destes aspectos, ficou evidenciada que a abordagem DGT proporciona atrativos em relação aos outros métodos, tais como a realização de medidas *in situ*, rapidez, facilidade de uso, habilidade de pré-concentração, capacidade multielementar, etc.

Dispositivos de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) de baixo custo foram desenvolvidos, otimizados e aplicados em amostras sintéticas e naturais no estudo da especiação dinâmica de elementos traço. Para tal, os dispositivos foram fundamentados no uso de argilominerais.

No que diz respeito ao desenvolvimento de dispositivos DGT de baixo custo, foram realizadas avaliações da aplicabilidade da vermiculita e montmorilonita, como fases sorventes de espécies metálicas. Os argilominerais foram tratados e experimentos de sorção e dessorção foram conduzidos em diferentes condições experimentais. Os resultados obtidos evidenciaram que estes materiais podem ser empregados eficientemente para a sorção e dessorção do As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn. Além disso, com o emprego de ferramenta estatística, planejamento fatorial, foi estabelecido as condições de contorno e limites do uso dos argilominerais como fase sorvente. Nesse sentido, concluiu-se que os argilominerais do tipo 2:1 podem ser uma alternativa viável e eficiente no desenvolvimento de dispositivos DGT de baixo custo.

Os dispositivos DGT modificados com a montmorilonita foram desenvolvidos e avaliados através de inúmeros experimentos de adição e recuperação dos elementos. Os resultados obtidos com estes dispositivos evidenciam o excelente desempenho dos mesmos frente a diferentes condições experimentais.

Estudos conduzidos com dispositivos DGT convencionais e modificados com MT em amostra sintética de água natural indicam que os resultados obtidos na especiação de As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn não apresentaram diferenças significativas. Avaliações acerca da distribuição dos metais em frações lábeis e complexada foram realizadas em diversos tempos 6, 24, 48 e 72 horas. A labilidade dos metais no sistema modelo variou em função do tempo, sugerindo que fatores termodinâmicos e cinéticos são relevantes no comportamento de metais. Além disso, a utilização de hidrogéis com diferentes porosidade possibilitou determinar as frações lábeis orgânicas e inorgânica dos elementos. Tais informações em conjunto com o modelo computacional CHEAQS, permitiu realizar avaliações do comportamento e características dos elementos em sistema modelo.

Outros estudos foram realizados com dispositivos DGT modificados com montmorilonita em uma amostra coletada no Rio Iguaçu, da Região Metropolitana de Curitiba utilizando diferentes tempos de imersão. O comportamento observado no uso dos dispositivos para a especiação dos elementos As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn foi concordante com a teoria na qual se baseia o método DGT. Além disso, foi possível obter informações sobre a labilidade de uma ampla gama de elementos de maneira bastante rápida, pois os resultados alcançados para 30 minutos de imersão dos dispositivos não apresentaram diferenças significativas em relação aos resultados obtidos após 24 horas de imersão.

Assim sendo, pode-se concluir que os dispositivos DGT comerciais e modificados com montmorilonita podem ser empregados de maneira satisfatória na análise de especiação de uma gama de elementos, permitindo obter resultados mais realistas acerca da dinâmica desses elementos em águas naturais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABATE, G.; MASINI, J. C. Utilização de eletrodos potenciométricos de amálgama em estudos de complexação de substâncias húmicas. *Química Nova*, 22, 661, 1999.
- ABATE, G.; MASINI, J.C. Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto vermiculite. *Colloids and Surfaces A. Physicochemical Engineering Aspects*, 262, 33, 2005.
- ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. The efficiency of vermiculite as natural sorbent for heavy metals. Application to a contaminated soil. *Water, Air & Soil Pollution*, 181, 149, 2007.
- ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science*, 38, 227, 2008.
- ALBERTINI, S.; DO CARMO, L. F.; DO PADO FILHO, L.G.P. Determinação de isothermas de adsorção de *Sacchromyces cerevisiae* empregando acetato e sulfato de cádmio. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, 27, 248, 2007.
- ALEIXO, L. M. *Voltametria: conceitos e técnicas*. Disponível em <http://www.chemkeys.com.br>; 2003.
- ALEXA, N.; ZHANG, H.; LEAD, J. R. Development of a miniaturized diffusive gradients in thin films (DGT) device. *Analytica Chimica Acta*, 655, 80, 2009.
- ALLEN, H. E.; HANSEN, D. J. The importance of trace metal speciation to water quality criteria. *Water Environmental Research*, 68, 42, 1996.
- ALONSO, E.; SANTOS, A.; CALLEJÓN, M.; JIMÉNEZ, J. C. Speciation as a screening tool for the determination of heavy metal surface water pollution in the Guadiamar river basin. *Chemosphere*, 5,561, 2004.
- ÁLVAREZ-AYUSO, E.; GARCÍA-SÁNCHEZ, A. Removal of heavy metals from waste Waters by natural and Na-exchanged bentonites. *Clay and Clay Minerals*, 51, 475, 2003.
- ANDRADE, C. F. F. *Avaliação in situ da especiação de metais traço no estuário da Lagoa dos Patos utilizando o sistema DGT*. Dissertação de Mestrado, Universidade do Rio Grande, 2005.
- ANZECC, National water quality management strategy: Australian and New Zealand guidelines for fresh and marine water quality, Australian and New Zealand Environment and Conservations Council & Agriculture and Resource Management Council of Australia and New Zealand. Canberra, 2000.
- AOUADA, F. A. *Síntese e caracterização óptica, morfológica e mecânica de hidrogéis de poliacrilamida com material eletro-óptico confinado: polímero condutor e cristais líquidos*. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Maringá, 2005.
- AOUADA, F. A. *Síntese e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida e metilcelulose para liberação controlada de pesticidas*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2009.

- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, 19th ed., 1995.
- ARAUJO, P. R.; PINESE, J.P.P. – *Geoambientes, Elementos Químicos e Saúde Humana*. In: YAMAKI, H.; PINESE, J.P.P.; ASARI, A.Y.; BARROS, M.V. (Org.). *Geografia e Meio Ambiente: reflexões e proposições*. 1 ed. Londrina, 131, 2006.
- ARAÚJO, C. S.; SILVA, L. R. D. Influência da calcinação sobre a remoção de ferro da caulinita e ilita e seus efeitos sobre a acidez. *Química Nova*, 26, 161, 2003.
- BALISTRIERI, L. S.; BLANK, R. G. Dissolved and labile concentrations of Cd, Cu, Pb, and Zn in the South Fork Coeur d'Alene River, Idaho: Comparisons among chemical equilibrium models and implications for biotic ligand models. *Applied Geochemistry*, 23, 3355, 2008.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley e Sons Ltd., New York, 2nd Edition, pp.458-465, 2001.
- BATLEY, G. E.; APTE, S. C.; STAUBER, J. L. Speciation and Bioavailability of Trace Metals in Water: Progress Since, 1982. *Australian Journal of Chemistry*, 57, 903, 2004.
- BEGUM, A.; RAMAIAH, M.; HARIKRISHNA, I. K. I.; VEENA, K. Heavy metals pollution and chemical profile of Cauvery River Water. *e-Journal of Chemistry*, 6, 47, 2009
- BENDO, A. *Especiação química de cobre nas águas da região costeira da Ilha de Santa Catarina utilizando voltametria de redissolução catódica e métodos espectrométricos de emissão e absorção atômica*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.
- BENOIT, G.; OKTAY-MARSHALL, S. D.; CANTU II, A.; HOOD, E. M.; Coleman, C. H.; Corapcioglu, Santschi, P. H. Partitioning of Cu, Pb, Ag, Zn, Fe, Al and Mn between filter-retained colloids, and solution in six Texas estuaries. *Marine Chemistry*, 45, 307, 1994.
- BENOIT, G.; HUNTER, K. S.; ROZAN, T. F. Sources of trace metal contamination artifacts during collection, handling, and analysis of freshwater. *Analytical Chemistry*, 69, 1006, 1997.
- BENOIT, G.; ROZAN, T. F. The influence of size distribution on the particle concentration trace metal partitioning in rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 113, 1999.
- BERALDO, H. Contribuições da química inorgânica para a química medicinal. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, 6, 4, 2005.
- BHATTACHARYYA, K. G.; SEN GUPTA, S. Removal of Cd(II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly(oxo zirconium) and tetrabutylammonium derivatives. *Journal of Hazardous Materials*, B128, 247, 2006.
- BHATTACHARYYA, K. G.; SEM GUPTA, S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140, 114, 2008.
- BIANCHINI, A.; BOWLES, K. C. Metal sulfides in oxygenated aquatic systems: implications for the biotic ligand model. *Comparative Biochemistry and Physiology, Part C: Toxicology & Pharmacology*, 133, 51, 2002.
- BISIO, C.; GATTI, G.; BOCCALERI, E.; MARCHESE, L. On the acidity of saponite materials: a combined HRTEM, FTIR, and solid-state NMR study. *Langmuir*, 24, 2808, 2008.
- BISINOTI, M.C.; JARDIM W. F. O comportamento do metilmercúrio (MetilHg) no ambiente. *Química Nova*, 27, 593, 2004a.,

- BISINOTI, M.C.; JARDIM W. F. *O emprego de técnicas analíticas na especiação de metais pesados e a sua importância para o estudo do ambiente*. Caderno temático v 02, Disponível em <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno2.pdf>, 2004b.
- BISINOTI, M. C.; YABE, M. J. S.; GIMENEZ, S. M. N. Avaliação da influência de metais pesados no sistema aquático da bacia hidrográfica da cidade de Londrina – PR. *Revista Analytica*, 38, 22, 2004.
- BOTELHO, A. M. S. *Especiação de iões metálicos*. Tese de Doutorado, Universidade do Porto, 1998.
- BOWLES, K. C.; APTE, S. C.; BATLEY, G. E.; HALES, L. T.; ROGERS, N. J. A rapid Chelex column method for the determination of metal speciation in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 558, 237, 2006.
- BRADBURY, M.; BAEYENS, B. Experimental measurements and modeling of sorption competition on montmorillonite. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 69, 4187, 2005.
- BRASIL, J. L.; VAGHETTI, J. C. P.; ROYER, B.; JÚNIOR, A. A. S.; SIMON, N. M.; PAVAN, F. A.; DIAS, S. L. P.; LIMA, E. C. Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente. *Química Nova*, 30, 548, 2007.
- BRULAND, K. W.; RUE, E. L.; DONAT, J. R.; SKRABAL, S. A.; MOFFETT, J. W. Intercomparison of voltammetric techniques to determine the chemical speciation of dissolved copper in a coastal seawater sample. *Analytica Chimica Acta*, 405, 99, 2000.
- BRUNS, R. E.; NETO, B. B.; SCARMÍNIO, I. S. *Planejamento e Otimização de Experimentos*, Campinas, 2007.
- BRYAN, S.; TIPPING, E.; HAMILTON-TAYLOR, J. Testing models of chemical speciation in freshwaters. *Environmental Geochemistry and Health*, 21, 305, 1999.
- BUFFLE, J.; HORVAI, G. *In situ monitoring of aquatic systems: Chemical analysis and speciation*, in IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, John Wiley e Sons Ltd., New York, v6, 2000.
- BURGOS, R. P. Conceptual methodology for assessing the bioavailability and toxicity of heavy metals in the aquatic environmental. Disponível em: <http://ivem.eldoc.ub.rug.nl>, 2005.
- BUZIER, R.; TUSSEAU-VUILLEMIN, M. H.; MOUCHEL, J. M. Evaluation of DGT as a metal speciation tool in wastewater. *Science of the Total Environment*, 358, 277, 2006.
- CABANISS, S. E.; SHUMAN, M. S. Copper binding by dissolved organic matter: I. Suwannee River fulvic acid equilibria. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 52, 185, 1988.
- CAMPBELL, P. G. C.. *Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free-ion activity model*. In Tessier A., Turner, D. R., (eds). Metal speciation and bioavailability in aquatic system. Wiley. pp. 45-102, 1995.
- CAMPOS, M. L. A. M.; van den BERG, M. G. Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicylaldoxime. *Analytica Chimica Acta*, 284, 481, 1994.
- CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, F. C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traço em águas naturais. *Química Nova*, 25(5):808-813, 2002.

