

CRISTIANO LUIZ CHOSTAK

**DISPOSITIVOS DGT MODIFICADOS COM MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA USO NA
ESPECIAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do título de Mestre em Química, Programa
de Pós-Graduação em Química da UFPR (PPGQ-
UFPR)

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

CURITIBA

2014

C551 Chostak, Cristiano Luiz.
Dispositivos DGT modificados com materiais alternativos para uso na especiação de elementos traço / Cristiano Luiz Chostak. - Curitiba, 2014.
92 f.: il.; tab., graf.

Orientador: Marco Tadeu Grassi.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química.

1. Química analítica. 2. Montmorilonita imobilizada. 3. Agarose. 4. Espécies lábeis. I. Grassi, Marco Tadeu. II. Universidade Federal do Paraná.

CDD 543

TERMO DE APROVAÇÃO

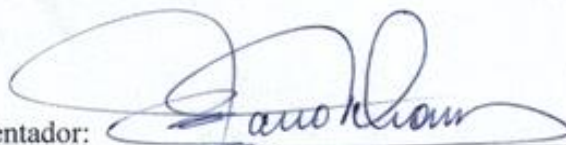
**DISPOSITIVOS DGT MODIFICADOS COM MATERIAIS ALTERNATIVOS PARA USO
NA ESPECIAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO**

por

CRISTIANO LUIZ CHOSTAK

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

Orientador:



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



Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário
Centro de Estudos Ambientais Rio Claro – UNESP



Prof. Dr. Gilberto Abate
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 28 de março de 2014.

Dedico este trabalho aos meus pais, Pedro Chostak e Maria V. Chostak, razão maior da minha vida, pelo grande amor e apoio em todos os momentos.

A minha esposa Ilana e a minha filha Isadora, pelo carinho amor e paciência que tiveram durante todo o tempo de realização deste trabalho.

E a todos que me incentivaram para que esse sonho fosse realizado.

AGRADECIMENTOS

A Deus.

À minha família pelos anos de incentivo, especialmente aos meus pais.

À minha noiva Ilana, pela compreensão, incentivo, carinho e amor, sempre que precisei.

À minha filha Isadora, que me proporciona momentos de alegria, faz-me uma pessoa realizada, é uma bênção na minha vida.

Aos meus irmãos, especialmente a Meri, pelo incentivo e carinho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, pela orientação, disposição e pelas informações recebidas durante o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço pelas contribuições e avaliação deste trabalho aos professores:

Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário, Prof. Dr. Gilberto Abate, Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Junior, Prof. Dr. Patricio Guillermo Peralta Zamora, Prof. Dr. Márcio Raimundo Milani, Profa. Dra. Vanessa Egéa dos Anjos.

Aos colegas do Grupo de Química ambiental (GQA): Aline, Ana, Andrey, Beatriz, Emerson, Kelly, Mônica, Rafael, Simone, pela parceria, incentivo e contribuições para este trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental (LQAA). Aos colegas do Laboratório de Química Ambiental e de Materiais (LABQAM).

Aos funcionários da secretaria, Marcelino e Emilene, pela paciência e contribuições.

A todos os professores e amigos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR.

Às instituições de ensino, UFPR e IFSC, por oportunizar a realização deste trabalho.

Aos órgãos de Fomento a pesquisa, CNPq, CAPES

RESUMO

A técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) permite a determinação *in situ* de espécies químicas lábeis em águas naturais, solos e sedimentos. A sua aplicação é realizada com o uso de dispositivos compostos por uma fase difusiva (hidrogel), na qual são difundidas as espécies químicas lábeis e uma fase de ligação (Chelex-100), onde as espécies são acumuladas. Neste trabalho foi investigado o uso do argilomineral montmorilonita (MT-K10) imobilizado em agarose como fase sorvente nos dispositivos DGT, e a própria agarose como fase difusiva. Observou-se uma sorção média de 80% para as espécies metálicas Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} , e a dessorção variou de 74% (Zn) a 90% (Pb e Cr). O fator de eluição estimado para a fase sorvente ficou de 0,74 (Zn) a 0,90 (Pb e Cr). Para a agarose foram encontrados coeficientes de difusão na faixa de $4,08 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Cr) a $5,77 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Pb) a 20 °C. Observou-se também uma acumulação linear das massas das espécies investigadas em função do tempo de exposição, evidenciando um comportamento como descrito pela primeira lei de difusão de Fick, sendo obtidos coeficientes de correlação que variaram entre 0,995 (Zn) e 0,999 (Cr, Ni e Pb). Em estudo de recuperação das espécies metálicas com o dispositivo proposto foram encontrados valores de 97% (Cd) a 102% (Mn e Zn). A aplicação do dispositivo modificado na determinação de espécies metálicas lábeis em amostra de água do Rio Itajaí-Açu gerou resultados satisfatórios, principalmente quanto a labilidade dos mesmos, o que evidencia que o dispositivo modificado pode vir a ser usado como uma ferramenta analítica para determinações *in situ* em águas naturais.

Palavras-chave: Montmorilonita imobilizada, Agarose, Espécies lábeis.

ABSTRACT

The technique of diffusion gradients in thin films (DGT) enables *in situ* determination of labile chemical species in natural waters, soils and sediments. Its application is carried out with the use of devices comprising a diffusive phase (hydrogel), in which labile chemical species are diffused and a binding phase (Chelex -100), where the species are accumulated. In this work we investigated the use of the clay mineral montmorillonite (MT-K10) immobilized on agarose as a sorbent phase in DGT devices, and the agarose itself as diffusive phase. There was an average sorption of 80% for the metallic species Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , and Ni^{2+} , and desorption ranged from 74% (Zn) to 90% (Pb and Cr). The estimate for the sorbent phase elution factor was 0.74 (Zn) and 0.90 (Pb and Cr). For agarose the diffusion coefficients were found in the range of $4.08 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Cr) to $5.77 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Pb). We also observed a linear accumulation of mass of the species investigated as a function of exposure time, showing a similar behavior as described by Fick's first law of diffusion, having been obtained correlation coefficients ranging from 0.995 (Zn) and 0.999 (Cr, Ni and Pb). In a study of recovery of metal species with the proposed device, values of 97% (Cd) to 102% (Mn and Zn) were found. The application of the modified device in the determination of labile metal species in a sample of natural water from the Itajaí-Açu river generated satisfactory results, especially regarding the lability of the species, which shows that the modified device may be used as an analytical tool for determinations *in situ* in natural waters.

Keywords: Immobilized Montmorillonite, agarose, labile species

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. IMAGEM REPRESENTATIVA DA ABSORÇÃO DE UM ELEMENTO TRAÇO POR UM ORGANISMO VIVO (ADAPTADO DE TEMPLETON et al., IUPAC, 2000).	17
FIGURA 2. ESQUEMA REPRESENTATIVO DA DISTRIBUIÇÃO DE UM ELEMENTO TRAÇO EM SISTEMAS AQUÁTICOS (ADAPTADO DE TWISS et al., 2001).	19
FIGURA 3. ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UM DISPOSITIVO DGT CONVENCIONAL (ADAPTADO DE KERSANACH et al. 2009).	22
FIGURA 4. ESQUEMA DEMONSTRATIVO DO FUNCIONAMENTO DE UM DISPOSITIVO DGT CONVENCIONAL QUANDO EM CONTATO COM UMA SOLUÇÃO AQUOSA (ADAPTADO DE ZHANG E DAVISON, 1994, 1995).	23
FIGURA 5. DISPOSITIVOS DGT PARA APLICAÇÕES EM DIFERENTES MEIOS (ADAPTADO DE BEST et al., 2009)	25
FIGURA 6. POLIACRILAMIDA, POLÍMERO USADO NA PRODUÇÃO DO GEL DIFUSIVO UTILIZADO NO DISPOSITIVO DGT (DOS ANJOS, 2010 ADAPTADO DE ZHANG, et al. 2000).	26
FIGURA 7. ESTRURA DA AGAROSE (SIGMA-ALDRICH.COM)	28
FIGURA 8. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PROPOSTO PARA ARGILOMINERAIS DO TIPO 2:1, ESMECTITAS, (TEIXEIRA-NETO E TEIXEIRA-NETO, 2009).	31
FIGURA 9. ILUSTRAÇÃO DAS ETAPAS DE PREPARAÇÃO DO DISPOSITIVOS DGT POR DOS ANJOS (2010).	32
FIGURA 10. ESPECTRÔMETRO DA THERMO SCIENTIFIC UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS EM ESTUDO.	35
FIGURA 11. MOLDE PARA PRODUÇÃO DO GEL DE AGAROSE FORMADO POR DUAS PLACAS DE VIDRO, SENDO UMA COM DIMENSÃO DE 11 cm X 11 cm E A OUTRA COM 11 cm X 10,5 cm. ESPAÇADORES DE 1mm.	38
FIGURA 12. A) DISCOS COM A FASE DE LIGAÇÃO PROPOSTA; B) FASE DIFUSIVA ALTERNATIVA OU CONVENCIONAL SENDO	

COLOCADA; C) MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSE; D) DISPOSITIVO PRONTO PARA USO.	41
FIGURA 13. IMAGEM DO SISTEMA MONTADO PARA DESENVOLVER O EXPERIMENTO. CUBA COM CAPACIDADE DE 10 L SUPORTADA SOBRE DOIS AGITADORES COM ROTAÇÃO EM TORNO DE 1300 RPM.....	42
FIGURA 14. LOCALIZAÇÃO DO PONTO DE AMOSTRAGEM NO RIO ITAJAÍ – AÇU NA CIDADE DE ILHOTA - SC, EM TORNO DE 24 km DO MAR (FONTE: GOOGLE EARTH, 2014).	45
FIGURA 15. FOTO DO PONTO DE COLETA NO RIO ITAJAÍ-AÇÚ, A 7,1 km DO TREVO ENTRE AS BR 470 E 101.....	46
FIGURA 16. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOQUÍMICO (SODRÉ et al., 2004).	47
FIGURA 17. CURVAS ANALÍTICAS PARA CROMO, COBRE E MANGANÊS NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 0,001 A 1,000 mg L ⁻¹	50
FIGURA 18. MASSA DOS METAIS EXTRAÍDA DA MONTMORILONITA COM O TRATAMENTO PROPOSTO. TRÊS LAVAGENS ÁCIDAS E UMA LAVAGEM COM ÁGUA ULTRAPURA A 90 °C SOB AGITAÇÃO.....	53
FIGURA 19. (A) SUPORTE PREENCHIDO COM O GEL (MONTMORILONITA IMOBILIZADA EM AGAROSE) NA PROPORÇÃO DE 12% ARGILOMINERAL E 1,5% DE AGAROSE. (B) GEL OBTIDO NA ESPESSURA DE 1 mm E TAMANHO APROXIMADO DE 11 cm x 10,5 cm.....	55
FIGURA 20. (A) RETALHO DE GEL DO QUAL FORAM TIRADOS OS DISCOS. (B) DISCOS NO DIÂMETRO DE 2,5 cm, PRONTOS PARA USO NO ESTUDO DE SORÇÃO.....	55
FIGURA 21. RESULTADOS DO ESTUDO DE SORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ELEMENTOS. A SORÇÃO FOI REALIZADA EM SOLUÇÃO A 50 µg L ⁻¹ , pH 6,0 ± 0,2 E FORÇA IÔNICA 0,01 mol L ⁻¹ DE NaNO ₃ , COM TEMPO DE IMERSÃO DE 6 HORAS. A DESSORÇÃO FOI OBTIDA COM A ELUIÇÃO DOS DISCOS UTILIZADOS (12% DE MONTMORILONITA E AGAROSE 1,5%) COM ÁCIDO NÍTRICO CONCENTRADO SEGUIDO DE DILUIÇÃO.	63
FIGURA 22. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA MASSA ACUMULADA DOS ELEMENTOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO DOS	

DISPOSITIVOS COM A (A) FASE DIFUSIVA CONVENCIONAL (HPA) E A FASE DE LIGAÇÃO PROPOSTA E (B) COM FASE DIFUSIVA DE AGAROSE (AGE) E FASE DE LIGAÇÃO PROPOSTA.....	65
FIGURA 23. CURVA TÍPICA USADA PARA DETERMINAR O COEFICIENTE ANGULAR (A) E O COEFICIENTE DE DIFUSÃO (D) EM AGE.....	67
FIGURA 24. DISTRIBUIÇÃO EM TERMOS PERCENTUAIS DAS ESPÉCIES METÁLICAS NA AMOSTRA DO RIO ITAJAÍ-AÇU, NA FRAÇÃO DISSOLVIDA E NA FRAÇÃO PARTICULADA.	74
FIGURA 25. RESULTADOS NAS DETERMINAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES LÁBEIS DOS ELEMENTOS NA AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO ITAJAÍ-AÇU EMPREGANDO DISPOSITIVOS MODIFICADOS E CONVENCIONAIS.	76
FIGURA 26. DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS NA AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO ITAJAÍ-AÇU EMPREGANDO DISPOSITIVOS CONVENCIONAIS (A) E MODIFICADOS (B).	77

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NO ICP OES.	36
TABELA 2. MATRIZ COM OS FATORES E NÍVEIS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 , USADO NO ESTUDO DE SORÇÃO.	39
TABELA 3. COMPRIMENTOS DE ONDA E PARÂMETROS DE MÉRITOS AVALIADOS.	49
TABELA 4. MASSA EXTRAÍDA NORMALIZADA PARA 1 g DE ARGILOMINERAL.	51
TABELA 5. MASSA MÉDIA (mg) DOS ELEMENTOS ENCONTRADA NO BRANCO DOS DISCOS E O RESPECTIVO DESVIO PADRÃO (N=3).	56
TABELA 6. RESULTADOS EM TERMOS DE PORCENTAGEM (EM MASSA) DE SORÇÃO DOS METAIS.	58
TABELA 7. MATRIZ COM OS FATORES E NÍVEIS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 , MÉDIA DE SORÇÃO (%) PARA TODOS OS ELEMENTOS.	59
TABELA 8. EFEITOS PRINCIPAIS CALCULADOS E OS EFEITOS DE INTERAÇÕES.	60
TABELA 9. MÉDIA DE SORÇÃO E DESSORÇÃO EM PORCENTAGEM PARA OS ELEMENTOS EM ESTUDO E O RESPECTIVO DESVIO PADRÃO, ASSIM COMO O FATOR DE ELUIÇÃO (f_e), N=3.	62
TABELA 10. COEFICIENTES ANGULARES (A) E OS RESPECTIVOS COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO DAS CURVAS (R^2), ASSIM COMO OS COEFICIENTES DE DIFUSÃO (D) PARA O GEL DE AGAROSE (AGE) E O HIDROGEL DE POLIACRILAMIDA (HPA) A 22 °C , FORÇA IÔNICA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ DE NaNO_3 E pH $6,0 \pm 0,2$	68
TABELA 11. COEFICIENTES DE DIFUSÃO DE CÁDMIO, COBRE E MANGANÊS EM AGE.	69
TABELA 12. PERCENTUAL DE RECUPERAÇÃO E DESVIO PADRÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS NA SOLUÇÃO DE TRABALHO.	70

TABELA 13. RESULTADOS DAS ANÁLISES NA AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO ITAJAÍ-AÇU.....	71
TABELA 14. RESULTADOS PARA A DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS NA AMOSTRA DO RIO ITAJAÍ-AÇU (N=3).	73
TABELA 15. RESULTADOS NAS DETERMINAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES LÁBEIS DOS ELEMENTOS NA AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO ITAJAÍ-AÇU EMPREGANDO DISPOSITIVOS MODIFICADOS E CONVENCIONAIS (N=3).	75

LISTA DE SIGLAS E ACRÔNIMOS

Δg	Espessura da camada de difusão
a	Coefficiente angular
A	Área superficial de difusão
AGE	Agarose
C_{DGT}	Concentração no dispositivo DGT
C_e	Concentração do analito eluída da resina
Chr	Chromatography paper - Papel cromatográfico
CID	Charge Injection Device
CMP	Concentração de Material Particulado
COD	Carbono Orgânico Dissolvido
$C_{solução}$	Concentração na solução teste
CTD	Concentração Total Dissolvida
CTR	Concentração Total Recuperável
D	Coefficiente de difusão
DGT	<i>Diffusive gradients in thin films</i> - Difusão em filmes finos por gradiente de concentração
EDTA	Ácido Etilodiaminotetracético
F	Fluxo das espécies
f_e	Fator de eluição
GFAAS	Graphite furnace atomic absorption spectroscopy – Espectroscopia de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica
GQA	Grupo de Química Ambiental
HPA	Hidrogel de poliacrilamida
ICP OES	Inductively coupled plasma optical emission spectrometry - Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
INAP	International Network for Acid Prevention
LD	Limite de Detecção

LQ	Limite de Quantificação
M	Quantidade de matéria no DGT
M _e	Quantidade de matéria ou massa das espécies eluídas
M _{ns}	Massa não sorvida
MOD	Matéria orgânica dissolvida
M _t	Massa total
MT-K10	Montmorilonita-K10
ND	Não determinado
NTA	Ácido Nitrotriacético
NTU	Nephelometric Turbidity Unit - Unidades Nefelométricas de Turbidez
PC	Ponto central
Py- PEI	Polímero de polietilenoimina e 2 – piridina-carbox-aldeído
r ²	Coeficiente de determinação
rpm	Rotação por minuto
s	Desvio padrão
SBA-15	Sílica Mesoporosa Ordenada
SH-SBA	Sílica funcionalizada com 3- mercaptopropil
SST	Sólidos Suspensos Totais
T	Temperatura
t	tempo de duração da difusão
t _{tabelado}	t de student tabelado
V _t	Volume total
WHAM	Windermore Humic Aqueos Model
μ	Viscosidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1. Reagentes.....	34
3.2. Equipamentos	34
3.3. Quantificação dos elementos traço.....	35
3.4. Técnicas limpas	36
3.5. Tratamento do argilomineral montmorilonita.....	36
3.6. Imobilização do argilomineral em agarose.....	37
3.7. Estudo preliminar de sorção das espécies metálicas no argilomineral imobilizado em agarose com o uso do planejamento fatorial 2^3	38
3.8. Estudo de sorção e dessorção e determinação do fator de eluição (f_e) para a matriz desenvolvida.....	40
3.9. Estudo do comportamento do dispositivo modificado segundo a primeira lei de difusão de Fick	41
3.10. Determinação do coeficiente de difusão aparente das espécies metálicas em gel de agarose (AGE) e no hidrogel de poliacrilamida (HPA).....	42
3.11. Estudo preliminar de recuperação das espécies com o dispositivo modificado.....	44
3.12. Aplicação dos dispositivos DGT ambiente aquático natural	44
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1. Quantificação dos elementos traço.....	49
4.2. Tratamento do argilomineral montmorilonita.....	50
4.3. Imobilização do argilomineral em agarose.....	54
4.4. Estudos de sorção das espécies metálicas no argilomineral imobilizado em agarose com o uso do planejamento fatorial 2^3	56
4.5. Estudo de sorção e dessorção e determinação do fator de eluição (f_e) para a matriz desenvolvida.....	61
4.6. Estudo do comportamento do dispositivo modificado segundo a primeira lei de difusão de Fick	64

4.7. Determinação do coeficiente de difusão das espécies metálicas em gel de agarose (AGE) e no hidrogel de poliacrilamida (HPA)	66
4.8. Estudo de recuperação das espécies com o dispositivo modificado	69
4.9. Aplicação dos dispositivos DGT em ambiente aquático natural.....	70
5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS	81
REFERÊNCIAS	83

1. INTRODUÇÃO

O rápido desenvolvimento na instrumentação analítica ocorrido logo após a segunda grande guerra mundial, no século passado, permitiu uma melhor compreensão sobre o papel dos elementos traço em áreas do conhecimento tais como saúde e ambiente, geoquímica, ciência dos materiais, entre outras (LAITINEN, 1976; BROOKS e SMYTHE, 1989). Graças a este desenvolvimento, em meados dos anos 1970 surgiram as primeiras evidências de que aspectos tais como distribuição, mobilidade e disponibilidade biológica de elementos traço, marcadamente espécies metálicas, eram dependentes das associações envolvendo as espécies e não somente de sua concentração total.

De forma pioneira, Sunda e Guillard (1976) evidenciaram a toxicidade do cobre frente a microalgas, empregando a potenciometria, tendo observado que a toxicidade estava relacionada com a atividade do íon livre hidratado e não necessariamente com a concentração total do metal, como ilustra a Figura 1.

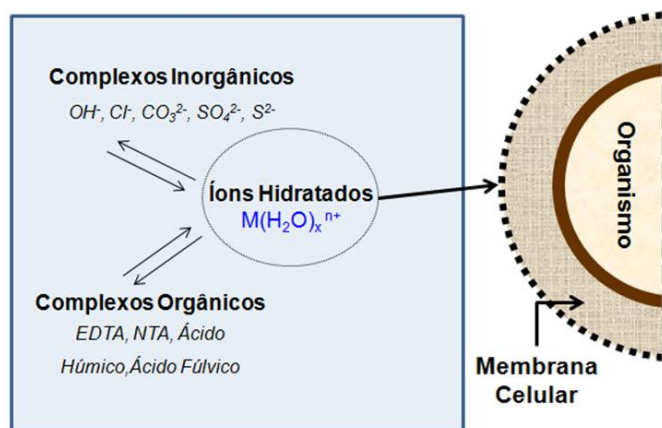


FIGURA 1. IMAGEM REPRESENTATIVA DA ABSORÇÃO DE UM ELEMENTO TRAÇO POR UM ORGANISMO VIVO (ADAPTADO DE TEMPLETON *et al.*, IUPAC, 2000).

O trabalho de Sunda e Guillard foi, muito provavelmente, um dos primeiros a fazer um estudo de especiação, mostrando a atividade tóxica de uma das formas do elemento traço. Este pioneirismo impulsionou o desenvolvimento de métodos analíticos voltados para a análise de especiação, que evoluiu rapidamente nas décadas seguintes, evidenciando que o estudo de especiação

química de um determinado elemento traço, ou seja, a determinação das diferentes formas ou espécies em que um elemento pode se apresentar em uma determinada matriz (TEMPLETON *et al.*, 2000), pode contribuir na compreensão sobre o seu comportamento, biodisponibilidade e toxicidade frente a um organismo vivo (SIGG *et al.*, 2006).

A Figura 2 ilustra o comportamento de um elemento traço em um sistema aquático e observa-se que o mesmo geralmente está distribuído entre a coluna da água e o sedimento. Na coluna de água o elemento está distribuído entre as frações dissolvida e particulada. É considerada a fração dissolvida aquela que passa por uma membrana de 0,45 μm de porosidade, enquanto que a fração que fica sobre a membrana é classificada como particulada. Na fração dissolvida o elemento pode estar na forma de íon livre hidratado ou complexado com ligantes inorgânicos (OH^- , CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} , S^{2-}) e/ou orgânicos (EDTA, Citrato e matéria orgânica dissolvida, MOD) ou ainda em associações com partículas em nível coloidal. (BENOIT e ROSAN, 1999; SODRÉ *et al.* 2006). Os complexos inorgânicos, dependendo de suas constantes de dissociação, podem tornar-se lábeis e biodisponíveis, enquanto que a complexação de metais com ligantes orgânicos diminui a biodisponibilidade das espécies. (INAP, 2002; dos ANJOS 2010).

