

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

KAREN SILVA LUKO

DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO EM ÁGUAS USANDO A TÉCNICA DE DIFUSÃO
EM FILMES FINOS POR GRADIENTES DE CONCENTRAÇÃO

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

Orientador: Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

Rio Claro - SP

551.9 Luko, Karen Silva
L954d Determinação de vanádio em águas usando a técnica
difusão em filmes finos por gradientes de concentração /
Karen Silva Luko. - Rio Claro, 2015
57 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Amauri Antonio Menegário

1. Geoquímica. 2. ICP-MS. 3. DGT. 4. Amberlite IRA
410. I. Título.

KAREN SILVA LUKO

DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO EM ÁGUAS USANDO A TÉCNICA DE DIFUSÃO
EM FILMES FINOS POR GRADIENTES DE CONCENTRAÇÃO

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

Comissão Examinadora

Rio Claro, SP
2015

Dedicatória

Aos meus pais, Pedro e Tereza, pelo trabalho duro e por acreditarem em mim.

Agradecimentos

Por este dois anos, agradeço

Ao Prof. Amauri, por ter aceitado me orientar, pela confiança, pelas sugestões, pela paciência, pelos recursos e infraestrutura disponibilizados.

Ao pós-doutorando Carlos Alfredo Suárez pela paciência, sugestões e colaboração diárias ao longo do desenvolvimento desta pesquisa.

Aos meus colegas grupo GEMB pelo conhecimento compartilhado, pelo tempo e paciência dispendidos e por fazerem destes dois anos um período especial e prazeroso.

Aos funcionários do CEA pelo apoio técnico e administrativo essencial para cumprimento em cada etapa deste processo.

A minha família e amigos pela compreensão, apoio e carinho, em todos os momentos e aspectos de minha vida.

Ao Zé, por estar sempre ao meu lado.

À Rosângela, secretária da pós-graduação, pelas inúmeras orientações, de maneira sempre acolhedora.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo custeio de despesas.

“O que destrói a humanidade: a política, sem princípios; o prazer, sem compromisso; a riqueza, sem trabalho; a sabedoria, sem caráter; os negócios, sem moral; a Ciência, sem humanidade; a oração, sem caridade.”

(Mahatma Gandhi)

DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO EM ÁGUAS USANDO A TÉCNICA DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTES DE CONCENTRAÇÃO

Resumo

A técnica de difusão em filmes finos por gradientes de concentração (DGT) permite avaliar *in situ* quantitativamente a concentração lábil dos metais por meio da imersão de um dispositivo no sistema aquático. A DGT pode ser utilizada para diferentes metais, porém esta flexibilidade depende de adaptações, principalmente em relação ao agente ligante a ser utilizado. Neste estudo, foi avaliada a resina Amberlite IRA 410 como agente ligante na DGT para a amostragem de vanádio em águas naturais, seguida da determinação por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente. Agarose 1,5% (0,08 cm) foi utilizada como camada difusiva. Usando o dispositivo desenvolvido foram realizadas imersões em períodos variados (4 a 72 h). O experimento foi conduzido a $23,5 \pm 0,5$ ° C utilizando uma solução-estoque de V (V) (força iônica $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ e pH 5,5). Também foi avaliado o efeito da força iônica ($0,0003 - 1 \text{ mol L}^{-1}$) e pH (3, 5, 7 e 9) na retenção do analito. Testes (extração em fase sólida) com os discos mostraram capacidade de troca de $40,8 \mu\text{g V g de resina}^{-1}$. Foi obtido fator de eluição de $0,86 \pm 0,05$. A curva de imersão foi caracterizada por excelente correlação linear ($R^2 = 0,9964$) e retenção significativa do V no ligante (coeficiente angular $> 0,0016 \text{ ng s}^{-1}$). O coeficiente de difusão obtido ($7,13 \pm 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) foi concordante com o valor esperado ($6,66 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) sugerindo que o agente ligante desenvolvido foi efetivo. A retenção de V só foi significativamente afetada para soluções com força iônica a partir de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, e foi eficiente para toda faixa de pH estudada. Ainda, a técnica propiciou redução na interferência do Cl^- na determinação de V por ICP-MS, quando comparados os valores obtidos a partir desta técnica e os valores obtidos pela medida direta da concentração da solução. Os demais interferentes estudados não apresentaram influência significativa na retenção do analito. Testes realizados em água doce sintética e em água de rio natural mostram que o desempenho da técnica apresentada foi satisfatório, com recuperação de 96% a 110% e 93% a 109%, respectivamente. O desempenho *in situ* também foi eficiente, com recuperação de 95% do teor de V dissolvido. Os resultados mostram que o material desenvolvido foi efetivo como agente ligante da DGT pode ser utilizado com sucesso para determinação de V em amostras de água.

Palavras-chave: ICP-MS, DGT, Amberlite IRA 410.

Abstract

The Diffusion Gradients in Thin Films technique (DGT) allows the *in situ* quantitative evaluation of the concentration of labile metals by deploying the device in an aquatic system. DGT can be used for different metals, but some adjustments are required, especially in relation to the binding layer to be used. In this study, Amberlite IRA 410 resin was evaluated as the binding layer for vanadium sampling by DGT in natural waters, which was then determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. 1.5% agarose (0.08 cm) was used as the diffusive layer. By using the developed device, deployments were carried out at varying times (4 to 72 h). The experiment was conducted using a V-stock solution (V) and keeping some conditions stable as $T=23.5 \pm 0.5$ ° C, ionic strength 0.03 mol L^{-1} and $\text{pH}=5.5$. It was also evaluated the effect of ionic strength (0.0003 to 1 mol L^{-1}) and pH (3, 5, 7 and 9) on the retention of the analyte. Tests (solid phase extraction) aiming to evaluate discs exchange capacity showed a value of $40.8 \mu\text{g V}^{-1} \text{ g resin}$. An elution factor of 0.86 ± 0.05 was obtained. Immersion curve was characterized by excellent linear correlation ($R^2 = 0.9964$) and a significant retention of V by the binding layer (slope $> 0.0016 \text{ ng s}^{-1}$). Diffusion coefficient of $7.13 \pm 0.3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ was obtained in agreement with the expected value ($6.66 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) suggesting that the developed binding agent is effective. The V uptake was not significantly affected for solutions with ionic strength up to 0.3 mol L^{-1} , and it was efficient for the entire studied pH range. Furthermore, the technique provided a Cl^- interference reduction in the V determination by ICP-MS, comparing the values obtained from this technique and the values obtained by direct measurement of the concentration of the solution. Tests carried out to identify other possible interfering ions showed no significant interfering influences on the retention of the analyte. Tests on synthetic and natural freshwater showed that the performance of the described technique was satisfactory, with uptakes from 96% to 110% and 109% to 93%, respectively. The uptake of *in situ* deployment was also efficient, as the uptake of V by DGT matched 104% of dissolved V measured by direct determination. The results showed the developed approach was effective as a binding layer for DGT and can be successfully used for the determination of V in water samples.

Keywords: ICP-MS, DGT, Amberlite IRA 410.

Lista de Figuras

Figura 1: Processos influentes na deposição de vanádio e sua conseqüente acumulação em rochas carbonáticas.....	9
Figura 2: Esquema da montagem do dispositivo DGT.....	13
Figura 3: Agarose 1,5% (m/v) para gel difusivo.....	21
Figura 4: preparo do agente ligante. a) seleção dos grânulos. b) imobilização em agarose 3%. c) corte dos discos.....	22
Figura 5: Dispositivos DGT montados.....	23
Figura 6: teste de retenção. Discos de Amberlite IRA 410 imersos em soluções de concentrações crescentes de V.....	24
Figura 7: Filtragem dos discos após eluição em HNO ₃ 1 mol L ⁻¹	25
Figura 8: Dispositivos DGT imersos em solução	27
Figura 9: Faixa linear até 24 h de retenção de V Massa (ng) por tempo – teste I.....	33
Figura 10: Faixa linear até 36 h de retenção de V Massa (ng) por tempo - teste II.....	34
Figura 11: Variação da relação da concentração dada pela DGT e concentração obtida por medida direta das aliquotas em função da força iônica.....	37
Figura 12: Variação da relação da concentração dada pela DGT e concentração obtida por medida direta das aliquotas em função do pH.....	38

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Características da resina Amberlite IRA-410.	22
Tabela 2 - valores para fator de eluição (FE).....	31
Tabela 3 - Retenção de V em discos de Amberlite IRA 410 em função do tempo (Teste I).....	33
Tabela 4 - Retenção de V em discos de Amberlite IRA 410 em função do tempo (Teste II).....	34
Tabela 5 - comparação dos valores de D obtidos para Amberlite IRA-410 e demais ligantes testados em estudos anteriores.....	36
Tabela 6 - Efeito de íons interferentes na recuperação de V por Amberlite IRA 410.....	39
Tabela 7 - Efeito da interferência do Cl ⁻ na determinação de V por ICP-MS.....	42
Tabela 8 - Recuperação de V por discos de Amberlite IRA-410 e Ferroína em soluções sintéticas.....	43
Tabela 9 - Recuperação de V em amostras reais por Amberlite IRA 410.....	42
Tabela 10 - Caracterização das amostras de água reais.....	42
Tabela 11 - Recuperação de V pela Amberlite IRA 410 <i>in situ</i>	43
Tabela 12 - Caracterização do Rio Piracicaba, São Paulo, SP.....	45

SUMÁRIO

1. Introdução	4
2. Objetivo	7
3. Revisão de literatura	7
3.1. Vanádio	7
3.2. ICP-MS	10
3.3. DGT	12
3.3.1. DGT na determinação de V	15
4. Material e Métodos	16
4.1. Área de Aplicação do Método	16
4.2. Material	17
4.3. Preparo de soluções	19
4.3.1. Solução-estoque de V	19
4.3.2. Preparo da solução NaNO_3	20
4.3.3. Solução de NaCl	20
4.4. Métodos	20
4.4.1. Preparo do filtro de acetato de celulose	20
4.4.2. Preparo do gel difusivo de agarose	21
4.4.3. Preparo do agente ligante de Amberlite IRA 410 imobilizada em agarose	21
4.4.4. Montagem dos dispositivos	23
4.4.5. Retenção de V e fator de eluição	23
4.4.6. Eluição	24
4.4.7. Procedimentos gerais	25

4.4.8. Coeficiente de difusão (Curvas de imersão).....	27
4.4.9. Influência da força iônica	28
4.4.10. Influência do pH	28
4.4.11. Efeito Interferente do PO_4^{3-} e SO_4^{2-}	29
4.4.13. Recuperação em amostras reais	29
4.4.14. Desempenho em amostras sintéticas	30
4.4.15. Desempenho <i>In situ</i>	31
5. Resultados e discussão	31
5.1. Desempenho dos discos	31
5.2. Extração em fase sólida e fator de eluição	31
5.3. Coeficiente de difusão	32
5.4. Influência da força iônica.....	36
5.5. Influência do pH.....	37
5.6. Efeito dos Interferentes	39
5.7. Recuperação em amostras sintéticas	41
5.8. Recuperação em amostras reais	42
5.9. Teste de Recuperação <i>in situ</i>	43
6. Conclusão e considerações finais	44
7. Referências Bibliográficas.....	46

1. Introdução

O vanádio (V) é um metal de transição que apresenta número atômico igual a 23, sendo seu isótopo mais abundante o ^{51}V . A abundância do V na natureza é de 0,0014% (COTTON et al., 1999), estando amplamente disperso em depósitos de ferro, argila e basaltos. No entanto, é na matéria orgânica fossilizada que este elemento tem sua ocorrência mais importante (REHDER, 1995), como óleo cru, xistos e calcários betuminosos, cuja concentração irá variar de acordo com a região de formação (COTTON et al., 1999).

A principal via de contaminação do meio por V é a emissão de material particulado para a atmosfera, sendo então carregado para o solo e os oceanos, bem como outros corpos de água (HOPE, 1997).

Em 2013, Žibret et al. encontraram altos níveis de V em análise da poeira dos arredores de quatro indústrias de fundição de metais. Ainda era possível encontrar níveis acima do padrão para este metal mesmo a uma distância de 20 km da área fonte. Dados da Organização Mundial da Saúde (2001) estimam que, das 64 mil toneladas de V emitidas por ano mundialmente para a atmosfera, 55,6 mil toneladas provém da queima de combustíveis fósseis (COSTIGAN, CARY e DOBSON, 2001).