- CESTARI, A. R.; VIEIRA, E. F. S.; OLIVEIRA, I. A.; BRUNS, R. E. The removal of Cu(II) and Co(II) from aqueous solutions using cross-linked chitosan – Evaluation by the factorial desing methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 8, 2007.
- CETESB, Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, Secretaria de Estado do Meio Ambiente. Disponível em <http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/rios/variaveis.asp>
- CHAKRABORTY, S.; WOLTERS, M.; CHATTERJEE, D.; CHARLET, L. Adsorption of arsenite and arsenate onto muscovite and biotite mica. *Journal of Colloid and Interface Science*, 309, 392, 2007.
- CHANG, L. Y.; DAVISON, W.; ZHANG, H.; KELLY, M. Performance characteristics for the measurement of Cs and Sr by diffusive gradients in thin films (DGT). *Analytica Chimica Acta*, 368, 243, 1998.
- CHEAQS, Disponível em: <http://home.tiscali.nl/cheaqs/index.html>, 2008.
- CHEGROUCHE, S.; BENSMALI, A. Remoal of Ga(III) from aqueous solution by adsorption on activated bentonite using a factorial design. *Water Research*, 36, 2898, 2002.
- CHEN, L.; LU, C. Sorption and desorption of radiocobalt on montmorillinite: effects of pH, ionic strength and fulvic acid. *Applied Radiation and Isotopes*, 66, 288, 2008.
- CHENG, I.F.; KARIUKI, S.; MORRA, M. J.; UMIKER, K.J. Determination of total ionic polysulfides by differential pulse polarography. *Analytica Chimica Acta*, 442, 277, 2001.
- CHESS. Chemical Equilibrium species and surfaces. Disponível: <http://chess.ensmp.fr/index.html>, 2008.
- CITAK, D.; TUZEN, M.; SOYLAK, M. Speciation of Mn(II), Mn(VII) and total manganese in water and food samples by coprecipitation-atomic absorption spectrometry combination. *Journal of Hazardous Materias*, 173, 773, 2010.
- CLAVER, C.; FERNÁNDEZ, E.; MARGALEF-CATALÀ, R.; MEDINA, F.; SALAGRE, P.; SUEIRAS, J. E. Studies on the characterization of several iridium- and rhodium- Clay catalysts and their activity in imini hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 201, 70, 2001.
- COBELO-GARCÍA, A.; PREGO, R. Chemical speciation of dissolved copper, lead and zinc in a ria costas system: the role of resuspended sediments. *Analytica Chimica Acta*, 524, 109, 2004.
- COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, 30, 146, 2007.
- CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente. Ministério do Meio Ambiente. Resolução Nº 357, 2005.
- CSERI, T.; BÉKÁSSY, S.; FIGUEIRAS, F.; CSEKE, E.; DE MENORVAL, L. C.; DUTARTRE, R. Characterization of Clay-based K catalysts and their application in Friedel-Crafts alkykation of aromatics. *Applied Catalysis A: General*, 132, 141, 1995.
- DA FONSECA, M.G.; DE OLIVEIRA, M.M.; ARAKAKI, L.N.H.; ESPÍNOLA, J.G.P.; AIROLDI, C. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285, 50, 2005.
- DAN'AZUMI, S.; BICHI, M. H. Industrial pollution and heavy metals profile of Challawa River in Kano, Nigeria. *Journal of Apllied Sciences in Environmental Situation*, 5, 23, 2010.

- DAVISON, W.; ZHANG, H. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367, 546, 1994.
- DAVISON, W.; FONES, G.; HARPER, M.; TEASDALE, P.; ZHANG, H. *Dialysis, DET and DGT: in situ diffusional techniques for studying water, sediments and soils*. Em: In situ chemical monitoring of aquatic systems: chemical analysis and speciation; Buffle, J., Horvai, G., Eds.; Wiley: New York, 2000.
- DE AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, 25, 1145, 2002.
- DE CAMPOS, M. S. Especificação de elementos-traço e formas de enxofre em sedimentos de rios da Região Metropolitana de Curitiba. Relatório Anual de Atividades, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, 2009.
- DE HARO, M. C. J.; BLANES, J. M. M.; POYATIM J.; PÉREZ-MAQUEDA, L. A.; LERF, A.; PÉREZ-RODRÍGUEZ, J. L. Effects of mechanical treatment and exchanged cation on the microporosity of vermiculite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 435, 2004.
- DE WIT, J. C. M.; VAN RIEMSDIJK, W. H.; NEDERLOF, M. M.; KINNIBURGH, D. G.; KOOPAL, L. K.. Analysis of ion binding on humic substances and the determination of intrinsic affinity distributions. *Analytica Chimica Acta*, 232, 189, 1990.
- DENNY S.; SHERWOOD, J.; LEYDEN, J. In situ measurements of labile Cu, Cd and Mn in river waters using DGT. *Science of The Total Environment*, 239, 71, 1999.
- DESCHAMPS, E.; CIMINELLI, V. S. T.; WEIDLER, P. G.; RAMOS, A. Y. Arsenic sorption onto soils enriched in Mn and Fe minerals. *Clay and Clay Minerals*, 51, 197, 2003.
- DGT RESEARCH, disponível em <http://www.dgtresearch.com>, 2009.
- DONAT, J. R.; LAO, K. A.; BRULAND, K. W. Speciation of dissolved copper and nickel in South San Francisco Bay: a multi-method approach. *Analytica Chimica Acta*, 284, 547, 1994.
- DUNN, R. J. K.; TEASDALE, P.R.; WARNKEN, J.; JORDAN, M. A.; ARTHUR, J. M. Evaluation of the in situ, time-integrated DGT technique by monitoring changes in heavy metal concentrations in estuarine waters. *Environmental Pollution*, 148, 213, 2007.
- EIRAS, S. P.; COSCIONE, A. R.; ANDRADE, J. C.; CUSTODIO, R. Planejamento experimental e otimização. Disponível em <http://www.chemkeys.com>, 1999.
- ESPERIDIÃO, I. M.; NÓBREGA, O. *Os metais e o homem*. Editora Ática, São Paulo, 1999.
- FAGNANI, E. *Mercúrio e sulfetos volatilizáveis por ácidos na Baía do Rio Jundiá – SP*. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2009.
- FAN, Q.; SHAO, D.; LU, Y.; WU, W.; WANG, X. Effect of pH, ionic strength, temperature and humic substances on the sorption of Ni(II) to Na-attaoulgite. *Chemical Engineering Journal*, 150, 188, 2009.
- FLEEEGER, J. W.; CARMAN, K. R.; NISBET, R. M. Indirect effects of contaminants in aquatic ecosystems. *The Science of the Total Environment*, 317, 207, 2003.
- FLORENCE, T. M.; BATLEY, G. E. Trace metals species in sea-water-I: Removal of trace metals from sea-water by a chelating resin. *Talanta*, 23, 179, 1976.
- FLORENCE, T. M. The speciation of trace elements in waters. *Talanta*, 29, 345, 1982.

