

Trabalho de Formatura

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE DISPOSITIVOS DGT DUPLA-FACE
PARA DETERMINAÇÃO DE Al, Mn, Ni, Cu, Co, Cd, Zn E Pb EM AMBIENTES
AQUÁTICOS**

Leonardo Henrique Zóia

Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

Dr. Hendryk Gemeiner

Rio Claro (SP)

2023

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

LEONARDO HENRIQUE ZÓIA

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE DISPOSITIVOS
DGT DUPLA-FACE PARA DETERMINAÇÃO DE Al, Mn, Ni,
Cu, Co, Cd, Zn E Pb EM AMBIENTES AQUÁTICOS

Trabalho de Formatura apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas - Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau
de Engenheiro Ambiental.

Rio Claro - SP

2023

Z85d	Zóia, Leonardo Henrique Desenvolvimento e avaliação de dispositivos DGT dupla-face para determinação de Al, Mn, Ni, Cu, Co, Cd, Zn e Pb em ambientes aquáticos / Leonardo Henrique Zóia. -- Rio Claro, 2023 41 p. : il., tabs., fotos Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro Orientador: Amauri Antonio Menegário Coorientador: Hendryk Gemeiner 1. DGT. 2. Dupla-face. 3. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. 4. Química. 5. Engenharia Ambiental. I. Título.
------	---

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

Essa ficha não pode ser modificada.

LEONARDO HENRIQUE ZÓIA

DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE DISPOSITIVOS
DGT DUPLA-FACE PARA DETERMINAÇÃO DE Al, Mn, Ni,
Cu, Co, Cd, Zn E Pb EM AMBIENTES AQUÁTICOS

Trabalho de Formatura apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências
Exatas - Câmpus de Rio Claro, da
Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau
de Engenheiro Ambiental.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário (orientador)

Dra. Melina Borges Teixeira Zanatta

Me. Luiz Felipe Pompeu Prado Moreira

Rio Claro, 08 de dezembro de 2023.

Assinatura do(a) aluno(a)



Assinatura do(a) orientador(a)

AGRADECIMENTOS

A princípio, gostaria de agradecer à minha mãe, Maria Inês Donda, por sempre me apoiar, acolher, confiar, incentivar e guiar por todos esses anos de graduação. Sua crença em mim é um combustível para sempre me desafiar e ir além, e não há palavras para descrever o quanto ela me inspira e o quanto tenho orgulho e privilégio de tê-la como mãe. Te amo muito! Também quero agradecer à minha irmã, Anelise Bárbara Zóia, e a toda minha família pelo amparo, carinho e união nesses meus anos de existência, nos momentos de alegria e de tristeza.

Agradeço aos meus amigos e amigas de longa data: aos de Marília-SP, Mariana Duarte, Vitória Kouzeki, Caio Beraldo, Victoria Bonadio, Isabela Decanini, Natália Domingues, Rafael Lauer, Matheus Marinari, Jonas Valenciano, Bárbara Galvani; aos de Curitiba-PR, Natali Bonato, Valeria Antezana, Maria Fernanda Denes, Amanda Albuquerque, Bianca Lang, Leonardo Pamplona, Larissa Camargo, Wanderson Giacomini Júnior. Vocês formam uma base sólida na minha vida e, embora estejamos espalhados nesse planeta Terra, sinto vocês próximos o tempo todo em meu coração.

Agradeço profundamente ao Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário pela orientação durante toda a iniciação científica (IC) e com o trabalho de conclusão de curso (TCC). Seu voto de confiança em me oferecer uma bolsa de estudos e de me integrar à sua equipe foi crucial para meu desenvolvimento e como primeira experiência profissional. Agradeço ao Grupo de Estudos e Desenvolvimento Metodológico em Biogeoquímica (GEMB), em especial aos meus amigos, mentores e excelentes pesquisadores Raquel Gradwohl, Edson de Oliveira Junior, Luiz Felipe Moreira, Lucas Elias, Hendryk Gemeiner (meu coorientador), Melina Zanatta, João Mosna, David Michel, Guilherme Lima, Carlos Eismann. Todos estes profissionais competentes contribuíram para a minha pesquisa, tanto na IC quanto no TCC, e sem eles não estaria onde estou hoje.

Por fim, agradeço à UNESP, Universidade Estadual Paulista, pelo oferecimento de um ensino superior gratuito e de excelência, fornecendo à sociedade profissionais qualificados e comprometidos com seu desenvolvimento igualitário e sustentável, e aos Professores Dra. Vânia Silvia Rosolen, Dr. Marcus Cesar Avezum Alves de Castro e Dr. Marcelo Loureiro Garcia pelo amparo durante minha graduação. Vocês são minha inspiração.

RESUMO

A técnica de difusão em filmes finos por gradientes de concentração (DGT) é utilizada para quantificação *in situ* de metais em concentração-traço. O dispositivo convencional consiste em um pistão de polipropileno sobre o qual são dispostas uma camada ligante, uma camada difusiva e uma membrana filtrante, fixados por uma capa de polipropileno com janela de 2,0 cm de diâmetro. Longos períodos de imersão e o descarte do dispositivo após uma única análise são desvantagens para o uso da DGT. Para contornar estas questões, pesquisadores da UNESP de Rio Claro (SP) desenvolveram o dispositivo DGT dupla-face. O DGT dupla-face reduz pela metade o tempo de imersão sem comprometer o desempenho da técnica, e consiste em duas capas de material plástico com janelas de 2,0 cm de diâmetro os quais fixam e protegem uma camada ligante sobreposta entre duas camadas difusivas e duas membranas filtrantes. O objetivo deste trabalho foi avaliar o comportamento e desempenho do dispositivo DGT dupla-face comparado ao dispositivo convencional para os metais de transição Al, Mn, Ni, Cu, Co, Cd, Zn e Pb em solução aquosa. Os dispositivos dupla-face foram inseridos em uma solução preparada com padrão multielementar em concentração de $114,3 \mu\text{g L}^{-1}$, força iônica de $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ e pH 6,5 a 25°C , sendo removidos após 4, 8, 12, 24 e 48 horas. Após a imersão, os dispositivos foram desmontados e as camadas ligantes foram eluidas separadamente em tubos de 15 mL com 2 mL de HNO_3 1 M por 24 horas, sendo analisadas em seguida por ICP-MS. Os resultados obtidos demonstraram uma linearidade na retenção de Ni, Cu, Co, Cd, Zn e Pb, e a massa obtida dos elementos pela camada ligante ficou na média para o previsto pela literatura. Os coeficientes de difusão encontrados foram 3,21; 3,65; 6,26; 6,97; 6,07; 6,99; 6,49 e $14,06 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para Al, Mn, Ni, Cu, Co, Cd, Zn e Pb, respectivamente, estando de acordo com a literatura todos os elementos exceto o Al, Mn e Pb. A espessura da camada difusiva contribuiu na retenção de massa dos metais. Concluiu-se que o dispositivo DGT dupla-face apresentou desempenho adequado aos princípios da técnica DGT, sendo necessários estudos de efeitos do pH e da força iônica para complementar os resultados.