Embora muitos estudos dediquem-se ao desenvolvimento de meios para a remoção de metais do petróleo e água produzida (WELTER et al., 2009; FU e WANG, 2011; GAGNON et al., 2012), estes permanecem nos resíduos gerados, o que pode resultar em contaminação caso o descarte seja inadequado (AMORIM et al., 2007). Desta forma, este elemento demonstra potencial para ser usado como indicador de poluição por hidrocarbonetos (SOLDI et al., 1996).

Assim como V, alto teor de Cl^- tem sido associado a regiões industrializadas, visto que atividades como irrigação, uso de fertilizante agrícolas e atividades mineração são responsáveis pelo maior aporte deste ânion a efluentes. Teores de Cl^- muito superiores às médias deste ânion para águas doces foram reportado para rios em regiões de mineração de KCL para produção de fertilizantes e em áreas onde este é usado para a remoção de gelo em estradas (CAÑEDO-ARGÜELLES et al.,

2013).As espécies de metais presentes em ambientes aquáticos, como em outros meios, estão sujeitas às variações das características físicas do meio. A toxicidade dos metais pesados é influenciada por inúmeros fatores, tais como se a forma em que se encontram no meio é solúvel, podendo estar biodisponível; sinergia com outros metais; fatores ambientais, como pH, salinidade, temperatura, oxigênio dissolvido; e características biológicas e comportamentais do organismo exposto (MELO, 2003).

Visto que a presença de um metal pesado não significa necessariamente prejuízos à biota, pois o mesmo precisa estar biodisponível para ser assimilado pelos seres vivos, é imprescindível a determinação da forma lábil do metal (PYRZINSKA e WIERZBICKI, 2004). Entre outros fatores, a labilidade de um íon depende de sua mobilidade, ou seja, se o íon desloca-se livremente por difusão molecular, é transportado por colóides ou está adsorvido a sólidos (BUFFLE e HORVAI, 2000).

Segundo Buffle e Horvai (2000), as técnicas de monitoramento de sistemas aquáticos mais empregadas atualmente requerem que a coleta da amostra e sua armazenagem sejam feitas em campo, enquanto o preparo e análise sejam feitas no laboratório. Quando a análise acontece apenas posteriormente, dados importantes podem ser prejudicados, principalmente em pesquisas que visam à determinação do analito em níveis de concentrações muito baixos.

Muitos compostos e elementos podem ser subestimados devido a perdas por adsorção a superfícies de materiais de armazenamento de amostra. Outro fator que pode acarretar alterações em propriedades da amostra é o reequilíbrio gasoso da mesma com a atmosfera, devido a variações na pressão atmosférica. Este reequilíbrio, no caso de gases com propriedades ácido-base, como o CO₂, pode levar a mudanças no pH que modifiquem a especiação do composto. Além disso, a composição da amostra pode ser afetada por atividade microbológica. Considerando o grande impacto que estes fatores podem causar ao resultado final, são necessários meios para contorná-los, sendo que um caminho bastante simples e eficiente para minimizá-los é através do uso de técnicas de detecção de concentrações traço *in situ*.

A técnica de difusão em filmes finos por gradientes de concentração (DGT) permite avaliar *in situ* quantitativamente a concentração lábil dos metais por meio da imersão de um dispositivo em sistemas aquáticos, tanto em águas doces quanto salgadas.

Um importante atributo da DGT é sua simplicidade. Ainda, a amostragem por DGT não altera estado de oxidação das espécies - o que é muito frequente em análises *ex situ* -, pré-concentra os íons, pode ser multielementar e fornece as concentrações médias em soluções com grandes variações ao longo do tempo (ZHANG e DAVISON, 1995).

A DGT pode ser utilizada para diferentes metais, porém esta flexibilidade depende de adaptações, principalmente em relação à membrana ligante a ser utilizada. Além disso, a escolha do agente para a eluição do metal deve levar em consideração o material utilizado, pois também pode afetá-lo (HUTCHINS et al., 2012; TURNER et al., 2012; OLIVEIRA et al., 2012).

O agente ligante mais comumente utilizado é a CHELEX-100 imobilizada em um gel de poliácridamida, o que possibilita a determinação de Pb, Zn, Co, Ni, Cu, Cd, Al, Mn, Ga, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y (GARMO et al., 2003). Para espécies aniônicas, inúmeros estudos foram realizados, resultando no desenvolvimento de ligantes alternativos, como ferroína (ÖSTERLUND et al., 2010), DE81 (LI et al., 2007) e Amberlite IRA 910 (ROLISOLA et al., 2014). No entanto, ainda há poucos métodos desenvolvidos para determinação de alguns elementos, dentre eles, o V.

Considerando-se a baixa abundância que o V apresenta em condições naturais, fica evidente a importância de se desenvolver um método de pré-concentração eficiente para este metal, associado a uma técnica analítica que permita limites de quantificação bastante baixos.

A Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) se destaca pelos baixos limites de quantificação que proporciona, além de fornecer a possibilidade de análises de determinação multielementar simultânea. Tais vantagens em relação a outras técnicas analíticas fazem com que a ICP-MS seja bastante empregada atualmente. No entanto, sua utilização é passível de interferências poliatômicas, o que dificulta a determinação de alguns elementos. Em amostras ricas em Cl, a formação de $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ interfere no ^{51}V , isótopo mais abundante do elemento (99,76%).

A Amberlite IRA-410 é uma resina de troca aniônica fortemente básica comercializada com Cl^- como contra-íon., amplamente empregada para remoção de NO_3^- e F^- de efluentes (CHABANI e BENSMAILI, 2005). Sendo a afinidade desta resina menor para Cl^- que para V, esta apresenta potencial para que a pré-concentração pelo ligante ocorra de maneira mais eficiente para o V que para o Cl^- , minimizando a interferência do Cl^- durante a determinação de V por ICP-MS.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método para determinação de concentrações de V em nível sub ng mL^{-1} utilizando-se a técnica DGT e aplicá-lo em águas doce naturais. Ainda, visou-se a determinação de V por ICP-MS através do método desenvolvido, minimizando a interferência de Cl^- nesta técnica.

3. Revisão de literatura

3.1. Vanádio

O V está distribuído uniformemente na natureza, com raros depósitos de alta concentração. Não é encontrado naturalmente em sua forma elementar, mas sempre associado a outros elementos, como S, O e Cl (COTTON et al., 1999).

Entre os minerais em que está presente, destacam-se a vanadita $[\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2]$, a carnotita $[\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4) \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ (GREENSTEIN, 2007) e a patronita (VS_4). Sendo a carnotita principalmente explorada para a mineração de U, o V é então gerado como resíduo, tendo como destino os efluentes próximos aos depósitos deste minério (COTTON et al., 1999).

A maior parte do V usado na indústria provém da titanomagnetita, que contém 0,8% do elemento (REHDER, 1995). Este metal é empregado principalmente

na produção de aços especiais de Fe -V usados na fabricação de ferramentas mecânicas; juntamente com outros metais - como Cu, Cr, Co e Ti -, para a composição de ligas resistentes à corrosão e à temperatura, que têm grande aplicação na indústria aeronáutica; no refino do Fe; na fabricação de pigmentos e tintas; e, sob a forma de V_2O_5 , como um catalisador na indústria farmacêutica (ALESSIO et al., 1988 apud SCHALLER, 1994).

Os diversos estados de oxidação que este elemento pode apresentar confere uma complexidade superior a de outros metais. No pH de águas naturais (4-9), são encontrados vanádio III, IV e V, sendo IV e V mais comuns e tendo essas duas espécies diferenças nutricionais e toxicológicas. Por não apresentar a tendência de se complexar com ligantes inorgânicos inertes, o V(V) é o mais solúvel (WANTY, 1986; WEHRLI e STUMM, 1989 apud BREIT e WANTY, 1990), sendo a espécie deste metal apontada como biodisponível.

No caso de uma bacia sedimentar, a presença de áreas de baixa taxa de deposição de sedimento são cruciais para o enriquecimento do elemento. Ainda, matéria orgânica e presença de condições redutoras têm papel fundamental na deposição de vanádio em bacias sedimentares e justificam a maior concentração de vanádio em rochas carbonáticas (SZALAY e SZILAGYI, 1967; GOODMAN e CHESHIRE, 1975; WILSON e WEBER, 1979 apud BREIT e WANTY, 1990). Como visto na Figura 1, em condições oxidantes, V(V) é a forma dominante, sendo reduzido a V(IV) na presença de matéria orgânica e em condições redutoras. Quando a disponibilidade de oxigênio é ainda menor, outros íons, como sulfetos, o reduzem a V(III).

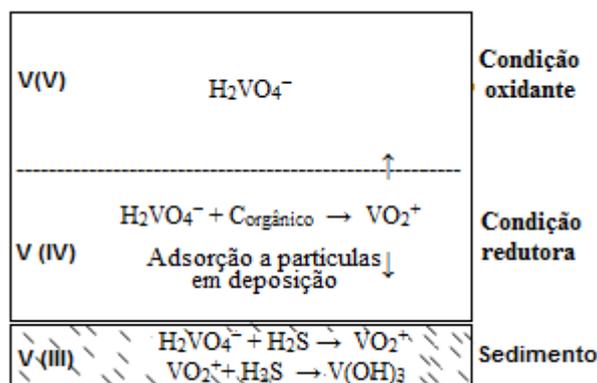


Figura 1: Processos influentes na deposição de vanádio e sua consequente acumulação em rochas carbonáticas. Adaptado de BREIT e WANTY, 1990

O vanádio é apontado como elemento essencial, estando presente na maioria das células animais e vegetais. Tanto suas espécies aniônicas quanto catiônicas podem participar em processos biológicos, característica também observada para o Mo. Suas formas aniônicas se comportam de maneira bastante semelhante a fosfatos, no entanto, suas formas catiônicas comportam-se como típico metal de transição (THOMPSON et al., 1999 apud PYRZYNSKA e WIEZBICKI, 2004).

Estudos anteriores relatam que a presença deste metal pode interferir na produção de enzimas, como ATPases, em sistemas biológicos (MUKHERJEE et al., 2004). No entanto, V tem sido estudado no tratamento de diabetes, sendo o seu emprego terapêutico dificultado por efeitos colaterais associados à necessidade de utilizá-lo em altas doses, uma vez que o mesmo tem baixa absorção no sistema digestório em sua forma inorgânica (PILLAI et al., 2013).

Como muitos outros metais, seus benefícios restringem-se à exposição a baixas concentrações (PYRZYNSKA e WIERBICKI, 2004), o que evidencia a importância do monitoramento da concentração deste elemento no meio ambiente.

Fatores como bioacumulação podem agravar os prejuízos da contaminação para a fauna, sendo que a ocorrência deste fenômeno para o V ainda é pouco conhecida, tendo sido identificada, até o momento, acumulação deste metal, em concentrações superiores a da água ao redor, em alguns representantes dos tunicados,

dos cogumelos e das ascídeas (REDHER, 2003 apud PYRZYNSKA e WIEZBICKI, 2004).

Em vista do potencial tóxico do vanádio, padrões de controle da contaminação do mesmo foram determinados nas resoluções:

- CONAMA nº 235/1998, enquadra resíduos e cinzas que contêm V como perigosos, inseridos na classe I (importação proibida);
- CONAMA nº 316/2002, que trata do sistema de tratamento térmico de resíduos e estabelece limites para emissões de poluentes atmosféricos contendo V em 7 mg m^{-3} (classe III);
- ABNT NBR 10004/2004 reporta V_2O_5 como substância que confere periculosidade aos resíduos, por apresentar toxicidade;
- e CONAMA nº 393/2007, que dispõe sobre o descarte contínuo de água produzida em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, exige monitoramento semestral para identificação de diversos compostos, dentre eles o V.

3.2. ICP-MS

A Espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente conquistou grande espaço em análises químicas para a quantificação em nível sub ng mL^{-1} , assim como na análise de isótopos. A técnica encontrou aceitação por apresentar alta sensibilidade, baixos limites de detecção e a possibilidade de análise multielementar simultânea com pequenos volumes de amostra. Ainda, a mesma se destaca por sua versatilidade, sendo aplicável a diversas áreas do conhecimento, influenciando muitos campos da ciência, desde pesquisas biológicas, geológicas, com materiais e no campo ambiental.

Dentre os componentes do ICP-MS, destacam-se o sistema de introdução de amostra, geralmente através de um nebulizador; a fonte de ionização que, no caso do ICP-MS, é o plasma acoplado indutivamente; o analisador de massas, como o quadupolo, e o sistema de detecção de íons (BECKER, 2007).