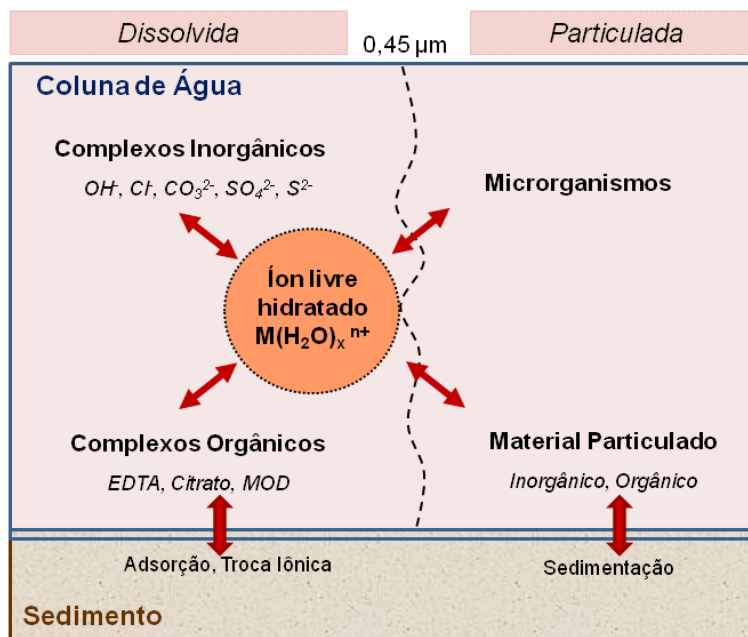


FIGURA 2. ESQUEMA REPRESENTATIVO DA DISTRIBUIÇÃO DE UM ELEMENTO TRAÇO EM SISTEMAS AQUÁTICOS (ADAPTADO DE TWISS *et al.*, 2001).

Na fração particulada os elementos traço se apresentam associados a micro-organismos, a sólidos suspensos inorgânicos e orgânicos ou a coloides. A fração particulada pode chegar a valores superiores a 100 mg L^{-1} e em geral os seus constituintes são considerados sorventes eficientes de espécies em nível traço. (RÖRIG, 2005; dos ANJOS, 2010). Um exemplo considerável é o chumbo que frequentemente tem sido encontrado aderido ao material particulado. (RODRIGUES, 2008; BELLOTTO *et al.*, 2009; MELO *et al.*, 2012). Essa informação é relevante, uma vez que se pode inferir sobre a biodisponibilidade desse elemento assim como sobre a sua transferência na cadeia trófica. No sedimento esses elementos podem estar adsorvidos a precipitados, inclusive aos argilominerais.

Os elementos traços podem se apresentar no sistema aquático desempenhando funções biológicas essenciais ou manifestando a sua toxicidade, depende das associações deste com o meio e a sua biodisponibilidade. Elementos tais como ferro, manganês, zinco, selênio e cobre, entre outros, são considerados essenciais em níveis traço, pois desempenham funções biológicas importantes nos organismos vivos. Porém, em concentrações elevadas podem ser tóxicos. Há também alguns elementos não essenciais, como por exemplo,

cádmio, mercúrio, arsênio e chumbo - que não possuem função biológica conhecida e que causam preocupação ambiental quando em níveis de concentração mais elevados. (SPIRO e STIGLIANI, 2010).

Esses elementos, na maioria espécies metálicas, se ligam fortemente a espécies radicalares que contêm enxofre, podendo assim interferir nas proteínas essenciais dos organismos vivos. No caso específico do mercúrio (Hg), a sua toxicidade está associada ao consumo de peixes, em função da bioacumulação do metilmercúrio, forma mais tóxica do mercúrio que é produzida em sedimentos. (BISINOTI e JARDIM, 2004).

. Com relação ao cádmio, a preocupação se concentra em torno do cultivo de alimentos em função de sua absorção ativa pelas plantas. No caso de fumantes, a contaminação é agravada em função da presença do metal nas folhas do tabaco. O arsênio, embora não seja classificado como um metal, aparece frequentemente nas formas de arsenito (As^{3+} - AsO_3^{3-}) e arseniato (As^{5+} - AsO_4^{3-}), sendo o arsenito mais tóxico, provavelmente porque se liga mais facilmente aos radicais derivados de enxofre das proteínas. A contaminação mais comum por arsênio é pela ingestão de água contaminada com este elemento. No caso do chumbo, a contaminação ocorre pelo próprio ar com material particulado impregnado de chumbo proveniente de tintas, da queima de combustíveis fósseis e outros. O chumbo, inclusive, pode se acumular nos ossos em função da similaridade que existe entre os raios iônicos do próprio Pb^{2+} e do Ca^{2+} . (SPIRO e STIGLIANI, 2010).

Portanto, observando os exemplos citados anteriormente, especialmente envolvendo mercúrio e arsênio, verifica-se que a especiação é um aspecto chave para inferir sobre a biodisponibilidade e toxicidade dos elementos no meio em estudo.

Nesse sentido, a especiação, notadamente em meio aquoso, vem demandando um grande esforço por parte de pesquisadores com o intuito de aprimorar as ferramentas de amostragem e análise desses elementos, principalmente nas amostragens *ex situ*, que exigem cuidados específicos com o armazenamento, transporte e tratamentos das amostras. Isto acarreta perdas e adulteração das amostras, posto que vários fenômenos associados à

contaminação e a efeitos tóxicos dos elementos traço estão relacionados aos princípios de equilíbrio químico e cinética química, sendo que no ambiente, especialmente em meios aquáticos, se tornam extremamente dinâmicos em função das constantes variações físico-químicas do meio. (UNSWORTH *et al.* 2005; dos ANJOS *et al.* 2011).

Desta forma, as medidas *in situ* estão surgindo como uma opção vantajosa para determinação de elementos traço em vários meios de estudo, inclusive, reduzindo os problemas de adulteração das amostras e produzindo resultados mais realistas. (ZHANG e DAVISON, 2000; dos ANJOS *et al.*, 2011).

Uma ferramenta analítica que tem se tornado relevante na determinação *in situ* de elementos traço é a difusão em filmes finos por gradiente de concentração – DGT – do inglês *diffusive gradients in thin films*. (ZHANG e DAVISON, 1994, 1995). Este dispositivo (Figura 3) tem sido amplamente utilizado em determinações de espécies inorgânicas lábeis, especialmente metais, pois o mesmo permite a pré-acumulação multielementar de elementos traços e ultratraço em vários meios de estudo (águas, sedimentos e solos), além de dispensar calibração prévia, comum a outras técnicas.

O dispositivo DGT convencional (Figura 3) é composto basicamente por uma tampa em acrílico e uma base, em forma de pistão, também em acrílico; uma membrana de filtração com porosidade de 0,45 μm ; uma camada difusiva de 0,4-2 mm de poliacrilamida (hidrogel) e, finalmente, uma camada de resina de troca iônica (fase ligante), comercialmente conhecida como resina Chelex-100.

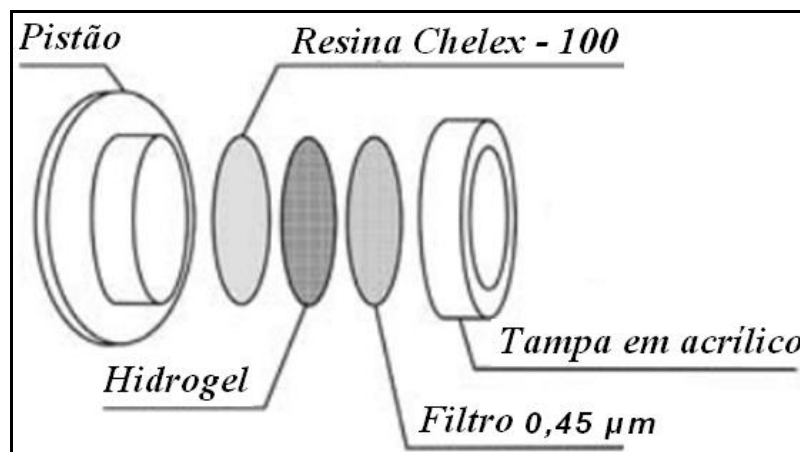


FIGURA 3. ESQUEMA REPRESENTATIVO DE UM DISPOSITIVO DGT CONVENCIONAL (ADAPTADO DE KERSANACH et al. 2009).

O dispositivo funciona com base na primeira Lei de Difusão de Fick. Como mostrado na Figura 4, quando o dispositivo DGT é empregado se estabelece um gradiente de concentração entre a fase de ligação do dispositivo (C_{DGT}) e a solução teste ($C_{solução}$), o que gera um fluxo (F) das espécies lábeis do metal que difundem-se através da camada difusiva (Δg) e são acumuladas na fase ligante (resina). (ZHANG e DAVISON, 1999). A concentração de metal acumulado por um determinado período de tempo (t) pode ser determinada, fazendo-se inicialmente uma eluição em meio ácido da matriz para extrair as espécies de interesse e posteriormente fazer a quantificação das mesmas com uma técnica analítica adequada, como por exemplo as técnicas de absorção e emissão atômica, o que permite calcular a quantidade de matéria das espécies acumulada na fase de ligação (resina Chelex -100) a partir da equação 1 (ZHANG e DAVISON, 1995).

$$M_e = (C_e V_t) f e^{-1} \text{ (Equação 1)}$$

Onde M_e é a quantidade de matéria ou massa das espécies retida na resina, C_e é a concentração do analito eluído da resina, V_t é o volume total (volume do disco + V_{HNO_3} + $V_{\text{água Ultrapura}}$) e o $f e^{-1}$ é o fator de eluição da espécie na matriz, que no caso da resina Chelex-100 é aproximadamente 0,8 e significa, que em média, cerca de

80% das espécies acumuladas são recuperadas (ZHANG e DAVISON, 1995, dos ANJOS *et al.* 2010).

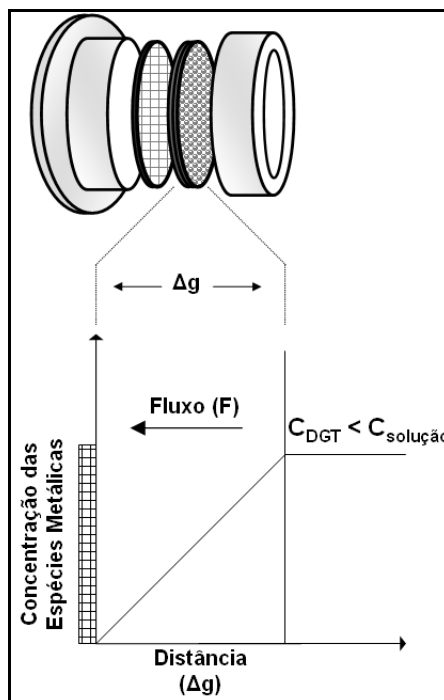


FIGURA 4. ESQUEMA DEMONSTRATIVO DO FUNCIONAMENTO DE UM DISPOSITIVO DGT CONVENCIONAL QUANDO EM CONTATO COM UMA SOLUÇÃO AQUOSA (ADAPTADO DE ZHANG E DAVISON, 1994, 1995).

Sabendo-se que a quantidade de matéria da espécie metálica acumulada na resina Chelex se deve ao fluxo (F) das espécies lábeis que se difundiram no hidrogel durante um determinado tempo (t), e que segundo a primeira lei de difusão de Fick esse fluxo pode ser calculado pela equação 2, pode-se calcular a concentração das espécies na solução de trabalho, rearranjando as equações 2 e 3.

$$F = (D C) / (\Delta g) \text{ onde,} \quad (\text{Equação 2})$$

F: fluxo das espécies metálicas, $\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$

D: coeficiente de difusão das espécies metálicas em solução aquosa, em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$;

Δg : espessura da camada de difusão, em cm;

O fluxo pode ser definido em relação á quantidade de matéria (M) das espécies que atravessam a área (A) do gel difusivo durante um período de tempo (t), logo;

$$F = M (A t)^{-1} \text{ (Equação 3). (MENEGÁRIO } et al. 2012).$$

Combinando-se as equações 2 e 3 calcula-se a concentração do analito na solução de trabalho (ZHANG e DAVISON, 1995; GIMPEL *et al.* 2003).

$$C_{\text{lábil}} = (M \Delta g) / (D A t) \text{ onde,} \quad \text{(Equação 4)}$$

$C_{\text{lábil}}$: concentração das espécies metálicas na amostra original, em mol cm⁻³

M: quantidade de matéria do metal no DGT, em mol;

Δg : espessura da camada de difusão, em cm;

D: coeficiente de difusão das espécies metálicas em solução aquosa, em cm²s⁻¹;

A: área superficial de difusão, em cm²;

t: tempo de duração da difusão, em s;

Desde seu desenvolvimento os dispositivos DGT vêm sendo utilizados em várias matrizes tais como águas naturais e residuárias, solos e sedimentos (ZHANG e DAVISON, 1994; ZHANG e DAVISON, 1995, 1999, 2000, ZHANG *et al.*, 2001), tal como ilustrado na Figura 5.

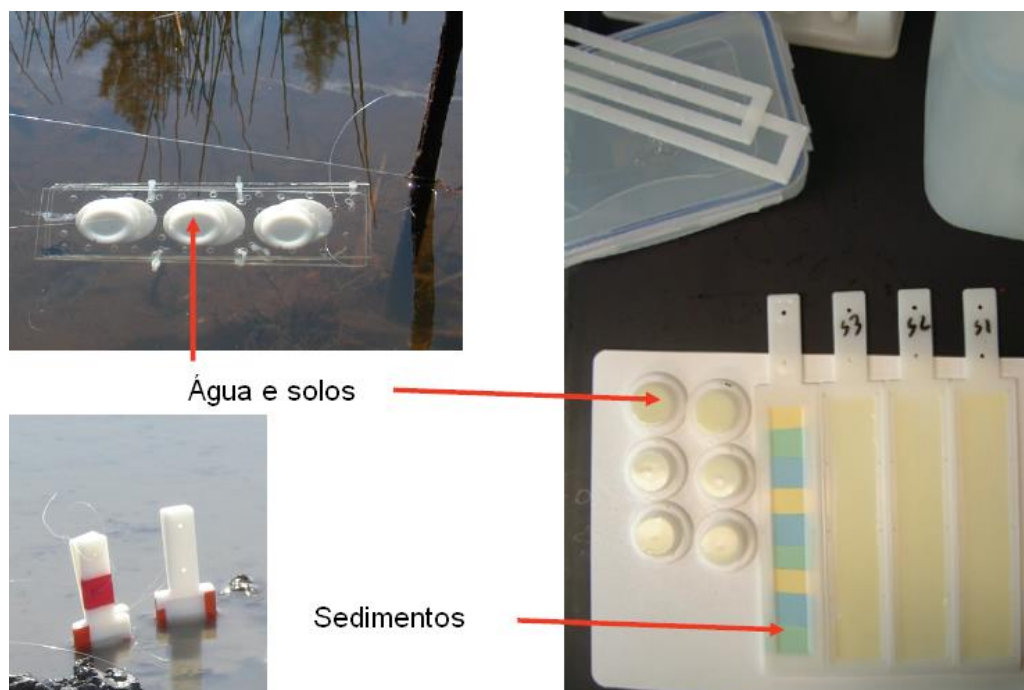


FIGURA 5. DISPOSITIVOS DGT PARA APLICAÇÕES EM DIFERENTES MEIOS (ADAPTADO DE BEST *et al.*, 2009).

Baseados nas publicações de Zhang e Davison vários estudos foram conduzidos com o uso do DGT, mostrando a ampla utilização desses dispositivos, tais como, estudo de especiação de cobre, cádmio e manganês em águas doces e estuarinas, sendo observado considerável sensibilidade e reprodutibilidade da técnica, inclusive permitindo determinações abaixo do limite de detecção de uma determinação direta com GF AAS (DENNEY *et al.*, 1999); a determinação e estudo do comportamento dos metais em sedimentos (HARPER *et al.*, 2000); no estudo de desempenho na determinação de até 55 elementos, entre esses os lantanídeos (GARMO *et al.*, 2003), os autores obtiveram êxito para 24 elementos, com recuperações de 95% a 99% e limites de detecção na faixa de 0,001 - 1 ng mL⁻¹; especiação de cobre e zinco em águas naturais e a respectiva comparação com medidas voltamétricas (MEYLAN *et al.*, 2004); determinação de Cd, Pb e Zn em diferentes espécies de plantas (FISCHEROVÁ *et al.*, 2005); especiação de metais (Cd, Co, Cu, Mn, Ni e Zn) em diferentes condições hidrológicas em águas estuarinas de lagoa (KERSANACH *et al.*, 2009); especiação de elementos traço (Cd, Pb, Zn) em fluidos gastrointestinais artificiais semelhantes aos de humanos (PELFRÊNE *et al.*, 2011); estudo da biodisponibilidade dos metais, Ni, Cu, Zn e

Pb, em sistemas aquáticos japoneses, e respectiva comparação com o sistema modelo de equilíbrio (WHAM 7.0), sendo que foi obtida uma concordância razoável com o DGT, exceto para o Pb. (HAN *et al.*, 2013).

Com base no que foi exposto, é notável a grande aplicabilidade dos dispositivos DGT na determinação de espécies químicas lábeis em nível traço. Neste sentido um número crescente de trabalhos vem sendo publicados com o intuito de apresentar modificações nesse produto, seja na fase de ligação (resina trocadora) ou na fase de difusão (hidrogel) do dispositivo, visando principalmente ampliar sua aplicabilidade. Davison e Zhang (1999) realizaram estudos com vários hidrogéis (polímeros porosos e hidrofílicos) como fase de difusão até chegarem a um consenso acerca do hidrogel adequado para elementos traços até então. Entre esses o gel de poli(acrilamida) (Figura 6) com um agente reticulante de agarose (omitido em função de propriedades comerciais), que apresentou um coeficiente de difusão para Cd de $6,18 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, e a própria agarose com coeficiente de difusão de $6,16 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o Cd, ambas as determinações a 20 °C. Nesse estudo os autores ressaltam que o que determina a permeabilidade de espécies através da camada difusiva é a porosidade dos hidrogéis. No caso da poli(acrilamida), a permeação é governada pelo agente reticulante de agarose que controla a porosidade do hidrogel, tornando-o mais restritivo ou menos restritivo a determinadas espécies. Adicionalmente, os autores relatam que a agarose não se mostrou muito restritiva, pois absorve muita água durante a fase de preparação, possivelmente sofrendo aumento em sua porosidade, o que levou os autores a optar pelo hidrogel preparado a base de poli(acrilamida) com o agente reticulante de agarose.

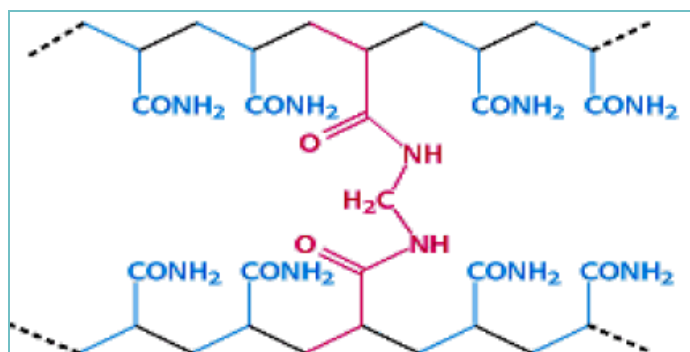


FIGURA 6. POLIACRILAMIDA, POLÍMERO USADO NA PRODUÇÃO DO GEL DIFUSIVO UTILIZADO NO DISPOSITIVO DGT (DOS ANJOS, 2010 ADAPTADO DE ZHANG, *et al.* 2000).

Nos últimos anos vários estudos têm buscado alternativas de baixo custo e fácil acesso para substituir o hidrogel convencional, visando entre outros aspectos um aumento na aplicabilidade dos dispositivos DGT. Larner e Seen (2005) fizeram uso do papel cromatográfico (Chr, Chr 3MM e 17 Chr), em substituição ao hidrogel de poliacrilamida, para a determinação de cádmio. Essa substituição mostrou-se eficiente, pois, o papel cromatográfico (17 Chr) apresentou um coeficiente de difusão para o Cd de $5,08 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, muito semelhante ao valor encontrado para a poliacrilamida ($5,41 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) além de ser um material de fácil manuseio e baixo custo e, segundo os autores, os ensaios com o papel cromatográfico são de fácil reprodutibilidade em laboratório. Gregusova *et al.* (2011) fizeram o uso do gel de agarose como fase difusiva, em comparação com o hidrogel convencional. Neste trabalho a espécie determinada foi o Urânio, que apresentou coeficiente de difusão bastante similar para os dois hidrogéis, em torno de $4,0 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $24 \text{ }^\circ\text{C}$. Gao *et al.* (2011) também fizeram uso do gel de agarose como fase difusiva na determinação de íons de mercúrio (II), obtendo um coeficiente de difusão de $8,44 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, muito semelhante ao da literatura, $9,08 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. (DOCEKALOVA e DIVIS, 2005). Almeida *et al.* (2012) em dispositivo DGT modificado determinaram o coeficiente de difusão com o papel cromatográfico (17 Chr) para Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Pb obtendo valores na faixa de $3,37 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Ni) e $5,16 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Mn) a $14 \text{ }^\circ\text{C}$. Menegário *et al.* (2012), determinaram o coeficiente de difusão de metais em materiais não convencionais, entre os quais a agarose, com valores bem promissores para alguns elementos como o cobre e o cádmio, $4,82 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e, $5,22 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Com base nos trabalhos citados fica evidenciado que o emprego do gel de agarose como gel difusivo na determinação de espécies metálicas lábeis é uma alternativa viável, pois além de reproduzir resultados confiáveis é de fácil manuseio e reprodução em laboratório.

A agarose é um polissacarídeo neutro extraído da parede celular de determinadas algas (*Rhodophyceae* pertencentes às famílias *Gelidiaceae* e *Gracilar*), sua estrutura é macrorreticular com presença de ligações de hidrogênio e consiste de cadeias repetidas de unidades alternadas (Figura 7) β -1,3 D-

galactose e α -1,4 3,6-anidro-L-galactose (SIGMA-ALDRICH). Durante a sua gelificação (produção do gel) sofre um alto grau de hidratação (intumescimento) o que lhe confere propriedades consideráveis para o uso como fase difusiva nos dispositivos DGT, entre as quais, a porosidade, que permite a permeação de espécies metálicas através do gel sem qualquer interação que venha comprometer os resultados analíticos.

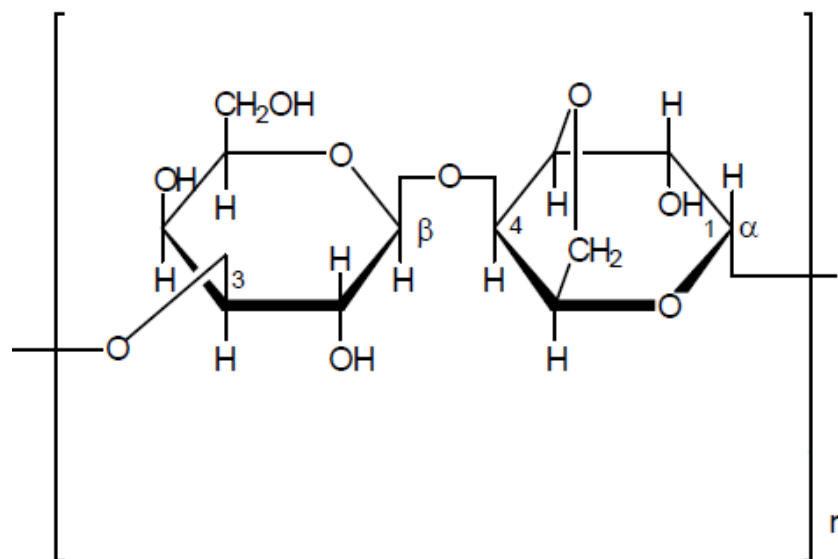


FIGURA 7. ESTRURA DA AGAROSE (SIGMA-ALDRICH.COM).