Palavras-chave: DGT. Dupla-face. Curva de imersão. Metais. ICP-MS.

ABSTRACT

The technique of Diffusive Gradients in Thin Films (DGT) can be used for in situ quantification of metals at trace concentrations. The conventional device consists of a polypropylene piston on which a binding layer, a diffusive layer, and a filtering membrane are stacked on top of each other, fixed by a polypropylene cap with a 2.0 cm diameter window. Longer deployment time and the disposal of the device after a single analysis are disadvantages for the use of DGT. To address these issues, researchers from UNESP in Rio Claro (SP) developed the double-faced DGT device. The double-faced DGT device reduces deployment time in half without compromising its performance, and comprises two layers of plastic material with 2.0 cm diameter windows that fix and protect a binding layer interposed between two diffusive layers and two filtering membranes. The objective of this study was to evaluate the behavior and performance of the double-faced DGT device compared to the conventional device for transition metals Al, Mn, Ni, Cu, Co, Cd, Zn, and Pb in an aqueous solution. The double-faced devices were placed in a solution prepared with a multi-element standard at a concentration of $114.3 \mu\text{g L}^{-1}$, an ionic strength of $0.05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$, and pH 6.5 at 25°C , and removed after 4, 8, 12, 24, and 48 hours. After immersion, the devices were disassembled, and the binding layers were separately eluted in 15 mL tubes with 2 mL of 1 M HNO_3 for 24 hours, then analyzed by ICP-MS. The results showed linearity in the retention of Ni, Cu, Co, Cd, Zn, and Pb, and the mass obtained for the elements by the binding layer was on average as predicted by the literature. The diffusion coefficients found were 3.21; 3.65; 6.26; 6.97; 6.07; 6.99; $6.49 \text{ e } 14.06 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for Al, Mn, Ni, Cu, Co, Cd, Zn, and Pb, respectively, in agreement with the literature for all elements except Al, Mn and Pb. The thickness of the diffusive layer contributed to the mass retention of the metals. It was concluded that the double-faced DGT device demonstrated adequate performance according to the principles of the DGT technique, with further studies on pH and ionic strength effects needed to complement the results.

Keywords: DGT. Double-faced. Deployment curve. Metals. ICP-MS.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1. Dispositivo DGT	10
3.1.1. Introdução à Técnica DGT	10
3.1.2. Alternativas ao dispositivo convencional	13
3.1.3. DGT dupla-face	15
3.2. Aplicações Ambientais	16
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
4.1. Materiais.....	19
4.2. Métodos.....	19
4.2.1. Preparo dos géis e montagem do dispositivo	19
4.2.2. Preparo da Solução de Imersão	21
4.2.3. Imersão do DGT dupla-face	21
4.2.4. Eluição e diluição das amostras	22
4.2.5. Análise por ICP-MS	23
4.2.6. Coeficiente de difusão e fator de eluição.....	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
5.1. Limite de Detecção.....	26
5.2. Curva de Imersão	27
5.3. Coeficiente de Difusão e Fator de Eluição	30
5.4. Massa Esperada x Massa Obtida.....	32
6. CONCLUSÃO.....	37
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	39

1. INTRODUÇÃO

A técnica de difusão em filmes finos por gradientes de concentração (DGT, do inglês *Diffusive Gradients in Thin Films*) é utilizada para quantificação *in situ* de metais em concentração-traço e avaliação da labilidade destes elementos em ambientes aquáticos, solos e sedimentos (Gemeiner *et al.*, 2021; Yapici *et al.*, 2008). Desenvolvida pelos pesquisadores William Davison e Hao Zhang (1994), a técnica consiste na difusão contínua de elementos em suas frações lábeis através de uma camada difusiva e a sua adsorção em uma resina ligante inseridas no dispositivo. A massa de elementos retidos na camada ligante é recuperada em laboratório e relacionada proporcionalmente com a concentração dos analitos no ambiente onde o dispositivo foi inserido (Zhang; Davison, 1995).

O dispositivo DGT consiste em uma base de polipropileno sobre a qual são dispostas duas camadas, uma ligante e outra difusiva, além de uma membrana filtrante para proteção. Estas camadas são então sobrepostas por uma capa de polipropileno com janela de 2,0 cm de diâmetro. A base e a capa de polipropileno fixam e protegem os géis e o filtro, e a abertura da capa permite o fluxo dos analitos do meio inserido para os géis. A camada ligante retém os analitos, a camada difusiva transporta os analitos do ambiente para o gel ligante por difusão e a membrana protege os géis (Davison, 2016).

O uso da DGT para análise quantitativa assevera uma alternativa entre as técnicas convencionais. De acordo com o site DGT® *Research, Background and Theory of the DGT Passive Sampler* (2023), esta técnica independe de componentes da matriz, abrange os processos de pré-concentração e calibração, fornece concentrações integradas ao longo do tempo e o dispositivo é simples e robusto.

Destaca-se ainda que o uso de diferentes agentes ligantes como camada de ligação amplia a variedade de quantificação dos elementos-traço catiônicos, oxianiónicos e substâncias orgânicas analisados. Sua amostragem *in situ* demonstra mais praticidade nas análises em comparação às técnicas *ex situ*, reduzindo o risco de contaminação e de alterações químicas nas amostras (Turner *et al.*, 2015).

As aplicações da técnica DGT estão relacionadas com diferentes matrizes ambientais, especificamente ambientes aquáticos, estuarinos com extensões para solos

e sedimentos. Esta técnica pode ser utilizada para monitoramento da qualidade de água (Wacheski, 2017; Wallner-Kersanach *et al.*, 2009; Ahumada *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2017) como ferramenta de especiação química (Menegário *et al.*, 2017), para investigação de processos cinéticos e como avaliador da biodisponibilidade de elementos (Clarisse *et al.*, 2012; Gemeiner *et al.*, 2021). Estes amostradores são utilizados em conjunto com outras técnicas analíticas para a quantificação dos elementos retidos na camada ligante, como Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) e Espectrometria de Fluorescência de Raios-X com Energia Dispersiva - EDXRF (Almeida *et al.*, 2012).

O uso do DGT convencional requer longos períodos de imersão para atingir níveis de pré-concentração satisfatórios. Isso traz dificuldades na logística da amostragem e na interpretação dos dados. Além disso, o dispositivo foi desenvolvido para ser descartado após um único uso. Como os estudos requerem mais de um ponto e resultados em duplicata ou triplicata, esse descarte torna-se prejudicial ao meio ambiente. A necessidade de importação dos dispositivos e dos géis ligante e difusivo também pode ser um empecilho para o uso da DGT no Brasil. O câmbio entre o Real e a Libra Esterlina encarece a aquisição destes materiais.

Algumas alternativas foram desenvolvidas para diminuir a dependência do dispositivo convencional com resultados promissores para a técnica DGT, como hidrogéis imobilizados em agarose como camada ligante e camada difusiva (Wang *et al.*, 2016; Oliveira Junior, 2023), uso do ácido carmínico como agente ligante (Moreira *et al.*, 2023), e o dispositivo DGT dupla-face.