A técnica baseia-se no fato de que cada elemento apresenta ao menos um isótopo cuja razão entre a massa e a carga do mesmo seja exclusiva. Os compostos químicos contidos na solução são decompostos em sua constituição atômica pelo plasma acoplado indutivamente, sendo ionizados com um elevado grau de ionização (90% para maioria dos elementos) formando uma fração de íons de cargas múltiplas (<1%) muito pequena. O analisador de massas separa os íons através de sua razão massa/carga, sendo estes então detectados pelo eletromultiplicador.

No entanto, um fator que pode prejudicar significativamente as análises por ICP-MS é ocorrência de interferências de diversas origens, que podem afetar os limites de detecção (BECKER e DIETZE, 1998) e a exatidão. Estas interferências são comumente classificadas, quanto a sua origem, em interferências espectrais e não espectrais.

As interferências espectrais provêm da ocorrência de valores de massas coincidentes, o que pode acontecer devido à presença de isótopos de diferentes elementos, formação de óxidos, íons dupla carga, hidróxidos e íons poliatômicos. Muitas vezes, estas interferências decorrem da presença de íons interferentes na matriz complexa da amostra ou das condições operacionais em que a análise é realizada.

No caso das interferências não-espectrais, as alterações na sensibilidade do equipamento podem ocorrer tanto pela diminuição da eficiência de nebulização, por exemplo, pela obstrução do nebulizador, quanto por interferências de matriz, em que a alta concentração de íons no plasma faz com que alguns destes sejam expulsos do feixe, sendo a determinação de sua quantidade subestimada (THOMPSON E WALSH, 1989).

Estas interferências dificultam a análise de alguns elementos por ICP-MS, sendo necessário recorrer a procedimentos e, muitas vezes, associação com outras técnicas, para superá-las. Existem muitos caminhos para minimizar ou eliminar o efeito de interferentes, sendo que, na escolha de qual utilizar, deve-se considerar as características da matriz a se trabalhar.

Em 2002, Huang et al. propuseram a separação de V, Mo e W em matrizes complexas, por cromatografia de íons acoplada a ICP-MS utilizando duas resinas ligantes como fase estacionária. Foram testadas resinas bis(2-aminoethylthio)

methylated (BAETM) e γ -aminobutyrohydroxamate (γ -ABHX), sendo que a última apresentou melhor desempenho em amostra de água do mar artificial, mas para o V o efeito matriz ainda foi persistente.

Garcia-Sanchez et al. (2004) propuseram um método para separação de V(V) e V(IV) e minimização da interferência do $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ em linha, através de um sistema com capilar de sílica fundida acoplado a um nebulizador de injeção direta. Os capilares foram tratados com diferentes reagentes de troca aniônica e catiônica, sendo selecionado o (3-aminopropyl) trimethoxy silano, que tanto reteve o Cl^- quanto permitiu a especiação do analito na faixa de pH 2-4.

Bednar (2009) determinou V em águas com alto teor de Cl^- por ICP-MS com célula de colisão utilizando oxigênio como gás de reação. Neste trabalho, buscou-se a superação da interferência do $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ na massa 51. Para tanto, foi induzida a formação de $^{51}\text{V}^{16}\text{O}$, para que se pudesse realizar a leitura do analito na massa 67, em que a interferência do $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ já não ocorre. Ainda, a interferência isobárica que pode ocorrer pela presença de ^{67}Zn foi corrigida através de uma equação de correção utilizando-se o isótopo ^{68}Zn . Este método se mostrou eficiente, podendo ser utilizado para matrizes com alta concentração de Cl^- , mas, no entanto, ainda está suscetível a possíveis interferentes no ^{68}Zn .

3.3. DGT

A técnica DGT foi proposta em 1995 por Zhang e Davison, para a amostragem passiva *in situ* de metais, a partir do acúmulo constante de formas lábeis em um ligante, por meio da imersão de um dispositivo em sistemas aquáticos.

A estrutura básica deste dispositivo pode ser observada na figura 2 e consiste no arranjo de três camadas de membranas com funções distintas.

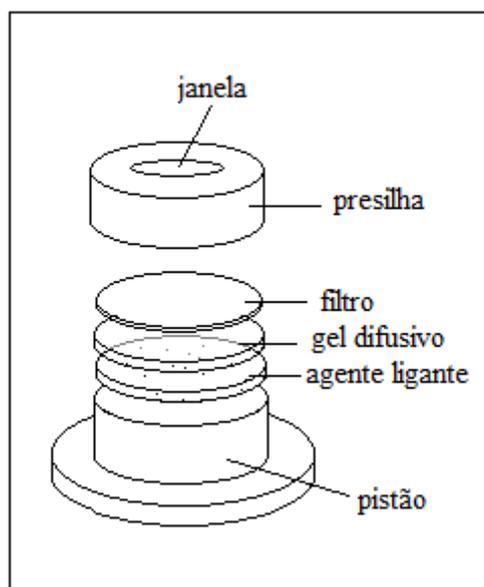


Figura 2: Esquema da montagem do dispositivo DGT. Adaptado de Zhang e Davison (1995)

Externamente, é colocado o filtro, geralmente de acetato ou nitrato de celulose, responsável por evitar o acúmulo de material particulado nas camadas seguintes. Na porção central, tem lugar o gel difusivo, comumente constituído de poliacrilamida, responsável por garantir que o transporte de íons em direção ao ligante ocorra exclusivamente por difusão molecular, sendo possível, desta forma, utilizar a 1ª Lei de Fick para os cálculos da concentração da solução. Ainda, o gel difusivo tem por função selecionar o tamanho dos íons que chegarão à membrana seguinte, permitindo o prosseguimento apenas das formas lábeis, geralmente menores. Por último, na porção mais interna, é acomodado o agente ligante, que deve ter afinidade pelo elemento de interesse, variando assim de acordo com o metal a ser analisado.

Estas camadas devem ser dispostas, necessariamente nesta ordem, sobre um suporte de polipropileno— o pistão — que é então sobreposto pela presilha, invólucro que contém uma abertura de 20 mm de diâmetro, responsável por permitir que o contato das camadas com a solução ocorra exclusivamente através da área conhecida desta janela.

O dispositivo é imerso em um sistema aquático onde os íons presentes na solução migram em direção ao agente ligante. Para alcançarem o ligante, estes íons

precisam atravessar a camada de gel difusivo - de espessura (Δg , em cm) e área (A , em cm^2) conhecidas - que os separa, a uma taxa característica para cada íon, denominada coeficiente de difusão (D , em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), que deve ser semelhante ao transporte dos mesmos na água.

Após poucos minutos de imersão, atinge-se um estado de equilíbrio, com um gradiente de concentração constante e, conseqüentemente, um acúmulo linear de massa do analito no agente ligante (DAVISON et al., 2000). Assim, conhecendo-se a massa do íon (M , em ng) acumulada no agente ligante, o tempo de imersão e o coeficiente de difusão, pode-se determinar, através da 1ª lei de difusão de Fick, a concentração do íon em solução (C_s , em ng mL^{-1}).

Detalhadamente, o fluxo de íons (F) através do gel é calculado segundo a seguinte equação:

$$F = D C_s \Delta g^{-1} \quad (\text{equação 1})$$

Ainda, o fluxo pode ser determinado em função da massa de íons que atravessam a área do gel em um intervalo de tempo (t , em segundos):

$$F = M (A t)^{-1} \quad (\text{equação 2})$$

A partir das duas equações descritas acima, determina-se a concentração do analito na solução:

$$C_s = M \Delta g (D t A)^{-1} \quad (\text{equação 3})$$

A massa do íon acumulado no agente ligante é obtida, através da eluição do ligante e subsequente determinação da concentração do eluído (C_e , ng mL^{-1}) por uma técnica analítica apropriada, por exemplo, espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS).

$$M = C_e (V_{\text{ác}} + V_{\text{gel}}) F_E^{-1} \quad (\text{equação 4})$$

Sendo:

$V_{\text{ác}}$ = volume de ácido utilizado na eluição (mL)

V_{gel} = volume do agente ligante (mL)

F_E = fator de eluição

A partir do valor da massa do íon retido pelo agente ligante calculado através da equação 4, obtém-se a concentração dos íons em solução (C_s) utilizando-se a equação 3. O coeficiente de difusão é determinado expressando a equação 3 da seguinte maneira:

$$D = M \Delta g (C_s t A)^{-1} \quad (\text{equação 5})$$

3.3.1. DGT na determinação de V

Em 2010, Österlund et al. testaram a eficiência de ferroína (*ferrihydrate-backed*) imobilizada em gel de poliácridamida como agente ligante na DGT para a determinação do íon vanadato, entre outros quatro ânions em água doce, com o auxílio da espectrometria de massas com setor eletromagnético com plasma indutivamente acoplado (ICP-SFMS). Para a faixa de pH estudada (4-10), o método foi considerado eficiente. Obteve-se o coeficiente de difusão de $6,66 \pm 0,67 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, calculado a partir da média dos coeficientes de difusão obtidos em testes com diferentes valores de pH. O efeito da força iônica ou interferentes não foi reportado, no entanto o desempenho dos dispositivos *in situ* foi considerado satisfatório.

Luo et al. (2010) estudaram o desempenho da ferroína para determinação de As (V), Se (VI), V (V), e Sb (V) em soluções sintéticas. O agente ligante foi preparado através de uma forma não convencional (*precipitated ferrihydrate*). Desta forma, foram obtidos menores limites de detecção para a técnica DGT, tendo ainda alcançado maior capacidade de troca, devido a maior superfície de contato do hidróxido de ferro neste preparo. O coeficiente de difusão reportado para V(V) foi $6,5 \pm 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. O método desenvolvido foi considerado satisfatório para determinação de V para força iônica entre 0,001-0,1 mol L⁻¹ e pH de 6 – 8. A queda na retenção do V observada em pH < 6 foi atribuída a maior presença de VO₂⁺ nesta faixa, que teria afinidade reduzida pelo ligante. Desta forma, este método é indicado somente para águas cujo pH encontre-se próximo a neutralidade.

Panther et al. (2013) avaliaram o ligante preparado a partir de dióxido de titânio Metsorb (TM) na determinação de As(V), V(V), Sb(V), Mo (VI), W(VI) e fósforo reativo dissolvido em água doce e salgada sintéticas por ICP-MS. O

coeficiente de difusão para o V foi calculado a partir da câmara de difusão e da técnica DGT, sendo $7,14 \pm 0,04 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $8,02 \pm 0,35 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente. Para o V, o método teve bom desempenho para toda faixa de força iônica estudada ($0,001 - 0,7 \text{ mol L}^{-1}$). Quanto ao pH, no entanto, para valores de aproximadamente 4, o ligante subestimou a concentração do analito, provavelmente pela menor afinidade do ligante a VO_2^+ , assim como reportado por Luo et al. (2010). Para água do mar sintética, sob as condições de $\text{pH}=8,3$, salinidade de 34,6‰, 24, 8°C e $12 \text{ ng mL}^{-1} \text{ V (V)}$ o desempenho do Metsorb foi satisfatório pelo período estudado de quatro dias.

Price et al. (2013) comparou ferroína e Metsorb (TM) para As(III), As(V), Se(IV), Se(VI), PO_4^{3-} e V(V) por ICP-MS, para água doce sintética e para água salgada. Para V(V), o coeficiente de difusão encontrado para água doce sintética foi $6,70 \pm 0,06 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ por câmara de difusão e $6,73 \pm 0,08 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pela DGT. Para água salgada, os resultados foram $6,01 \pm 0,09 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ por câmara de difusão e $6,05 \pm 0,10 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pela DGT. Devido a capacidade de troca poder ser excedida, os autores recomendam o uso de ambos ligantes para estes ânions em até 2 dias, no caso de água salgada. Ainda, o pH da água salgada diminuiu a afinidade de V pelos ligantes.

Exceto pelo trabalho de Österlund et al. (2010), que utilizou o ICP-SFMS, técnica não passível de interferência por $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$, nenhuma interferência espectral nas determinações de V por ICP-MS foi reportada nos demais trabalhos.

4. Material e Métodos

4.1. Área de Aplicação do Método

Bacia do PCJ, SP

A Bacia dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (PCJ) abrange os Estados de Minas Gerais e São Paulo, sendo que 14.177,77 km² correspondem ao território paulistano e 11.442,82 km² correspondem à bacia do rio Piracicaba, em que estão inseridos 16 municípios, em uma região densamente povoada, com diversos conflitos quanto ao uso dos recursos hídricos. Esta bacia localiza-se na porção centro-leste da Bacia Sedimentar do Paraná.