Vale ainda destacar que essa fase difusiva alternativa aumenta a aplicabilidade do dispositivo, uma vez que pode ser utilizada na determinação de espécies com restrições na fase difusiva convencional, caso do mercúrio II que reage com o gel convencional a base de poliacrilamida. (DOCEKALOVA e DIVIS, 2005). Publicações recentes têm explorado essa propriedade, Gao et al. (2014) em especiação do mercúrio (II) obtiveram coeficiente de difusão $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o metilmercúrio. Pelcova et al. (2014) na especiação do mercúrio (II) obtiveram coeficiente de difusão (a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) em agarose para as espécies, Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Hg}^+$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Hg}^+$, igual a, $9,07 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $9,06 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $6,87 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $3,86 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Esses resultados evidenciam o uso da agarose como fase difusiva na especiação do mercúrio em ambientes aquáticos.

Além de estudos com a camada difusiva, vários trabalhos têm sido publicados com materiais alternativos para a fase de ligação presente nos dispositivos DGT. Como mencionado anteriormente, a fase de ligação no dispositivo comercial é formada pela resina Chelex-100, que é suportada em hidrogel de poliacrilamida. Esta resina é formada basicamente por quelantes bidentados, apresentando alta afinidade por íons metálicos. Suas aplicações analíticas são conhecidas desde 1968, quando Riley e Taylor a utilizaram para determinar metais em níveis traço de concentração. A resina Chelex-100 apresenta grande capacidade para acumular íons metálicos, que posteriormente são facilmente eluídos em meio ácido. Porém, apresenta deficiências em meio mais ácido, em função de sua protonação. Além disso, a Chelex-100 apresenta baixa seletividade para espécies metálicas e custo relativamente elevado. Vale ainda salientar que após o uso no DGT, tanto a camada difusiva como a resina são obrigatoriamente substituídos.

Portanto em função dessas desvantagens e também devido ao custo relativamente alto, inúmeros pesquisadores têm procurado alternativas para substituí-la, de preferência por materiais de baixo custo e de fácil aquisição.

Zhao *et al.* (2002) usaram a membrana Whatman P81 à base de fosfato de celulose, na determinação de cobre (II) e cádmio (II), uma membrana de troca catiônica, sendo observado uma capacidade de ligação sem competição de 3,22 $\mu\text{mol cm}^{-2}$ e 3,07 $\mu\text{mol cm}^{-2}$ para cobre e cádmio respectivamente.

Menegário *et al.* (2010) realizaram a determinação de cádmio com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada em agarose, obtendo recuperação de 110% e 92 % em água de rio e mar respectivamente. Gao *et al.* (2011) realizaram a especiação de Hg(II) e avaliaram fases de ligação alternativas para os dispositivos DGT, entre as quais a sílica SBA-15 funcionalizada com o 3-mercaptopropil (SH-SBA), sendo observado que 75% do mercúrio investigado estava biodisponível (lábil) no meio aquático estudado.

Fan *et al.* (2013) utilizaram como fase de ligação um polímero derivado de polietilenoimina e 2-piridina-carbox-aldeído (Py- PEI) como fase de ligação nos dispositivos DGT, obtendo recuperações em soluções sintéticas de 99,2%, 103,7% e 98,7% para Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , respectivamente.

Nessa busca por novas fases de ligação para os dispositivos DGT, os trocadores iônicos naturais aparecem como uma alternativa interessante, principalmente os argilominerais, que apresentam propriedades adequadas, como grande capacidade de troca catiônica. Além disso, são encontrados em abundância, e a purificação é relativamente simples. Portanto, estes materiais representam uma opção efetiva em processos que envolvem a sorção de espécies metálicas. (AGUIAR e NOVAES, 2002).

Os argilominerais são silicatos hidratados de alumínio, ferro ou magnésio, com estruturas cristalinas dispostas em camadas lamelares. Estas camadas são constituídas por dois tipos de folhas: tetraédricas de silício e octaédricas de alumínio. (AGUIAR e NOVAES, 2002; COELHO e SANTOS, 2007). Os argilominerais podem ser classificados em dois grupos, em função da disposição de suas folhas lamelares, 1:1 ou 2:1. Na proporção 1:1 tem-se uma camada octaédrica e uma tetraédrica; esse grupo não tem grande aplicação na sorção de espécies metálicas, pois apresentam baixa tendência de fazer troca iônica.

Por outro lado os argilominerais do tipo 2:1, formados por duas camadas tetraédricas externas e uma octaédrica interna, como mostra a Figura 8 (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009), apresentam alta capacidade de troca catiônica, principalmente em função da elevada área superficial e das substituições isomórficas, ou seja, troca de cátions estruturais por outros íons, inclusive levando ao aparecimento de cargas negativas entre as lamelas, essas cargas são balanceadas por cátions hidratados (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ e H^+), que são trocados por outros íons sem que a estrutura do material seja afetada, isso justifica a grande capacidade de troca catiônica desses materiais. (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008).

Os argilominerais do tipo 2:1 que têm apresentado melhores resultados na sorção de metais são as esmectitas, especialmente a montmorilonita e a vermiculita, com vários trabalhos publicados nesse sentido; Abate e Masini (2005), Abollino (2003), Teixeira-Neto (2009). Além destes, no Grupo de Química Ambiental (GQA) da UFPR, alguns trabalhos relevantes ao tema têm sido desenvolvidos. Frois *et al.* (2011) utilizaram os argilominerais vermiculita e montmorilonita na especiação de cromo com um percentual de sorção em torno

de 100% e de recuperação de 89% para o Cr(III). Frois *et al.* (2012) , usando a montmorilonita obtiveram resultados satisfatórios na análise de especiação do cromo e a conseqüente separação das espécies, Cr(III) e Cr(VI), inclusive com limites de detecção e quantificação de 0,2 e 0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Em paralelo ao trabalho de Frois *et al.* (2011), dos Anjos *et al.* (2011) realizaram estudos de sorção e dessorção de uma ampla gama de elementos com os argilominerais vermiculita e motmorilonita, com o uso posterior desse último como a fase de sorção dos dispositivos DGT.

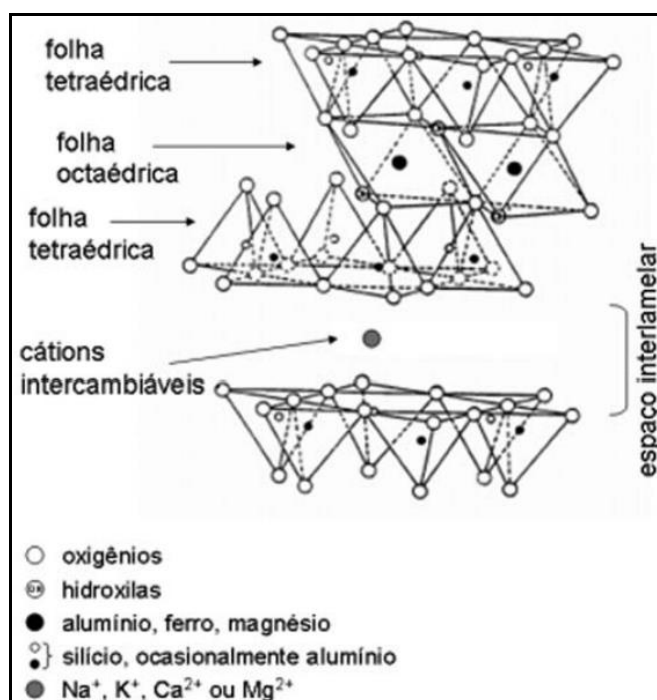


FIGURA 8. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO PROPOSTO PARA ARGILOMINERAIS DO TIPO 2:1, ESMECTITAS, (TEIXEIRA-NETO E TEIXEIRA-NETO, 2009).

De acordo com os autores (dos ANJOS *et al.*, 2011), a escolha da montmorilonita se deve ao elevado grau de pureza das amostras tratadas desse argilomineral, e também a sua grande eficiência na sorção e dessorção de elementos traço. Os resultados obtidos com o DGT modificado foram promissores, visto que a recuperação de elementos traço na forma de íon livre variou de 91 \pm 6% a 103 \pm 6%, e de acordo com a literatura o percentual de recuperação com o DGT convencional fica em torno de 90 \pm 10% (DGT Research, Ltda, 2013).

Assim como evidenciado nos trabalhos citados o GQA vem conduzindo com sucesso estudos visando substituir a fase de ligação convencional pelo argilomineral montmorilonita (MT-K10), inclusive, demonstrando que os dispositivos modificados têm desempenho semelhante aos dispositivos comerciais quando se utiliza a MT-K10 diretamente na forma de pó como ilustrado na Figura 9.

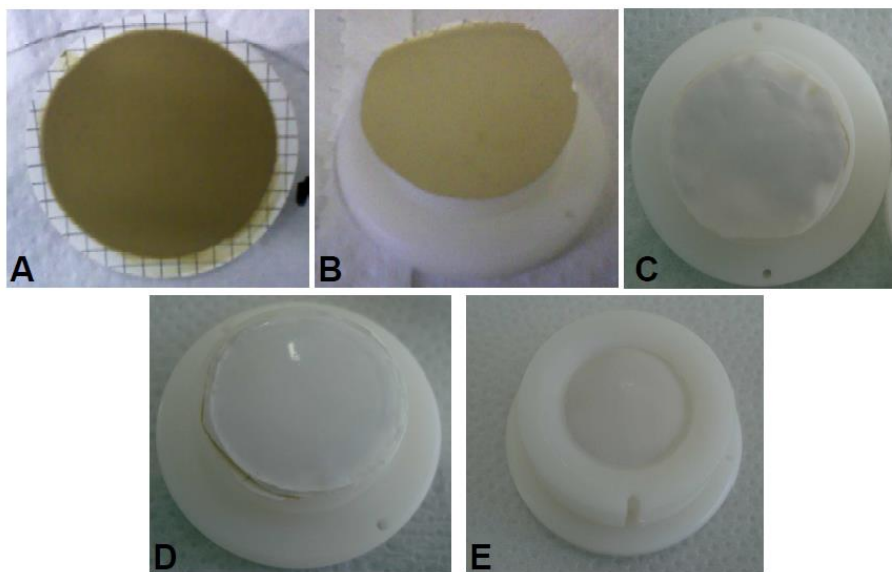


FIGURA 9. ILUSTRAÇÃO DAS ETAPAS DE PREPARAÇÃO DO DISPOSITIVOS DGT POR DOS ANJOS (2010). A) FIXAÇÃO DO ARGILOMINERAL EM MEMBRANA DE NITRATO DE CELULOSE (0,45 mm). B) COLOCAÇÃO DA FASE LIGANTE NA BASE DO DISPOSITIVO. C) COLOCAÇÃO DE OUTRA MEMBRANA PARA PROTEÇÃO. D) COLOCANDO O HIDROGEL DE POLIACRILAMIDA. E) FIXAÇÃO DA MEMBRANA DE PROTEÇÃO DO GEL DIFUSIVO E FECHAMENTO DO DISPOSITIVO.

Atualmente o grupo busca fazer melhorias na forma de uso do argilomineral montmorilonita como fase de ligação nos dispositivos DGT e também opções alternativas para a fase de difusão dos dispositivos DGT.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de dispositivos DGT alternativos, a partir daquele já desenvolvido no âmbito do GQA/UFPR, que faz uso da montmorilonita como fase ligante para as espécies de interesse.

Para que este objetivo principal possa ser alcançado, as seguintes etapas foram propostas:

- (i) Realizar a imobilização da montmorilonita em materiais alternativos, como por exemplo, hidrogéis de agarose;
- (ii) Conduzir estudos de sorção das espécies metálicas de interesse na fase ligante preparada;
- (iii) Estudar a viabilidade de uso da agarose como fase difusiva em substituição ao hidrogel convencional;
- (iv) Comparar os resultados obtidos com o dispositivo DGT convencional.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. REAGENTES

Nos experimentos realizados a água utilizada foi previamente destilada e purificada ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) em um Purificador de água marca Millipore, modelo Simplicity dotado de lâmpada UV.

Os reagentes nitrato de sódio, ácido nítrico e agarose foram de grau analítico. As soluções das espécies metálicas foram preparadas a partir de diluições de soluções padrão de 100 ou 1000 mg L^{-1} , da marca Tritisol, Merck para Cu^{2+} e Zn^{2+} e da marca AccuStandart para Cd^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+} . As soluções multielementares para os ensaios de sorção dos metais foram preparadas pela diluição de soluções estoque de cada metal.

A montmorilonita-K10 (MT-K10) utilizada em todos os experimentos foi adquirida da Aldrich (Lot. STBB1680), com área superficial 220 - 270 $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$.

3.2. EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados no presente trabalho foram uma balança analítica com precisão de $\pm 0,1 \text{ mg}$ Scientech, SA 210, lavadora ultrassônica Unique, USC 1800 A, mesa agitadora Agitador Standard, EVLAB 07 E, agitadores magnéticos Solab SL 91, centrífuga 206 R – Fanen, estufa Orion – Fanen e micropipetas ajustáveis Labmate- HTL.

O pH das soluções foi medido com pHmetro (devidamente calibrado) dotado de um eletrodo de vidro combinado com sistema de referência de Ag/AgCl, (Tecnocon mpA 210). A turbidez de amostras de água natural foi medida com um turbidímetro portátil micro-processado (MS Tecnocon - TB 1000p).

Na determinação dos elementos em estudo, Zn, Cu, Cr, Mn, Cd, Pb e Ni, foi empregada a técnica de espectrometria de emissão óptica com fonte de

plasma acoplado indutivamente (ICP OES – *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*). O equipamento utilizado foi um espectrômetro da Thermo Scientific (Figura 10), modelo ICAP 6500, do laboratório de Análises Ambientais do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná, vinculado ao Grupo de Química Ambiental.

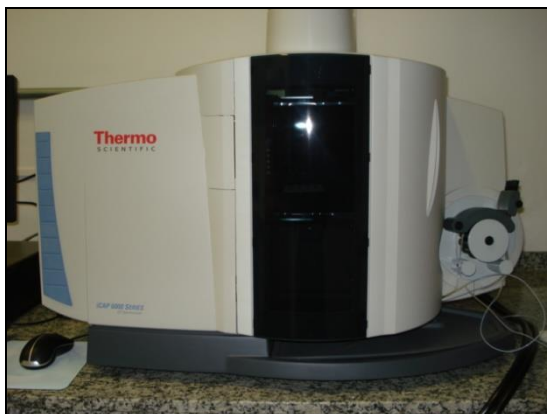


FIGURA 10. ESPECTRÔMETRO DA THERMO SCIENTIFIC UTILIZADO NA DETERMINAÇÃO DOS ELEMENTOS EM ESTUDO.

3.3. QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇO

Para a quantificação das espécies metálicas (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Pb^{2+}) no ICP OES foram preparadas curvas analíticas nas concentrações de 0; 0,001; 0,005; 0,010; 0,050; 0,100; 0,500 e 1,000 mg L^{-1} com o padrão interno ítrio, 0,100 mg L^{-1}

As condições experimentais estão na Tabela 1.

Os parâmetros de méritos avaliados nas determinações foram, a linearidade das curvas analíticas (coeficientes de correlação), os limites de quantificação (LQ) e de detecção (LD) para as espécies metálicas no ICP OES. O LD foi determinado considerando-se três vezes o desvio padrão de dez réplicas de provas em brancos (analíticos) dos discos e o limite quantificação foi determinado como a menor concentração utilizada na curva analítica (THOMPSON *et al.*, IUPAC, 2002; INMETRO, 2011).

TABELA 1. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS UTILIZADAS NO ICP OES.

Potência de radiofrequência (W)	1300
Vazão no nebulizador (L min ⁻¹)	0,60
Vazão de Ar auxiliar (L min ⁻¹)	0,5
Vazão de Ar principal (L min ⁻¹)	12
Visão	Axial
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Ciclônica
Sistema de difração	Policromador Littrow com rede de difração Echelle
Detector	Dispositivo de Injeção de Carga (CID)
Padrão interno	Y (0,100 mg L ⁻¹)

3.4. TÉCNICAS LIMPAS

Os materiais utilizados nos experimentos foram previamente lavados com solução de extran neutro 2% e água destilada. Foram enxaguados em água destilada e colocados em banho de ácido nítrico (5%) por uma semana ou em banho ultrassônico em meio ácido (5%) por 20 minutos (neste último caso o banho é repetido no ultrassom com água ultrapura). Após a limpeza ácida os materiais foram enxaguados três vezes com água ultrapura, e finalmente colocados para secar a temperatura ambiente em vasilhas plásticas forradas com papel toalha e cobertas com papel manteiga. Durante os experimentos e no manuseio do material de limpeza foram sempre usadas luvas cirúrgicas sem talco.

3.5. TRATAMENTO DO ARGILOMINERAL MONTMORILONITA

Para uso do argilomineral montmorilonita, foi necessária uma prévia purificação fundamentada no procedimento proposto por dos Anjos *et al.* (2010,

2011), porém com algumas alterações. As etapas são descritas a seguir; (i) foram pesados 20,0 g de montmorilonita K10 em um erlenmeyer de 250 mL; (ii) o argilomineral foi mantido em contato com 200 mL de HNO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), sob agitação magnética e temperatura aproximada de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 60 min. A suspensão foi centrifugada e o sobrenadante armazenado para análise no ICP OES; (iii) a fase sólida foi lavada por duas vezes com água ultrapura seguida de centrifugação; (iv) os procedimentos (ii, iii) acima descritos foram repetidos duas vezes; (v) a fase sólida passou ainda por uma etapa de aquecimento a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ em água ultrapura sob agitação por 60 min. A suspensão foi centrifugada e o sobrenadante armazenado para análise no ICP OES; (vi) A fase sólida foi mantida em contato e sob agitação com 200 mL de NaNO_3 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) por 60 min à temperatura ambiente. A suspensão foi centrifugada e o sobrenadante armazenado para análise no ICP OES; (vii) A fase sólida foi lavada três vezes com água ultrapura; (viii) a suspensão foi centrifugada e a fase sólida (argilomineral purificado) colocada para secar em estufa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$; (ix) o sólido obtido foi peneirado com peneiras plásticas com malha de Teflon de 330 e 390 mesh para obtenção de partículas com granulometria entre 38 e $50 \text{ }\mu\text{m}$ e finalmente armazenado em dessecador.

3.6. IMOBILIZAÇÃO DO ARGILOMINERAL EM AGAROSE

Esse procedimento foi realizado de forma similar ao proposto por Menegário e colaboradores (2010), onde foi imobilizado um microrganismo em gel de agarose. Aqui foi conduzida a imobilização do argilomineral montmorilonita em agarose, o que consiste na dissolução da agarose juntamente com uma determinada massa de montmorilonita em água ultrapura, sob agitação magnética. A mistura foi aquecida a aproximadamente $80 \text{ }^\circ\text{C}$, ou seja, até observar-se homogeneização da suspensão formada.

No presente trabalho as misturas foram preparadas nas seguintes proporções (m/v); (i) Montmorilonita (8%) e agarose (1,5%), (ii) Montmorilonita

(12%) e agarose (1,5%), (iii) Montmorilonita (16%) e agarose (1,5%). Em todos os casos foram preparados 20 mL da mistura (gel). A moldagem do gel foi feita vertendo-se a suspensão homogeneizada entre duas placas de vidro pré-aquecidas com espaçadores de 1 ou 0,75 mm para delimitar a espessura do gel, assim como mostrado na Figura 11.

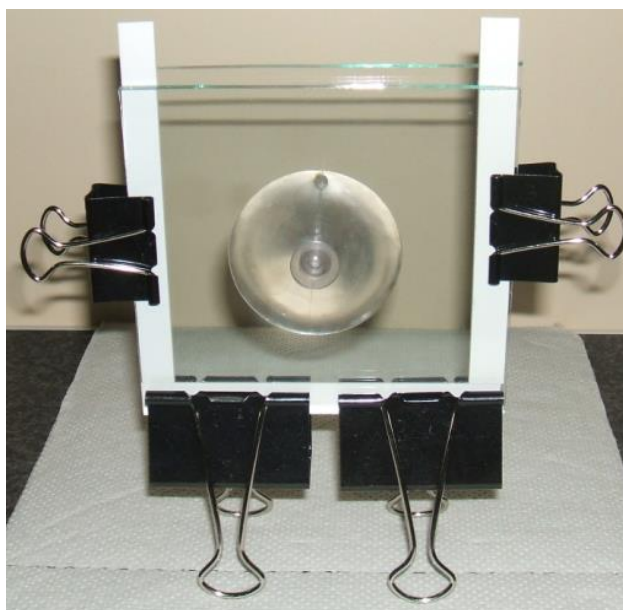


FIGURA 11. MOLDE PARA PRODUÇÃO DO GEL DE AGAROSE FORMADO POR DUAS PLACAS DE VIDRO, SENDO UMA COM DIMENSÃO DE 11 cm X 11 cm E A OUTRA COM 11 cm X 10,5 cm. ESPAÇADORES DE 1mm.

Entre as placas foi possível colocar aproximadamente 10 mL de gel de cada uma das misturas descritas, o suficiente para produzir em média seis discos de diâmetro 2,5 cm.

3.7. ESTUDO PRELIMINAR DE SORÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS NO ARGILOMINERAL IMOBILIZADO EM AGAROSE COM O USO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3

Em função da necessidade de se conhecer o comportamento da fase de ligação frente a espécies metálicas de interesse foi usado um planejamento

fatorial 2^3 para estudar a influência dos parâmetros: tempo de exposição, concentração das espécies metálicas e da porcentagem da montmorilonita nos discos preparados. O estudo de sorção foi realizado com soluções aquosas das seguintes espécies metálicas, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} . Os valores para os três fatores estudados estão mostrados na Tabela 02.

TABELA 2. MATRIZ COM OS FATORES E NÍVEIS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 , USADO NO ESTUDO DE SORÇÃO.

Níveis		(-)	PC	(+)			
Fatores	1) Conc. dos metais	20 $\mu\text{g L}^{-1}$	60 $\mu\text{g L}^{-1}$	100 $\mu\text{g L}^{-1}$			
	2) Tempo	6 horas	15 horas	24 horas			
	3) % montmorilonita	8 %	12 %	16 %			
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

PC= ponto central

As condições físico-químicas, tais como, pH e força iônica, estão bem estabelecidas para a MT-K10 em trabalhos anteriores do Grupo de Química Ambiental (GQA), Frois *et al.* (2011) e dos Anjos *et al.* (2011). Desta forma os experimentos deste trabalho foram desenvolvidos com pH $6,0 \pm 0,2$ e a força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com nitrato de sódio (NaNO_3).