Desenvolvido pelo Grupo de Estudos e Desenvolvimento Metodológico em Biogeoquímica (GEMB), localizado no Centro de Estudos Ambientais (CEA) da UNESP de Rio Claro (SP), o dispositivo DGT dupla-face pode ser reutilizado em mais de uma amostragem, e a quantidade de material requerido para sua fabricação foi significativamente reduzida, tornando-se mais sustentável. Os custos de fabricação são irrisórios, podendo ser produzido em uma impressora 3D.

O DGT dupla-face consiste em uma peça de plástico, contendo uma janela de 2,0 cm de diâmetro, onde são acomodados a camada ligante entre duas camadas difusivas sobrepostas por duas membranas. Uma outra peça de plástico, também com uma janela

de mesmo diâmetro, fixa o sistema de modo que não haja entrada dos íons via convecção. Quando montado, as duas janelas ficam expostas ao sistema aquático permitindo a difusão dos íons de interesse. Deste modo, praticamente, são amostrados, somente pelo processo de difusão (atendendo as exigências da técnica DGT) o dobro dos íons presentes no sistema em estudo.

2. OBJETIVOS

Este trabalho propõe avaliar o comportamento e desempenho do dispositivo DGT dupla-face comparado ao dispositivo convencional para os metais Al, Mn, Ni, Cu, Co, Cd, Zn e Pb em solução aquosa.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Dispositivo DGT

3.1.1. Introdução à Técnica DGT

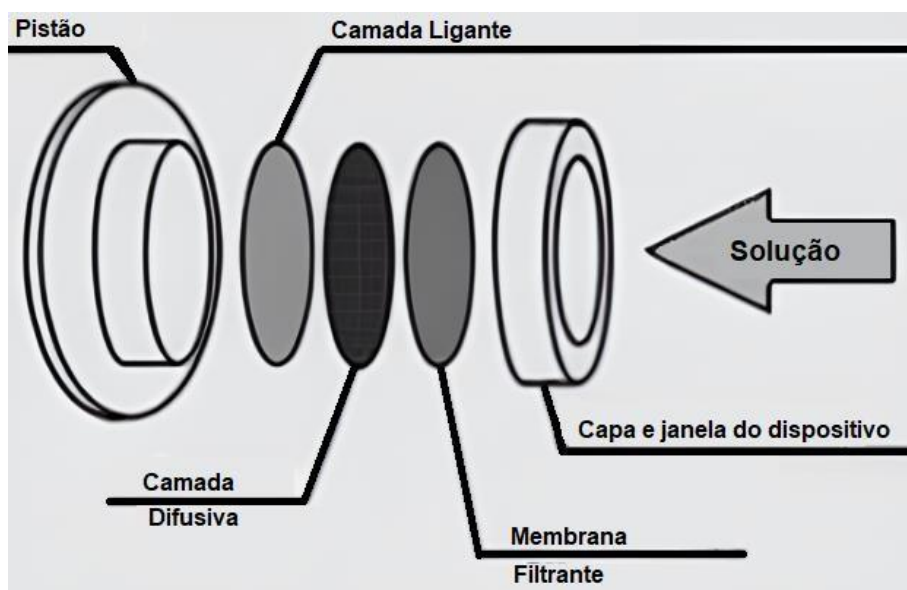
A técnica DGT foi desenvolvida inicialmente como um método de amostragem *in situ* e avaliação da fração lábil de elementos-traço em ambientes aquáticos. Elaborada pelos pesquisadores William Davison e Hao Zhang, pode ser aplicada em águas superficiais como lagos, rios e oceanos, além de solos e sedimentos (Zhang; Davison, 2000).

A técnica consiste na transferência por difusão contínua dos elementos presentes no ambiente através de uma camada difusiva para uma camada de hidrogel com uma resina ligante inserida no dispositivo (Zhang; Davison, 1995). Em laboratório, relaciona-se a massa do elemento recuperado da camada ligante com a concentração do analito presente no meio no qual o dispositivo foi introduzido.

O dispositivo convencional, produzido pela DGT[®] *Research Limited*, é composto por um pistão e uma capa de polipropileno, uma camada ligante, uma camada difusiva

e uma membrana filtrante (Figura 1). Sobre o pistão é sobreposta a camada ligante, seguidas pela camada difusiva e a membrana filtrante. A capa de polipropileno, com uma janela de 2,0 cm de diâmetro, fixa e protege as camadas no pistão. A camada ligante, composta por uma resina ligante (usualmente Chelex-100) imobilizada em um hidrogel de poliacrilamida, é responsável pela retenção dos analitos. A camada difusiva, composta pelo hidrogel de agarose-poliacrilamida (APA), transporta os analitos do meio para a camada ligante por difusão. A membrana filtrante de nitrato de celulose protege a camada difusiva de sedimentos e impactos diretos (Zhang; Davison, 1995).

Figura 1: Dispositivo DGT.



Fonte: WALLNER-KERSANACH *et al.*, 2009 (Modificado).

Davison e Zhang (2012) afirmam que a pré-concentração dos analitos por amostragem em longo período de tempo e o baixo potencial de contaminação e perda da amostra destacam a técnica DGT em comparação com técnicas convencionais. Contudo, alguns fatores associados às características físico-químicas do ambiente podem prejudicar o processo de difusão e retenção dos analitos, como salinidade, temperatura, pH, força iônica e formação de biofilme na membrana em casos de baixo fluxo do meio aquático. A formação da *Diffusive Boundary Layer* (DBL) em razão do

baixo fluxo do meio e de forças de atrito na membrana também podem impactar a eficiência do dispositivo (Zhang; Davison, 1995).

A técnica DGT baseia-se na Primeira Lei da Difusão de Fick. Zhang e Davison (1995, p.2) definem a Equação 1 do fluxo (F):

$$F = D (C_b - C') \cdot \Delta g^{-1} \quad (1)$$

Onde:

D = coeficiente de difusão no gel ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$);

C_b = concentração lábil do analito na solução (mg/L);

C' = a concentração do analito no gel ligante (mg/L);

Δg = espessura do gel difusivo (cm).

Zhang e Davison (1995, p.2) afirmam que se o analito entrar rapidamente em equilíbrio com a resina da membrana ligante mantendo o gradiente de concentração sem haver a saturação do ligante, a concentração C' tenderá a zero. Sendo assim:

$$F = DC_b \cdot \Delta g^{-1} \quad (2)$$

De acordo com a definição de fluxo ($F = M / At$), a massa M difundida por uma área A (janela do dispositivo) em um período de tempo t tem-se:

$$M = DC_b t A \cdot \Delta g^{-1} \quad (3)$$

Usualmente, a camada ligante passa pelo processo de eluição em laboratório para a recuperação dos analitos retidos na resina. A massa do analito (M) é obtida relacionando a concentração do analito na camada ligante (C_a) com o volume de solvente utilizado para eluir o analito (V_a) pela Equação 4:

$$M = C_a \cdot V_a \quad (4)$$

Com M , D , t , A e Δg conhecidos, pode-se relacionar essa massa retida com a concentração do analito na solução (C_b) através da Equação 5:

$$C_b = M \Delta g \cdot (D t A)^{-1} \quad (5)$$

3.1.2. Alternativas ao dispositivo convencional

A DGT depende de fatores como fluxo mínimo, pH e força iônica. Em ambientes com pH ácido, a camada ligante Chelex-100 tem sua eficiência reduzida na retenção de analitos por conta da competição pelos sítios ligantes da resina (Bennett *et al.*, 2016 apud Moreira *et al.*, 2023). Para contornar este problema, Moreira *et al.* (2023) desenvolveram um disco ligante composto pelo hidrogel de ácido carmínico imobilizado em agarose, aplicado na retenção dos Elementos Terras Raras (ETR) La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu. Os dispositivos com a camada ligante de ácido carmínico foram analisados em amostras de quatro pontos na mina de urânio Osamu Utsumi, localizada em Caldas, Minas Gerais. Em dois pontos ocorre a descarga direta de drenagem ácida de mina (DAM) das pilhas de rejeito, apresentando pH ácido. Nos outros pontos a DAM é tratada com adição de CaO e BaCl₂ para descarte no corpo hídrico, apresentando pH neutro. A avaliação do ácido carmínico foi feita através de testes de curva de imersão, pH e força iônica, eficiência de retenção e fator de eluição. Os resultados foram comparados com valores disponíveis na literatura para a camada ligante Chelex-100 imobilizado em APA. Os coeficientes de difusão (D) obtidos ficaram entre 7 e 30% menores que os da literatura. Os testes de pH demonstraram que não houve mudanças significativas na difusão dos ETRs entre pH 3,5 e 7,0, com a taxa de recuperação dos analitos entre 85 e 100%, comprovando que o ácido carmínico possui alta capacidade de interação com íons carregados negativamente, mesmo em pH baixo, e seu uso pode abranger diversos sistemas aquáticos sem a aplicação de um fator de correção para o coeficiente de difusão. Portanto, o uso do ácido carmínico imobilizado em agarose como camada ligante do DGT demonstrou-se uma alternativa viável para determinação de elementos terras raras em ambientes aquáticos.

De acordo com Wang *et al.* (2016), a camada difusiva convencional de agarose-poliacrilamida (APA) gerou resultados inconsistentes entre medições de metais-traço pelo DGT em força iônica menores que 1 mM, por conta de interações eletrostáticas entre elementos carregados ionicamente do gel com metais. O hidrogel de agarose é amplamente utilizado em medições, porém os autores afirmam que suas características difusivas não foram detalhadamente analisadas. Os autores então analisaram sua performance medindo os cátions Fe(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Pb(II) e Cd(II), e dos ânions P(V), As(V), Cr(VI), Mo(VI), Sb(V), Se(VI), V(V) e W(VI). Os testes utilizaram camadas ligantes de óxido de zircônio e Chelex-100, mais comumente utilizados nos trabalhos. A amostragem foi realizada em um lago de água doce e em águas marinhas, e em soluções de força iônica variando entre 0 e 1,0 M, pH entre 2 e 11 e temperatura variando de 4 a 40 °C. Os resultados dos coeficientes de difusão obtidos apresentaram variação entre $6,56$ a $8,64 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para os ânions e entre $5,91$ a $8,64 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para os cátions, ambos a temperatura padrão de 25 °C. Ao comparar com os valores da literatura, observaram uma relação linear entre ambos os coeficientes difusivos, indicando a eficiência da técnica. Para o teste na água doce, a razão entre a concentração dos analitos retidos no DGT e a concentração na solução ($C_{\text{DGT}}/C_{\text{sol}}$) apresentou variação entre 0,9 a 1,11, considerado aceitável para a técnica DGT. A análise da força iônica evidenciou que a técnica DGT funciona com valores acima de 1 mM, sendo o intervalo de 1 a 2 mM e de 3 a 750 mM (NaNO_3) para ânions e cátions, respectivamente. Com estes resultados, foi validado o uso do gel de agarose como camada difusiva do DGT.

Por conta dos custos de aquisição do dispositivo e da substância utilizada na imobilização dos géis convencionais ser patenteado, outras alternativas foram desenvolvidas. Em seu trabalho, Oliveira Junior (2023) produziu e avaliou géis ligantes de Chelex-100 e óxido de zircônio (ZrO_2) imobilizados em agarose em dispositivos DGT com camada difusiva de agarose. Em suas imersões em laboratório, com soluções de pH 6,5 e força iônica de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, foram analisados os elementos Al, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn para a Chelex-100 e os elementos As, Cr, Mo, Sb, Se e V para o ZrO_2 . Com exceção do Al, todos os elementos obtiveram linearidade nas curvas de imersão. Contudo, alguns elementos apresentaram discrepâncias nos valores de coeficiente de

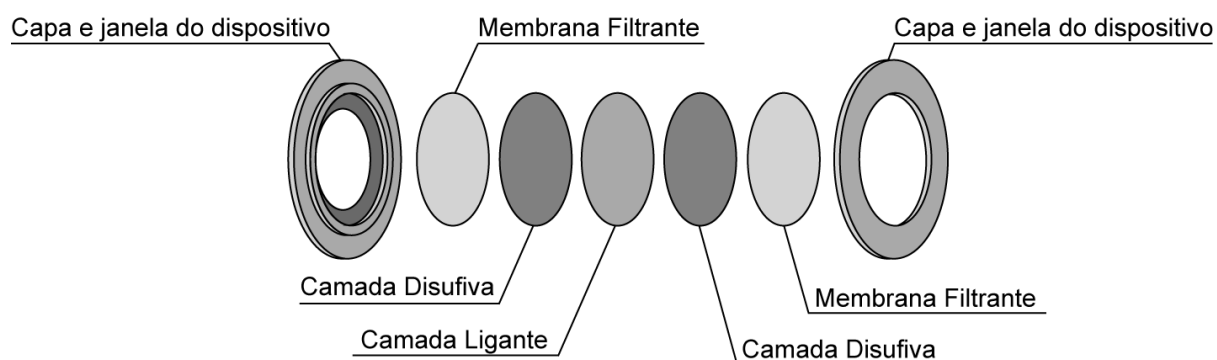
difusão e fator de eluição. Os elementos Cu e Pb apresentaram valores de recuperação menores que 50%, e o elemento Sb apresentou baixo valor de força iônica associado à baixo valor de coeficiente de difusão. Portanto, ficou validado o uso dos géis imobilizados em agarose para Zn, Mn, Co, Ni e Cd utilizando Chelex-100, e para V, As, Mo, P, Se e Cr utilizando ZrO_2 .

3.1.3. DGT dupla-face

O dispositivo DGT dupla-face foi desenvolvido pelo Grupo de Estudos e Desenvolvimento Metodológico em Biogeoquímica (GEMB), localizado no Centro de Estudos Ambientais (CEA) da UNESP de Rio Claro (SP). O dispositivo consiste em duas capas de material plástico com janelas de 2,0 cm de diâmetro os quais fixam e protegem uma camada ligante sobreposta entre duas camadas difusivas e duas membranas filtrantes (Figura 2). A presença de duas janelas permite que a difusão dos íons de interesse presentes no sistema aquático ocorra dos dois lados do dispositivo, sendo amostrados, praticamente, o dobro dos íons em comparação ao convencional.