- FLORENCE, T. M. Electrochemical approaches to trace element speciation in waters. A review. *Analyst*, 111, 489, 1986.
- FRIMMEL, F. H. Characterization of natural organic matter as major constituents in aquatic systems. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35, 201, 1998.
- FROST, R. R.; GRIFFIN, R. A. Effect of pH on adsorption of copper, zinc and cadmium from landfill leachate by clay minerals. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 12, 139, 1977.
- GAABASS, I.; MURIMBOH, J. D.; HASSAN, N. M. A study of diffusive gradients in thin films for the chemical speciation of Zn(II), Cd(II), Pb(II), and Cu(II): the role of kinetics. *Water, Air & Soil Pollution*, 202, 131, 2009.
- GARBARINO, J. R.; HAYES, H. C.; ROTH, D. A.; ANTWEILER, R. C.; BRINTON, T. I.; TAYLOR, H. E. *Heavy Metals in the Mississippi River*, U.S. Geological Survey Circular, 1133, Reston, Virginia, 1995.
- GARMO, Ø. A.; RYSET, O.; STEINNES, E.; FLATEN, T. P. Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements. *Analytical Chemistry*, 75, 3573, 2003.
- GARMO, Ø. A.; DAVISON, W.; ZHANG, H. Effects of binding of metals to the hydrogel and filter membrane on the accuracy of the diffusive gradients in thin films technique. *Analytical Chemistry*, 80, 9220, 2008.
- GARMO, Ø. A.; DAVISON, W.; ZHANG, H. Interactions of trace metals with hydrogels and filter membranes used in DET and DGT techniques. *Environmental Science & Technology*, 42, 5682, 2008.
- GE, Y.; MACDONALD, D.; SAUVÉ, S.; HENDERSHOT, W. Modeling of Cd and Pb speciation in soil solutions by WinHumicV and NICA-Donnan model. *Environmental Modelling & Software*, 20, 353, 2005.
- GERRINGA, L. J. A.; HUMMEL, H.; MOERDIJK-POORTVLIET, T. C. W. Relations between free copper and salinity, dissolved and particulate organic carbon in the Oosterschelde and Westerschelde, Netherlands. *Journal of Sea Research*, 40, 193, 1998.
- GIMPEL, J.; ZHANG, H.; HUTCHINSON, W.; DAVISON, W. Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique. *Analytica Chimica Acta*, 448, 93, 2001.
- GIMPEL, J.; ZHANG, H.; DAVISON, W.; EDWARDS, A. C. In situ trace metal speciation in lake surface waters using DGT, dialysis, and filtration. *Environmental Science & Technology*, 37, 138, 2003.
- GUTHRIE, J. W.; MANDAL, R.; SALAM, M. S. A.; HASSAN, N. M.; MURIMBOH, J.; CHAKRABARTI, C. L.; BACK, M. H.; GRÉGOIRE, D. C. Kinetic studies of nickel speciation in model solutions of a well-characterized humic acid using the competing ligand exchange method. *Analytica Chimica Acta*, 480, 157, 2003.
- GUTHRIE, J. W.; HASSAN, N. M.; SALAM, M. S. A.; FASFOUS, I. I.; MURIMBOH, C. A.; MURIMBOH, J.; CHAKRABARTI, C. L.; GRÉGOIRE, D. C. Complexation of Ni, Cu, Zn, and Cd by DOC in some metal-impacted freshwater lakes: a comparison of approaches using electrochemical determination of free-metal-ion and labile complexes and a computer speciation model, WHAM V and VI. *Analytica Chimica Acta*, 528, 205, 2005.

- HAN, N.; THOMPSON, M. L., Copper-binding of dissolved organic matter derived from anaerobically digested biosolids. *Journal Environmental Quality*, 28, 939, 1999.
- HELAL, A. A.; ALY, H. F.; IMAM, D. M.; KHALIFA, S. M. Effect of some metal ions on the complexation of strontium with humic acid. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 227, 49, 1998.
- IJAGBEMI, C. O.; BAEK, M. H.; KIM, D. S. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 166, 538, 2009.
- INAP, International Network for Acid Prevention. *Diffusive gradients in thin-films (DGT): A technique for determination bioavailable metal concentrations*, 2002.
- INMETRO, Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, revisão 1, 2003.
- JACKSON, T. A.; BISTRICKI, T. Selective scavenging of Cu, Zn, Pb, and As by Fe and Mn oxyhydroxide coatings in lakes polluted with mine and smelter wastes: results of energy dispersive X-ray micro-analysis. *Journal of Geochemical Exploration*, 52, 97, 1995.
- JARDIM, W. F.; SODRÉ, F. F. Desempenho analítico de laboratórios prestadores de serviço na determinação de metais em águas. *Química Nova*, 32, 1083, 2009.
- JIANG, J. Q.; ZENG, Z. Comparison of modified montmorillonite adsorbents Part II: The effects of the type of raw clays and modification conditions on the adsorption performance. *Chemosphere*, 53, 53, 2003.
- JONSSON, C. M.; AOYAMA, H. Alteração da atividade enzimática em organismos aquáticos por poluentes de origem agrícola: uma abordagem geral e sobre a suscetibilidade da fosfatase ácida. *Química Nova*, 33, 920, 2010.
- JOSHI, U. M.; BALASUBRAMANIAN, R. Characteristics and environmental mobility of trace elements in urban runoff. *Chemosphere*, 80, 310, 2010.
- JOSHI, G. V.; KEVADIYA, B. D.; PATEL, H. A.; BAJAJ, H. C.; JASRA, R. V. Montmorillonite as a drug delivery system: Intercalation and in vitro release of timolol maleate. *International Journal of Pharmaceutics*, 371, 53, 2009.
- KARA, M.; YUZER, H.; SABAH, E.; ALIK, M. S. Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water Research*, 37, 224, 2003.
- KARADAG, E.; UZUM, O. B.; SARAYDIN, D. Water uptake in chemically crosslinked poly(acrylamide-co-crotonic acid) hydrogels. *Material & Design*, 26, 265, 2005.
- KERSANACH, M. W.; ANDRADE, C. F. F.; ZHANG, H.; MILANI, M. R.; NIENCHESKI, L. F. H. In situ measurement of trace metals in estuarine waters of the Patos Lagoon using Diffusive Gradients in Thin Films (DGT). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 1, 1, 2009.
- KÖSTER, W.; van LEEUWEN, H. P. *Physicochemical kinetics and transport at the biointerface: setting the stage*. Em *Physicochemical kinetics and transport at biointerfaces*; van Leeuwen, H. P.; Köster, W., Eds; vol. 9, IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems; Buffle, J., van Leeuwen, H. P., Series Eds.: Wiley: Chichester, 2004; pp 147.
- KOTAS, J.; STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environmental Pollution*, 107, 263, 2000.