Os ensaios foram realizados de forma individual, mergulhando os discos previamente preparados (segundo o procedimento descrito na seção 3.6) na

solução teste contendo os metais em estudo. O tempo máximo de contato com a fase sorvente (argilomineral imobilizado em agarose) foi de 24 horas. Após os ensaios foi analisado o sobrenadante da etapa de sorção para a devida quantificação das espécies por ICP OES. A quantificação dos cátions metálicos adsorvidos foi realizada pela diferença entre a massa não sorvida e aquela adicionada.

3.8. ESTUDO DE SORÇÃO E DESSORÇÃO E DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ELUIÇÃO (f_e) PARA A MATRIZ DESENVOLVIDA

Neste experimento os discos do argilomineral (12%) foram imersos por 6 horas em uma solução na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ das seguintes espécies metálicas, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} em força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (NaNO_3) e pH $6,0 \pm 0,2$. Este experimento foi realizado em triplicata com a imersão de cada disco em 20 mL da solução teste sob agitação a temperatura de $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o período de 6 horas os discos foram retirados e as fases sobrenadantes separadas para a determinação da concentração das espécies, em seguida os discos foram eluídos com 1,0 mL ácido nítrico concentrado seguido de uma diluição para 10,0 mL (com água ultrapura). A suspensão obtida foi centrifugada e o sobrenadante foi armazenado para futura análise no ICP OES.

O fator de eluição ou recuperação é usado para corrigir possíveis efeitos da eluição incompleta da matriz. Para a fase de ligação proposta o valor de f_e foi calculado dividindo – se a massa eluída dos discos pela massa adsorvida nos mesmos.

3.9. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO DISPOSITIVO MODIFICADO SEGUNDO A PRIMEIRA LEI DE DIFUSÃO DE FICK

Para realizar esse experimento foram montados 30 dispositivos DGT (Figura 12) com os discos (espessura 1 mm) de argilomineral (12%) imobilizados em agarose (1,5 %), quinze com a fase difusiva convencional de hidrogel de poliacrilamida – HPA , e quinze com a fase difusiva alternativa de agarose – AGE (MENEGÁRIO *et al.*, 2010). A proteção da fase difusiva foi feita com uma membrana de acetato de celulose (0,45 μm de porosidade).

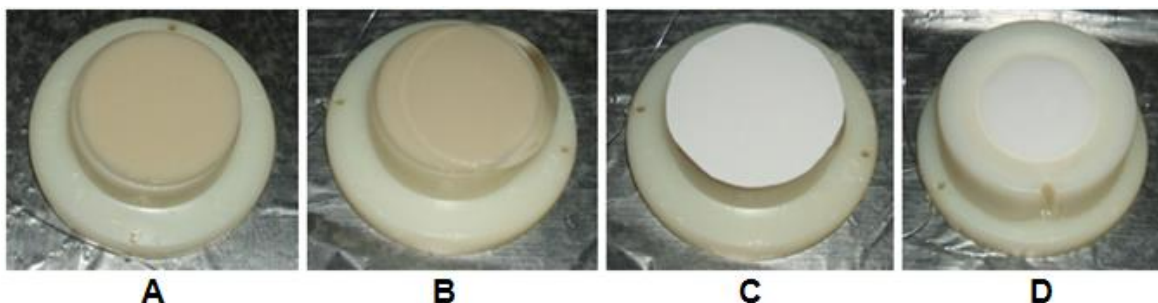


FIGURA 12. A) DISCOS COM A FASE DE LIGAÇÃO PROPOSTA; B) FASE DIFUSIVA ALTERNATIVA OU CONVENCIONAL SENDO COLOCADA; C) MEMBRANA DE ACETATO DE CELULOSE; D) DISPOSITIVO PRONTO PARA USO.

O ensaio foi conduzido empregando uma solução teste dos metais estudados (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$, pH $6,0 \pm 0,2$ e força iônica $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 a $22 \text{ }^\circ\text{C}$. Este experimento foi realizado em triplicata com a imersão de todos os dispositivos ao mesmo tempo em 6 L da solução teste sob agitação ($\sim 1300 \text{ rpm}$) com barras magnéticas de 3 cm (Figura 13).

Os dispositivos foram retirados da solução após os seguintes períodos de tempo, 2,5 h, 12 h, 24 h, 48 h e 72 h. Em todos os períodos foi retirada uma alíquota da solução teste para monitorar a concentração da solução durante o ensaio. Os discos foram removidos dos dispositivos e eluídos com 1,0 mL de ácido nítrico concentrado, por 10 minutos, seguido de diluição com água ultrapura para 10 mL. Após a centrifugação a fase sobrenadante foi armazenada para a determinação das espécies metálicas no ICP OES. As massas das espécies

foram calculadas a partir da equação 1, o que permitiu a construção dos gráficos da massa eluída em função do tempo de exposição e a consequente determinação do coeficiente angular para as curvas.



FIGURA 13. IMAGEM DO SISTEMA MONTADO PARA DESENVOLVER O EXPERIMENTO. CUBA COM CAPACIDADE DE 10 L SUPOSTADA SOBRE DOIS AGITADORES COM ROTAÇÃO EM TORNO DE 1300 rpm.

3.10. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE DAS ESPÉCIES METÁLICAS EM GEL DE AGAROSE (AGE) E NO HIDROGEL DE POLIACRILAMIDA (HPA)

O coeficiente de difusão (D) das espécies metálicas foi determinado empregando-se a equação 5 (rearranjo da equação 4) e os respectivos coeficientes angulares das curvas obtidas no experimento do item 3.9. Considerando a equação 4, $C = (M \Delta g) (D A t)^{-1}$ rearranjando essa equação temos, $D = (M \Delta g) (C A t)^{-1}$. Sabendo-se que a concentração da solução de trabalho (C), a espessura da fase difusiva (Δg) e a área de exposição (A) são constantes, espera-se uma correlação linear segundo a primeira lei de difusão de Fick entre a massa acumulada e o tempo de aplicação do dispositivo. Essa

correlação permite extrair da curva o coeficiente angular (a) e ao mesmo tempo calcular o coeficiente de difusão.

$$D = (a \Delta g) (C A)^{-1} \text{ (equação 5)}$$

Onde: D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$); a é o coeficiente angular da reta definida pela relação massa da espécie difundida por unidade de tempo ($\mu\text{g s}^{-1}$); Δg é a espessura do gel difusivo (cm); C é a concentração da solução ($\mu\text{g cm}^{-3}$) e A é a área exposta a solução externa (cm^2).

O coeficiente de difusão pode ainda ser corrigido para diferentes temperaturas; basta recorrer à equação de Stokes–Einstein que fornece uma relação aproximada entre coeficiente de difusão (D), viscosidade (μ) e temperatura (T), expresso na equação 6:

$$(D_1 \mu_1) (T_1)^{-1} = (D_2 \mu_2) (T_2)^{-1} \quad \text{(Equação 6)}$$

Sendo que,

D_1 : é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) do íon no gel determinado na temperatura T_1 ;

D_2 : é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) do íon no gel na temperatura T_2 ;

μ_1 : é a viscosidade (kg (ms)^{-1}) do solvente na temperatura T_1 ;

μ_2 : é a viscosidade (kg (ms)^{-1}) do solvente na temperatura T_2 ;

T_1 e T_2 : são as temperaturas absolutas.

No caso da agarose para possíveis ajustes no coeficiente de difusão foi considerada a viscosidade da água, visto que os coeficientes de difusão das espécies na água e no gel são semelhantes. (ZHANG e DAVISON, 1995, 1999, MENEGÁRIO *et al.*, 2012).

3.11. ESTUDO PRELIMINAR DE RECUPERAÇÃO DAS ESPÉCIES COM O DISPOSITIVO MODIFICADO

O ensaio foi conduzido em uma solução teste dos íons metálicos estudados (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) na concentração de $50 \mu g L^{-1}$, pH $6,0 \pm 0,2$ e força iônica $0,01 mol L^{-1}$ de $NaNO_3$ a $22 \text{ }^\circ C$. Este experimento foi realizado em triplicata com a imersão de três dispositivos modificados (fase difusiva AGE) e três dispositivos modificados (fase difusiva HPA) em 6 L de solução teste sob agitação. Os dispositivos foram retirados da solução após 48 h de exposição. Os discos foram removidos dos dispositivos e eluídos com 1,0 mL de ácido nítrico concentrado, por 10 minutos, seguido de diluição com água ultrapura para 10,0 mL. Após a centrifugação as espécies metálicas foram determinadas no ICP OES.

As massas foram calculadas a partir da equação 1 e as concentrações das espécies lábeis na solução foram calculadas a partir da equação 4 e comparadas com os valores determinados por ICP OES na mesma solução.

3.12. APLICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS DGT EM AMBIENTE AQUÁTICO NATURAL

Para tal, foi coletada uma amostra de água superficial do Itajaí – Açú em janeiro de 2014 em um ponto situado a 24 km do mar (latitude, $26^\circ 51' 21.70'' S$; longitude $48^\circ 45' 45.41'' O$) na cidade de Ilhota – SC, assim como apresentado na Figura 14.

O Rio Itajaí-Açú é o rio mais importante do Vale do Itajaí, a sua bacia hidrográfica abrange $15.000 km^2$, é formado no Município de Rio do Sul, pela junção dos rios Itajaí do Sul e Itajaí do Oeste e corta algumas cidades importantes do estado, entre essas, Blumenau e Gaspar, ambas com atividades industriais nas áreas de metal mecânica e têxtil, além de outras cidades ribeirinhas com

intensa atividade agrícola, principalmente produção de arroz. (ZUMACH, 2003; CONCEIÇÃO, 2004). A sua foz no Oceano Atlântico fica na divisa dos municípios de Navegantes e Itajaí.

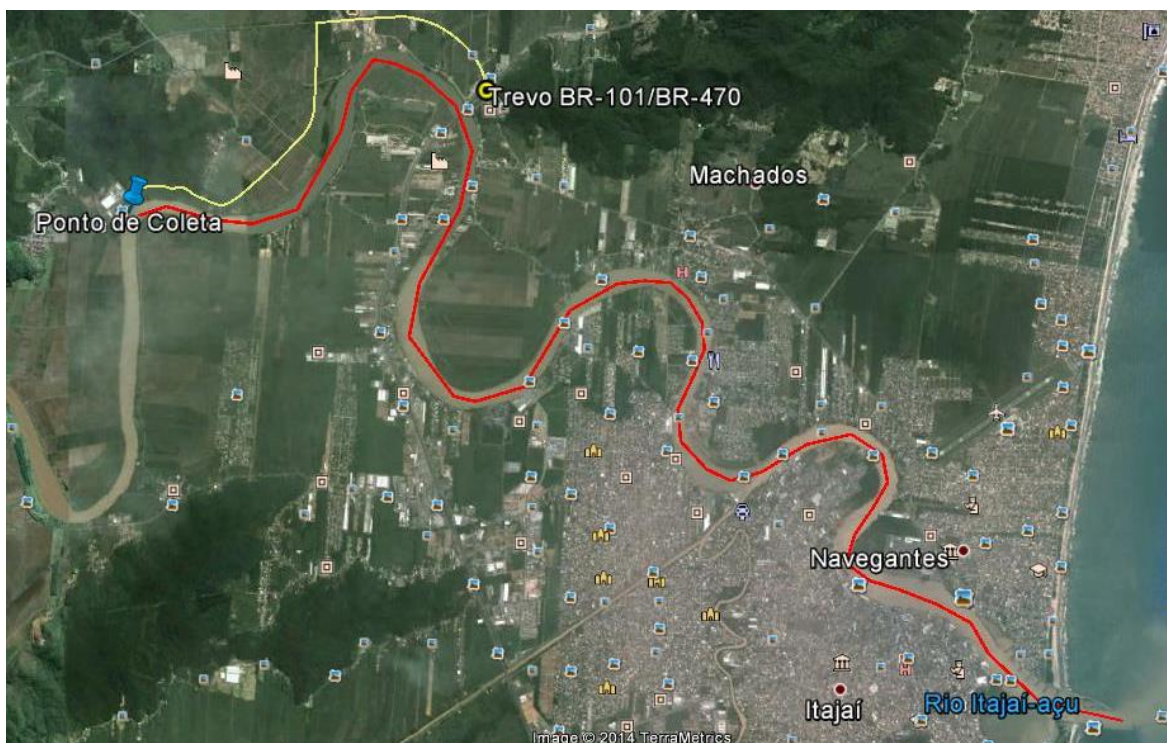


FIGURA 14. LOCALIZAÇÃO DO PONTO DE AMOSTRAGEM NO RIO ITAJAÍ – AÇU NA CIDADE DE ILHOTA - SC, EM TORNO DE 24 km DO MAR (FONTE: GOOGLE EARTH, 2014).

O Rio Itajaí-Açu recebe uma carga poluidora considerável ao longo do seu trajeto, em função da urbanização e industrialização intensa, o que justifica a escolha do rio, assim como o ponto de coleta que fica a 7,1 km do trevo da Br 470 e 101, mais especificamente na margem esquerda do rio, Figura 15, próximo a propriedades rurais com intensa produção agrícola de arroz.

Os frascos usados na coleta foram previamente descontaminados com uma de solução de ácido nítrico a 0,5% e com água ultrapura. Os frascos foram embalados em sacos plásticos até o momento da coleta. Na amostragem os frascos foram enxaguados com a água do rio com o objetivo de ambientar os recipientes com a amostra. Foram coletados 8 litros da amostra, sendo que a coleta envolveu duas pessoas, ambas com luvas descartáveis, uma responsável pelo material que entrou em contato direto com a amostra e outra pelo material

que não teve o contato com a amostra. (SODRÉ, 2005). Em seguida, os frascos foram armazenados em caixa de isopor com gelo, até a chegada ao laboratório. No momento da coleta foram medidas a temperatura (27 °C), o pH (7,2) e a turbidez (101 NTU) da amostra.



FIGURA 15. FOTO DO PONTO DE COLETA NO RIO ITAJAÍ-AÇÚ, A 7,1 km DO TREVO ENTRE AS BR 470 E 101.

Em laboratório 5 L da amostra natural foi transferida para uma cuba de plástico com capacidade total de 6,5 litros para proceder o estudo de especiação das espécies metálicas (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}). O estudo foi conduzido com agitação magnética, barras de 3 cm (~1300 rpm), e com monitoramento de pH ($7,3 \pm 0,4$) e temperatura ($27,5 \pm 0,6$). Esse estudo foi conduzido por 24 horas com três dispositivos DGT modificados, (MT-K10 imobilizada em agarose e AGE como fase difusiva) e três dispositivos convencionais (CHELEX-100 e HPA). Os dispositivos foram retirados da solução após 24 h de exposição. Os discos dos dispositivos modificados foram removidos e eluídos com ácido nítrico concentrado (1,0 mL) seguido de diluição com água ultrapura para 10,0 mL. Após a centrifugação as espécies metálicas foram determinadas por ICP OES. Os discos dos dispositivos convencionais foram removidos e eluídos por 24 h com ácido nítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Em ambos os casos as massas foram calculadas a partir da equação 1 e as concentrações das espécies lábeis no dispositivo foram calculadas a partir da equação 4. Para proceder aos cálculos de concentração foram considerados os coeficientes de difusão determinados experimentalmente para a agarose, porém corrigidos para a temperatura do experimento segundo a equação 6, (Stokes-Einstein). Para o dispositivo convencional foram utilizados os valores de coeficiente de difusão tabelados (DGT RESEARCH, Ltda, 2013).

Separou-se 1,0 L da amostra de água natural para filtração à vácuo com membranas mista de éster (0,45 μm) para a obtenção da fração dissolvida. Alíquotas de 50 mL foram acidificadas (90 μL de ácido nítrico concentrado) e reservadas para a determinação da concentração das espécies na fração dissolvida. Alíquotas de 50 mL da amostra *in natura* foram acidificadas (90 μL de ácido nítrico concentrado) e reservadas para a determinação da concentração total recuperável das espécies metálicas. As amostras foram preservadas a 4 °C em refrigerador até o momento de fazer a digestão com reator fotoquímico ativado por micro-ondas. (SODRÉ *et al.*, 2004; dos ANJOS, 2011).

Para a digestão das amostras foi adotado o procedimento proposto por Sodré *et al.*, 2004, baseado na radia o ultravioleta gerada por um reator de mercúrio ativado por microondas. O reator UV LAB EL 10, comercializado pela Umex (Dresden, Alemanha), é capaz de processar até 15 mL de amostra e   constituído por dois corpos cilíndricos de diferentes diâmetros, Figura 16.

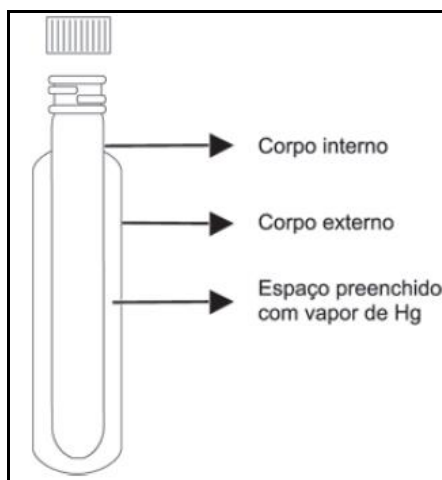


FIGURA 16. REPRESENTA O ESQUEMÁTICA DO REATOR FOTOQUÍMICO (SODRÉ *et al.*, 2004).

As amostras foram digeridas durante 12 min (divididos em 4 ciclos de 3 min) na presença de 24 μL de H_2O_2 , sendo que 12 μL foram adicionados no início e 12 μL , após 6 min de digestão. Uma alíquota de 12 mL de amostra foi transferida para o reator, que foi colocado sem a tampa no forno microondas (Electrolux ME 900). Durante os ciclos a potência máxima do forno microondas foi utilizando (900 W). Um béquer contendo 1L de água foi colocado no forno com o reator com o objetivo de dispersar o calor gerado e evitar perdas da amostra por ebulição. A cada ciclo o reator ficou em banho de gelo por 5 min e a água do béquer (1L) foi trocada.

Os elementos nas alíquotas foram quantificados por ICP OES, sendo que o objetivo foi reconhecer a distribuição das espécies na amostra de água natural do Rio Itajaí-Açu, determinando-se, a concentração total recuperável das espécies (CTR), a concentração total na fração dissolvida (CTD) e a concentração dos elementos associados ao material particulado (CMP), essa última determinada pela diferença entre os teores da concentração total e a fração dissolvida e normalizada em função da concentração de sólidos suspensos totais (SST).

Além dos parâmetros aquáticos medidos no momento da coleta foram determinados; a alcalinidade total, teores de cloreto e sólidos suspensos totais e condutividade sendo que as determinações foram feitas respectivamente pelos seguintes métodos, 2320 B, 4110 D, 2540 D e 2510 B, descritos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2012). Foi determinado também o carbono orgânico dissolvido (COD) com o uso do equipamento TOC-VCPH (SHIMADZU) com detecção por infravermelho não dispersivo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. QUANTIFICAÇÃO DOS ELEMENTOS TRAÇO

As determinações dos elementos traço foram realizadas com o emprego da espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP OES), visto que a técnica apresenta vantagens como reprodutibilidade, sensibilidade, elevada frequência analítica e a capacidade de determinar uma gama de elementos em uma ampla faixa de concentração. As curvas analíticas foram preparadas com a adição do padrão interno ítrio (Y) na concentração de 0,100 mg L⁻¹ nas amostras e padrões. A utilização desse padrão visa minimizar os efeitos de matriz, entre os quais compensar a interferência de espécies facilmente ionizáveis, tais como, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, assim como amenizar as diferenças de viscosidade entre as amostras e os padrões. (TREVISAN e NÓBREGA, 2007).

Os dados da Tabela 3 evidenciam que as curvas analíticas preparadas no ICP OES para os elementos em estudo apresentam uma regressão linear satisfatória, visto que os respectivos coeficientes de determinação (r^2) estão próximos de 0,9999.

TABELA 3. COMPRIMENTOS DE ONDA E PARÂMETROS DE MÉRITOS AVALIADOS.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Faixa de trabalho (mg L ⁻¹)	Coefficiente de determinação (r^2)	Limite de quantificação LQ (µg L ⁻¹)	Limite de detecção LD (µg L ⁻¹)
Cd	228,802	0,001-1,0	0,9999	1,0	0,3
Cr	283,563	0,001-1,0	0,9999	1,0	0,3
Cu	324,754	0,001-1,0	0,9999	1,0	0,2
Mn	257,610	0,001-1,0	0,9999	1,0	0,3
Ni	231,604	0,005-1,0	0,9999	5,0	1,0
Pb	220,353	0,001-1,0	0,9999	1,0	0,2
Zn	213,856	0,001-1,0	0,9999	1,0	0,2

Na Figura 17 são mostradas curvas analíticas típicas para o método, a diferença na inclinação das curvas está diretamente relacionada com a diferença

de sensibilidade para cada espécie, as demais curvas tiveram um comportamento semelhante.

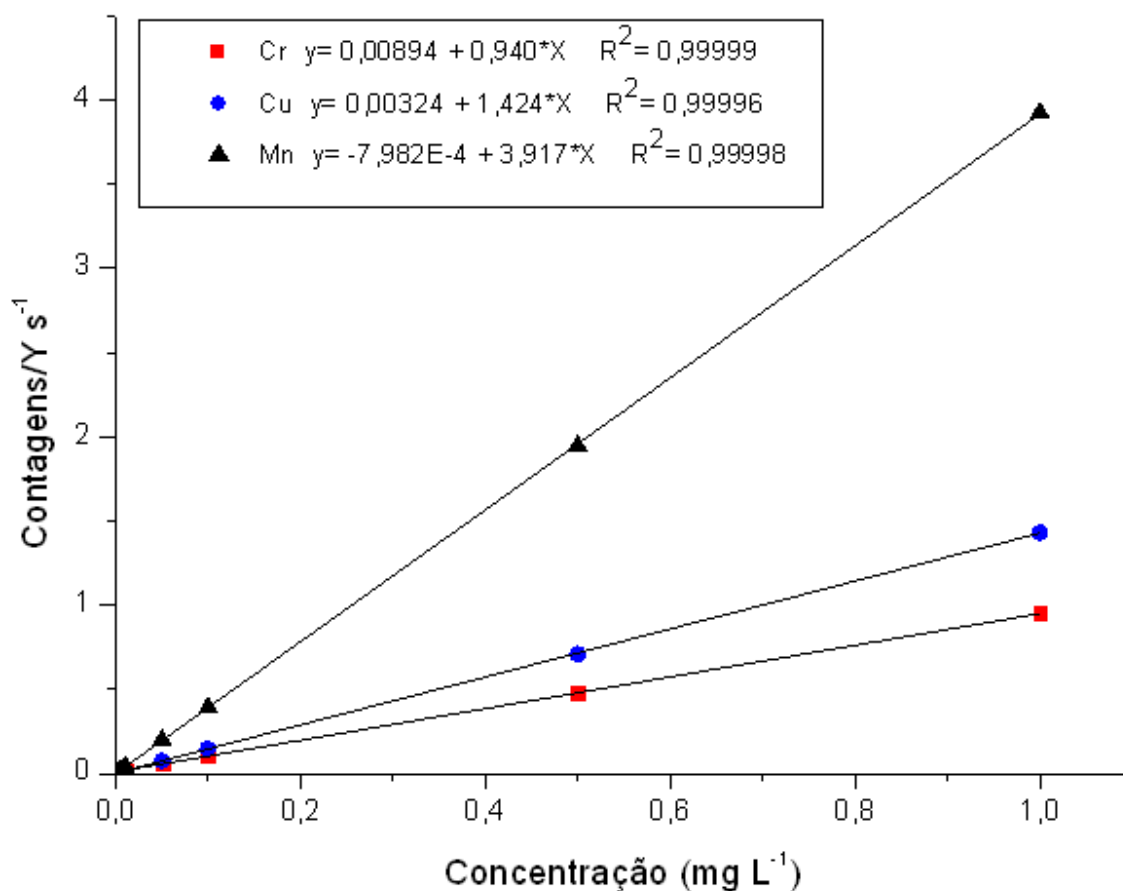


FIGURA 17. CURVAS ANALÍTICAS PARA CROMO, COBRE E MANGANÊS NA FAIXA DE CONCENTRAÇÃO DE 0,001 A 1,000 mg L⁻¹.