Figura 2: Modelo esquemático do DGT dupla-face.

Dispositivo DGT dupla-face



Fonte: Elaborado por David Michel dos Santos Lima (2023).

O desenvolvimento deste dispositivo ocorreu em função do tempo de imersão e dos custos de aquisição do DGT convencional. A técnica DGT frequentemente demanda

longos períodos de imersão (geralmente entre 4 horas e 7 dias), em certas situações, a fim de alcançar níveis adequados de pré-concentração. O DGT dupla-face reduz pela metade esse tempo sem comprometer o desempenho da técnica. Além disso, a quantidade de material requerido para sua fabricação é significativamente reduzida, podendo ser produzido em uma impressora 3D.

Dentre as vantagens compartilhadas entre o dispositivo dupla-face e o convencional, destaca-se que apenas uma única fase ligante é necessária, com a diferença que no DGT dupla-face a retenção dos íons por difusão ocorre nas duas faces do gel, contextualizando o aumento da eficiência da técnica. Além disso, permitem a determinação de metais e outros elementos a nível traço, e são aptos a receber quaisquer camadas ligantes e difusivas disponíveis, comercialmente e produzidas em laboratório. Se usada uma camada ligante catiônica, elementos como metais de transição (Fe, Mn, Ni, Cu, Co, Cd e Zn) e elementos terras raras (Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu) podem ser amostrados. Se a camada for aniônica, elementos como V, Se, As, Mo e P podem ser retidos. Contudo, o dispositivo requer mais materiais que o convencional, no caso uma membrana filtrante e uma camada difusiva a mais e, sem um pistão de polipropileno como base, sua montagem e manuseio torna-se mais sensível. Pela massa retida prevista pelas duas faces ser maior, mais reagente pode ser necessário para a eluição.

3.2. Aplicações ambientais

Yapici *et al.* (2008) e Ahumada *et al.* (2011) analisaram metais inorgânicos em ambientes aquosos utilizando a técnica DGT. Yapici *et al.* (2008) avaliaram a especiação de Cd, Cu, Ni, Pb, Co, e Zn pelo dispositivo em amostras de quatro estações de tratamento de águas residuais municipais e dois pontos de efluentes de minas no Canadá. Os dispositivos foram inseridos em duplicata nas soluções por 24 horas, e os resultados obtidos foram comparados com os valores previstos por um *software* de modelagem química. A concordância entre todos os metais analisados validou a eficiência da técnica DGT. O estudo de Ahumada *et al.* (2011) analisou a fração dissolvida de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Pb pelo dispositivo ao longo da coluna de

água do Fiorde Reloncaví, no Chile. Foram distribuídos 36 dispositivos ao longo de quatro pontos do fiorde em três níveis de profundidade por 48 horas. Apesar de perderem os dispositivos no ponto de desembocadura do fiorde, os resultados obtidos pelos dispositivos nos três pontos recuperados evidenciaram uma sequência característica quanto à ordem de concentração de cada metal por profundidade, e os valores foram similares às concentrações obtidas por amostragem direta, demonstrando a eficiência da técnica DGT.

De acordo com Wacheski *et al.* (2017), um dos grandes problemas na questão de saneamento básico é o descarte contínuo de contaminantes emergentes (CE) em corpos hídricos, devido a deficiências no tratamento de esgoto. Os CE englobam diversos compostos químicos, sintéticos e naturais, como pesticidas, produtos farmacêuticos e de higiene, aditivos e solventes. Por sua toxicidade, a ingestão pode provocar, a longo prazo, complicações aos seres humanos e à biota. A fim de avaliar a concentração de alguns CE na água potável e em matrizes aquáticas, os autores aplicaram a técnica DGT para substâncias orgânicas (o-DGT) em amostras de água da torneira e do rio Iraí, localizado em Piraquara (PR). Foram determinados os elementos 4-octilfenol, 4-nonilfenol, triclosan e bisfenol, utilizando camada ligante de polímero de fase-reversa Oasis-HLB imobilizado em agarose, e hidrogel de agarose como camada difusiva. Os dispositivos foram aplicados nas amostras por sete dias, com os quatro CE detectados e quantificados. A camada ligante apresentou alta capacidade de sorção, o que diminui o risco de saturação no o-DGT durante longos períodos de amostragem. Os coeficientes de difusão determinados experimentalmente para os CE encontraram-se dentro dos valores encontrados na literatura para outras substâncias orgânicas. Diante dos resultados e parâmetros, concluiu-se que os dispositivos o-DGT estão de acordo com os princípios da técnica DGT, e podem ser utilizados como amostradores ambientais para detecção de CE nos corpos hídricos.

Chen *et al.* (2017) também utilizaram amostradores o-DGT para determinação de compostos químicos orgânicos. O estudo englobou treze elementos em soluções com variações de pH, força iônica e matéria orgânica dissolvida, sendo sete conservantes e um dos seus metabolitos, dois antioxidantes e três desinfetantes. As amostragens ocorreram em uma estação de tratamento de esgoto (ETE) do Reino Unido. Foram

testadas três camadas ligantes, HLB, XAD18 e SXLA, sendo a HLB a camada com melhor eficiência. Os testes demonstraram que o DGT com camada ligante de HLB possui uma performance independente do pH entre 3,5 e 9,5, da força iônica entre 0,001 e 0,1 M, e da matéria orgânica dissolvida na faixa de 0 a 20 mg L⁻¹, apresentando a relação C_{DGT}/C_{sol} variando entre 0,9 e 1,1 para a maioria dos compostos químicos. As concentrações dos elementos retidos pela DGT em uma imersão de sete dias foram comparadas com as concentrações obtidas em amostragem ativa, e apresentaram similaridade para a maioria dos elementos. A massa acumulada dos elementos químicos pelo dispositivo confirmou-se consistente com os valores teóricos previstos. Estes resultados validaram a eficiência da técnica DGT com camada ligante de HLB, possibilitando sua aplicabilidade na avaliação da eficiência de remoção de compostos químicos em ETEs e na detecção de descargas ilegais de compostos industriais em ecossistemas aquáticos.