Dentre as litologias que a compõem, estão presentes rochas metamórficas e graníticas pertencentes ao embasamento cristalino, e rochas sedimentares mesozóicas e paleozóicas. O embasamento cristalino ocorre majoritariamente na porção leste da bacia e é proveniente dos derramamentos ocorridos no Proterozoico, sendo composto por rochas metamórficas e ígneas. (COMITÊ DE BACIA PCJ, 2008)

A Bacia do Rio Piracicaba caracteriza-se por sua alta densidade populacional e grande atividade industrial. A produção de cítricos, cana-de-açúcar e pastagens são as atividades mais importantes, tanto em extensão de área ocupada quanto do ponto de vista econômico.

A imersão de dispositivos no Rio Piracicaba para avaliação do desempenho *in situ* do método foi realizada em um ponto, sob as coordenadas S 22° 41' 44" W 47° 40' 19". A montante do ponto de amostragem, situa-se o Rio Atibaia, inserido em uma área densamente povoada e que inclui em seu território um pólo petroquímico. Os usos da água para a região compreendem abastecimento público e industrial, receitação de efluentes domésticos e industriais, e para irrigação. O Rio Jaguari, situado em uma área de maior intensidade de atividades agrícolas, conflui juntamente com o Rio Atibaia para formar o Rio Piracicaba (CETESB, 2014).

4.2. Material

Os principais acessórios, equipamentos e reagentes que serão utilizados neste projeto são:

1. Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado X-Séries 2 (Thermo Scientific, Alemanha), equipado com nebulizador Mira Mist® e

- câmara de nebulização refrigerada 4°C;
2. Espectrômetro de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado Icap 6300 (Thermo Scientific, Alemanha), equipado com nebulizador V Grove (Glass Expansion, Austrália) e câmara de nebulização ciclônica;
 3. Agitador magnético (Fisatom – modelo 752, Brasil);
 4. Agitador orbital (Hoeter Pharmacia Biotech – modelo PR70, EUA);
 5. Balança analítica (Gehaka, Brasil);
 4. Chapa de aquecimento (Tecnal, Te-018, Brasil);
 5. Dispositivos DGT (DGT Research Limited, Reino Unido);
 6. Estufa de secagem e esterilização (Fanem, Brasil);
 7. Estufa de temperatura controlada (Tecnal - modelo Te-390, Brasil);
 8. Fluxo laminar (Marconi, Brasil);
 9. Geladeira (Eletrolux, Brasil);
 10. Medidor de pH e condutividade (Jenway – modelo 3505, Reino Unido);
 11. Moinho micrométrico (MLW – modelo KM1, Alemanha)
 12. Peneira de 60 e 120 mesh;
 13. Pipetas automáticas (Gilson, França);
 14. Sistema de purificação de água Milli-Q resistividade $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ (Millipore, EUA);
 15. Termômetros (Boeco, EUA);
 16. Vidrarias de laboratório.

As vidrarias de laboratório utilizadas foram descontaminadas através de banho em ácido nítrico 20% (v/v) por 4 h, seguido de enxague com água deionizada por sete vezes e com água ultrapura (resistividade $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) por três vezes.

Ainda, foram utilizados os seguintes reagentes nos experimentos, todos de grau analítico:

1. Resina de troca aniônica Amberlite IRA 410 (Aldrich, EUA);
2. Ácido nítrico (Merck, Alemanha), submetido ao processo de destilação “subboiling”;
3. Agarose NA (Pharmacia Biotech AB, Canadá);
4. Cloreto de sódio (Synth, Brasil);
5. Hidróxido de sódio (Merck, Alemanha);
6. Membrana filtro acetato de celulose (Sartorius Stedim Biotech Ltda, Alemanha);
7. Nitrato de sódio (Merck, Alemanha);
8. Metavanadato de amônio (Fluka Chemika, Suíça)

4.3. Preparo de soluções

4.3.1. Solução-estoque de V

A solução de 440 mg L^{-1} de V foi preparada com a adição do NH_4VO_3 em água ultrapura.

Para que a adsorção dos metais ao recipiente em que a solução é armazenada seja evitada, é recomendada a acidificação das amostras ($\text{pH} < 2$). No entanto, esta acidificação poderia perturbar o equilíbrio entre as espécies presentes na solução (PYRZYNSKA e WIEZBICKI, 2004). Segundo Okamura e colaboradores (2001), uma solução de V (V) preparada com água ultrapura, permaneceu estável na faixa de pH de 2 – 9, por todo intervalo investigado (24 h). Desta forma, a solução-estoque de V(V) foi mantida refrigerada em um frasco fechado, sem acidificação.

Em todos os testes, a concentração de vanádio da solução-estoque foi checada utilizando um padrão multielementar G2V-ICP 100 mg L⁻¹ (SpecSol, Brasil), rastreado ao NIST-USA.

4.3.2. Preparo da solução NaNO₃

A solução-estoque de 2 mol L⁻¹ de NaNO₃ foi preparada pesando-se 169,96 g do sal e diluindo em 1L de água ultrapura.

4.3.3. Solução de NaCl

Foi preparada uma solução de 2000 mg L⁻¹ de NaCl, a partir da adição em um recipiente de 3300 mg do sal em 1000 mL de água ultrapura.

4.4. Métodos

4.4.1. Preparo do filtro de acetato de celulose

O filtro de acetato de celulose utilizado é comercializado na forma de discos de 2,5 cm de diâmetro, porosidade de 0,45 µm e espessura variando entre 115-145 µm.

Para descontaminação, estes discos foram imersos em solução de HNO₃ 10% (v/v) por 12 h, sendo então lavados com água ultrapura até que o pH da solução de lavagem alcançasse pH maior que 5. Os discos descontaminados foram armazenados, em geladeira, em recipientes fechados contendo água ultrapura.

4.4.2. Preparo do gel difusivo de agarose

Agarose NA foi utilizada para o preparo dos discos difusivos 1,5% (m/v), obtidos através da pesagem de 0,30 g de agarose e adição de 20 mL água ultrapura, sendo a solução então aquecida, sob agitação, para homogeneização. Em seguida, a solução foi injetada, com o auxílio de uma seringa, entre duas placas de vidro separadas por um espaçador de 0,8 mm de espessura. Após 40 minutos, o gel solidificado obtido foi cortado em discos de 2,5 cm, sendo estes armazenados em recipientes contendo água ultrapura em geladeira.

No período de 24 h antes de sua utilização, os discos foram transferidos para solução de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 .

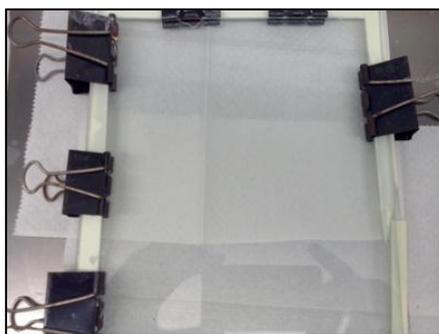


Figura 3: Agarose 1,5% (m/v) para gel difusivo.

4.4.3. Preparo do agente ligante de Amberlite IRA 410 imobilizada em agarose

A Amberlite IRA-410 é uma resina de troca aniônica fortemente básica comercializada com Cl^- como contra-íon. Esta foi submetida à moagem em moinho micrométrico de bolas para aumentar a superfície de contato de seu grupo funcional com a solução, sendo então selecionados os grânulos entre $140 \mu\text{m}$ e $250 \mu\text{m}$.

A resina foi então tratada com HNO_3 10% (v/v) por quatro horas, sob agitação, para que o contra-íon passasse de Cl^- a NO_3^- , visto que a seletividade do NO_3^- a esta resina é superior a do Cl^- . Desta forma, a concentração do Cl^- no eluído é reduzida e, conseqüentemente, minimizada a interferência do íon na determinação de

V por ICP-MS. Em seguida, a resina foi lavada até $\text{pH} > 5$ e seca em estufa a 40°C , controle de temperatura necessário para evitar que a estrutura da resina seja alterada.

A mesma foi imobilizada em agarose 3,0% (m/v), na proporção de 2,00 g de Amberlite IRA-410 para 10 mL de agarose, que foi preparada através da pesagem de 0,30 g de agarose e adição de 10 mL água ultrapura, sob agitação e aquecimento.

Em seguida, a solução foi depositada entre duas placas de vidro separadas por um espaçador de 0,2 mm de espessura. As placas de vidro foram pré-aquecidas para facilitar a inserção uniforme da solução. Após 40 minutos, o gel obtido foi cortado em discos de 2,5 cm, sendo estes armazenados em recipientes contendo água ultrapura, em geladeira.

No período de 24 h antes de sua utilização, os discos foram transferidos para solução de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 .

Tabela 1 - Características da resina Amberlite IRA-410. Adaptado de Chabani e Bensmaili (2005)

Composição da matriz	Poliestireno DVB
Grupo funcional	$\text{N}+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}_4$
Densidade	1,085-1,115
Contra-íon	Cl^-
Capacidade de troca	1,3 eq/l
Tamanho	0,6 - 0,75 mm



Figura 4: preparo do agente ligante. a) seleção dos grânulos. b) imobilização em agarose 3%. c) corte dos discos

4.4.4. Montagem dos dispositivos

Sobre o pistão de polipropileno foi adicionado, na seguinte ordem: um disco de Amberlite IRA 410 imobilizada em agarose 3,0% (m/v), um disco de agarose 1,5% (m/v) e um disco de filtro de acetato de celulose.

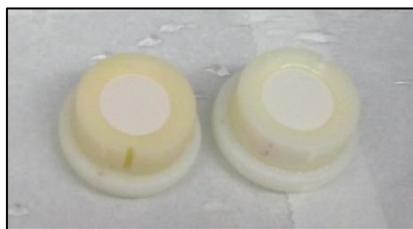


Figura 5: Dispositivos DGT montados

4.4.5. Retenção de V e fator de eluição

Foram preparadas soluções com concentrações de 5, 20, 50 e 100 ng mL⁻¹ de V, sendo dois tubos Falcon de 50 mL destinados para cada concentração. Para 5 ng mL⁻¹ foram adicionados 250 µL de uma solução intermediária de 1000 µg mL⁻¹ preparada a partir da solução estoque de V, 1000 µL para a solução de 20 ng mL⁻¹; 2500 µL, para a de 50 ng mL⁻¹; e 5000 µL para a de 100 ng mL⁻¹.

Em um recipiente, foram adicionados 400 mL de água ultrapura, sendo esta ajustada para 0,03 mol L⁻¹ com adição da solução de 2 mol L⁻¹ NaNO₃. Esta solução foi distribuída entre os tubos, completados até o volume de 40 mL. O pH foi ajustado para 5,6 com solução de 0,1 mol L⁻¹ e 1 mol L⁻¹ de NaOH.

As soluções foram deixadas sob agitação por 24 h antes de ser realizada a imersão, para que uma possível adsorção do metal aos tubos ocorresse neste período, evitando perdas do analito durante a imersão, o que prejudicaria a determinação da massa de V das alíquotas.

Um disco de Amberlite IRA 410 imobilizada em agarose foi imerso em cada tubo. Foi retirada uma alíquota inicial e final para cada solução. Após o período, foi

então realizada a eluição dos discos. O volume eluído e as alíquotas foram analisados através do ICP OES.

Para obter a massa de V presente na solução eluída, a concentração obtida foi tratada segundo a equação:

$$M = C V \quad (\text{equação 6})$$

Sendo,

M= massa do analito na solução (ng)

C= concentração na solução (ng mL^{-1})

V= volume da solução (mL)

A partir da comparação da diferença das massas da alíquota inicial e final (M_r , em ng) e a massa do eluído (M_e , em ng) obtida por leitura direta, obteve-se o fator de eluição, segundo a fórmula:

$$F_e = M_e M_r^{-1} \quad (\text{equação 7})$$



Figura 6: teste de retenção. Discos de Amberlite IRA 410 imersos em soluções de concentrações crescentes de V.

4.4.6. Eluição

O procedimento de eluição visa remover o analito retido no disco ligante a partir da imersão deste disco em uma solução ácida. Dentre os principais fatores influentes neste processo, está o volume da solução a ser usada, visto que um volume muito grande leva a diluição da massa retida do analito, o que, em alguns casos, dificulta a detecção do mesmo, dependendo da técnica analítica disponível.