4.2. TRATAMENTO DO ARGILOMINERAL MONTMORILONITA

Apesar de este material passar por um processo de tratamento anteriormente à sua comercialização como montmorilonita-K10, é necessário um tratamento antes do seu uso como material sorvente para a determinação de elementos traço. O processo de purificação foi dividido basicamente em quatro etapas; a lavagem ácida, saturação com nitrato de sódio, secagem e peneiração.

As lavagens ácidas foram conduzidas no sentido de ativar e principalmente descontaminar o argilomineral, eliminando espécies metálicas em nível traço que

podem eventualmente ser liberadas em etapas posteriores, como, na fase de imobilização do argilomineral em agarose (etapa realizada em temperatura de ~ 80°C) e no processo de dessorção das espécies metálicas dos discos, o que comprometeria os resultados analíticos no que se refere ao uso do material como fase de ligação nos dispositivos DGT.

A etapa de saturação com íons sódio propicia um material mais uniforme e com maior capacidade de troca catiônica, uma vez que os íons sódio proporcionam uma maior facilidade de troca iônica com as espécies metálicas de interesse. (ABOLINO *et al.*, 2003, 2008).

A etapa final de secagem e peneiração também é relevante no tratamento do argilomineral, principalmente a peneiração, pois nessa fase é obtida a granulometria adequada (38 e 50 μm) para usar o material como sorvente, partículas finas e na granulometria ideal garantem incrementos consideráveis no processo de sorção das espécies de interesse. (FORSTNER e WITTMANN, 1981; RODRIGUES, 2008).

Os resultados obtidos com o tratamento proposto são mostrados na Tabela 4 e na Figura 18 e representam as massas (μg) dos metais extraídos por grama de montmorilonita tratada nas etapas de lavagens ácidas e na etapa de aquecimento em água ultrapura, o que evidencia a necessidade do referido tratamento.

TABELA 4. MASSA EXTRAÍDA NORMALIZADA PARA 1 g DE ARGILOMINERAL.

Elemento	Sobrenadante das lavagens ácidas ($\mu\text{g g}^{-1}$)			Sobrenadante do aquecimento em água ultrapura ($\mu\text{g g}^{-1}$)
	1ª Lavagem	2ª Lavagem	3ª Lavagem	
Cd	0,016 \pm 0,001	0,007 \pm 0,001	0,008 \pm 0,001	0,016 \pm 0,001
Cr	0,726 \pm 0,002	0,589 \pm 0,003	0,44 \pm 0,01	0,055 \pm 0,003
Cu	0,246 \pm 0,002	0,095 \pm 0,001	0,054 \pm 0,003	0,007 \pm 0,001
Mn	2,722 \pm 0,005	2,007 \pm 0,007	1,69 \pm 0,04	0,101 \pm 0,001
Ni	0,332 \pm 0,001	0,175 \pm 0,002	0,119 \pm 0,002	0,060 \pm 0,005
Pb	0,327 \pm 0,006	0,310 \pm 0,007	0,31 \pm 0,01	0,52 \pm 0,02
Zn	1,138 \pm 0,002	0,909 \pm 0,001	0,73 \pm 0,02	0,054 \pm 0,001

Avaliando esses resultados, observa-se que as maiores concentrações extraídas ficaram por conta de manganês, zinco e cromo, na primeira lavagem, com decréscimo nas lavagens seguintes. Níquel e cobre tiveram comportamento semelhante, porém em menor proporção. O cádmio foi o elemento extraído em menores quantidades relativas ($0,007 \mu\text{g g}^{-1}$ na segunda lavagem) e o manganês em maior proporção ($\sim 2,7 \mu\text{g g}^{-1}$ na primeira lavagem). Dos Anjos (2010) relatou comportamento semelhante, principalmente para o manganês. Elementos como zinco, chumbo e cobre apresentam afinidade considerável pelo argilomineral, mesmo assim foram extraídos em proporções maiores. (dos ANJOS, 2010; RODRIGUES, 2008).

Avaliando os resultados como um todo se observa que a limpeza ácida se mostra eficiente para Cr, Cd, Cu, Ni e Zn, porém o chumbo apresentou um comportamento anômalo em relação ao esperado, ou seja, aparentemente o chumbo estaria sendo extraído do argilomineral com maior facilidade na presença de água a quente ($\sim 0,52 \mu\text{g g}^{-1}$), do que na presença do ácido nítrico 1 mol L^{-1} ($\sim 0,31 \mu\text{g g}^{-1}$) a quente. Esse fato se deve, possivelmente, à grande afinidade que o chumbo tem pelo argilomineral, principalmente por partículas coloidais que eventualmente não precipitaram durante a centrifugação, ou seja, ficaram em suspensão retendo assim esta espécie (Pb^{2+}), posteriormente quantificada por ICP OES. (dos ANJOS, 2010; RODRIGUES, 2008; FORSTNER e WITTMANN, 1981). O manganês também aparece na etapa de aquecimento com água, porém em concentração menor ($\sim 0,10 \mu\text{g g}^{-1}$).

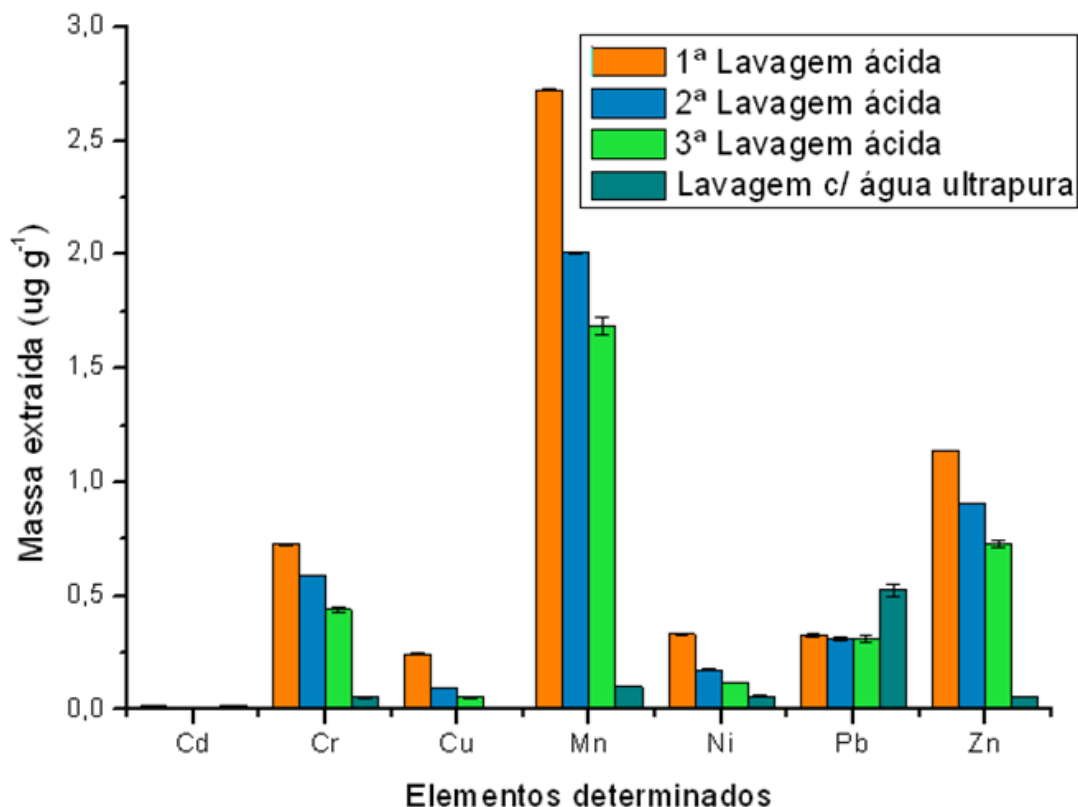


FIGURA 18. MASSA DOS METAIS EXTRAÍDA DA MONTMORILONITA COM O TRATAMENTO PROPOSTO. TRÊS LAVAGENS ÁCIDAS E UMA LAVAGEM COM ÁGUA ULTRAPURA A 90 °C SOB AGITAÇÃO.

Para sanar esses problemas a etapa de aquecimento em água, que seria apenas para testar a eficiência das lavagens ácidas, foi acrescentada ao procedimento de purificação do argilomineral, visto que, a preparação dos discos é realizada em água ultrapura em condições semelhantes (~80 °C).

O tratamento proposto neste trabalho não comprometeu a capacidade sortiva do argilomineral, segundo relatos da literatura a montmorilonita K10 passa por um tratamento ácido e térmico antes da sua comercialização, levando o argilomineral a perder características estruturais como a sua cristalinidade, inclusive sendo observado em resultados de difração de raios-X, picos mais alargados e menos intensos para a montmorilonita (dos ANJOS, 2010; FROIS *et al.*, 2011), reforçando os indícios de que o material vem sendo descaracterizado com o tratamento industrial proposto.

4.3. IMOBILIZAÇÃO DO ARGILOMINERAL EM AGAROSE

Este experimento é caracterizado como uma das etapas mais importantes do trabalho, uma vez que representa a melhoria proposta para a fase de ligação, haja visto que em trabalhos anteriores do grupo o argilomineral era usado na forma de pó nos dispositivos DGT. Entre os quais, os trabalhos de Dos Anjos, *et al.* 2011, Bortoletto (2012), nesses estudos o argilomineral era suportado entre duas membranas de acetato de celulose (0,45 μm), que além de trabalhoso, é um método não muito robusto e estaria suscetível a perdas de material e conseqüente comprometimento da reprodutibilidade dos experimentos. Outro aspecto relevante é o fato de que acrescentando uma membrana, a fase difusiva sofreria incrementos na sua espessura o que acarretaria em resultados não fidedignos.

Na literatura não foram encontrados relatos do uso do argilomineral montmorilonita imobilizado em agarose como fase sorvente na determinação de metais, assim no uso em dispositivos DGT. Desta forma, essa melhoria no desenvolvimento dessa fase de ligação aparece com um caráter inovador dentro do presente estudo.

A proposta traz como vantagens, entre outros aspectos, o aumento na robustez do método, a possibilidade de reproduzir o material (discos de argilomineral imobilizado em agarose) em grande escala, assim como facilitar a reprodutibilidade dos resultados em laboratório.

A escolha da agarose foi fundamentada no princípio de que as espécies metálicas estudadas são praticamente inertes a esse material, ou seja, a sorção dos íons metálicos na fase de ligação proposta seria exclusividade da montmorilonita imobilizada no gel. Inclusive, a agarose em função de ser inerte a uma gama de metais foi utilizada como fase difusiva em dispositivos nos últimos anos. (ZHANG e DAVISON, 1999; DOCEKALOVA *et al.*, 2005; GREGUSOVA *et al.*, 2011; MENEGÁRIO *et al.* 2012).

No desenvolvimento dessa etapa a dificuldade inicial foi em verter o gel entre as placas de vidro, pois quanto maior a proporção da mistura, mais trabalhoso é o procedimento de colocar o gel entre as placas para produzir os

discos. Porém esse procedimento foi otimizado de forma que essa dificuldade foi sanada, com ajustes na temperatura de preparação, pré-aquecimento das placas de vidro e escolha da proporção ideal da mistura. (MENEGÁRIO *et al.*, 2010).

Na Figura 19 (A), temos a mistura argilomineral (12%) e agarose (1,5%) e na Figura 19 (B) o gel obtido nessa proporção sob uma das placas de vidro. As outras proporções (8% e 16%) foram obtidas da mesma forma.

**A****B**

FIGURA 19. (A) SUPORTE PREENCHIDO COM O GEL (MONTMORILONITA IMOBILIZADA EM AGAROSE) NA PROPORÇÃO DE 12% ARGILOMINERAL E 1,5% DE AGAROSE. (B) GEL OBTIDO NA ESPESSURA DE 1 mm E TAMANHO APROXIMADO DE 11 cm x 10,5 cm.

Após a retirada, os géis foram cortados em discos de diâmetro de 2,5 cm, que posteriormente foram utilizados nos ensaios de sorção, conforme mostrado nas Figuras 20 A e 20 B.

**A****B**

FIGURA 20. (A) RETALHO DE GEL DO QUAL FORAM TIRADOS OS DISCOS. (B) DISCOS NO DIÂMETRO DE 2,5 CM, PRONTOS PARA USO NO ESTUDO DE SORÇÃO.

Os discos preparados foram armazenados individualmente em frascos com solução de nitrato de sódio com força iônica de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e pH em torno de 6,5. Todos os discos foram mantidos na geladeira a $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até a sua utilização nos estudos de sorção e dessorção.

Em todos os experimentos foram feitos controles analíticos com provas em branco da água ultrapura, soluções aquosas e principalmente dos discos de MT-K10 imobilizada em agarose. A Tabela 5 apresenta a concentração dos elementos encontradas em uma prova em branco típica dos discos após a eluição com ácido nítrico concentrado seguido de diluição com água ultrapura.

TABELA 5. CONCENTRAÇÃO MÉDIA (mg L^{-1}) DOS ELEMENTOS ENCONTRADA NO BRANCO DOS DISCOS E A RESPECTIVA ESTIMATIVA DE DESVIO PADRÃO (N=3).

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cd	<1,0
Cr	$2,4 \pm 0,2$
Cu	<1,0
Mn	$2,8 \pm 0,2$
Ni	<5,0
Pb	<1,0
Zn	$3,1 \pm 0,1$

Considerando que essa concentração seja proveniente apenas da prova em branco dos discos, em todos os experimentos posteriores foi feito o controle analítico, descontando-se a massa dos elementos presente nas provas em branco.

4.4. ESTUDOS DE SORÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS NO ARGILOMINERAL IMOBILIZADO EM AGAROSE COM O USO DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3

Esta etapa foi conduzida com o objetivo de avaliar a dependência do processo de sorção com os fatores estudados (concentração, tempo, porcentagem do argilomineral). Para esse estudo foi empregada a estratégia

multivariada (planejamento fatorial), que permite extrair informações relevantes em sistemas complexos com um número reduzido de experimentos. (CESTARI *et al.*, 2007).

O planejamento fatorial é uma ferramenta quimiométrica simples de fácil utilização que além de permitir planejar experimentos com um número reduzido de ensaios, possibilita avaliar os resultados de modo multivariado e ainda verificar a dependência das variáveis no sistema em estudo. (BARROS NETO *et al.* 2001; dos ANJOS *et al.* 2011). Neste estudo foi aplicado o planejamento fatorial 2^k , onde k corresponde ao número de fatores utilizados, que neste caso é 3, concentração das espécies metálicas, tempo e a porcentagem do argilomineral, sendo que a resposta para o planejamento é dada em porcentagem de sorção.

A escolha dos níveis para os fatores está fundamentada em resultados obtidos no grupo de pesquisa GQA em trabalhos recentes (dos ANJOS 2011; BORTOLETTO, 2012), porém com o argilomineral sendo usado na forma de pó. Sob essa perspectiva optou-se por usar níveis de concentração na faixa de 20,0 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$, o tempo entre 6 e 24 h e a porcentagem de argilomineral variando de 8 a 16%, esse último fator levando em consideração a porcentagem máxima adequada para verter o gel entre as placas de vidro no momento da imobilização em agarose.

Os resultados obtidos em termos de porcentagem (em massa) de sorção dos metais nos discos estão dispostos na Tabela 6. Esses valores foram calculados segundo a equação 7:

$$\text{Sorção (\%)} = (M_t - M_{ns} M_t^{-1}) \times 100\% \quad (\text{Equação 7})$$

onde M_t = massa total (μg), M_{ns} = massa não sorvida (sobrenadante do processo de sorção).

Em uma avaliação preliminar dos resultados (Tabela 6), observa-se que nos ensaios (1,3,5,7), onde a concentração das espécies foi o valor mínimo proposto para o planejamento (20 $\mu\text{g L}^{-1}$), os elementos cromo e níquel tiveram uma redução considerável no percentual de sorção. O chumbo teve comportamento semelhante nos ensaios 3, 5 e 7, para as demais espécies a

sorção ficou acima de 75% em todos os ensaios. Essa discussão será ampliada com o tratamento de dados do planejamento fatorial.

TABELA 6. RESULTADOS EM TERMOS DE PORCENTAGEM (EM MASSA) DE SORÇÃO DOS METAIS.

(a) Discos com montmorilonita imobilizada em agarose. (b) Concentração das espécies metálicas.											
Disco^(a)	8%	8%	8%	8%	16%	16%	16%	16%	12%	12%	12%
C_{metais}^(b)	20	100	20	100	20	100	20	100	60	60	60
($\mu\text{g L}^{-1}$)											
Porcentagem (em massa) de sorção											
Elemento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Cd	90,5	90,6	92,2	91,2	95,5	94,3	96,1	93,9	95,6	94,3	93,8
Cr	64,6	87,5	66,8	87,7	62,4	87,8	68,3	86,8	88,5	88,7	88,9
Cu	76,7	82,7	79,5	89,5	79,5	89,6	83,0	92,2	90,6	91,0	91,0
Mn	87,7	89,7	90,3	90,5	91,6	93,7	92,2	92,8	94,7	93,3	92,6
Ni	67,8	96,3	66,8	95,8	67,2	94,8	68,2	96,6	93,2	94,2	92,8
Pb	84,0	85,0	71,0	90,8	75,3	95,4	71,3	94,4	98,2	95,0	94,2
Zn	75,4	79,5	92,4	89,7	87,7	90,7	86,5	93,5	93,7	90,7	93,5

O objetivo principal desse experimento foi verificar a tendência para a sorção das espécies em estudo, nesse sentido optou-se por trabalhar com a média de sorção para todos os elementos (Tabela 7), sendo observado que as menores médias para a sorção das espécies ficou por conta dos experimentos, 1, 3, 5 e 7, reflexo da baixa sorção dos elementos Cr, Ni e Pb no nível de concentração mais baixo ($20 \mu\text{g L}^{-1}$), assim como enfatizado anteriormente.

TABELA 7. MATRIZ COM OS FATORES E NÍVEIS PARA O PLANEJAMENTO FATORIAL 2^3 , MÉDIA DE SORÇÃO (%) PARA TODOS OS ELEMENTOS.

Níveis		(-)		PC		(+))		
Fatores	1) C. Espécies metálicas	20 $\mu\text{g L}^{-1}$	60 $\mu\text{g L}^{-1}$	100 $\mu\text{g L}^{-1}$				
	2) Tempo	6 h	15 h	24 h				
	3) % montmorilonita	8 %	12 %	16 %				
	Fatores	Interações						
Ensaio	1	2	3	12	13	23	123	Sorção média (%)*
1	-	-	-	+	+	+	-	78,1
2	+	-	-	-	-	+	+	87,3
3	-	+	-	-	+	-	+	79,8
4	+	+	-	+	-	-	-	90,7
5	-	-	+	+	-	-	+	79,9
6	+	-	+	-	+	-	-	92,3
7	-	+	+	-	-	+	-	80,8
8	+	+	+	+	+	+	+	92,9
9	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	93,5
10	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	92,5
11	PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	92,4

PC = ponto central; *média para todos os elementos estudados.

Com esses dados foi possível calcular a sorção média no ponto central (92,8 %) assim como fazer a estimativa do desvio padrão (0,6) e da variância (0,4).

Com os dados do ponto central foi possível calcular o valor de referência sxt_{tabelado} , onde t_{tabelado} é igual a 4,3, com um grau de confiança de 95 %, portanto $sxt_{\text{tabelado}} = 2,6$.

Com o valor de sxt_{tabelado} (2,6) é possível prever o nível de significância dos efeitos calculados (Tabela 8) assim como os efeitos das interações entre os fatores. (BARROS NETO *et al.*, 2001).

TABELA 8. EFEITOS PRINCIPAIS CALCULADOS E OS EFEITOS DE INTERAÇÕES.

Efeitos principais			Efeitos de interações			
1	2	3	12	13	23	123
11,1	1,6	2,5	0,4	1,1	-1,0	-0,5

Observando os valores para os efeitos, é possível estimar com um grau de confiança de 95% que o único fator com efeito significativo é a concentração dos metais (fator 1), pois o valor do efeito 11,1 é bem maior do que s_{tabelado} (2,6). Isso é visível inclusive pela média de sorção dos elementos nos ensaios 1, 3, 5 e 7 (menor concentração dos metais) da Tabela 7, ou seja, a diminuição na concentração provocou uma diminuição proporcional na porcentagem de sorção das espécies metálicas nesses ensaios.

Considerando a elevada área superficial do argilomineral, esperava-se que a diminuição da concentração dos íons metálicos provocasse um aumento na sorção das espécies, o que segundo os resultados apresentados não ocorreu. Porém, observando as porcentagens de sorção para os elementos cromo e níquel na Tabela 6, nota-se que esses elementos em especial contribuíram de forma considerável para que esse efeito da concentração das espécies na média de sorção fosse significativo. No caso do cromo, dos Anjos (2010) e Bortoletto (2012) verificaram um comportamento semelhante, ou seja, incrementos na concentração da espécie provocaram aumentos significativos no processo de sorção. Para o níquel não foram encontrados na literatura relatos que justificassem tal comportamento.

O tempo de exposição (fator 2) não apresentou efeito significativo, já que o valor desse efeito, 1,6 ficou abaixo do valor de referência calculado (2,6). Para os experimentos posteriores envolvendo a sorção das espécies optou-se por trabalhar com o tempo de exposição dos discos de seis horas.

A porcentagem de argilomineral (fator 3) também não apresentou efeito significativo, porém em função da proximidade do resultado encontrado (2,5) do valor de referência (2,6) pode-se concluir que existe uma tendência de que se aumentando o valor da porcentagem do argilomineral fora da faixa estudada (>16%) tenha-se incrementos no processo de sorção. Dos Anjos (2010) avaliou o processo de sorção nesse argilomineral (em pó) e também observou que os

valores médios de sorção para essas espécies metálicas eram independentes da massa de argilomineral utilizada.

Neste trabalho, optou-se por trabalhar com a porcentagem do ponto central nos experimentos posteriores, dado que nesse ponto os resultados de sorção foram mais uniformes e melhores.

As interações (12, 13, 23 e 123) entre os fatores não provocaram efeito significativo considerável para esse estudo.