Clarisse *et al.* (2012) avaliaram o uso do dispositivo DGT para a avaliação e biomonitoramento da exposição ao monometilmercúrio (MMHg) em sistemas aquáticos. A concentração retida pelo DGT seria comparada à concentração acumulada por um molusco báltico (*Macoma balthica*), considerado um organismo sentinela. Os experimentos laboratoriais testaram os efeitos da salinidade e das concentrações e especiações do MMHg. A diferenciação entre o MMHg bioacumulado e o MMHg natural do meio é um desafio analítico, portanto utilizaram um isótopo enriquecido do elemento como marcador aquoso nas soluções de teste. Quinze dispositivos e 20 moluscos foram inseridos em soluções de água do mar reconstituído e removidos em triplicata depois de 1, 3, 7, 14 e 21 dias. Os resultados obtidos nos experimentos mostraram forte correlação entre a retenção de MMHg pelo DGT e pelos moluscos, e ambos foram afetados igualmente por mudanças na salinidade e especiação do MMHg. Portanto, a técnica DGT mostrou-se eficaz na mimetização do organismo sentinela quanto à bioacumulação de MMHg, demonstrando ser uma alternativa viável para análises ambientais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

- Dispositivos DGT dupla-face (Centro de Estudos Ambientais - CEA, Brasil);
- Vidrarias e acessórios de laboratório;
- Camada ligante Chelex-100 (DGT[®] *Research Ltd*, UK);
- Agarose;
- Membrana filtrante de nitrato de celulose;
- Solução Padrão Multielementar G1947V - 100 mg/L SpecSol[®], Lote F22E0069E (Quimilab, Brasil);
- Sistema de purificação de água com resistividade final de 18,2 MΩ cm⁻¹ (Milli-Q, Millipore, USA);
- Balança analítica (AG 200, Gehaka, Brasil);
- Mesa agitadora “*Open Air Shaker*” (Jeio Tech, modelo OS-3000, Coréia do Sul);
- Capela de fluxo laminar (Telstar Technologies, modelo BV-100, Espanha);
- Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, iCAP RQ, Thermo);
- Equipamentos de rotina em laboratórios de química analítica como pipetas automáticas, ponteiras, medidor de pH, agitadores magnéticos, chapas de aquecimento, termômetros e geladeira;
- Softwares *Microsoft Excel* e *OriginPro 8*.

4.2. Métodos

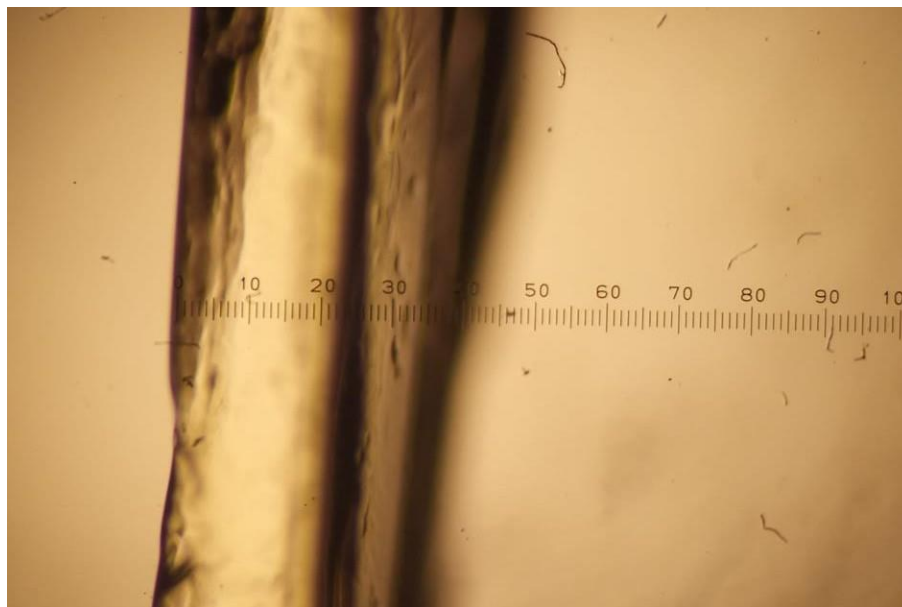
4.2.1. Preparo dos géis e montagem do dispositivo

A camada difusiva foi preparada aquecendo 20 mL de água ultrapura em um béquer e adicionando 0,30 g de agarose (1,5% m/v). Ainda aquecida, a solução foi homogeneizada com espátula até completa dissolução da agarose. Em seguida, verteu-

se a solução em um fundidor com espessura padrão de 0,8 mm e deixado em repouso na bancada até atingir a temperatura ambiente. O fundidor foi aberto revelando uma “folha” de gel difusivo, e o gel foi cortado em discos de 25 mm de diâmetro. Os discos foram armazenados em tubos contendo água ultrapura.

A espessura do gel difusivo é um fator importante para o cálculo da técnica DGT, pois minimiza os efeitos da DBL (Österlund *et al.*, 2016). Portanto, amostras dos discos foram analisadas em microscópio com aumento de 40x (Figura 3). As unidades ópticas do gel foram medidas com a câmara de Neubauer para maior exatidão, e convertidas para unidade decimal.

Figura 3: Medição do gel difusivo em microscópio.



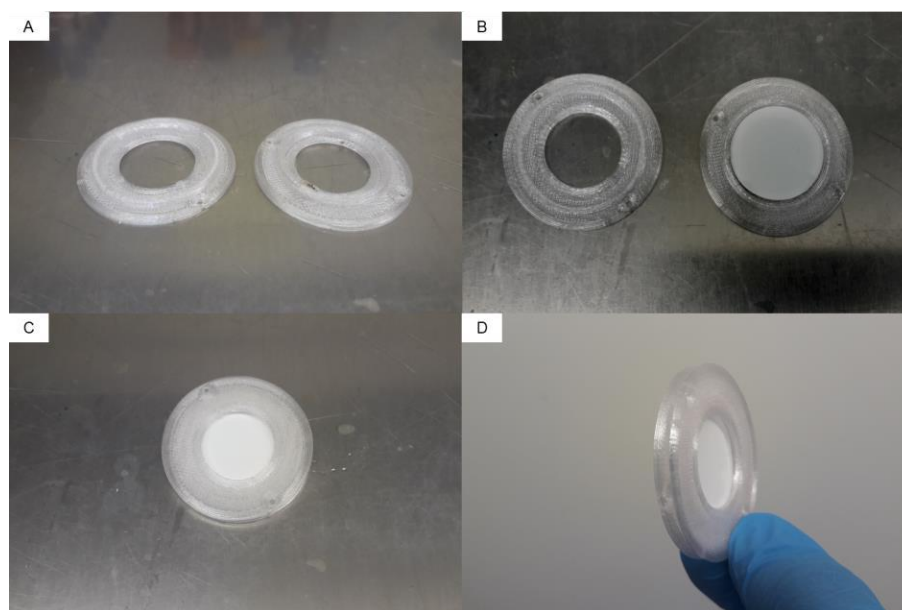
Fonte: Elaborado por Natália Ferraz Bertachini Speltri (2023).

As membranas filtrantes foram descontaminadas em ácido nítrico (HNO_3) 2 M por 24 horas e lavadas com água ultrapura até estabilização do pH em valor neutro. As membranas foram armazenadas em um frasco com água ultrapura.

A montagem dos dispositivos DGT dupla-face foi feita na capela de fluxo laminar para evitar contaminação. Foi disposto sobre uma peça do dispositivo uma membrana filtrante de nitrato de celulose, seguida por uma camada difusiva de agarose e um disco ligante de Chelex-100 convencional. Sobre a camada ligante colocou-se outro disco

difusivo de agarose e outra membrana filtrante. A segunda peça do dispositivo foi então encaixada para fixar as camadas (Figura 4). Todos os dispositivos montados foram armazenados em recipientes com água ultrapura e conservados na geladeira até o momento da imersão.