Neste trabalho, foi adotado o procedimento de eluição utilizando-se 3,0 mL HNO_3 1 mol L^{-1} , em que os discos da resina foram imersos e deixados sob agitação por 24 h. Este volume de ácido foi adicionado em tubos de polipropileno de 15 mL, em que um disco do agente ligante por tubo foi inserido.

Visto que o ácido dissolveu a agarose na maioria dos discos, ficando os fragmentos da resina Amberlite IRA 410 suspensos na solução, para padronização, após a eluição, todas as soluções, após a retirada de fragmentos maiores do disco, foram decantadas e posteriormente filtradas em filtro seringa com acetato de celulose.



Figura 7: Filtragem dos discos após eluição em HNO_3 1 mol L^{-1}

A concentração de V nas soluções eluídas foram determinadas por ICP OES e a massa de V contida na solução foi determinada segundo a equação 6.

4.4.7. Procedimentos gerais

Para os testes seguintes, que envolvem imersão de dispositivos DGT, as soluções foram preparadas com antecedência, e foram deixadas em estufa de temperatura controlada, juntamente com todo material a ser utilizado (pistão, tampa e suporte), antes da imersão, por um período de 24 h. Este procedimento foi adotado para que a temperatura das soluções fosse estabilizada, e que uma possível adsorção do analito nos recipientes e nos suportes ocorresse antes da imersão. Ainda, no caso do teste de influência do pH, este período foi importante para que se garantisse que alterações dos valores de pH não ocorreriam durante a imersão.

Após a estabilização, o material foi retirado da solução, os dispositivos foram lavados com água ultrapura e montados conforme descrito no item 5.3.4. Os dispositivos foram imersos em duplicata por cada tempo para as curvas de imersão, recuperação em soluções sintéticas e amostras reais e em triplicata para os testes de influência do pH, da força iônica e efeito de interferentes.

Foram retiradas uma alíquota no início de cada imersão (alíquota inicial) e alíquotas após cada retirada de dispositivos (alíquota final), sendo estas preservadas em HNO₃ 2% (v/v), para que se pudesse monitorar possíveis alterações nas condições do experimento.

Após períodos pré-estabelecidos, os dispositivos foram retirados e imediatamente desmontados, sendo os discos da resina transferidos para tubos de polipropileno de 15 mL para serem eluídos. Após, a retirada da resina e filtragem da solução de eluição, o volume eluído foi diluído em água ultrapura, de modo que fosse atingida a concentração de 2% (v/v) para o HNO₃.

Dada às características das técnicas analíticas, principalmente quanto ao custo de operação e limites de detecção, as concentrações das soluções dos eluídos e das alíquotas foram determinadas por ICP-MS para o teste da interferência do Cl⁻ e recuperação amostras reais e *in situ*, e por ICP OES para os demais testes.

4.4.8. Coeficiente de difusão (Curvas de imersão)

A retenção de V foi avaliada por imersão dos dispositivos DGT, sendo que dois testes foram realizados, sendo um de curta e outro de longa duração. Para o preparo das soluções, foi utilizado um recipiente de 6 L, em que foi adicionado 75 mL da solução de $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ e $570 \text{ }\mu\text{L}$ da solução-estoque de V para o teste I (50 ng mL^{-1}) e $114 \text{ }\mu\text{L}$ para o teste II (10 ng mL^{-1}), sendo então avolumados para 5 L (teste I e II) com água ultrapura. O pH foi ajustado para 5,6 com solução de NaOH.

Teste I

Foram imersos 10 dispositivos em 5 L de $50 \text{ ng mL}^{-1} \text{ V}$, temperatura $23,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$, força iônica $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{pH}=5,6$. O tempo total de imersão foi de 46 h, sendo dois dispositivos retirados passados os períodos de 4, 8, 12, 24 e 46 h.

Teste II

Dez dispositivos foram imersos em uma solução $10 \text{ ng mL}^{-1} \text{ V}$, temperatura $23,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$, força iônica $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{pH}=5,6$. O tempo de imersão total foi de 72 h, e os pontos de retirada para este teste foram de 12, 24, 36, 48 e 72 h.

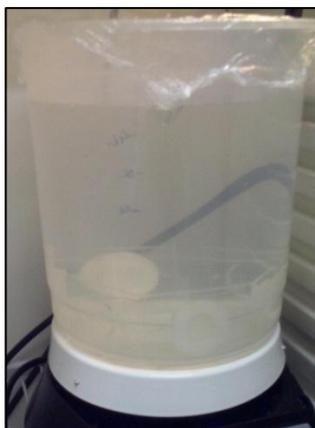


Figura 8: Dispositivos DGT imersos em solução sintética

Limite de detecção do método

O limite de detecção (LD) da medida direta no ICP OES e ICP-MS foi determinado de acordo com a recomendação da IUPAC (IUPAC, 2006), segundo a equação (n=10)

$$LD = 3 \sigma + |\bar{x}| \quad (\text{equação 8})$$

Sendo σ = desvio padrão das leituras do branco da amostra em concentração

\bar{x} = média das leituras do branco da amostra em concentração

O limite de detecção para a técnica DGT (LD_{DGT}) foi calculado segundo descrito por Zhang e Davison (1995). Assim, o LD_{DGT} foi obtido pela razão entre o LD instrumental e o fator de pré-concentração, que, por sua vez, foi calculado a partir da razão entre a média da concentração dada pela DGT e a concentração atestada pela média das alíquotas.

4.4.9. Influência da força iônica

Para analisar o efeito da força iônica na retenção de V no disco de Amberlite IRA 410, cinco soluções de 1,5 L foram preparadas com os valores de força iônica de 0,0003, 0,003, 0,03, 0,3 e 1 mol L⁻¹, ajustadas com NaNO₃. Todas as soluções foram preparadas pela adição de 68,2 µL da solução estoque de V para cada uma das soluções, atingindo-se a concentração de 20 ng mL⁻¹. A força iônica foi ajustada com adição de 225 µL de NaNO₃ 2 mol L⁻¹ para a solução de 0,0003 mol L⁻¹, 2,25 mL para 0,003 mol L⁻¹, 22,5 mL para 0,03 mol L⁻¹, 225 mL para 0,3 mol L⁻¹ e 750 mL para 1 mol L⁻¹. Todas as soluções foram completadas com água ultrapura, tiveram o pH ajustado para 5,5 e T=23,5 ± 0,5 °C

4.4.10. Influência do pH

Para a análise da influência do pH na retenção de V no disco de Amberlite IRA 410, foram preparadas quatro soluções de 1, 5 L com a adição de 68,2 μL da solução estoque de V e 22,5 mL de NaNO_3 2 mol L^{-1} para cada solução. Os valores de pH foram ajustados por meio de adição de solução de NaOH. Desta forma, foram mantidas constantes as condições de 20 ng mL^{-1} V, $I = 0,03$ mol L^{-1} e $T = 23,5 \pm 0,5$ °C, variando apenas o pH nos valores 3, 5, 7 e 9.

4.4.11. Efeito Interferente do PO_4^{3-} e SO_4^{2-}

Para avaliar as possíveis interferências de PO_4^{3-} e SO_4^{2-} na retenção de V pela Amberlite IRA-410, foram preparadas quatro soluções contendo V e os íons interferentes PO_4^{3-} e SO_4^{2-} nas proporções 1:250 e 1:1000, o que corresponde a concentração de aproximadamente 5 mg L^{-1} e 20 mg L^{-1} de interferentes, respectivamente. Foi adicionado 68,2 μL da solução estoque de V a soluções preparadas com 10 mg e 50 mg de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e 11 mg e 51 mg de Na_2SO_4 , todas avolumadas para 1,5 L de água ultrapura. Os valores de força iônica foram ajustados por meio de adição de solução de NaNO_3 para 0,03 mol L^{-1} e o pH foi ajustado para 5,6 a partir da adição de solução de NaOH.

4.4.12. Efeito Interferente do Cl^-

Para a avaliação do efeito interferente do Cl^- , foram preparadas três soluções, variando as concentrações de NaCl, nas proporções (V: Cl^-) 1:5000, 1:50000 e 1:500000.

Foram mantidas constantes as condições de $I = 0,03$ mol L^{-1} NaNO_3 e $T = 23,5 \pm 0,5$ °C e $\text{pH} = 5,5$, ajustado com NaOH.

4.4.13. Recuperação em amostras reais

Amostras de água doce de duas origens diferentes foram testadas. A amostra I foi coletada em um efluente em área sob influência de drenagem ácida, sendo caracterizada por um valor de pH ácido. A esta amostra foi feita adição de 2 ng mL^{-1} de V. A amostra II foi coletada em efluente situado em uma região fortemente industrializada e não foi feita a adição de V.

Nas duas imersões, as condições de pH, força iônica e temperatura foram apenas registradas e são apresentadas adiantes.

Dois dispositivos para o teste I e três para o teste II foram montados segundo descrito no item 5.3.4 e imersos nas soluções por um período de 24 h.

4.4.14. Desempenho em amostras sintéticas

Foi avaliado o comportamento da retenção de V no disco de Amberlite IRA 410 em amostras sintéticas, em três soluções preparadas com concentrações variadas do analito.

Foram preparadas soluções de 1, 5 L, com concentrações de 10 ng mL^{-1} , 15 ng mL^{-1} e 30 ng mL^{-1} com a adição de $28 \text{ }\mu\text{L}$, $41 \text{ }\mu\text{L}$ e $80 \text{ }\mu\text{L}$ da solução estoque de V, respectivamente. Os valores de pH foram ajustados por meio de adição de solução de NaOH para 5,6 e a força iônica foi mantida em $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, por meio da adição de $22,5 \text{ mL}$ de $\text{NaNO}_3 \text{ } 2 \text{ mol L}^{-1}$ para cada solução. A temperatura foi ajustada para $23,5 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Em cada uma das soluções foram imersos seis dispositivos DGT, sendo três montados conforme descrito no item 5.3.4, e três montados com o ligante ferroína, preparado conforme descrito anteriormente (ZHANG et al., 1998). Desta forma, pretendeu-se avaliar o comportamento da Amberlite IRA 410 em amostras sintéticas em função da variação de concentração e validá-lo através da comparação com um método já testado.

4.4.15. Desempenho *In situ*

Três dispositivos foram montados conforme descrito no item 5.3.4 e imersos no Rio Piracicaba por um período de uma semana. Foram registradas as condições de temperatura, força iônica e pH, sendo que correções posteriores não foram necessárias. Antes e ao final deste período, foram retiradas uma alíquota final e inicial, que foram preservadas em HNO₃ 2% (v/v).

5. Resultados e discussão

5.1. Desempenho dos discos

O filtro de acetato de celulose demonstrou-se resistente ao procedimento de descontaminação aplicado, assim como o gel difusivo de agarose não cedeu ao processo de corte dos discos e posterior manipulação. Ambos também resistiram à armazenagem.

Os discos de Amberlite IRA 410 imobilizados em agarose apresentaram consistência satisfatória, não sendo quebradiços e permanecendo intactos durante o armazenamento. No entanto, diferenças no aquecimento da placa de vidro levaram a diferenças na espessura do gel, evidenciando a necessidade de controle da temperatura no aquecimento. As diferenças observadas nos géis não influenciaram significativamente, porém, o coeficiente de difusão.

5.2. Extração em fase sólida e fator de eluição

A tabela 2 mostra o fator de eluição calculado para cada concentração testada:

Tabela 2 - valores para fator de eluição (F_E) na faixa de concentração de 5 a 100 ng mL⁻¹

Concentração, ng mL ⁻¹	Massa	Massa	F_E
	Retida/disco, ng	Eluida/disco, ng	
5 a	138	111	0,81
5 b	159	134	0,84
20 a	562	452	0,81
20 b	509	450	0,88
50 a	963	876	0,91
50 b	1163	1058	0,91
100 a	1660	1377	0,83
100 b	1548	1367	0,88

O fator de eluição médio obtido para as concentrações foi de $0,86 \pm 0,05$, indicando que o procedimento de eluição adotado é eficiente para uma ampla faixa de concentração.

Considerando o volume dos discos de Amberlite IRA 410 como 0,2 mL e que 2,00 g de resina foram imobilizados em 10 mL de agarose, tem-se que estão presentes 0,04g de Amberlite IRA 410 por disco.