4.5. ESTUDO DE SORÇÃO E DESSORÇÃO E DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ELUIÇÃO (f_e) PARA A MATRIZ DESENVOLVIDA

A sorção se caracteriza como um processo físico-químico no qual as espécies de interesse que geralmente estão em solução são acumuladas no material sólido (fase sorvente) quando entram em contato. A sorção pode ocorrer por diversos processos, tais como, troca iônica, interação eletrostática, adsorção e complexação, entre outros.

A intensidade e o mecanismo pelo qual a sorção de elementos em argilominerais se processa são dependentes da natureza e das características do material sorvente assim como das características e propriedades das espécies metálicas a serem sorvidas, além da técnica e procedimentos experimentais empregados. (REZENDE *et al.*, 2010; BHATTACHAYYA e GUPTA, 2008; ABOLLINO *et al.*, 2008).

No grupo de pesquisa GQA inúmeros estudos no sentido de escolher as melhores condições para a sorção de espécies metálicas por argilominerais, principalmente a montmorilonita, foram conduzidos com sucesso (FROIS *et al.* 2011; dos ANJOS *et al.*, 2011; BORTOLETTO, 2012), sendo estabelecidos parâmetros físico-químicos tais como pH e força iônica para os processos de sorção esse material. Contudo, nesse trabalho em função da melhoria proposta no uso do argilomineral (montmorilonita imobilizada em agarose) se faz necessário verificar se a fase de ligação proposta continua eficiente no que se

refere à sorção das espécies metálicas assim como avaliar a dessorção das mesmas e finalmente determinar o fator de eluição para essa fase sorvente.

O fator de eluição ou recuperação é usado para corrigir possíveis efeitos da eluição incompleta da matriz. O seu uso é importante principalmente em amostras reais (meio ambiente) nas quais a concentração das espécies é desconhecida. A sua determinação é feita a partir de estudos de sorção e dessorção na matriz proposta, assim como descrito no item 3.8.

Avaliando os resultados (Tabela 9 e Figura 21) observa-se que não existe diferenças significativas no que se refere à sorção das espécies metálicas, em média ficou em 80%, porém nota-se uma ligeira superioridade para o cobre, chumbo e cromo; sendo que para este último tem sido relatado na literatura que em processo de competição justamente com esses dois elementos o mesmo apresenta maior afinidade ($Cr \geq Cu > Pb$) no que se refere a sorção na montmorilonita (ZHU *et al.*, 2011).

TABELA 9. MÉDIA DE SORÇÃO E DESSORÇÃO EM PORCENTAGEM PARA OS ELEMENTOS EM ESTUDO E O RESPECTIVO DESVIO PADRÃO, ASSIM COMO O FATOR DE ELUIÇÃO (f_e), N=3.

Elemento	Sorção	Dessorção	f_e
Cd	80 ± 1	78 ± 2	0,78 ± 0,02
Cr	89 ± 2	90 ± 3	0,90 ± 0,03
Cu	85 ± 1	85 ± 1	0,85 ± 0,01
Mn	80 ± 1	88 ± 2	0,88 ± 0,02
Ni	80 ± 1	84 ± 2	0,84 ± 0,02
Pb	87 ± 1	90 ± 2	0,90 ± 0,02
Zn	83 ± 2	74 ± 3	0,74 ± 0,03

A dessorção para os elementos, Cr, Mn, Pb, Ni e Cu ficou em média acima de 84%. Porém, para os elementos zinco e cádmio a dessorção ficou abaixo de 80 %, esses valores diferem dos encontrados por dos Anjos *et al.*, (2011), destaca-se que no referido trabalho os autores fizeram a eluição com ácido nítrico 1,0 mol L⁻¹ por 24 horas sob agitação, e nesse trabalho a eluição foi realizada em no máximo 10 min, ou seja, a dessorção pode ser melhorada com o aumento no tempo de eluição no ácido concentrado, porém nesse trabalho não foi realizado esse estudo

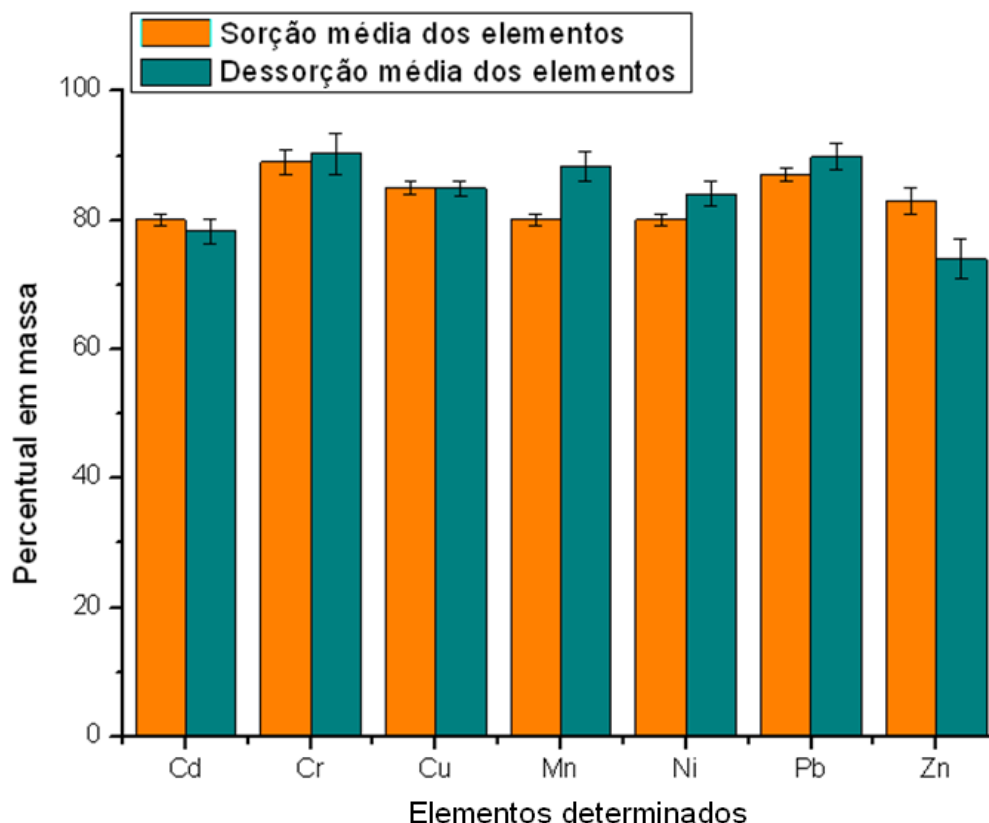


FIGURA 21. RESULTADOS DO ESTUDO DE SORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ELEMENTOS. A SORÇÃO FOI REALIZADA EM SOLUÇÃO A $50 \mu\text{g L}^{-1}$, pH $6,0 \pm 0,2$ E FORÇA IÔNICA $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ DE NaNO_3 , COM TEMPO DE IMERSÃO DE 6 HORAS. A DESSORÇÃO FOI OBTIDA COM A ELUIÇÃO DOS DISCOS UTILIZADOS (12% DE MONTMORILONITA E AGAROSE 1,5%) COM ÁCIDO NÍTRICO CONCENTRADO SEGUIDO DE DILUIÇÃO.

Esses resultados para a dessorção dos elementos Cd e Zn não comprometem o uso do material proposto como fase de ligação, visto que, estão associados à eluição incompleta da matriz, em experimentos posteriores será corrigido com o uso do fator de eluição que variou de 0,74 (Zn) a 0,90 (Cr e Pb). Esse fator de eluição, no caso do cromo e chumbo, indica a possibilidade de recuperar 90% do analito que foi retido na matriz e para o zinco 74%. Para a Chelex-100 o valor médio de f_e estabelecido na literatura é 0,80 (DAVISON e ZHANG, 1994, 1999 e 2000), para a fase de ligação proposta o valor médio do fator de eluição ficou em torno de 0,84.

Assim como discutido anteriormente, as condições físico-químicas (pH e força iônica) escolhidas para este experimento estão fundamentadas em trabalhos recentes do GQA, nos quais esses parâmetros estão bem estabelecidos para a fase de ligação proposta, inclusive, dos Anjos *et al.* (2011) obtiveram em

condições semelhantes sorção na faixa de 78 a 97 %, e dessorção na faixa de 90 a 100 % para os elementos estudados. Frois *et al.* (2011) obtiveram sorção em torno de 100 % para o cromo(III), com um percentual de recuperação de 89 %. Portanto os resultados aqui apresentados nessas condições estão muito próximos dos descritos em literatura recente para o material proposto. Desta forma nos experimentos posteriores foram mantidas essas condições físico-químicas.

4.6. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO DISPOSITIVO MODIFICADO SEGUNDO A PRIMEIRA LEI DE DIFUSÃO DE FICK

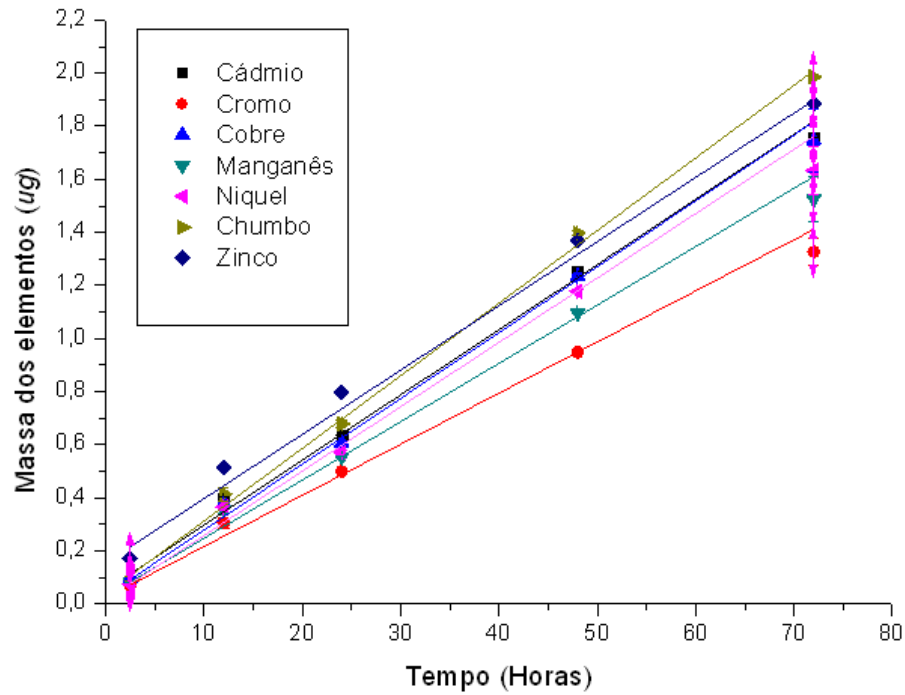
A técnica DGT, assim como descrito anteriormente permite a medida de íons livres e espécies cineticamente lábeis presentes em diferentes meios, neste caso, em meios aquáticos.

A técnica está fundamentada na primeira Lei de Difusão de Fick e além de permitir aplicações *in situ*, dispensa calibração, sendo um dos atrativos frente a outras técnicas usadas na determinação de espécies lábeis.

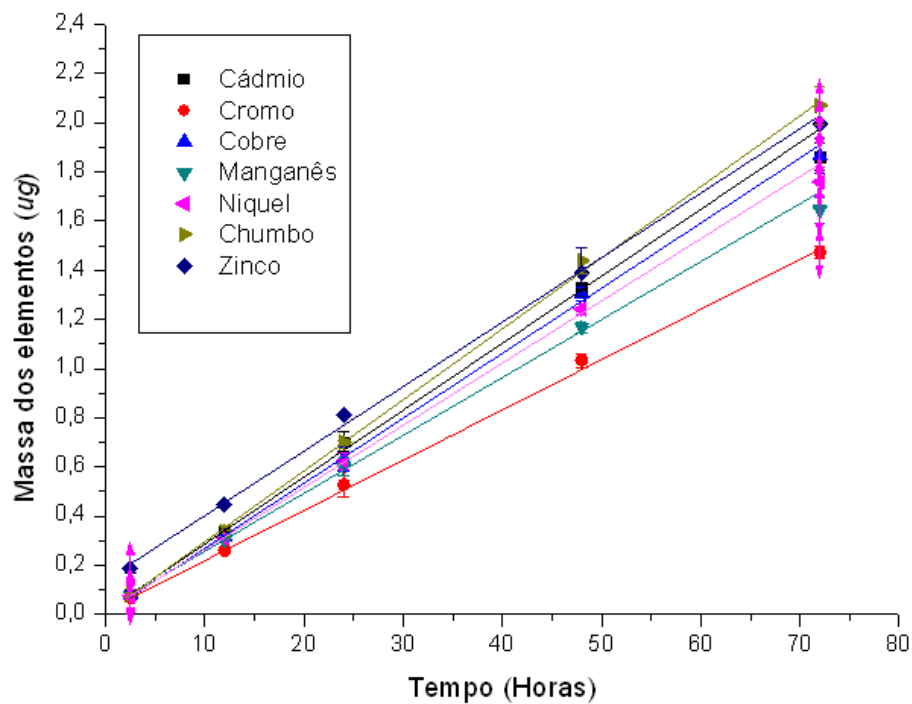
Portanto diante das modificações propostas para a fase de ligação e também para a fase difusiva, esse estudo foi conduzido no sentido de avaliar o comportamento do dispositivo frente à primeira Lei de difusão de Fick, segundo a referida lei, o que se espera é uma correlação linear da massa acumulada em função do tempo de aplicação do dispositivo DGT na solução externa. (ZHANG e DAVISON, 1994, 1995, 1999).

Assim como previsto pela primeira Lei de difusão de Fick e a equação 4, a Figura 22A, mostra um processo de acumulação linear dos elementos com o tempo para o dispositivo modificado com a fase de difusiva convencional (HPA).

Essa linearidade é confirmada com os valores para o coeficiente de determinação (r^2) para as curvas, Tabela 10 (item 4.7), onde Zn e Cd apresentaram a menor linearidade ($r^2=0,995$) e cromo e manganês foram os elementos com a maior linearidade ($r^2=0,999$) observada para essa fase difusiva com a fase de ligação proposta.



(A)



(B)

FIGURA 22. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA MASSA ACUMULADA DOS ELEMENTOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO DOS DISPOSITIVOS COM A (A) FASE DIFUSIVA CONVENCIONAL (HPA) E A FASE DE LIGAÇÃO PROPOSTA E (B) COM FASE DIFUSIVA DE AGAROSE (AGE) E FASE DE LIGAÇÃO PROPOSTA.

Para a fase difusiva de agarose, que também é uma proposta desse trabalho, o resultado não foi diferente, a Figura 22 B, mostra um processo de acumulação linear dos elementos na fase de ligação proposta com o tempo, inclusive sendo observadas melhorias no que se refere à linearidade para alguns elementos, porém de maneira geral o comportamento foi muito semelhante, com o zinco apresentando a menor linearidade ($r^2= 0,995$) e os elementos, cromo, níquel e chumbo com a maior linearidade ($r^2= 0,999$).

Portanto, os resultados são bastante satisfatórios e evidenciam que o dispositivo modificado com a fase de ligação proposta (MT-K10 imobilizada em agarose) juntamente com a fase difusiva alternativa (AGE) segue a primeira lei de difusão de Fick, o que permite determinar o coeficiente de difusão das espécies no gel de agarose.

4.7. DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS EM GEL DE AGAROSE (AGE) E NO HIDROGEL DE POLIACRILAMIDA (HPA)

Nos últimos anos vários autores têm buscado alternativas para substituir o hidrogel convencional, visando entre outros aspectos um aumento na aplicabilidade dos dispositivos DGT.

No GQA, o uso da agarose como fase difusiva tem um caráter inovador uma vez que, nos últimos trabalhos o foco principal foi apenas a substituição da fase de ligação. Neste trabalho com o propósito de ampliar a aplicação do dispositivo DGT e também diminuir a dependência do material importado do dispositivo convencional, foi proposto o uso da agarose como fase difusiva.

Na literatura a aplicação da agarose como fase difusiva nos dispositivos DGT tem se restringido a poucos elementos, provavelmente em virtude do fato dela não ser seletiva frente a difusão de diferentes formas de um mesmo elemento. Em outras palavras, a agarose não é capaz de retardar a passagem de complexos metálicos com a matéria orgânica dissolvida, que são considerados

inertes, como ocorre quando se utiliza o hidrogel de poliacrilamida. É possível que essa menor seletividade da agarose ocorra em função do seu alto grau de hidratação. (ZHANG e DAVISON 1999).

Diante do exposto, nesta etapa do trabalho foi determinado o coeficiente de difusão das espécies metálicas (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) no gel de agarose (AGE). Para tanto foi usando os coeficientes angulares das curvas do experimento anterior assim como descrito no item 3.10, porém as curvas foram plotadas com o tempo em segundos, assim como mostrado na Figura 23, e o coeficiente angular (a) obtido em $\mu g s^{-1}$.

A curva mostrada na Figura 23 evidencia a linearidade do processo de acumulação do íon metálico cobre em função do tempo com um coeficiente de determinação (r^2) igual a 0,998 e o respectivo coeficiente angular em torno de $7,3 \cdot 10^{-6} \mu g s^{-1}$.

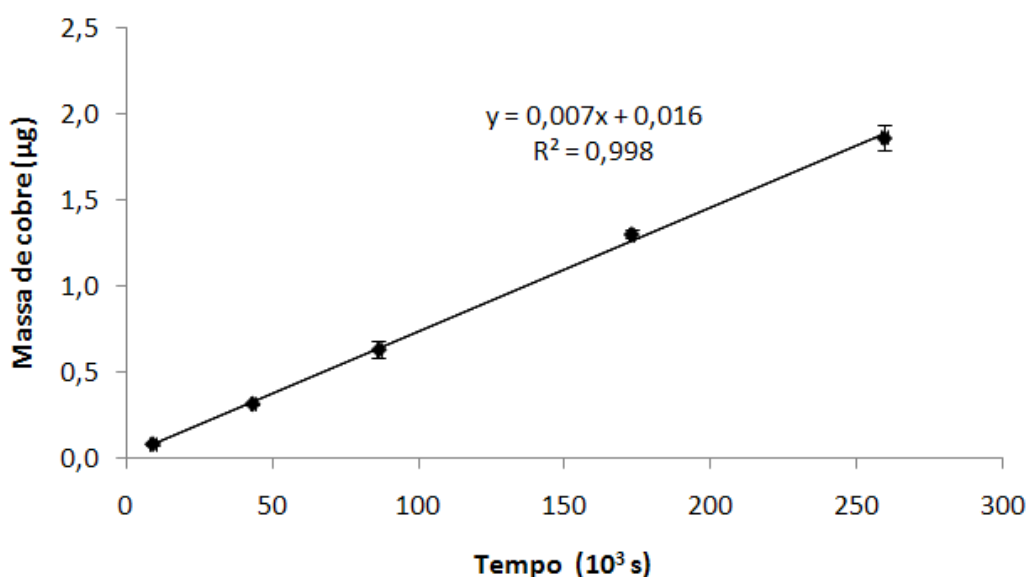


FIGURA 23. CURVA TÍPICA USADA PARA DETERMINAR O COEFICIENTE ANGULAR (a) E O COEFICIENTE DE DIFUSÃO (D) EM AGE.

Os coeficientes de difusão (D) foram calculados segundo a equação 3 e os resultados são apresentados na Tabela 10.

TABELA 10. COEFICIENTES ANGULARES (A) E OS RESPECTIVOS COEFICIENTE DE DETERMINAÇÃO DAS CURVAS (R^2), ASSIM COMO OS COEFICIENTES DE DIFUSÃO (D) PARA O GEL DE AGAROSE (AGE) E O HIDROGEL DE POLIACRILAMIDA (HPA) A 22 °C , FORÇA IÔNICA 0,01 mol L⁻¹ DE NaNO₃ E pH 6,0 ± 0,2.

Elemento	AGE			HPA		
	Slope (a) (10 ⁻⁶ µg s ⁻¹)	(R ²)	D (10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹)	Slope (a) (10 ⁻⁶ µg s ⁻¹)	(R ²)	D (10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹)
Cd	7,56	0,998	5,44	6,82	0,995	4,34
Cr	5,67	0,999	4,08	5,35	0,999	3,41
Cu	7,35	0,998	5,29	7,00	0,998	4,46
Mn	6,55	0,998	4,71	6,11	0,999	3,89
Ni	7,03	0,999	5,06	6,74	0,997	4,29
Pb	8,02	0,999	5,77	7,60	0,998	4,84
Zn	7,29	0,995	5,24	7,79	0,995	4,96

Apesar de serem fases difusivas diferentes observa-se que os valores encontrados para a AGE são superiores aos valores para o hidrogel convencional, HPA. Os valores encontrados para o gel de agarose (AGE) ficaram de ~ 5% (Zn) a 20% (Cd) superiores aos valores obtidos para o hidrogel de poliacrilamida (HPA).

Esses resultados eram esperados uma vez que o HPA é um gel mais restritivo (raio do poro maior que 5 nm) quando comparado ao gel de AGE (raio do poro maior que 20 nm) (Zhang e Davison 1999). O gel de agarose em soluções aquosas apresenta um alto grau de intumescimento (hidratação) durante a fase de preparação, chegando a um percentual de 98% de água, o que lhe confere menor restrição as espécies, e em geral maior coeficiente de difusão (D) (ZHANG e DAVISON, 1999).

Na literatura existem poucos relatos de coeficientes de difusão em AGE para os elementos em estudo. Na Tabela 11 são apresentados alguns valores de coeficientes de difusão relatados na literatura para os elementos cádmio, cobre e manganês.

Para cádmio e cobre, notadamente os valores obtidos são intermediários entre as duas referências, essa diferença ocorre possivelmente em função do tipo de agarose utilizada e a metodologia usada em cada caso, uma vez que nessas citações foram usadas câmaras de difusão nas determinações, e nesse trabalho

os coeficientes foram determinados a partir da imersão dos dispositivos DGT na solução de teste.

TABELA 11. COEFICIENTES DE DIFUSÃO PARA OS ELEMENTOS CÁDMIO, COBRE E MANGANÊS EM AGE NA LITERATURA E NESTE TRABALHO

Elemento	Coeficientes de difusão em AGE na literatura		Valores obtidos nesse trabalho
	D ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ^a	D ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) ^b	D ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) 22°C
Cd	4,61*	6,28*	5,44
Cu	4,26*	6,20*	5,29
Mn	7,82*	-	4,71

a) Menegário *et al.* 2012; b) Zhang e Davison, 1999

* Valores corrigidos para 22°C com a equação 6.

No caso do manganês o valor encontrado foi inferior em aproximadamente 40% da referência citada. Contudo se comparado com o valor tabelado ($5,39 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) para o hidrogel convencional na mesma temperatura (22°C) essa diferença fica em torno de 12%.

É importante salientar que essas diferenças entre os valores relatados, no contexto experimental não comprometeram os demais resultados, visto que nos experimentos de recuperação e aplicação do dispositivo modificado foram usados os valores de coeficientes de difusão determinados nessa etapa.

4.8. ESTUDO DE RECUPERAÇÃO DAS ESPÉCIES COM O DISPOSITIVO MODIFICADO

Neste experimento foi realizada uma avaliação preliminar quanto à funcionalidade do dispositivo no que se refere à adição e recuperação das espécies da solução teste proposta.