Figura 4: Montagem do dispositivo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2. Preparo da Solução de Imersão

Foi preparada uma solução de imersão de 7 litros, força iônica de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ NaNO_3 e pH 6,5 a 25°C . Foram adicionados 8 mL de solução padrão de multielementar G1947V (SpecSol®) contendo os elementos Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Si, Sr, Tl e Zn para obter a concentração de $114,3 \mu\text{g L}^{-1}$. A força iônica foi ajustada adicionando 29,75 g de NaNO_3 . A solução permaneceu em agitação por 24 horas anteriores à imersão para estabilização do pH.

4.2.3. Imersão do DGT dupla-face

Foram imersos 15 dispositivos na solução. No instante da imersão, a solução encontrava-se a 25°C e pH 6,41. Os dispositivos permaneceram sob agitação na

solução e foram retirados em triplicata após 4, 8, 12, 24 e 48 horas. Para cada retirada dos dispositivos eram coletados 5 mL de alíquota da solução para controle em tubos de 15 mL. Até a conclusão da imersão, os dispositivos retirados da solução foram armazenados em recipientes com água ultrapura na geladeira.

A tabela a seguir contém os valores de pH e temperatura em cada horário de retirada do DGT:

Tabela 1: Dados da solução de imersão.

Tempo (horas)	pH	Temperatura (°C)
0	6,41 ± 0,01	25,0
4	6,02 ± 0,01	24,8
8	6,04 ± 0,01	25,0
12	6,00 ± 0,01	26,1
24	6,00 ± 0,01	26,0
48	5,99 ± 0,01	25,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.4. Eluição e diluição das amostras

Ao final da imersão, os dispositivos foram desmontados e cada gel ligante foi inserido em um tubo de 15 mL com 2 mL de HNO₃ 1 M. As membranas e os géis difusivos foram descartados. Para calcular o fator de eluição e determinar o *background* do dispositivo, foram separados três discos ligantes convencionais como branco e também inseridos em tubos com 2 mL de HNO₃ 1 M. As amostras foram colocadas na mesa agitadora por 24 horas (Figura 5) para eluição dos elementos retidos do gel para a solução (Zhang; Davison, 1995) Em seguida, os géis foram removidos dos tubos e cada solução foi avolumada com 3 mL de água ultrapura. Para a determinação da concentração por ICP-MS, as soluções de 12 e 24 horas foram diluídas em 5 vezes e as soluções de 48 horas diluídas 10 vezes. As amostras então foram analisadas pelo ICP-

MS focando nos elementos deste estudo, e os dados obtidos foram analisados através dos softwares *Microsoft Excel* e *OriginPro8*.

Figura 5: Eluição dos discos ligantes.



Fonte: Elaborado pelo autor.

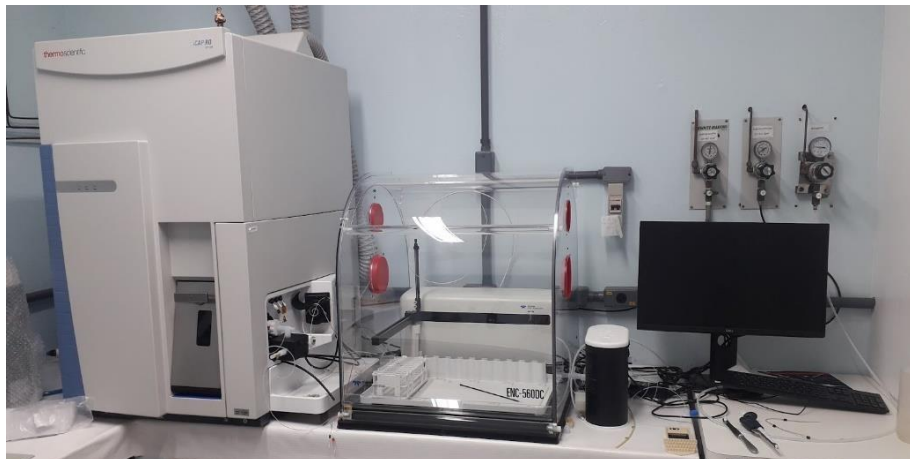
4.2.5. Análise por ICP-MS

As amostras eluidas foram analisadas através do espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado - ICP-MS (Figura 6) do Centro de Estudos Ambientais (CEA).

O equipamento foi otimizado utilizando uma solução contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ba, Bi, Ce, Co, In, Li e U contendo HNO_3 2 % (v v⁻¹) e HCl 0,5 % (v v⁻¹), a fim de atingir as condições de desempenho estipulada pelo fabricante. Após a verificação do desempenho instrumental, as amostras foram quantificadas utilizando calibração externa. As curvas de calibração foram construídas a partir de uma solução estoque de 100 mg L^{-1} multielementar. A faixa linear empregada foi de: 0, 10, 25, 50, 75, 100 e $125 \mu\text{g L}^{-1}$. Juntamente com os padrões analíticos, foi introduzido *on-line* uma solução de 100 mg L^{-1} contendo Sc, Ge, Y, In, Tb, Bi utilizados como padrão interno (PI). Durante as

determinações, as variações dos elementos utilizados como PI variaram de 80 a 120% do valor inicial. A tabela 2 a seguir apresenta as condições de operação do ICP-MS.

Figura 6: Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 2: Condições de Operação do ICP-MS.

Nebulizador	MiraMist
Potência (W)	1550
Vazão gás nebulizador (L min ⁻¹)	1,04
Vazão gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,8
Vazão gás refrigerante (L min ⁻¹)	14
Analitos (m/z)	Al, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb
Padrão Interno (m/z)	Sc, Ge, Y, Tb
Sensibilidade (m/z) In	498127,00 cps
Razão Ba ²⁺ /Ba ⁺	2,50%
Razão CeO ⁺ /Ce ⁺	1,49%

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.6. Coeficiente de difusão e fator de eluição

Para o cálculo do coeficiente de difusão, foi utilizado a equação segundo Colaço (2012):

$$D = (k \Delta g) \cdot (C_b A)^{-1} \quad (6)$$

Onde:

D = coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$);

k = coeficiente angular da reta (razão massa retida por tempo - ng s^{-1});

Δg = espessura do gel difusivo (cm);

C_b = concentração do elemento-traço na solução de imersão (mg L^{-1});

A = área do orifício da câmara (cm^2);

Para avaliar a eficiência da retenção do analito retido pelo gel ligante, calcula-se a porcentagem de retenção (%R), definida pela Equação 7:

$$\%R = (C_i - C_f / C_i) \times 100 \quad (7)$$

Sendo C_i é a concentração inicial dos analitos antes da imersão dos géis e C_f é a concentração final, após retirada dos géis da solução.

O fator de eluição (f_e) determina quanto do analito foi recuperado pela eluição do total adsorvido na camada ligante, uma vez que o procedimento não recupera 100% do analito, sendo definido pela Equação 8:

$$f_e = M_e / M_r \quad (8)$$

Sendo M_e é a massa eluída e M_r é a massa retida no gel ligante. A massa retida é calculada pela diferença da concentração inicial e final.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Limite de Detecção

A tabela 3 a seguir apresenta os Limites de Detecção (LD) instrumental do ICP-MS, utilizado para análise das soluções. Os valores foram calculados de acordo com as definições da IUPAC pelos valores de imersão em 48 horas (DGT dupla-face) e multiplicando 3 vezes os desvios-padrão dos brancos (ICP-MS). Utilizou-se os valores de 48 horas pois quanto mais massa retida no gel ligante (maior tempo de imersão), menores serão os LD (Santner; Williams, 2016).