A partir deste dado e dos dados da Tabela 2 (massa retida nas soluções 50 e 100 ng mL⁻¹), pode-se estimar uma capacidade de troca em presença de NaNO₃ por disco de 1,0 µg V e 1,6 µg V ou 27,0 µg V g de resina⁻¹ e 40,8 µg V g de resina⁻¹, para solução 50 ng mL⁻¹ e 100 ng mL⁻¹, respectivamente.

5.3. Coeficiente de difusão

As figuras 9 e 10 mostram as faixas lineares obtidas a partir dos testes realizados para a análise da razão entre massa retida e concentração da solução em função do tempo.

Para as condições de 50 ng mL^{-1} V, tempo de imersão de 46 h, $\text{pH} = 5,5$, $I = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$ NaNO_3 (teste I), foi obtida faixa linear de até 24 h, sendo o coeficiente angular $0,010 \text{ ng s}^{-1}$ e $R^2 = 0,9993$. Utilizando-se a equação 5, o coeficiente de difusão (D) obtido foi de $6,68 \pm 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Tabela 3 - Retenção de V em discos de Amberlite IRA 410 em função do tempo (Teste I)

Tempo h	Tempo s	Massa ng
0	0	4
4	14100	159
8	28800	302
14	49200	528
24	68400	749
46	166500	827

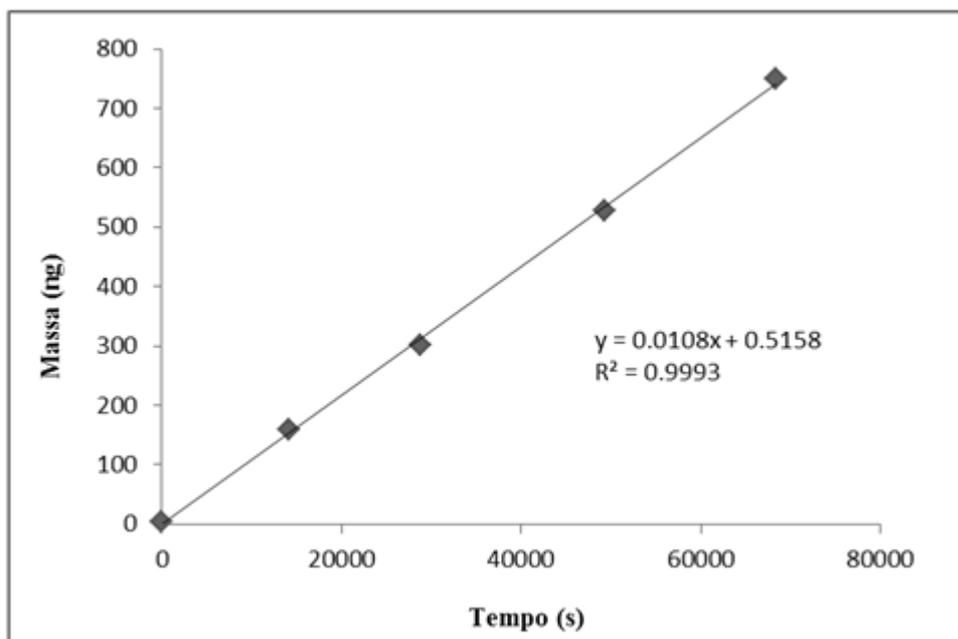


Figura 9: Faixa linear até 24 h de retenção de V Massa (ng) por tempo (50 ng mL^{-1} V; $I = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$ NaNO_3 , $\text{pH} = 5,5$ e $T = 23,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$) – teste I

Para as condições de 10 ng mL^{-1} V, tempo de imersão de 72 h, $\text{pH} = 5,5$, $I = 0,03 \text{ mol L}^{-1}$ NaNO_3 (teste II), a faixa linear se estendeu até 36 h, com coeficiente

angular de $0,0022 \text{ ng s}^{-1}$ e $R^2=0,9839$. O coeficiente de difusão obtido a partir destas condições foi de $7,58 \pm 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Tabela 4 - Retenção de V em discos de Amberlite IRA 410 em função do tempo (Teste II)

Tempo h	Tempo s	Massa ng
0	0	-5
12	43200	105
24	86100	218
36	123300	267
48	172800	258
72	261000	296

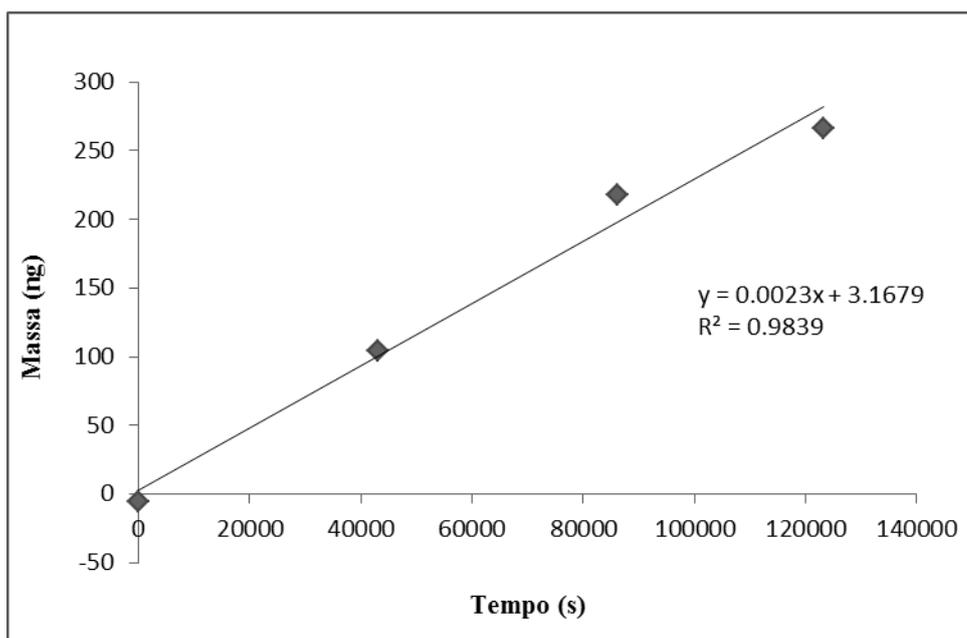


Figura 10: Faixa linear até 36 h de retenção de V Massa (ng) por tempo (10 ng mL^{-1} V; $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ NaNO_3 , $\text{pH}= 5,5$ e $T= 23,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$) – teste II

O coeficiente de difusão adotado para os experimentos seguintes foi calculado a partir da média dos coeficientes de difusão obtidos nas duas imersões, sendo o valor igual a $7,13 \pm 0,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Este valor é similar a resultados relatados anteriormente, conforme mostrado na tabela 5 (LUO et al., 2010; ÖSTERLUND et al., 2010; PRICE et al., 2013; PANTHER et al. 2013).

Tabela 5 - comparação dos valores de D obtidos para Amberlite IRA-410 e demais ligantes já testados em estudos anteriores.

	Ligante	D (cm² s⁻¹)
Presente	Amberlite IRA-410	$7,13 \pm 0,3 \cdot 10^{-6}$
LUO et al., 2010	FeOH precipitada	$6,5 \cdot 10^{-6}$
ÖSTERLUND et al., 2010	FeOH (<i>slurry</i>)	$6,72 \pm 0,27 \cdot 10^{-6}$
PRICE et al., 2013	FeOH precipitada	$6,73 \pm 0,08 \cdot 10^{-6}$
	Metsorb	
PANTHER et al. 2013	Metsorb	$7,14 \pm 0,04 \cdot 10^{-6}$

Para uma concentração de 50 nmol L^{-1} para As (V) e Se (IV), Price et. al (2013) reportaram uma faixa de linearidade na retenção em função do tempo na ferroína de até 16 h para As (V) e 10 h para Se (VI). Após este período, a queda na retenção foi atribuída à capacidade de troca ter sido excedida. Resultado similar também foi obtido por Luo et. al (2010), uma vez que a *slurry ferrihydrite* apresentou faixa linear para V de até 10 h, tendo a capacidade de troca sido atingida após este período. Os mesmos autores, através do preparo da ferroína por outro método (*precipitated ferrihydrite*), obtiveram uma faixa linear de até 20 h.

Uma primeira interpretação para os dados acima é que o efeito de massa do NO_3^- foi desprezível antes de 24 h para o teste I e 36 h para o teste II, ou seja, a competição pelos sítios da resina entre NO_3^- e V não ocorreu, pois não há diminuição na retenção do analito com a diminuição da relação entre a $[\text{V}]:[\text{NO}_3^-]$. Deste modo pode-se sugerir que a retenção de V foi afetada pela capacidade de troca da resina, uma vez que a retenção ocorreu linearmente até 750 ng por disco para a solução de 50 ng mL^{-1} . Este resultado é próximo ao esperado, quando considerado resultados baseados exclusivamente na extração em fase sólida (Item 6.3) obtidos para uma solução 50 ng mL^{-1} ($1,0 \text{ } \mu\text{g V}$). No entanto, a retenção de V ocorreu de forma linear até atingir 296 ng por disco para a solução de 10 ng mL^{-1} , sugerindo que o efeito de massa do NO_3^- foi mais expressivo para uma menor concentração.

A linearidade da retenção de 36 h obtida foi satisfatória e atinge os objetivos para o método aqui apresentado, visto que em águas naturais a concentração de V seria inferior à utilizada para a realização dos testes, sendo que a capacidade de troca da resina será atingida em um tempo superior, possibilitando a pré-concentração do analito *in situ* através da técnica.

A partir da equação 8 e do fator de pré-concentração de V pela IRA-410-DGT calculado em $7,2 \pm 0,3$ foram obtidos LD_{DGT} de $0,39 \text{ ng mL}^{-1}$ e $0,14 \text{ ng mL}^{-1}$ para o teste I e II, respectivamente. Os valores obtidos são muito inferiores aqueles reportados para águas doces superficiais, em que a concentração de V abrange a faixa de 1 a 30 ng mL^{-1} (COSTIGAN, CARY e DOBSON, 2001).

5.4. Influência da força iônica

Os resultados apresentados na figura 11 expressam a variação da concentração da solução dada a partir da técnica DGT em função da força iônica para a faixa de $0,0003 \text{ mol L}^{-1}$ a 1 mol L^{-1} NaNO_3 . A concentração de V obtida através da técnica DGT foi comparada com a concentração de V obtida pela leitura direta das alíquotas iniciais e finais retiradas durante a imersão.

É possível observar que, para os valores de força iônica de $0,0003$ a $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, a concentração da solução calculada a partir de valores medidos através dos dispositivos DGT (C_{DGT}) apresenta pouca variação em relação aos valores obtidos através da medida direta das alíquotas (C_s), evidenciando que a força iônica não interferiu na retenção de V para esta faixa.

Atribui-se a menor retenção de V nas soluções contendo valores maiores que $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3 ao efeito de massa do NO_3^- , importante nestas soluções devido a maior concentração de NaNO_3 . Luo et al (2010), obteve uma redução de 20% na retenção de V pela ferroína para valores de força iônica menores que $0,0001 \text{ mol L}^{-1}$, sendo a retenção de V na ferroína independente da força iônica para a faixa $0,001$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A retenção de V no ligante Metsorb foi considerada independente da força iônica para toda a faixa estudada ($0,001$ a $0,7 \text{ mol L}^{-1}$) (PANTHER et al.,

2013). Os dados reportados para ambos ligantes corroboram os resultados encontrados para a Amberlite IRA 410.

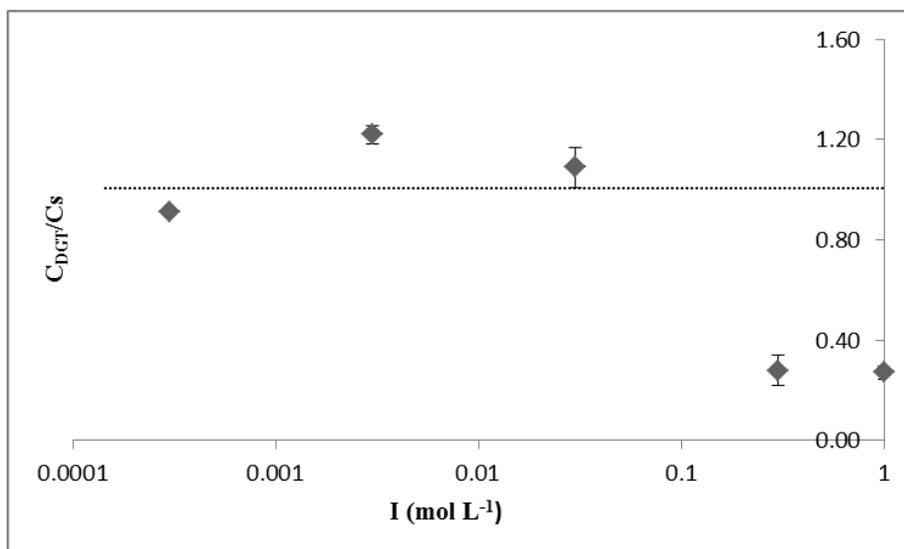


Figura 11: Variação da relação da concentração dada pela DGT e concentração obtida por medida direta das alíquotas em função da força iônica ($20 \text{ ng mL}^{-1} \text{ V}$, $\text{pH}=5,5$ e $T=23,5\pm 0,5^\circ\text{C}$).