- KOZELKA, P. B.; BRULAND, K. W. Chemical speciation of dissolved Cu, Zn, Cd, Pb in Narragansett Bay, Rhode Island. *Marine Chemistry*, 60, 267, 1998.
- LEAL, M. F. E. Determinação de metais pesados em água do mar e algas macroscópicas da costa norte de Portugal. Dissertação de Mestrado, Universidade do Porto, 1999.
- LI, Y. H.; Gregory, S. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 703, 1974.
- LI, W. Development of new binding phases for speciation measurements of trace metals with the diffusive gradients in thin films technique. Thesis, Griffith University, Australia, 2004.
- LIN, Z.; PAULS, R. W. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology*, 39, 753, 2000.
- LUTHER III, G. W.; ROZAN, T. F.; LEWIS, B. Meta-organic complexation in the marine environment. *Geochemical Transactions*, 2, 65, 2001.
- MACÊDO, E. M. C.; AMORIM, M. A. F.; DA SILVA, A. C. S.; CASTRO, C. M. M. B. Efeitos da deficiência de Cu, Zn e Mg sobre o sistema imune de crianças com desnutrição grave. *Revista Paulista de Pediatria*, 28, 329, 2010.
- MANAHAN, S. E. *Environmental Chemistry*. 7ed. Lewis Publishers, Boca Raton, 1999.
- MANNING, B. A.; GOLDBERG, S. Modelling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite, and illite. *Clays and Clay Minerals*, 44, 609, 1996.
- MARTELL, A. E., *NIST Critical Stability Constants of Metal Complexes Database*. Vers. 5.0. US Department of Commerce, Gaithersburg, USA, 1998.
- MARTINEZ, C. E.; MCBRIDE, M. B., Solubility of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} in aged coprecipitates with amorphous iron hydroxides. *Environmental Science & Technology*, 32, 743, 1998.
- MASSCHELEYN, P. H.; PARDUE, J. H.; DELAUNE, R. D. PATRICK, W. H. JR. Chromium redox chemistry in Lower Mississippi Valley bottomland hardwood wetland. *Environmental Science & Technology*, 26, 121, 1992.
- MC BRIDE, M. B. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, 1994.
- MCGEER, Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 22, 1017, 2003.
- MEYLAN, S.; BEHRA, R.; SIGG, L. Accumulation of copper and zinc in periphyton in response to dynamic variations of metal speciation in freshwater. *Environmental Science & Technology*, 37, 5204, 2003.
- MEYLAN, S.; ODZAK, N.; BEHRA, R.; SIGG, L. Speciation of copper and zinc in natural freshwater: comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models. *Analytica Chimica Acta*, 510, 91, 2004.
- MOHAPATRA, D.; MISHRA, D.; CHAUDHURY, G. R.; DAS, R. P. Arsenic(V) adsorption mechanism using kaolinite, montmorillonite and illite from aqueous medium. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42, 463, 2007a.
- MOHAPATRA, D.; MISHRA, D.; CHAUDHURY, G. R.; DAS, R. P. Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24, 1075, 2007b.

- MOREIRA, C. S.; ALLEONI, L. R. F. Adsorption of Cd, Cu, Ni, and Zn in tropical soils under competitive and non-competitive systems. *Scientia Agricola*, 67, 301, 2010.
- MOZETO, A. A.; JARDIM, W. F. A química ambiental no Brasil. *Química Nova*, 25, 7, 2002.
- MÜLLER, B. e SIGG, L. Interaction of Trace Metals with Natural Particle Surfaces: Comparison Between Adsorption Experiments and Field Measurements. *Aquatic Sciences*, 52, 75, 1990.
- MÜLLER, F. L. L.; GULIN, S. B.; KALVALØY, A. Chemical speciation of copper and zinc in surface waters of the western Black Sea. *Marine. Chemistry*, 76, 233, 2001.
- NASCENTES, R. Estudo da mobilidade de metais pesados em um solo residual compacto. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Viçosa, 2006.
- NDIOKWERE, C. L.; GUINN, V. P.; Determination of some toxic trace metals in Nigerian River and Harbor water samples by neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytica Chemistry*, 79, 147, 1983.
- NRIAGU, J. O.; WONG, H; K; T; COKER, R; D. Particulate and dissolved trace metals in Lake Ontario. *Water Research*, 15, 91, 1981.
- NRIAGU, J. O.; WONG, H; K; T; COKER, R; D. Deposition and chemistry of pollutant metals in lakes around the smelters at Sudbury, Ontario. *Environmental Science & Technology*, 16, 551, 1982.
- NRIAGU, J. O. Human influence on the global cycling of trace-metals. *Global and Planetary Change*, 2, 113, 1990.
- ODZAK, N.; KISTLER, D.; XUE, H.; SIGG, L. In situ trace metal speciation in a eutrophic lake using the technique of diffusion gradients in thin films (DGT). *Aquatic Science*, 64, 292, 2002.
- OMANOVIC, D.; PIZETA, I.; PEHAREC, Z.; BRANICA, M. Voltammetric determination of the metal complexing capacity in model solution. *Marine Chemistry*, 53, 121, 1996.
- OMS, Organização Mundial de Saúde. Elementos traço na nutrição e saúde humana, 1998.
- ÖSTERLUND, H. *Applications of the DGT technique for measurements of anions and cations in natural waters*. Licentiate Thesis, Lulea University of Technology, Suécia, 2010.
- OVIEDO, I. R.; MENDEZ, N. A. N.; GOMEZ, M. P. G.; RODRIGUEZ, H. C.; MARTINEZ, A. R. Design of a physical and nontoxic crosslinked poly(vinyl alcohol) hydrogel. *International Journal of Polymeric Materials*, 57, 1095, 2008.
- PEACOCK, C. L.; SHERMAN, D. M. Vanadium(V) adsorption onto goethite (α -FeOOH) at pH 1.5 to pH 12: a surface complexation model based on ab initio molecular geometries and EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 1723, 2004.
- PERDUE, E. M.; REUTER, J. H.; GHOSAL, M. The operational nature of acidic functional group analyses and its impact on mathematical descriptions of acid-base equilibria in humic substances. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1841, 1980.
- PESAVENTO, M.; ALBERTI, G.; BIESUZ, R. Analytical methods for determination of free metal ion concentration, labile species fraction and metal complexation capacity of environmental waters: A review. *Analytica Chimica Acta*, 631, 129, 2009.
- PETERS, A. J.; ZHANG, H.; DAVISON, W. Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals in low ionic strength freshwater. *Analytica Chimica Acta*, 478, 237, 2003.