Os resultados para este estudo de recuperação das espécies metálicas são apresentados na Tabela 12. Avaliando esses resultados percebe-se que as concentrações determinadas por ICP OES e com o dispositivo modificado são concordantes dentro de uma margem de erro aceitável assim como o percentual

de recuperação, inclusive com resultados similares com a literatura recente para a mesma fase de ligação; dos Anjos *et al.* (2011) encontraram valores de recuperação que variaram entre 91% e 103%, para as espécies estudadas.

Ressalta-se ainda que de acordo com a literatura o percentual de recuperação com o DGT convencional fica em torno de $90\pm 10\%$ (DGT RESEARCH, Ltda, 2013) o que está de acordo com os resultados encontrados neste trabalho.

TABELA 12. PERCENTUAL DE RECUPERAÇÃO E DESVIO PADRÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS NA SOLUÇÃO TESTE.

Elemento	ICP OES	DGT Modificado (AGE)		DGT Modificado (HPA)	
	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Cd	53,2 \pm 1,1	51,0 \pm 0,6	97 \pm 1	52,7 \pm 0,7	99 \pm 1
Cr	53,9 \pm 1,4	52,7 \pm 1,4	98 \pm 2	51,6 \pm 0,4	98 \pm 4
Cu	53,4 \pm 1,6	51,3 \pm 1,0	97 \pm 1	51,2 \pm 0,1	98 \pm 3
Mn	49,6 \pm 0,8	51,6 \pm 0,6	102 \pm 6	52,1 \pm 0,1	103 \pm 3
Ni	51,2 \pm 0,5	51,1 \pm 0,9	99 \pm 3	50,7 \pm 0,1	100 \pm 1
Pb	50,1 \pm 2,8	51,9 \pm 2,0	101 \pm 8	53,3 \pm 0,2	103 \pm 4
Zn	53,4 \pm 0,8	55,5 \pm 0,3	102 \pm 4	50,9 \pm 0,1	98 \pm 4

Nesta etapa foram utilizados os valores de coeficiente de difusão (D) experimentais obtidos neste trabalho na determinação das concentrações com os dispositivos DGT, o que evidencia que a fase de ligação proposta apresenta uma resposta satisfatória independentemente da fase difusiva que venha a ser utilizada.

4.9. APLICAÇÃO DOS DISPOSITIVOS DGT EM AMBIENTE AQUÁTICO NATURAL

Esse ensaio foi realizado em laboratório para uma avaliação preliminar da aplicação do dispositivo proposto em estudos de especiação. Para tanto, foi escolhida uma amostra do Rio Itajaí-Açu, assim como descrito no item 3.12, e as

espécies metálicas Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} tiveram suas respectivas distribuições avaliadas em laboratório sob temperatura controlada.

Para inferir sobre os fatores que governam a especiação, foram determinados alguns parâmetros na amostra de água coletada. Os resultados estão apresentados na Tabela 13.

TABELA 13. RESULTADOS DAS ANÁLISES NA AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO ITAJAÍ-AÇU.

Parâmetro aquático	Resultado
pH	7,2
Turbidez (NTU)	101,0
Temperatura (°C)	27,0
Cloreto (mg L⁻¹)	4,2
Condutividade (µS cm⁻¹)	58,8
SST (mg L⁻¹)	46,6
Carbono Orgânico Dissolvido (mg L⁻¹)	4,6

Na literatura, de forma geral, são encontrados valores semelhantes para a maioria dos parâmetros avaliados. Silva e Pereira Filho (2010) relataram temperatura máxima de 28,2 para este rio, pH de 7,3 e SST em média de 47,5 mg L⁻¹. Camozzato (2013) registrou valores de temperatura para o mesmo período do ano (Jan/Fev) de até 28,5 °C e SST de 54,9 mg L⁻¹, em média, para região próxima ao ponto de coleta.

Rörig (2005) realizou um estudo ao longo da Bacia do Baixo Itajaí-Açu em que o autor considera as águas do Rio Itajaí-Açu como águas doces de classe II e águas salobras de classe I. O autor avaliou alguns parâmetros aquáticos em região próxima do ponto de coleta, encontrando para SST um valor médio de 48 mg L⁻¹ enquanto que a turbidez ficou na faixa de 95 – 129 NTU; essa variação na turbidez está associada a intensa atividade agrícola na região, mais especificamente a irrigação na produção de arroz. Essa atividade contribui para com o assoreamento do rio, aumentando a turbidez e modificando sobremaneira as características da água do rio. No dia da coleta para o presente trabalho a água estava com esse aspecto, contribuindo para os valores de turbidez registrados, assim como para o valor de SST.

Rörig (2005) relatou pH na faixa de 6,2-7,2 e condutividade para água em torno de $132,2 \mu\text{S cm}^{-1}$, valor acima do determinado nesse trabalho para condutividade (Tabela 13). Em geral altos valores de condutividade estão associados às atividades antrópicas e possíveis influências das marés, uma vez, que essa região do rio está suscetível a essa variação, o que contribui para o entendimento nas diferenças nas determinações de cloreto e condutividade. A coleta da amostra para esse trabalho foi realizada em período de maré baixa, o que justifica a baixa concentração de cloreto na amostra. Os baixos níveis de cloreto também indicam baixa presença de esgoto doméstico, tratado ou *in natura*, como descrito por Sodré e Grassi (2006).

Não foram encontrados na literatura resultados consistentes para carbono orgânico dissolvido no Rio Itajaí-Açu. O valor encontrado ($4,6 \text{ mg L}^{-1}$) está coerente com a faixa de $1,2 - 6,7 \text{ mg L}^{-1}$ encontrada por Krüger *et al.*, (2003) em águas naturais com características semelhantes.

No que se refere aos elementos metálicos, para elucidar sua distribuição na amostra de água natural do Rio Itajaí-Açu foram determinadas a concentração total recuperável (CTR) das espécies, a concentração total na fração dissolvida (CTD) e a concentração dos elementos associados ao material particulado (CMP). Os valores estão representados na Tabela 14.

No que diz respeito à concentração total das espécies quantificadas (Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) os maiores valores ocorreram para Mn^{2+} ($61,5 \mu\text{g L}^{-1}$) e Zn^{2+} ($18,3 \mu\text{g L}^{-1}$). Rörig (2005) encontrou $2 \mu\text{g L}^{-1}$, $\sim 2 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ para os elementos, Cr, Cu, Pb e Zn, respectivamente. Essas concentrações são semelhantes aos valores determinados em nosso trabalho, porém isso pode refletir uma simples coincidência, uma vez que os poluentes do Rio Itajaí-Açu não seguem um padrão em função das diferentes atividades (industriais e rurais) que são desenvolvidas em sua bacia de drenagem, levando a uma grande variação e diversificação da carga poluidora que é despejada no rio, seja pelos seus principais afluentes ou diretamente por efluentes de origem doméstica, rural e industrial (CONCEIÇÃO, 2004; RÖRIG, 2005). Rörig (2005) registrou em seu trabalho 270 fontes poluidoras pontuais em uma extensão de 76 km do Rio Itajaí-Açu, entre essas fontes, estão tubulações (esgoto) e córregos em área rural.

TABELA 14. RESULTADOS PARA A DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS NA AMOSTRA DO RIO ITAJAÍ-AÇU.

Elemento	CTR $\mu\text{g L}^{-1}$	CTD $\mu\text{g L}^{-1}$	CMP mg kg^{-1}
Cd	< 1,0	< 1,0	-
Cr	6,2 \pm 0,1	5,1 \pm 0,1	24
Cu	1,5 \pm 0,1	1,1 \pm 0,1	8,6
Mn	61,5 \pm 4,2	15,3 \pm 0,7	991
Ni	< 5,0	< 5,0	-
Pb	1,5 \pm 0,1	<1,0	32
Zn	18,3 \pm 1,9	14,1 \pm 2,3	90,1

CTR: Concentração Total Recuperável; **CTD:** Concentração Total Dissolvida **CMP:** Concentração no Material Particulado

Para o manganês não foram encontrados valores consistentes na literatura para amostras de água do Rio Itajaí-Açu, mas segundo relatado por Citak *et al.*, (2010), a concentração desse elemento está na faixa de 0,02-130 $\mu\text{g L}^{-1}$ para águas naturais. Portanto, o valor encontrado (61,5 $\mu\text{g L}^{-1}$) está dentro dessa faixa. Nesse trabalho observa-se que esta espécie encontra-se majoritariamente associada ao material particulado em suspensão (991 mg kg^{-1}), provavelmente em função de atividades antrópicas, entre essas, o cultivo de arroz na região, visto que a água proveniente da irrigação é despejada diretamente no rio, aumentando a quantidade de material em suspensão e por consequência a quantidade de espécies associadas a esse material. Outro aspecto relevante é que a amostra foi coletada logo após um período de chuva, o que contribuiu para o aumento na quantidade do material em suspensão e possivelmente na concentração do manganês (RÖRIG, 2005; BELLOTTO *et al.*, 2009).

Ainda referente aos dados da Tabela 14, observa-se que o chumbo encontra-se praticamente todo na fração particulada. Bellotto *et al.* 2009 registraram valor semelhante para o chumbo na ordem de 30 mg kg^{-1} , porém esse registro foi feito na região estuarina do rio, nas proximidades do porto de Navegantes.

Esses resultados são evidenciados na Figura 24, nessa representação, temos a distribuição das espécies metálicas em termos percentuais na fração

dissolvida e na fração particulada, sendo observado, que os elementos, Cr, Cu e Zn encontram-se preferencialmente na fração dissolvida, enquanto que o Pb 100% na fração particulada, existem relatos na literatura de da preferência desse elemento pelo material em suspensão. (FORSTNER e WITTMANN, 1981; MELO *et al.*, 2012). O Mn encontra-se majoritariamente na fração particulada (75%).

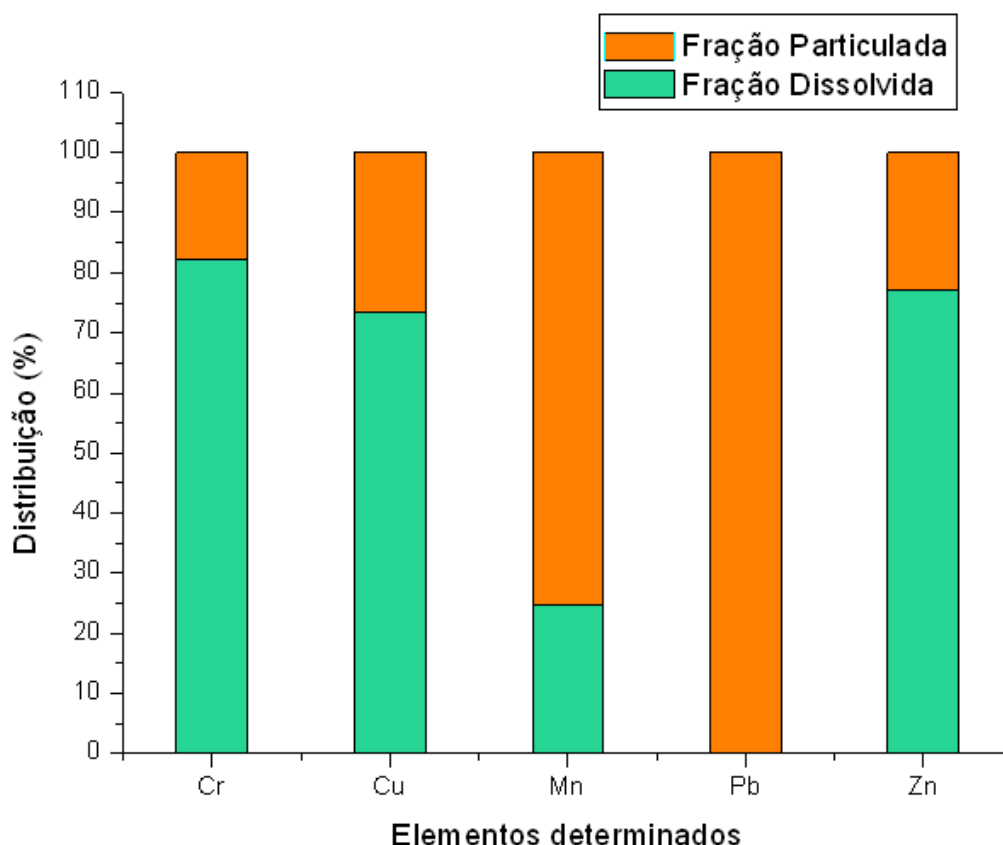


FIGURA 24. DISTRIBUIÇÃO EM TERMOS PERCENTUAIS DAS ESPÉCIES METÁLICAS NA AMOSTRA DO RIO ITAJAÍ-AÇU, NA FRAÇÃO DISSOLVIDA E NA FRAÇÃO PARTICULADA.

O objetivo principal desse trabalho nesta etapa foi o de avaliar a aplicabilidade do dispositivo DGT modificado em estudos de especiação dos elementos e não necessariamente inferir sobre o nível de contaminação do Rio Itajaí-Açu, o que exigiria uma coleta amostral em diferentes pontos e uma avaliação mais detalhada do curso hídrico do rio.

Neste contexto na Tabela 15 são apresentados os resultados para a concentração lábil das espécies determinadas com os dispositivos DGT

modificados e convencionais, após a imersão por 24 horas na amostra do Rio Itajaí-Açu.

TABELA 15. RESULTADOS NAS DETERMINAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES LÁBEIS DOS ELEMENTOS NA AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO ITAJAÍ-AÇU EMPREGANDO DISPOSITIVOS MODIFICADOS E CONVENCIONAIS (N=3).

Elemento	DGT _{Modificado} µg L ⁻¹	DGT _{Convencional} µg L ⁻¹
Cd	N.D	N.D
Cr	1,9 ± 0,3	1,49 ± 0,08
Cu	0,68 ± 0,07	0,64 ± 0,06
Mn	12,2 ± 0,5	8,0 ± 0,6
Ni	N.D	N.D
Pb	N.D	N.D
Zn	7,4 ± 0,5	7,6 ± 0,3

N.D= não detectado

Em uma primeira avaliação foi utilizada como ferramenta estatística o teste F (s_A^2/s_B^2) que permite avaliar possíveis diferenças significativas na precisão dos resultados entre os dois dispositivos. Os valores de F calculados para os elementos Cr, Cu, Mn e Zn foram 14,06; 1,36; 1,44; 2,77. O valor de F tabelado de acordo com o grau de liberdade foi de 19,0. Portanto, observa-se que os valores calculados para o teste F são inferiores ao valor tabelado, sendo desta forma um indicativo de que com um grau de confiança de 95% não houve diferença significativa entre os resultados.

No entanto apesar do teste F fazer essa indicação da inexistência de diferenças significativas, notadamente (Figura 25) a concentração lábil do elemento manganês no DGT modificado é ligeiramente superior a concentração lábil determinada com o DGT convencional, essa diferença foi confirmada com o teste estatístico "t" para as duas médias obtidas para esse elemento, sendo obtido um $t_{calculado}$ igual a 9,31, superior ao $t_{tabelado}$ (2,77) com um grau de confiança de 95%. (BARROS NETO *et al.*, 2001).

Mesmo sabendo que a difusão das espécies é governada pela fase difusiva e que as duas fases utilizadas (AGE e HPA) são consideradas de poro aberto o hidrogel convencional é tido como mais restritivo, ou seja, o tamanho de poro é menor em relação à agarose (ZHANG e DAVISON, 1999), o que lhe

confere maior restrição a complexos orgânicos ou espécies em nível coloidal. Essa discussão em nível de especiação é ampliada com a utilização das Figuras 26 A e 26 B.

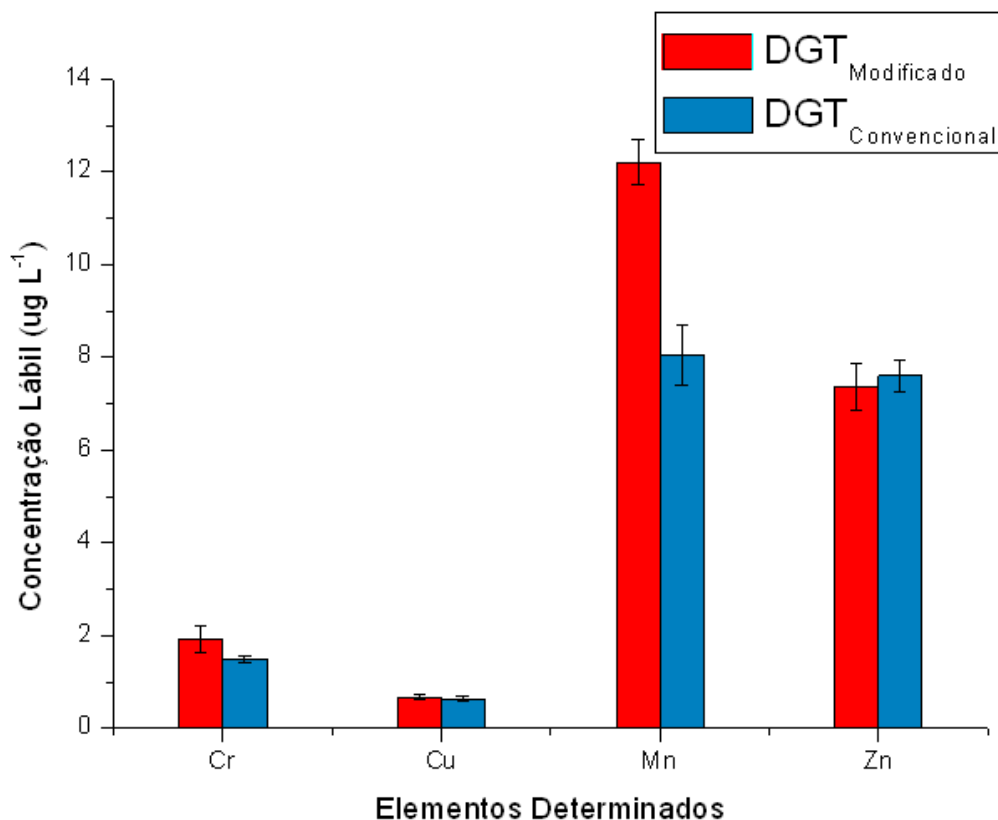
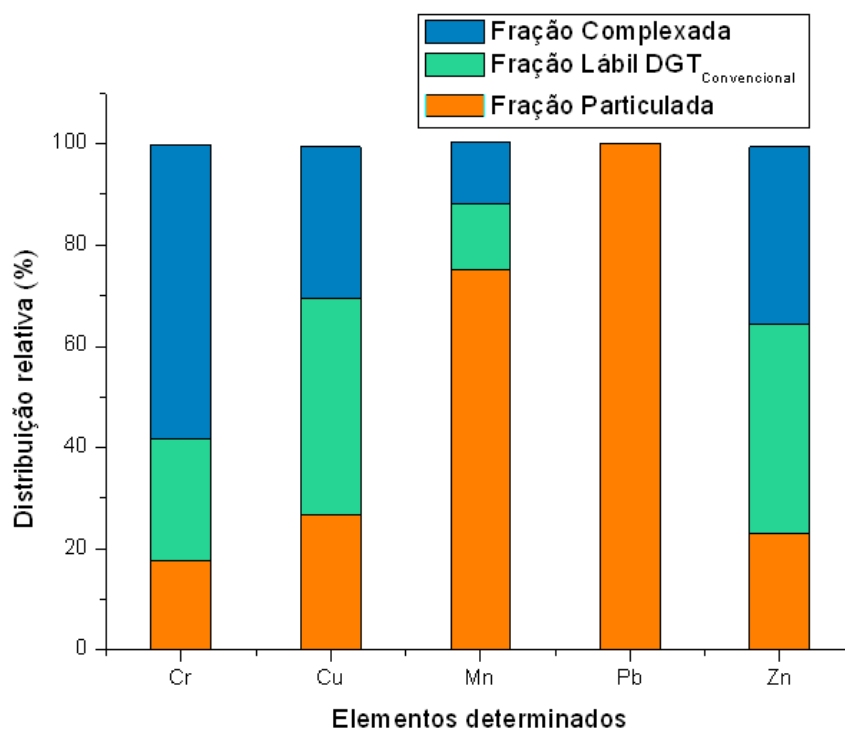
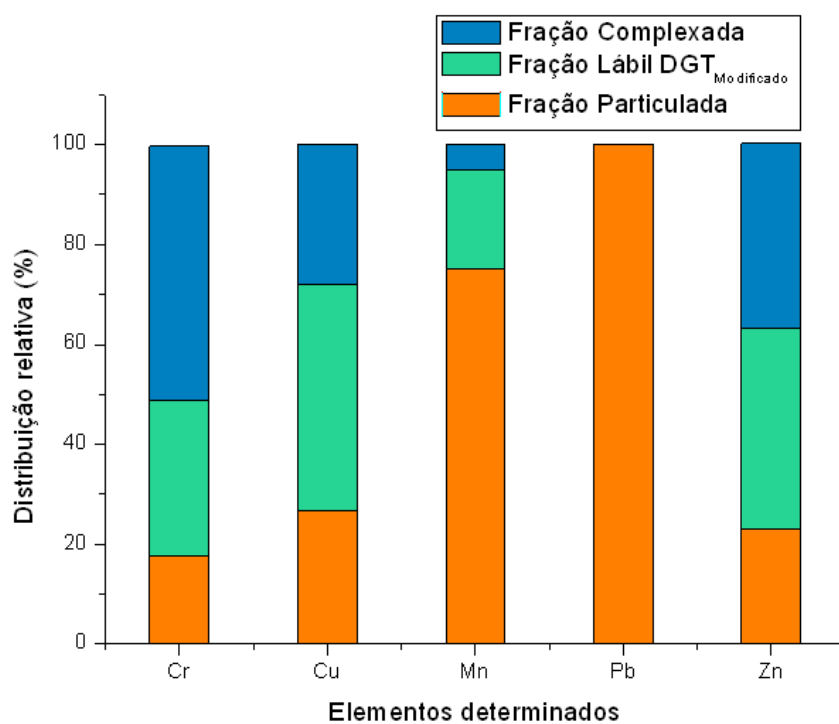


FIGURA 25. RESULTADOS NAS DETERMINAÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES LÁBEIS DOS ELEMENTOS NA AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO ITAJAÍ-AÇU EMPREGANDO DISPOSITIVOS MODIFICADOS E CONVENCIONAIS.

No que diz respeito à especiação dos metais, ressalta-se que nesse trabalho não foram utilizados dispositivos DGT com fase difusiva restritiva, o que ampliaria a discussão quanto à determinação das espécies complexadas, com ligantes orgânicos e inorgânicos, uma vez que, nos dispositivos com fase difusiva restritiva os complexos orgânicos se difundem mais lentamente pelas fases difusivas, dependendo principalmente da cinética de dissociação dos complexos formados, enquanto que nos complexos inorgânicos os íons livres se acumulam mais rapidamente na fase sorvente. (dos ANJOS, 2010). Portanto, nas Figuras 26 A e 26 B, a fração complexada compreende as frações orgânicas e inorgânicas e eventuais associações a material particulado em nível coloidal.



(A)



(B)

FIGURA 26. DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS NA AMOSTRA DE ÁGUA DO RIO ITAJAÍ-AÇU EMPREGANDO DISPOSITIVOS CONVENCIONAIS (A) E MODIFICADOS (B).