5.5. Influência do pH

A influência do pH na massa de V retida pelo disco de Amberlite IRA 410 foi estudado para a faixa de pH entre 3 e 9 (figura 12). A concentração de V obtida através da técnica DGT foi comparada com a concentração de V obtida pela leitura direta das alíquotas iniciais e finais retiradas durante a imersão.

Como pode ser visto na figura, a relação entre a concentração obtida através da técnica DGT (C_{DGT}) e a concentração medida diretamente através das alíquotas (C_s) permaneceu próxima a um, evidenciando o desempenho satisfatório da técnica para toda faixa de pH estudada.

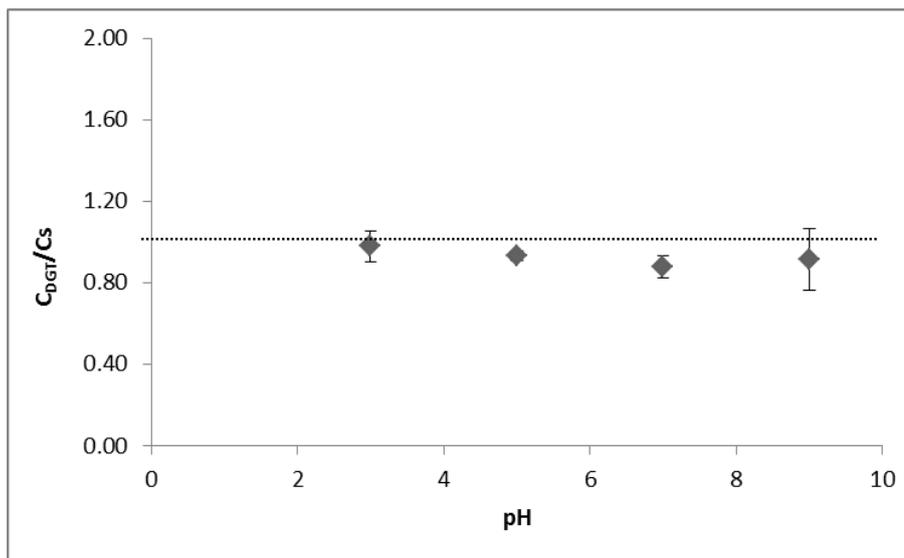


Figura 12: Variação da relação da concentração dada pela DGT e concentração obtida por medida direta das aliquotas em função do pH. ($20 \text{ ng mL}^{-1} \text{ V}$, $0,03 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ e $T=23,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$).

Por ser resina uma resina de troca aniônica, espera-se que a forma predominante de V(V) para valores baixos de pH tenha um efeito negativo na retenção do analito pela Amberlite IRA 410, visto que nestas condições o metal está presente em maior proporção na forma catiônica (VO_2^+). Para esta faixa de pH, foi reportada uma queda de 40 % na retenção do V pela ferroína (*precipitated ferrihydrite*) por Luo et al. (2010). No entanto, neste trabalho não foi observada redução na retenção por toda a faixa estudada. Apesar deste comportamento ser inesperado para uma resina de troca aniônica como a Amberlite IRA 410, Pyrzynska e Wierzbicki (2004) reportaram uma recuperação de 75% para V(V) em trabalho com uma resina semelhante (quanto a composição e mecanismo de ligação, Amberlite IRA 904), apresentando uma queda menos expressiva àquela obtida para ferroína.

5.6. Efeito dos Interferentes

Fosfato e sulfato

A tabela 6 mostra a interferência de SO_4^{2-} e PO_4^{3-} na retenção de V. Para as soluções contendo os ânions em uma proporção de 1:250, foram obtidas recuperações de 98% e 92% respectivamente. Para soluções em que foi realizada a proporção 1:1000, obteve-se uma recuperação 83% e 90%, respectivamente. Em ambos os casos, a recuperação encontra-se dentro da margem de variação esperada para o método.

Desta forma, os resultados obtidos evidenciam o potencial da técnica para aplicação eficiente em águas de rio, considerando a recuperação satisfatória de V na presença de SO_4^{2-} e PO_4^{3-} na concentração de estudada, similar ao teor destes íons em água doce (MARIA, DA e SACOMANI, 2001; HORBE ET AL., 2013; FERNANDO et al., 2015).

Tabela 6 - Efeito de íons interferentes na recuperação de V por Amberlite IRA 410

		C_s	C_{DGT}	C_{DGT}/C_s
PO_4^{3-}	1:250	$20,60 \pm 1,11$	$18,94 \pm 1,25$	0,92
	1:1000	$19,90 \pm 0,56$	$17,81 \pm 0,90$	0,90
SO_4^{2-}	1:250	$21,02 \pm 0,88$	$20,65 \pm 0,33$	0,98
	1:1000	$21,36 \pm 1,58$	$17,75 \pm 0,40$	0,83

À exceção de Luo et al (2010), que considerou o efeito de NO_3^- na retenção de V no ligante proposto, nenhum outro trabalho foi encontrado que reportasse influência de demais ânions interferentes.

Cloreto

Na tabela 7, é possível observar que a razão entre a concentração da solução por determinação direta (C_s) e a concentração obtida pela DGT (C_{DGT}) diminui com o aumento da concentração de Cl^- , visto que a concentração de V na medida direta aumenta na medida em que a concentração de Cl^- aumenta, ainda que tenha sido adicionada a mesma concentração de V ($C_{esperada}$) para todas soluções.

Tabela 7 - Efeito da interferência do Cl^- na determinação de V por ICP-MS

V:Cl	C_E	C_{DGT}	C_{ICP-MS}	Sem DGT	DGT
				C_{ICP-MS}/C_E	C_{DGT}/C_E
1:5000	1,9 ± 0,1	1,7 ± 0,1	2,08 ± 0,02	1,1	0,9
1:50000	1,9 ± 0,1	1,8 ± 0,1	2,3 ± 0,1	1,2	1,0
1:500000	1,9 ± 0,1	2,5 ± 0,1	4,1 ± 0,2	2,2	1,3

A partir dos valores obtidos, observa-se a ocorrência de uma interferência de 20% para a razão $[Cl^-]/[V]$ igual a 50000, sendo esta superada quando a determinação é associada a DGT. Já para a razão igual a 500000, essa interferência é superior a 120% para determinação direta, sendo minimizada para 33% quando utilizada a DGT. Não é observada a ocorrência de interferência para a razão $[Cl^-]/[V]$ de 5000.

A superação da interferência de Cl^- por DGT foi confirmada através de outro teste, em que, devido à interferência do Cl^- , dada às características da técnica, só ocorrer para a Espectrometria de Massas, as alíquotas foram analisadas tanto por ICP-MS quanto por ICP OES. Os valores de porcentagem de recuperação foram calculados a partir da comparação entre os valores obtidos nas duas técnicas, sendo que para os valores obtidos por ICP-MS, é possível observar uma tendência de superestimação da concentração do analito com o aumento da concentração do Cl^- , quando comparado aos valores obtidos por ICP OES, que se mantiveram constantes. Esta superestimação foi mais expressiva para a razão $[Cl^-]/[V]$ de 12726, sendo

minimizada de 109% ($\pm 9\%$) para 102% ($\pm 0,4\%$), quando associada a técnica DGT.

Mesmo em condições otimizadas para a redução da formação de íons óxidos no ICP-MS, a formação $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ contribui para um aumento na concentração aparente de V. No entanto, os resultados obtidos sugerem que esta interferência é superada quando se usa o sistema DGT-Amberlite IRA 410 (tabela 6).

Interferências espectrais, como a aqui apresentada, podem ser minimizadas quando se utiliza o equipamento em modo de célula de colisão, como anteriormente proposto por Bednar (2009). No entanto, a determinação a partir destas condições de operação reduz a sensibilidade do equipamento, o que, para íons encontrados em concentrações bastante reduzidas (sub ng mL^{-1}), não é conveniente.

A superação da interferência do Cl^- proporcionada pela DGT-IRA-410 é evidentemente importante em áreas industrializadas, em que se encontram altos teores de Cl^- , sendo estas áreas também mais susceptíveis a contaminação por V.

5.7. Recuperação em amostras sintéticas

A tabela 8 mostra a recuperação de V pelos ligantes Amberlite IRA-410 e Ferroína nas concentrações 10, 15 e 20 ng mL^{-1} . Pode-se observar que os valores obtidos pela medida direta das alíquotas e os valores obtidos através do DGT com o ligante Amberlite IRA 410 encontram-se dentro da variação aceitável de 20% para a técnica DGT e concordaram com os valores obtidos para ferroína, ligante já avaliado para V. Os valores foram similares, porém, em algumas situações, superestimados quando utilizada a ferroína como ligante, superando um pouco esta margem. É provável que esta superestimação seja devida a variações nas condições experimentais, que podem ter influenciado o coeficiente de difusão deste ligante.

Tabela 8 - Recuperação de V por discos de Amberlite IRA 410 e Ferroína em soluções sintéticas

Concentração (ng mL ⁻¹)	Amberlite		Ferroína
		IRA-410	
10	C _s	10,02 ± 0,22	
	C _{DGT}	9,58 ± 0,93	12,94 ± 1,43
	C _{DGT} /C _s	0,96	1,29
15	C _s	15,67 ± 0,48	
	C _{DGT}	17,25 ± 1,83	20,61 ± 1,41
	C _{DGT} /C _s	1,10	1,31
30	C _s	29,51 ± 1,05	
	C _{DGT}	28,86 ± 0,14	35,78 ± 1,31
	C _{DGT} /C _s	0,98	1,21

5.8. Recuperação em amostras reais

A tabela 9 mostra a recuperação de V em duas amostras reais, com características diferentes, discriminadas na tabela 10. Os valores obtidos pela determinação através do DGT- IRA 410 concorda com o valor obtido a partir da determinação direta das alíquotas, com recuperações de 93% e 109% para estas amostras.

Ressalta-se que a amostra II, dada as características do local de coleta, apresenta pH = 3.3, sendo a recuperação obtida por DGT- IRA 410 nesta amostra próxima a 100%, conforme esperado pelo teste de influência do pH.

Tabela 9 - Recuperação de V em amostras reais por Amberlite IRA 410

	C_s (ng mL ⁻¹)	C_{DGT} (ng mL ⁻¹)	C_{DGT}/C_s
amostra I	1,92 ± 0,12	1,80 ± 0,07	0,93
amostra II	0,80 ± 0,01	0,87 ± 0,01	1,09

Tabela 10 - Caracterização das amostras de água reais quanto a pH, I e temperatura.

	amostra I	amostra II
pH	7,0	3,3
I (mol L⁻¹)	0,005	0,021
Temperatura	22,5 ± 0,5	22,9 ± 1,5

5.9. Teste de Recuperação *in situ*

A tabela 11 mostra os valores obtidos pelo método desenvolvido e pela medida direta para imersão realizadas no Rio Piracicaba, Bacia PCJ, SP. Na tabela 12 estão expressos os principais fatores para caracterização do mesmo.

A recuperação de V por DGT-Amberlite-IRA 410 foi satisfatória, sendo superior a 95%, obtida a partir do teor dissolvido obtido por determinação direta.

Nenhum trabalho anterior reportou valores de recuperação para determinação de V *in situ* a partir da técnica DGT. No entanto, Österlund et al. (2010), considerou o desempenho do ligante ferroína satisfatório para o teste *in situ* em água doce realizado.