- PINHEIRO, J. P.; MOTA, A. M.; GONÇALVES, M. L. S. Complexation study of humic acids with cadmium and lead. *Analytica Chimica Acta*, 284, 525, 1994.
- PRESTES, E. C.; DOS ANJOS, V. E.; SODRÉ, F. F.; GRASSI, M. T. Copper, lead and cadmium loads and behavior in urban stormwater runoff in Curitiba, Brazil. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 2, 53, 2006.
- PRETSCH, E.; THÜRER, R.; VIGASSY, T.; HIRAYAMA, M.; WANG, J.; BAKKER, E. Potentiometric immunoassay with quantum dot labels. *Analytical Chemistry*, 79, 5107, 2007.
- PRICE, N.M.; HARRISON, G.I.; HERING, J.G.; HUDSON, R.J.; NIREL, P.M.V.; PALENIK, B.; MOREL, F.M.M. Preparation and chemistry of the artificial algal culture medium Aquil. *Biological Oceanography*, 6, 443, 1991.
- PULS, R. W.; LIN, Z. Potential indicators for the assessment of arsenic natural attenuation in the subsurface. *Advances in Environmental Research*, 7, 825, 2003.
- QIAN, J.; XUE, H.; SIGG, L.; ALBRECHT, A. Complexation of cobalt by natural ligands in freshwater. *Environmental Science & Technology*, 32, 2043, 1998.
- RAGNARSDOTTIR, K. V.; FOURNIER, P.; OELKER, E. H.; HARRICHOURY, J. C. Experimental determination of the complexation of strontium and cesium with acetate in high-temperature aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3955, 2001.
- RYLEY, J. P.; TAYLOR, D. Chelating resins for the concentration of trace elements from sea water and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometry. *Analytica Chimica Acta*, 40, 479, 1968.
- RODRIGUES, M. L. K.; TEIXEIRA, E. C.; FRANCO, D. V.; GRASSI, M. T.; ANJOS, V. E.; JARDIM, W. F. in POLETO, C. Especificação de Metais em Sedimentos. Ambiente e Sedimentos, Porto Alegre. Associação Brasileira de Recursos Hídrico, 2008.
- RODRIGUEZ, A.F. Os caminhos das águas. *Agroanalysis*, 18, 23, 1998.
- ROESIADI, G. Metallothioneins in metal regulation and toxicity in aquatic animals. *Aquatic Toxicology*, 22, 81, 1992.
- ROSA, A. H.; GOVEIA, D.; BELLIN, I. C.; LESSA, S. S.; DIAS FILHO, N. L.; PADILHA, P. M. New analytical procedure based on a cellulose bag and ionic exchanger with *p*-aminobenzoic acid groups for differentiation of labile and inert metal species in aquatic systems. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 386, 2153, 2006.
- ROSA, A. H.; BELLIN, I. C.; GOVEIA, D.; OLIVEIRA, L. C.; LOURENÇO, R. W.; DIAS FILHO, N. L.; BURBA, P. Development of a new analytical approach based on cellulose membrane and chelator for differentiation of labile and inert metal species. *Analytica Chimica Acta*, 567, 152, 2006.
- ROSA, A. H.; GOVEIA, D.; BELLIN, I. C.; TONELLO, P. S.; ANTUNES, M. L. P.; FILHO, N. L. D.; FILHO, U. P. R. Estudo da labilidade de Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II) em substâncias húmicas aquáticas utilizando-se membranas celulósicas organomodificadas. *Química Nova*, 30, 59, 2007.
- RUZIC, I. Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. *Analytica Chimica Acta*, 140, 99, 1982.
- RYBICKA, E. H.; CALMANO, W.; BREEGER, A. Heavy metals sorption / desorption on competing clay minerals; an experimental study. *Applied Clay Science*, 9, 369, 1995.