Fazendo uma avaliação individual das espécies, observa-se que o elemento Mn está predominantemente na fração particulada (Figuras 26 A e 26 B), estando

assim pouco biodisponível, ou seja, encontra-se associado a material particulado em suspensão. Porém, para inferir sobre a biodisponibilidade do manganês, assim como de outras espécies, seria interessante uma aplicação *in situ* dos dispositivos DGT. De Oliveira *et al.* 2013, relataram que medidas *ex situ* para o manganês com os dispositivos DGT apresentaram resultados inferiores aos observados quando a medida foi realizada *in situ*. Essa diferença está provavelmente associada ao procedimento de amostragem e armazenamento da amostra.

Nota-se ainda, assim como descrito anteriormente, que no dispositivo modificado a fração lábil é ligeiramente maior, sugerindo que parte do Mn complexado a ligantes orgânicos tenha se difundido através do gel de agarose, o que não ocorreu com o dispositivo convencional, montado com o gel difusivo a base de acrilamida.

No caso do chumbo os resultados evidenciam que o mesmo está 100% associado ao material particulado, que no caso da amostra em questão se justifica, visto que a mesma continha uma quantidade considerável de sólidos suspensos totais (SST), e o chumbo tem grande afinidade por partículas em suspensão, principalmente em nível coloidal. (FORSTNER e WITTMANN, 1981; RODRIGUES, 2008; MELO *et al.*, 2012).

O cromo foi encontrado com predominância na fração complexada (51-58%), segundo relatos da literatura (MASSCHELEYN *et al.*, 1992), o cromo(III) pode se encontrar preferencialmente complexado a ligantes orgânicos em águas naturais. Porém essa discussão só poderia ser detalhada com o uso de fases difusivas restritivas. A fração lábil determinada para esse elemento com o dispositivo convencional (24%) se mostrou inferior a fração determinada com o dispositivo modificado (31%). Esse resultado sugere mais uma vez que a diferença de restrição das fases difusivas tenha corroborado para esse acréscimo na labilidade observada no DGT modificado. Foi ainda observado que 18% dessa espécie está associada ao material particulado (fração particulada).

No caso cobre prevaleceu a fração lábil nos dois dispositivos com uma boa concordância entre ambos, 45% no modificado e 43% no convencional. A segunda maior parcela de cobre ficou por conta da fração complexada (28-30%)

que nesse caso sugere a formação de complexos com baixa permeabilidade nas duas fases difusivas ou aderido a material a nível coloidal que eventualmente está presente na fração dissolvida. (BENOIT e ROZAN 1999). Na fração particulada foram encontrados 27% de cobre, esse percentual poderia ser maior, dado a quantidade de material em suspensão na amostra ($46,6 \text{ mg L}^{-1}$), segundo relatos na literatura esse elemento tem sido encontrado com frequência associado ao material particulado em suspensão. (NRIAGU *et al.*, 1981; TESSIER *et al.*, 1985; PRESTES *et al.*, 2006; BELLOTTO *et al.* 2009).

O zinco foi encontrado em maior percentual na fração lábil, 40 % no dispositivo modificado e 42 % no dispositivo convencional, sem diferenças significativas entre os dois dispositivos. Observa-se ainda uma parcela considerável do metal na forma complexada (Figuras 26 A e 26 B), o que é bastante relatado na literatura para o zinco em águas naturais. (TONIETTO, 2006; dos ANJOS, 2010). Na fração particulada foram encontrados 23 % do elemento zinco sendo este o quarto mais abundante nessa fração.

De forma geral dentre os elementos avaliados e quantificados os que apresentaram maior biodisponibilidade segundo a fração lábil (Figuras 26 A e 26 B) foram, cobre, zinco e cromo. Sendo que o cobre em concentração bastante baixa $0,64 - 0,68 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (Tabela 15), e o cromo também em concentração baixa, porém o zinco aparece em concentrações mais elevadas $7,37 - 7,60 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, sendo esse elemento essencial ao organismo humano em pequenas concentrações. O manganês apesar de se encontrar pouco biodisponível, a sua concentração lábil é maior que a do elemento Zinco, isso em função da sua concentração total ser elevada. O manganês é um elemento essencial para o organismo humano, porém em concentrações elevadas pode causar desordens neurológicas e mutações. (CETESB, 2010; dos ANJOS, 2010).

No que se refere à aplicação do dispositivo modificado na especiação de elementos traço, os resultados obtidos estão de uma forma geral concordantes com o dispositivo convencional. Porém cabe uma avaliação mais minuciosa no uso da agarose como fase difusiva, pois em função de sua pouca restritividade, os valores de concentração lábil, assim como, a biodisponibilidade das espécies podem ser superestimados. Neste caso sugere-se o uso de diferentes fases

difusivas em um estudo detalhado e comparativo com a agarose, o que permitiria inferir de forma mais conclusiva sobre o seu uso como fase difusiva nos dispositivos DGT.

5. CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Considerando os propósitos deste trabalho e as atividades desenvolvidas, como o tratamento do argilomineral, sua imobilização em gel de agarose, testes de sorção e dessorção, determinação dos coeficientes de difusão das espécies metálicas em agarose, teste de recuperação e a aplicação do dispositivo modificado em amostra de água natural, os resultados obtidos podem ser considerados satisfatórios.

Pode-se concluir que a etapa de tratamento do argilomineral foi eficaz, uma vez que não comprometeu os experimentos desenvolvidos de sorção e principalmente a dessorção. O tratamento ácido a quente resultou em partículas aparentemente menores, o que foi evidenciado no momento da peneiração e na preparação dos discos, além da remoção de contaminantes traço presentes na montmorilonita K-10.

A imobilização da MT-K10 em gel de agarose ficou bem estabelecida, as dificuldades em verter o gel entre as placas de vidro foram sanadas, inclusive com possibilidades de produção dos discos com porcentagem de até 20% do argilomineral. Isso decorre da otimização do procedimento e do tratamento ácido mais rigoroso do argilomineral.

O estudo de sorção com o planejamento fatorial 2^3 , além de mostrar que na faixa estudada a porcentagem de argilomineral nos discos e o tempo de exposição não interferem na eficiência da sorção dos metais, também mostrou que a sorção é dependente da concentração das espécies metálicas principalmente em função da especificidade de alguns elementos, neste caso compensaria uma avaliação univariada mais detalhada de algumas espécies, tais como cromo e níquel.

Os estudos de sorção e dessorção, além de contribuírem para a determinação do fator de eluição (f_e) da matriz, que variou de 0,74 (Zn) a 0,90 (Pb e Cr), comprovaram a eficiência da fase de ligação desenvolvida na sorção das espécies metálicas em estudo, mesmo porque a média de sorção dos elementos em estudo ficou em torno de 80%.

A eficiência da fase difusiva proposta (AGE) e do dispositivo modificado foi evidenciada com a imersão dos dispositivos em uma solução teste das espécies (Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+}) por um período máximo de 72 horas, mostrando assim que o DGT modificado e a fase difusiva proposta seguem a primeira lei de difusão de Fick. Isso permitiu a determinação do coeficiente de difusão das espécies metálicas nessa fase difusiva, inclusive, com valores superiores ao coeficiente de difusão da fase difusiva convencional, determinados no mesmo experimento.

O estudo de recuperação corroborou os demais resultados obtidos neste trabalho, visto que as concentrações determinadas por ICP OES e com o dispositivo modificado são similares, e os percentuais de recuperação apresentam uma concordância promissora com os resultados reportados na literatura recente.

O estudo prévio de aplicação do dispositivo modificado em amostra de água natural apresentou resultados promissores, principalmente no que se refere à fase de ligação (MT-K10 imobilizada em agarose), quanto à fase de difusiva, agarose, carece de estudos mais detalhados em função de sua baixa restrição a compostos orgânicos de massa molecular elevada.

Apesar da aplicação do dispositivo nesse primeiro momento ter sido realizada em laboratório, os resultados evidenciam que o dispositivo modificado pode vir a ser usado como uma ferramenta analítica para determinações *in situ* em águas naturais.

REFERÊNCIAS

- ABATE, G.; MASINI, J. C. Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd (II) and Pb (II) on to vermiculite. *Colloids and Surfaces A. Physicochemical Engineering Aspects*, 262,33,2005.
- ABOLLINO, O.; GIACOMINO, A.; MALANDRINO, M.; MENTASTI, E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Appl. Clay Sci.*; 38, 227, 2008.
- ABOLLINO, O.; ACETO, M.; SARZANINI, C.; MENTASTI, E. Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, 37, 1619-1627, 2003.
- ALMEIDA, E. do.; NASCIMENTO FILHO, V. F. do.; MENEGÁRIO, A. A. Paper-based diffusive gradients in thin films technique coupled to energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the determination of labile Mn, Co, Ni, Cu, Zn and Pb in river water. *Spectrochimica Acta Part B* 71–72, 70–74, 2012.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, 25, 1145, 2002.
- APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the of Water and Wastewater*. Washington, 22 th ed. 2012.
- BARROS NETO ,B, de, ; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria I* Campinas, SP : Editora da Unicamp, 2001. ISBN: 85-268-0544-4.
- BEST, E. P. H.; HINTELMANN, H.; CLARISSE, O.; FUREY, J. S.; GREENFIELD, B.; DIMOCK, B. Comparison of DGT sentinels and bioassays for long-term mercury TMDL monitoring under San Francisco Bay Field Conditions, US Army Corps of Engineers, 2009.
- BELLOTTO, V.R., KUROSHIMA, K.N., CECANHO, F.,. Poluentes no ambiente estuarino e efeitos da atividade de dragagem. In: BRANCO, J.O., LUNARDON-BRANCO, M.J., BELLOTTO, V.R. (Org.), (Eds.), *Estuário do Rio Itajaí-Açú*, Santa Catarina: caracterização ambiental e alterações antrópicas, Editora UNIVALI, Itajaí, SC., 312p. 105 –126 p, 2009.

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.

BISINOTI, M. C.; JARDIM, W. F. O comportamento do metilmercúrio (metilHg) no ambiente. *Quim. Nova*, Vol. 27, No. 4, 593-600, 2004.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. 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.

BORTOLETTO, M. F.; Análise de especiação de cromo empregando dispositivos DGT modificados com montmorillonita. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná, 2012.

BROOKS, R. R.; SMYTHE, L. E. The Progress Of Analytical Chemistry 1910-1970 . *Talanta*, Volume 22, Issue 6, June 1975, Pages 495-504.

CAMOZZATO, A. S. Avaliação espaço-temporal da hipoxia no estuário do Rio Itajaí-Açu entre os anos de 2003 e 2012. Universidade do Vale do Itajaí – Itajaí – SC – 2013.

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 design 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](http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/rios/variaveis.asp)

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 Materials*, 173, 773, 2010.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. *Química Nova*, 30, 1, 146, 2007.

CONCEIÇÃO, G.; Distribuição de elementos-traço em sedimentos superficiais do rio Itajaí-Mirin em Santa Catarina. Dissertação de mestrado. Universidade regional de Blumenau, 2004.

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 aquatic systems: chemical analysis and speciation; Buffle, J., Horvai, G., Eds.; Wiley: Chichester, 2000.

DENNEY, S.; SHERWOOD, J.; LEYDEN, J. In situ measurements of labile Cu, Cd and Mn in river waters using DGT. *The Science of the Total Environment* 239, 71-80, 1999.

DGT Research, <http://www.dgtresearch.com>, accessed 2013.

DOCEKALOVA H.; DIVIS, P.; Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. *Talanta* 65 1174–1178, 2005.

PELCOVA, P.; DOCEKALOVA, H.; KLECKEROVA, A. Development of the diffusive gradient in thin films technique for the measurement of labile mercury species in waters. *Analytica Chimica Acta*, ACA-233106- 2014.

dos ANJOS, V. E.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Potentialy of the use of montmorillonite in diffusive gradient in thin film (DGT) devices for determination of labile species of Cu, Cr, Cd, Mn, Ni, Pb and Zn in natural waters. *Br. J. Anal Chem*, 04, 187–193, 2011.

dos ANJOS, V. E.; ABATE, G.; GRASSI, M.T. Comparação da labilidade de metais empregando voltametria, difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) e modelo computacional. *Química Nova*, 33, nº 06, 1307 – 1312, 2010.

dos ANJOS, V. E. Desenvolvimento e avaliação de sensores baseados em difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) para o estudo de especiação de metais em águas naturais. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Paraná, 2010.

FAN, H.T.; LIU, J.X.; SUI, D.P.; YAO, H.; YAN, F.; SUN, T.; Use of polymer-bound Schiff base as a new liquid binding agent of diffusive gradients in thin-films for the measurement of labile Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} . *Journal of Hazardous Materials* 260 – 762 – 769, 2013.

FISCHEROVÁ, Z., SZÁKOVÁ J., PAVLÍKOVÁ, D., TLUSTOŠ, P. The application of diffusive gradient technique (DGT) for assessment of changes in Cd, Pb, and Zn mobility in rhizosphere. *Plant Soil Environ* 51, 532–538, 2005.

FORSTNER, U.; WITTMANN, G. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. 2. ed. Revised. New York: Springer-Verlag, 1981, 486 p.

FROIS, S. R.; Grassi, M. T.; FERNANDES, T. C.; BARRETO, R. A. S.; ABATE G. Pré-concentração de Cr(III) e análise de especiação de cromo empregando montmorilonita saturada com íons potássio. *Química Nova*, Vol. 34, No. 3, 462-467, 2011.

FROIS, S. R.; Grassi, M. T.; CAMPOS, M. S.; ABATE G. Determination of Cr(VI) in water samples by ICP-OES after separation of Cr(III) by montmorillonite. *Anal. Methods*, 4, 4389, 2012.

GAO, Y.; CANCK E. De; LEERMAKERS, M.; BAEYENS, W., VOORT, Pascal Van Der. Synthesized mercaptopropyl nanoporous resins in DGT probes for determining dissolved mercury concentrations. *Talanta* 87, 262– 267, 2011.

GAO, Y.; CRAEMER, S. de.; BAEYENS, W.; A novel method for the determination of dissolved methylmercury concentrations using diffusive gradients in thin films technique. *Talanta*, 120 – 470 – 474, 2014.

GARMO, O. A.; ROYSET O.; STEINNES E.; FLATEN T. P.; Performance Study of Diffusive Gradients in Thin Films for 55 Elements. *Analytical Chemistry*, Vol. 75, No. 14, 3573-3580, 2003.

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.

GOOGLE. Google Earth. Google Inc., 2005. Programa de computador. Acessado em janeiro de 2014.

GREGUSOVA, M., DOCEKAL, B.; New resin gel for uranium determination by diffusive gradient in thin films technique. *Analytica Chimica Acta* 684 142–146, 2011

HARPER, M. P; DAVIDSON, W.; TYCH, W. DIFS — a modelling and simulation tool for DGT induced trace metal remobilisation in sediments and soils. *Environmental Modelling & Software*, 15, 55 – 66, 2000.

HAN, S.; NAITO, W.; HANAI, Y.; MASUNAGA, S. Evaluation of trace metals bioavailability i Japanese river waters using DGT and a chemical equilibrium model. *Water Research*, 47 - 4880 - 4892, 2013.

INAP, International Network for Acid Prevention. Diffusive gradients in thin-films (DGT): A technique for determination bioavailable metal concentrations, 2002.

INMETRO, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos. Documento DOQ – CGCRE - 008, Revisão 04 – Julho/2011.

KERSANACH, M. W.; ANDRADE C.F.; de, ZHANG H.; MILANI, M. R.; NIENCHESKI, L. F. H.; In situ Measurement of Trace Metals in Estuarine Waters of Patos Lago on using Diffusive Gradients in Thin Films (DGT). *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 20, No. 2, 333-340, 2009.

KRÜGER, G. C. T.; CARVALHO, C. E. V.; FERREIRA, A. G.; GONÇALVES, G. M.; TRUCCOLO, E. C.; SCHETTINI, C. A. F. Dinâmica de carbono orgânico dissolvido no estuário do rio paraíba do sul, R. J., sob diferentes condições de maré e descarga fluvial. *Atlântica, Rio Grande*, 25(1): 27-33, 2003.

LAITINEN, H. A. History of analytical chemistry in the U.S.A. *Talanta*, Volume 36, Issues 1–2, January – February 1989, Pages 1–9.

LARNER, B. L., SEEN, Andrew J., Evaluation of paper-based diffusive gradients in thin film samplers for trace metal sampling. *Analytica Chimica Acta* 539 349–355, 2005.

MASSCHELEYN, P. H.; PARDUE, J. H.; DELAUNE, R. D. PATRIC, W. H. JR. Chromium redox chemistry in Lower Mississippi Valey bottmland hardwood wetland. *Environmental Science & Technology*, 26, 121, 1992.

MELO, V. F. ; ANDRADE, M. ; GRASSI, M.T. ; CAMPOS, M.S. ; HULMANN, A. ; FAVARETTO, N. Chumbo e zinco em águas e sedimentos de área de mineração de metais pesados. *Química Nova*, v. 35, p. 22-29, 2012.

MENEGÁRIO, A. A.; COLAÇO, C. D; YABUKI, L. N. M.; ALCÂNTARA A. L. Coeficientes de difusão de metais em materiais não convencionais (agarose e acetato de celulose) usados na técnica de difusão em filmes finos por gradientes de concentração. *Quim. Nov*, Vol 35 – 7 - 1-5, 2012.

MENEGÁRIO, A. A. TONELLO, P. S., DURRANT S. F.,;Use of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in agarose gel as a binding agent for diffusive gradients in thin films. *Analytica Chimica Acta* 683 107–112, 2010.

MEYLAN, S.; ODZAK, N.; BEHRA, R.; SIGG, L. Speciation of copper and zinc in natural fresh water: comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models. *Analytica Chimica Acta*, 510, 91-100, 2004.

NRIAGU, J. O.; WONG, H. K. T.; COKER, R. D. Particule and dissolved trace metals in Lake Ontario. *Water Research*, 15, 91, 1981.

de OLIVEIRA R. L. F.; PEDROBOMA J. H.; MENEGÁRIO, A. A.; DOMINGOS, R. N.; PY JÚNIOR, D. A., KIANG, C. H. Determination of in situ speciation of manganese in treated acid mine drainage water by using multiple diffusive gradients in thin films devices. *Analytica Chimica Acta* 799-23-28, 2013.

PELCOVA ,P.; DOCEKALOVA, H.; KLECKEROVA, A., Development of the diffusive gradient in thin films technique for the measurement of labile mercury species in waters, *Analytica Chimica Acta*. Acessado em <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2014.02.013>.

PELFRÊNE, A.; WATERLOT, C.; DOUAY, F.; Investigation of DGT as a metal speciation tool in artificial human gastro intestinal fluids. *Analytica Chimica Acta* 699, 177–186, 2011.

PRESTES, E. C. ; 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 the Brazilian Chemical Society*, v. 17, n.1, p. 53-60, 2006.

REZENDE, E.I.P.; PERALTA-ZAMORA, P.G.; ABATE, G. Estudo de sorção de herbicidas pelos argilominerais Vermiculita e Montmorilonita. *Química Nova*, vol. 34, nº 1 21-27, 2011.

RILEY, 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, L. C. V. Estudo da disponibilidade química de chumbo e arsênio em sedimentos de corrente e colunas de sedimentos no Vale do Ribeira – SP. Universidade Federal Fluminense Centro de Estudos Gerais Instituto de Química – Niteroi – RJ, 2008.

RÖRIG, L. R. Usos múltiplos e qualidade das águas da Bacia do Baixo Itajaí – Açu- SC: Elementos para um gerenciamento integrado. Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, 2005.

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.; TOEPPERWIEN, S.; TOWN, R. M.; UNSWORTH, E.; WARNKEN, K. W.; WENG, L.; XUE, H.; ZHAN G, H. Comparasion of analytical techniques for dynamic trace metal speciation in natural freshwaters. *Environmental science & Technology*, 37, 1261, 2006.

SIGMA-ALDRICH. Disponível em http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Sigma/Product_Information_Sheet/a9539pis.pdf. Acesso fevereiro de 2014.

SILVA, D. D. A. C.; PEREIRA FILHO, J.; Qualidade química da água em função de seu uso na rizicultura irrigada na região do baixo estuário do Rio Itajaí. *Rea – revista de estudos ambientais (online) issn 1983 1501*; v.12, n. 2, p. 26-37, jul./dez. FURB- Blumenau – SC - 2010

SODRÉ, F.F.; PERALTA-ZAMORA, P.G.; GRASSI, M.T. Digestão fotoquímica, assistida por microondas, de águas naturais: aplicação em estudos de partição e especiação do cobre. *Química Nova*, 27,5,695, 2004.

SODRÉ, F.F.; Especiação de cobre em águas naturais: influência de fatores associados á urbanização. Tese de doutoramento. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná – UFPR, PR, Brasil, 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.

SPIRO, Thomas G.; STIGLIANI, William M.. *Química ambiental. [Chemistry of the environment [Inglês]]*. Tradução de Sonia Midori Yamamoto, Revisão Técnica de Reinaldo C. Bazito e Renato S. Freire. 2 ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010. ISBN 9788576051961.

SUNDA, W.; GUILLARD, R. R. L. The relation ship between cupric ion activity and the toxicity of copper to phytoplankton. *Journal of Marine Reseearch*, 34, 4: 511-529, 1976.

TEIXEIRA-NETO, E.; TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. *Química Nova*, 32, 3, 809, 2009.

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; RAPIN, F.; CARIGNAN, R. Trace metals in oxic lake sediments: possible adsorption onto iron oxyhydroxides. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 49, 183, 1985.

THOMPSON, M.; ELLISON, S.L.R.; WOOD, R. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 74, No. 5. pp. 835-855, 2002.

TONELLO P.S., Uso das técnicas por difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) e ultrafiltração com fluxo tangencial no estudo da labilidade de Al(III) e Cu(II) em sistemas aquáticos. Tese de Doutorado. Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista 2009.

TONIETTO, A. E. Especificação 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.

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.

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.

ZHANG, H.; DAVISON, W. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367, 546-548, 1994.

ZHANG, H.; DAVISON, W.; Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 67, 19, 3391-3400, 1995.

ZHANG, H.; DAVISON, W.; GADE, R.; KOBAYASHI, T. In situ measurement of phosphate in natural waters using DGT. *Analytica Chimica Acta*, 370, 29-38, 1998.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Diffusional characteristics of hydrogel used in DGT and DET techniques. *Analytica Chimica Acta*, 329 – 398, 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. ;Z HAO, F. J. ; SUN. B.; DAVISON, B.; MCGRATH, S. P. A new method to measure effective soil solution concentration predicts Cu availability to plants. *Environmental Science & Technology*, 35, 2602-2607, 2001.

ZHAO, W. Li, H.; TEASDALE, P.R.; JOHN, R.; ZHANG, S.; Application of a cellulose phosphate ion exchange membrane as abinding phase in the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals. *Analytica Chimica Acta* 464 - 331–339, 2002.

ZHU, J.; COZZOLINO, V.; PIGNA, M.; HUANG , Q.; CAPORALE, A. G.; VIOLANTE, A. Sorption of Cu, Pb and Cr on Na-montmorillonite: Competition and effect of major elements. *Chemosphere* 84, 484–489, 2011.

ZUMACH, R.; Enquadramento de curso de água: Rio Itajaí-açu e seus principais afluentes em Blumenau. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.