Tabela 11 - Recuperação de V pela Amberlite IRA 410 *in situ*

Teor total (ng mL ⁻¹)	2,98 ± 0,01
Teor Dissolvido (ng mL ⁻¹)	1,74 ± 0,02
C_{DGT} (ng mL ⁻¹)	1,66 ± 0,07
Recuperação (%)	95,51

Tabela 12 - Caracterização do Rio Piracicaba, São Paulo, SP.

pH	7,5
I (mol L ⁻¹)	0,004
Temperatura	22,5 ± 0,6
Carbono orgânico	7,13 ± 0,16
íons (mg L⁻¹)	
F⁻	0,29
Cl⁻	47
NO₂⁻	0,40
NO₃⁻	30
SO₄²⁻	56
PO₄³⁻	0,94

A concentração de Cl⁻ na amostra encontra-se dentro da faixa de superação da DGT-IRA-410 (1: 30000, V:Cl⁻), assim como a concentração de PO₄³⁻ (1:500). A concentração do SO₄²⁻, no entanto, é superior a margem encontrada para a técnica (1:30000, V:SO₄²⁻). No entanto, o alto teor deste íon aparentemente não apresentou efeito interferente expressivo, dado a alta recuperação do teor dissolvido.

6. Conclusão e considerações finais

O procedimento adotado para o preparo dos discos da resina Amberlite IRA 410 imobilizados em agarose foi eficiente do ponto de vista de resistência ao manuseio e armazenagem do mesmo, conferindo um gel robusto para montagem dos dispositivos.

O coeficiente de difusão médio encontrado foi de $7,13 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, sendo obtida uma faixa linear até 36 h. Ainda, o fator de eluição médio foi de $0,86 \pm 0,05$, permanecendo constante e indicando eluição satisfatória para toda a faixa de concentração estudada (5 ng mL^{-1} a 100 ng mL^{-1}).

Para o teste de influência do pH, os resultados mostram que a retenção foi eficiente e não foi afetada em toda faixa estudada (3-9). Para o teste de influência da força iônica, ocorreu uma diminuição da retenção a partir de $0,3 \text{ mol L}^{-1}$, permanecendo a retenção satisfatória para a faixa de $0,0003 \text{ mol L}^{-1}$ a $0,03 \text{ mol L}^{-1}$. Os resultados ainda mostram que a técnica em algumas situações DGT proporciona uma redução significativa da interferência do $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ na determinação de V por ICP-MS.

Para os testes realizados tanto em água doce sintética quanto em água de rio natural o desempenho da técnica apresentada foi satisfatório, com recuperação de 96% a 110% e 93% 109%, respectivamente. A recuperação da imersão *in situ* também foi eficiente, com recuperação de 95,5% do teor de V dissolvido.

Desta forma, os resultados mostram que o método proposto pode ser utilizado para determinação de V em águas doces naturais.

7. Referências Bibliográficas

- AMORIM, A. C et al. **Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques.** *Talanta*, Londres, 72, p. 349–359, 2007.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro. ABNT, 1987. **(NBR 10004)**.
- BECKER, J. S.; DIETZE, H. J. **Inorganic trace analysis by mass spectrometry.** *Spectrochimica Acta Part B*, Kidlington, p. 1475–1506, 1998.
- BECKER, J. S. **Inorganic mass spectrometry: principals and applications.** West Sussex: Ed. John Wiley & Sons, 2007.
- BEDNAR, A. I. **Determination of vanadium by reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry.** *Talanta*, Londres, 78, p. 453-457, 2009.
- BRASIL. Resolução CONAMA nº 235, de 7 de janeiro de 1998. Publicada no DOU nº 6, de 9 de janeiro de 1998, Seção 1, página 167
- BRASIL. Resolução CONAMA nº 316, de 29 de outubro de 2002. Publicada no DOU nº 224, de 20 de novembro de 2002, Seção 1, páginas 92-95
- BRASIL. Resolução CONAMA nº 393, de 8 de agosto de 2007. Publicada no DOU nº 153, de 9 de agosto de 2007, Seção 1, páginas 72-7
- BRASIL. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU nº 053, de 18 de março de 2005, páginas 58 – 63
- BRASIL. Resolução CONAMA nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Publicado no DOU nº 249, de 30/12/2009, págs. 81-84
- BREIT, G. N.; WANTY, R. B **Vanadium accumulation in carbonaceous rocks: A review of geochemical controls during deposition and diagenesis.** *Chemical Geology*, Amsterdã, 91, n 2, p. 83-97, 1991.
- BUFFLE, J.; HORVAI, G. Importance of *in situ* measurements. In: _____ **In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation.** Londres: John Wiley & Sons. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, 2000. p. 1-17.
- CAÑEDO-ARGÜELLES, M. *et al.* Salinisation of rivers: An urgent ecological issue. **Environmental Pollution**, v. 173, p. 157–167, 2013.
- CETESB. **Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2014**Série **Relatórios / CETESB.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/agua/aguas-superficiais/35-publicacoes/-relatorios>>.
- CHABANI, M; BENSMAILI, A. **Kinetic modelling of the retention of nitrates by Amberlite IRA 410.** *Desalination*, Amsterdã, 185, n 1-3, p. 509-515, nov. 2005.
- COMITÊ DE BACIA PCJ. Plano de bacias hidrográficas dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá para o quadriênio 2008-2011. Disponível em www.comitepcj.sp.gov.br/download/PB/PB-2008-2011.pdf. Acessado em 11 jan de 2015.
- COSTIGAN, M. L. A.; CARY, M.R.; DOBSON, S. **Vanadium Pentoxide and Other Inorganic Vanadium Compounds.** Geneva: World Health Organization, 2001.

- COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Advanced Inorganic Chemistry**. 6^a ed. Nova Iorque: **John Wiley**, 1999.
- DAVISON, W. et al. Dialysis, DET and DGT: *In Situ* Diffusional Techniques for Studying Water, Sediments and Soils. In: BUFFLE, J. e HORVAI, G. **In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation**. Londres: John Wiley & Sons. IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems, 2000. p. 495-569.
- FERNANDO, L. *et al.* Variação espacial de cátions , ânions e variáveis físico- químicas no rio Solimões-Amazonas entre Manaus e Jutai , bacia amazônica. v. 45, n. 4, p. 415-424, 2015.
- FU, F.; WANG, Q. **Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review**. Journal of Environmental Management, Londres, 92, p. 407 - 418, 2011.
- GARCIA-SANCHEZ, R.; BETTMER, J.; EBDON, L. **Development of a new method for the separation of vanadium species and chloride interference removal using modified silica capillaries-DIN-ICP-MS.**, Nova Iorque, Volume 76, n 1-2, p. 161-171, fev. 2004.
- GAGNON, A et al. G. **Impurity removal from petroleum coke**. TMS Light Metals, Warrendale, p. 1057-1062, 2013.
- GARMO, O. et al. **Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements**. Analytical Chemistry, Washington, 77, p. 3573-3580, 2003.
- GREENSTEIN, G. R. **The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals**. 14 ed. Cambridge: RSC Publishing, 2007.
- HOPE, B. K. **An assesment of global impact of anthropogenic vanadium**. Nova Iorque: Biochemistry, 37, p. 1-13, 1997.
- HORBE, A. M. C. *et al.* Geoquímica das águas do médio e baixo rio Madeira e seus principais tributários - Amazonas - Brasil. Acta Amazonica, v. 43, n. 4, p. 489-504, 2013.
- HUANG, C. Y. et al. **Determination of vanadium, molybdenum and tungsten in complex matrix samples by chelation ion chromatography and on-line detection with inductively coupled plasma mass spectrometry**. Analytica Chimica Acta, Londres, 466, p. 161-174, 2002.
- HUTCHINS, C. M et al. **Evaluation of a titanium dioxide-based DGT technique for measuring inorganic uranium species in fresh and marine waters**. Talanta, Londres, 97, p. 550-556, 2012.
- IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology**, (the "Gold Book"). 2nd ed. Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Oxford : Blackwell Scientific Publications, 1997. Versão *on-line* corrigida disponível em <http://goldbook.iupac.org>. Acessado em 27 de jan. de 2015.
- LI, W; LI, C; ZHAO, J.; CORNETT, R. J. Diffusive gradients in thin films technique for uranium measurements in river water. Analytica Chimica Acta, 592, p. 106-113, 2007.
- LUO, J; ZHANG, H; SANTNER, J; DAVISON, W. **Performance Characteristics of Diffusive Gradients in Thin Films Equipped with a Binding Gel Layer Containing Precipitated Ferrihydrite for Measuring Arsenic(V), Selenium(VI), Vanadium(V), and Antimony(V)**. Analytical Chemistry, Londres, 82, ed. 21, p. 8903-8909, nov. 2010.
- MARIA, A.; DA, M.; SACOMANI, L. B. Technical Note Using Chemical and Physical Parameters To (Botucatu-Sp-Brazil). v. 35, n. 6, p. 1609-1616, 2001.
- MELO, A. S. Q. **Métodos analíticos para avaliação e controle de vanádio e cobre em água de mar e efluentes de refinaria de petróleo**. 2003. Tese (Doutorado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2003.

- MUKHERJEE, B et al. **Vanadium – an element of atypical biological significance.** Toxicology Letters, 150, p. 135–143, 2004.
- OKAMURA, K. et al. **Automated determination of vanadium(IV) and (V) in natural waters based on chelating resin separation and catalytic detection with Bindschedler's green leuco base.** Analytica Chimica Acta, Londres, 443, n 1, p. 143–151, set. 2001.
- OLIVEIRA, W. et al. **Determination of labile barium in petroleum-produced formation water using paper-based DGT samplers.** Talanta, Londres, 100, p. 425–431, 2012.
- ÖSTERLUND, H. et al. **Simultaneous measurements of As, Mo, Sb, V and W using a ferrihydrite diffusive gradients in thin films (DGT) device.** Analytica Chimica Acta, Londres, 682, p. 59–65, 2010.
- PANTHER, J. et al. **Titanium dioxide-based DGT for measuring As(V), V(V), Sb(V), Mo(VI) and W(VI) in water.** Talanta, Londres, 105, p. 80-86, fev. 2013.
- PILLAI, S. I.; SUBRAMANIAN, S. P.; KANDASWAMY, M. **A novel insulin mimetic vanadiumflavonol complex: Synthesis, characterization and in vivo evaluation in STZ-induced rats.** European Journal of Medicinal Chemistry, 63, p. 109 – 117. 2013.
- PRICE, H. L.; TEASDALE, P. R.; JOLLEY, D. F. **An evaluation of ferrihydrite- and Metsorb™-DGT techniques for measuring oxyanion species (As, Se, V, P): effective capacity, competition and diffusion coefficients.** Analytica Chimica Acta, Londres, 803, p. 56-65, nov. 2013.
- PYRZYŃSKA, K.; WIERZBICKI, T. **Determination of vanadium species in environment samples.** Talanta, Londres, 64, p. 823-829, 2004.
- REHDER, D. **Metal Ions in Biological Systems.** In: SIGEL, H., AND SIGEL, A, (Eds.) **Vanadium and Its Role in Life.** New York: Dekker, 31, p. 147–209, 1995.
- ROLISOLA, A. M. C. M. et al. **Speciation analysis of inorganic arsenic in river water by Amberlite IRA 910 resin immobilized in a polyacrylamide gel as a selective binding agent for As(V) in diffusive gradient thin film technique.** Analyst, Londres, 139, n. 17, p. 4373-4380, set. 2014.
- SCHALLER, K. H. Chapter 24 Vanadium, In: R.F.M. HERBER e M. STOEPLER (Eds). **Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry.** Amsterdã: Elsevier Science, 15, Pages 527-539, 1994.
- SOLDI, T. et al. **Environmental vanadium distribution from an industrial settlement.** The Science of the Total Environment, Amsterdã, 181, p. 45-50, 1996.
- THOMPSON, M.; WALSH, J. N. **A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry,** 2ªed., Glasgow: Blackie, 1989.
- TURNER, G. S. C.; MILLS, G. A.; TEASDALE, P. R.; BURNETT, J. L.; AMOS, S.; FONES, G. R. **Evaluation of DGT techniques for measuring inorganic uranium species in natural waters: Interferences, deployment time and speciation.** Analytica Chimica Acta, Londres, 739, p. 37– 46, 2012.
- WELTER, K. et al. **Electrochemical removal of metals from crude oil samples.** Fuel Processing Technology, Amsterdã, 90, p. 212 – 221, 2009.
- 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, London, 67, n 19, p. 3391-3400, 1995.
- ŽIBRET, G. ; TONDER, D.; ŽIBRET, L. **Metal content in street dust as a reflection of atmospheric dust emissions from coal power plants, metal smelters and traffic.** Environmental Science and Pollution Research, Berlim, 20, p. 4455 – 4468, 2013.