- SARTORIUS, disponível em <http://www.sartorius-stedim.com>, 2010.
- SAVAZZI, E. A. Determinação da presença de bário, chumbo e cromo em amostras de águas subterrâneas coletadas no Aquífero Bauru. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2008.
- SCALLY, S.; DAVISON, W.; ZHANG, H. In situ measurements of dissociation kinetics and labilities of metal complexes in solution using DGT. *Environmental Science & Technology*, 37, 1379, 2003.
- SCHEFFER, E. W. O. Dinâmica e comportamento do cobre em ambientes aquáticos urbanos: influência de fatores geoquímicos e de sulfetos solúveis. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2006.
- SCHEFFER, E. W. O.; SODRÉ, F. F.; GRASSI, M. T. Fatores que governam a especiação de cobre em ambientes aquáticos urbanos: evidências da contribuição de sulfetos solúveis. *Química Nova*, 30, 332, 2007.
- SCHEFFER, E. W. O.; GRASSI, M. T. Avaliação da influência de sulfetos solúveis na complexação do cobre em águas superficiais. *Química Nova*, 33, 1254, 2010.
- SHARMA, V. K.; SOHN, M. Aquatic arsenic: Toxicity, speciation, transformations, and remediation. *Environment International*, 35, 743, 2009.
- SHERWOOD, J. E.; BARNETT, D.; BARNETT, N. W.; DOVER, K.; HOWITT, J.; II, H.; KEW, D.; MONDON, J. Deployment of DGT units in marine waters to assess the environmental risk from a deep sea tailings outfall. *Analytica Chimica Acta*, 652, 215, 2009.
- SHIRVANI, M.; KALBASI, M.; SHARIATMADARI, H.; NOURBAKHS, F.; NAJAFI, B. Sorption-desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspension: Isotherm hysteresis. *Chemosphere*, 65, 2178, 2006.
- SIGG, L. *Partitioning of metals to suspended particles*. In: Allen, H. E.; Garrison, A. W.; Luther III, G. W. (Ed), *Metals in surface waters*. Ann Arbor Press, Chelsea, p221-239, 1998.
- SIGG, L.; BLACK, F.; BUFFLE, J.; CAO, J.; CLEVEN, B.; DAVISON, W.; GALCERAN, J.; GUNKEL, P.; KALIS, E.; KISTLER, D.; MARTIN, M.; NOEL, S.; NUR, Y.; ODZAK, N.; PUY, J.; van RIEMSDIJK, W.; TEMMINGHOFF, E.; WAEBER, M. L. T.; TOEPFERWIEN, S.; TOWN, R. M.; UNSWORTH, E.; WARNKEN, K. W.; WENG, L.; XUE, H.; ZHANG, H. Comparison of analytical techniques for dynamic trace metal speciation in natural freshwaters. *Environmental Science & Technology*, 37, 1261, 2006.
- SIMEONOV, V.; STRATIS, J. A.; SAMARA, C.; ZACHARIADIS, G.; VOUTSA, D.; ANTHEMIDIS, A.; SOFONIOU, M.; KOUIMTZIS, T. Assessment of the surface water quality in Northern Greece. *Water Research*, 37, 4119, 2003.
- SIPOS, L. VALENTA, P.; NURNBERG, H. W.; BRANICA, M. Applications of polarography and voltammetry to marine and aquatic chemistry: IV A new voltammetric method for the study of Mercury traces in sea water and inland waters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 77, 263, 1977.
- SITE, A. D. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent / water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30, 187, 2001.

- SLAVEYKOVA, V. I.; KARADJOVA, I. B.; KARADJOVA, M.; TSALEV, D. L. Trace metal speciation and bioavailability in surface waters of the Black Sea coastal area evaluated by HF-PLM and DGT. *Environmental Science & Technology*, 43, 1798, 2009.
- SMOLDERS, A. J. P.; LOCK, R. A. C.; VAN DER VELDE, G.; HOYOS, R. I. M.; ROCLOFS, J. G. M. Effects of mining activities on heavy metal concentrations in water, sediment, and macroinvertebrates in different reaches of the Pilcomayo River. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 44, 314, 2003.
- SODRÉ, F. F.; GRASSI, M. T. Copper speciation in Iguaçu river basin, at Curitiba's metropolitan region, Brazil, by ligand competition using DPASV. *Journal de Physique IV*, 107, 1283, 2003.
- SODRÉ, F. F.; ZAMORA, P. G. P.; GRASSI, M. T. Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação de cobre. *Química Nova*, 27, 695, 2004.
- SODRÉ, F. F. Especiação do cobre em águas naturais: influência de fatores associados à urbanização. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2005.
- SODRÉ, F. F.; DOS ANJOS, V. E.; PRESTES, E. C.; GRASSI, M. T. Identification of copper sources to urban surface waters using the principal component analysis based on aquatic parameters. *Journal of Environmental Monitoring*, 7, 581, 2005.
- SODRÉ, F. F.; GRASSI, M. T. Changes in copper speciation and geochemical fate in freshwaters following sewage discharges water. *Water, Air & Soil Pollution*, 178, 103, 2006.
- SPOSITO, G. *The chemistry of soils*, Oxford University Press, 1989.
- STUMM, W. *Chemistry of the solid water interface – processes at the mineral-water and particle-water-interface in natural systems*. John Wiley & Sons, New York, 1992.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. *Aquatic chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1981.
- STUMM, W.; MORGAN, J. J. *Aquatic chemistry*. 3ª Edição John Wiley & Sons, Nova York, 1996.
- SUNDA, W.; GUILLARD, R.R.L. The relationship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. *Journal of Marine Research*, 34, 4:511-529, 1976.
- SUNDA, W. G.; HUNTSMAN, S. A. Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: phytoplankton as model systems. *Science of the Total Environment*, 219, 183, 1998.
- TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novo produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, 32, 809, 2009.
- TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Resinas poliméricas para separação e pré-concentração de chumbo, *Química Nova*, 27, 754, 2004.
- TEMPLETON, D. M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSSON, L. G.; MUNTAU, H.; van LEEUWEN, H. P.; LOBINSKI, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC recommendations 2000). *IUPAC, Pure and Applied Chemistry*, 72, 1453, 2000.
- TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*, 51, 844, 1979.

- TESSIER, A; RAPIN, F.; CARIGNAN, R. Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 49, 183, 1985.
- THOMPSON, K.H.; ORVIG, C. Boon and bane of metal ions in Medicine. *Science*, 300, 936, 2003.
- TIPPING, E. WHAM – A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers & Geosciences*, 20, 973, 1994.
- TIPPING, E.; LOFTS, S.; LAWLOR, A.J. Modelling the chemical speciation of trace metals in the surface waters of the Humber system. *Science of The Total Environment*, 210-211, 63, 1998.
- TONIETTO, A. E. *Especiação química de cobre e zinco nas águas do Reservatório do Iraí: efeitos da matéria orgânica e interação com microalgas*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2006.
- TREVISAN, L. C.; NÓBREGA, J. A. Inductively coupled plasma optical emission spectrometry with axially viewed configuration: an overview of applications. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 18, 678, 2007.
- TUBBING, D.M.J.; ADMIRAAL, W.; CLEVEN, R. F. M. J.; IQBAL, M; van den MEENT, D., VERWEIJ, W., The contribution of complexed copper to the metabolic inhibition of algae and bacteria in synthetic media and river water. *Water Research*, 28, 37, 1994
- TWISS, M. R.; ERRÉCALDE, O.; FORRIN, C.; CAMPBELL, P. G.C.; JUMARIE, C.; DENIZEAU, F.; BERKELAAR, E.; HALE, B.; VAN REES, K. *Guidelines for studies of metal bioavailability and toxicity – why metal speciation should be considered and how!* Canadian Network of Toxicology Centres (CNTC), 2000.
- TWISS, M. R.; ERRÁCALDE, O.; FORTIN, C.; CAMPBELL, P. G. C.; JUMARIE, C.; DENIZEAU, F.; BERKELAAR, E.; HALE, B.; van RESS, K. Coupling the use of computer chemical speciation models and culture technique in laboratory investigation of trace metal toxicity. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 13, 9, 2001.
- TWISS, M.R.; MOFFETT, J. W. Comparison of copper speciation on coastal marine waters measured using analytical voltammetry and diffusion gradient in thin-film technique. *Environmental Science & Technology*, 36, 1061, 2002.
- UNSWORTH, E. R.; ZHANG, H.; DAVISON, W. Use of diffusive gradients in thin films to measure cadmium speciation in solutions with synthetic and natural ligands: comparison with model predictions. *Environmental Science & Technology*, 39, 624, 2005.
- UNSWORTH, E. R.; WARNKEN, K. W.; ZHANG, H.; DAVISON, W.; BLACK, F.; BUFFLE, J.; CAO, J.; CLEVEN, R.; GALCERAN, J.; GUNKEL, P.; KALIS, E.; KISTLER, D.; van LEEUWEN, H. P.; MARTIN, M.; NOËL, S.; NUR, Y.; ODZAK, N.; PUY, J.; van RIEMSDIJK, W.; SIGG, L.; TEMMINGHOFF, E.; TECIER-WAEBER, M. L.; TOEPPERWIEN, S.; TOWN, R. M.; WENG, L.; XUE, H. Model predictions of metal speciation in freshwaters compared to measurements by in situ techniques. *Environmental Science & Technology*, 40, 1942, 2006.
- U.S.EPA, Interim guidance on interpretation and implementation of aquatic life criteria for metals. Washington DC, 1992.
- U.S.EPA. Method 1669 - sampling ambient water for determination of trace metals at EPA Water Quality Criteria level. Office of Science and Technology Eng. And Analysis Division. Washington, DC. 1996.

- van den Berg, C. M. G.; Kramer, J. R. Determination of complexing capacities of ligands in natural waters and constants of conditional stability constants of copper complexes by means of manganese dioxide. *Analytica Chimica Acta*, 106,113-120, 1979.
- van den BERG, M. C. G. Determination of complexation capacity and conditional stability constants of complexes of copper (II) with natural organic ligands in seawater by cathodic stripping voltammetry of copper-catechol complex ions. *Marine Chemistry*, 15, 1, 1984.
- van LEEUWEN, H. P.; TOWN, R. M.; BUFFLE, J.; CLEVEN, R. F. M. J.; DAVISON, W.; PUY, J.; van RIEMSDIJK, W. H.; SIGG, L. Dynamic speciation analysis and bioavailability of metals in aquatic systems. *Environmental Science & Technology*, 39, 8545, 2005.
- VELASQUEZ, I. B.; JACINTO, G. S.; VALERA, F. S. The speciation of dissolved copper, cadmium and zinc in Manila Bay, Philippines. *Marine Pollution Bulletin*, 45, 210, 2002.
- VERWEIJ, W. CHEAQS PRO 2008. 1. 0., A program for calculating CHEMical Equilibria in Aquatic Systems, 2008.
- VIANA, V. M. F. C. *Estudo hidrogeoquímico das veredas do Rio Formoso no município de Buritizeiro, Minas Gerais*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006;
- WARNKEN, K. W.; ZHANG, H.; DAVISON, W. Trace metal measurement in low ionic strength synthetic solutions by diffusive gradients in thin films. *Analytical Chemistry*, 77, 5440, 2005.
- WARREN, L. A.; HAACK, E. A. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments. *Earth-Science Reviews*, 54, 261, 2001.
- WHATMAN, disponível em <http://www.whatman.com>, 2010.
- WINDOM, H. L.; BYRD, T.; SMITH, R. G.; HUAN, F. Inadequacy of NASQUAN data for assessing metal trends in the nation's river. *Water Research*, 28, 1921, 1991.
- WONG, S. C.; LI, X. D.; ZHANG, G.; QI, S. H.; MIN, Y. S. Heavy metals in agricultural soils of the Pearl River Delta, South China. *Environmental Pollution*, 119, 33, 2002.
- XUE, H.; SIGG, L. Cadmium speciation and complexation by natural organic ligands in fresh water. *Analytica Chimica Acta*, 363, 249, 1998.
- XU, P.; ZHOU, X.; WANG, X. Adsorption and desorption of Ni²⁺ on Na-montmorillonite: effect of pH, ionic strength, fulvic acid, humic acid and addition sequences. *Applied Clay Science*, 39, 133, 2008.
- XUE, H.; SUNDA, W. G. Comparison of [Cu²⁺] measurements in lake water determined by ligand exchange and cathodic stripping voltammetry and by ion-selective electrode. *Environmental Science & Technology*, 31, 1902, 1997.
- XUE, H.; JANSEN, S.; PRASCH, A.; SIGG, L. Nickel speciation and complexation kinetics in freshwater by ligand exchange and DPCSV. *Environmental Science & Technology*, 35, 539, 2001.
- ZHANG, H.; DAVISON, W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurements of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 67, 3391, 1995.
- ZHANG, H.; DAVISON, GADI, R.; KOBAYASHI, T. In situ measurement of dissolved phosphorous in natural using DGT. *Analytica Chimica Acta*, 370, 29, 1998.

- ZHANG, H.; DAVISON, W. Diffusional characteristics of hydrogel used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta*, 398, 329, 1999.
- ZHANG, H.; DAVISON, W. 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, 4447, 2000.
- ZHANG, H.; DAVISON, W.; FONES, G.; HARPER, M.; TEASDALE, P. *Dialysis, DET and DGT: In situ diffusional techniques for studying water, sediments and soils*. In: BUFFLE, J; HORVAI, G. In situ monitoring of aquatic systems: Chemical analysis and speciation, in IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, John Wiley e Sons Ltd., New York, v6, 2000.
- ZHANG, H.; DAVISON, W. In situ speciation measurements. Using diffusive gradients in thin films (DGT) to determine inorganically and organically complexed metals. *IUPAC, Pure and Applied Chemistry*, 73, 9, 2001.
- ZHANG, P. C.; BRADU, P. V.; ARTHUR, S. E.; ZHOU, W. Q.; SAWYER, D.; HESTERBERG, D. A. Adsorption of barium(II) on montmorillonite an EXAFS study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 190, 239, 2001.
- ZHANG, S. Q.; HOW, W. G. Adsorption behavior of Pb(II) on montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 320, 92, 2008.