Tabela 3: Limite de Detecção do DGT e instrumental.

Elemento	LD DGT 48 horas (ng/mL)	LD instrumental (ICP-MS) (ng/mL)	Melhora
Al	1,55	4,1	3
Mn	0,15	3,0	20
Co	0,11	4,6	40
Ni	0,38	2,3	6
Cu	0,38	13,2	35
Zn	0,96	11,8	12
Cd	0,12	10,7	93
Pb	0,12	14,7	119

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que os valores de LD do DGT e LD instrumental apresentaram uma variação entre 3 e 119 vezes para os elementos analisados, com destaque para Al e Ni, que apresentaram variação menor que 10 vezes, e para Cd e Pb que variaram 93 e 119 vezes, respectivamente. A pré-concentração do DGT é o fator responsável pela otimização do LD, por permitir a quantificação em nível-traço dos elementos.

5.2. Curva de Imersão

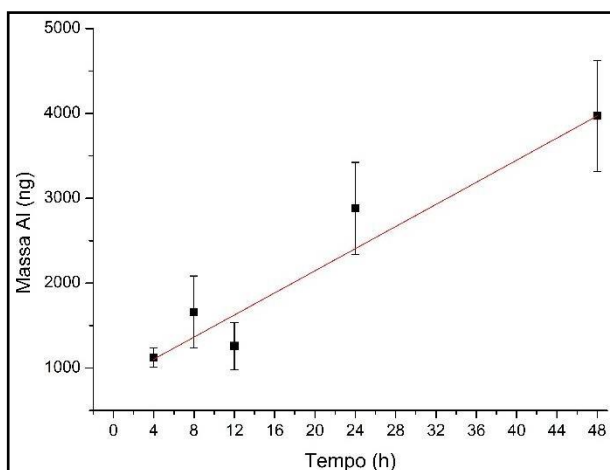
A tabela 4 a seguir apresenta os valores de concentração dos elementos analisados nas alíquotas retiradas da solução de imersão, o desvio-padrão (SD) e o desvio-padrão relativo. Com essas concentrações foram realizadas as curvas de imersão.

Tabela 4: Concentrações (em ppb) dos elementos nas alíquotas.

Tempo/Elemento	Al	Mn	Ni	Cu	Co	Cd	Zn	Pb
0h	44,5	75,2	69,9	17,4	72,4	82,0	75,1	26,7
4h	46,5	79,8	78,9	35,0	79,8	79,3	83,9	21,1
8h	76,9	78,7	75,8	39,7	78,2	86,3	81,8	21,3
12h	56,5	83,9	81,0	47,0	83,2	91,2	120,9	25,7
24h	59,9	83,5	78,6	49,8	82,4	79,3	86,2	24,1
48h	66,3	90,5	83,8	65,3	89,1	93,3	97,8	28,9
Média	58,4	81,9	78,0	42,4	80,8	85,2	90,9	24,6
SD	12,2	5,3	4,8	16,1	5,6	6,0	16,5	3,1
RSD	20,9	6,5	6,1	37,9	6,9	7,1	18,1	12,5

Fonte: Elaborado pelo autor.

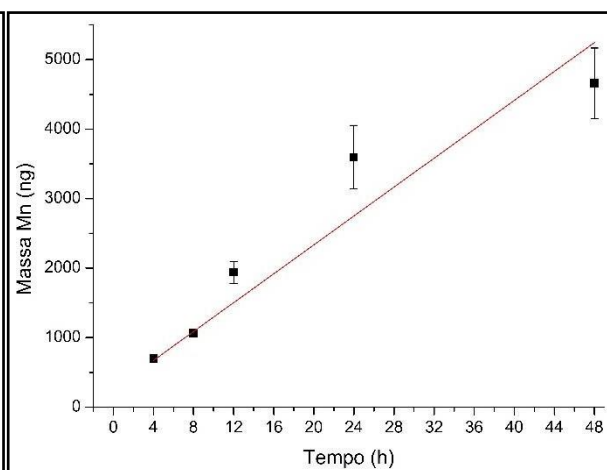
A seguir, são apresentadas as curvas de imersão referentes ao experimento de 48 horas para Al, Mn, Ni, Cu, Co, Cd, Zn e Pb, respectivamente, nas figuras 7-14, obtidas com o disco de Chelex-100 na DGT dupla-face. As curvas de imersão do DGT representam a variação da concentração do elemento analisado em função do tempo, e a correlação linear, representada por R^2 , determina a eficiência ou não do DGT na retenção do elemento. Quanto mais próximo de 1, mais eficiente foi a retenção.

Figura 7: Curva de imersão para Alumínio.

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$y = 0,0181x + 842,021$$

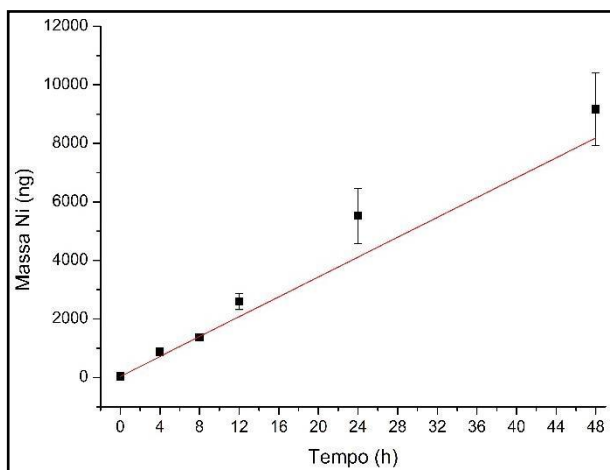
$$R^2 = 0,857$$

Figura 8: Curva de imersão para Manganês.

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$y = 0,0289x + 254,922$$

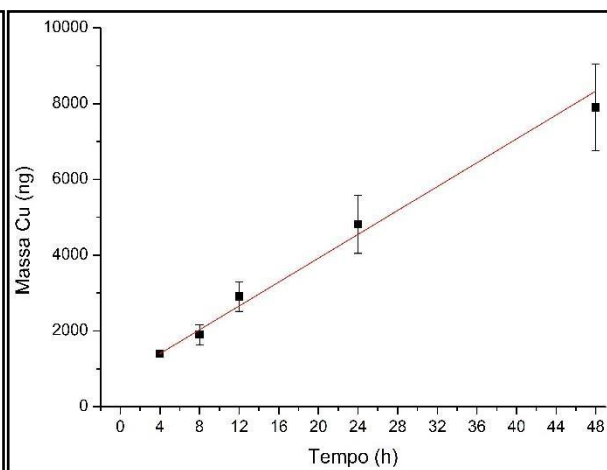
$$R^2 = 0,886$$

Figura 9: Curva de imersão para Níquel.

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$y = 0,0471x + 37,787$$

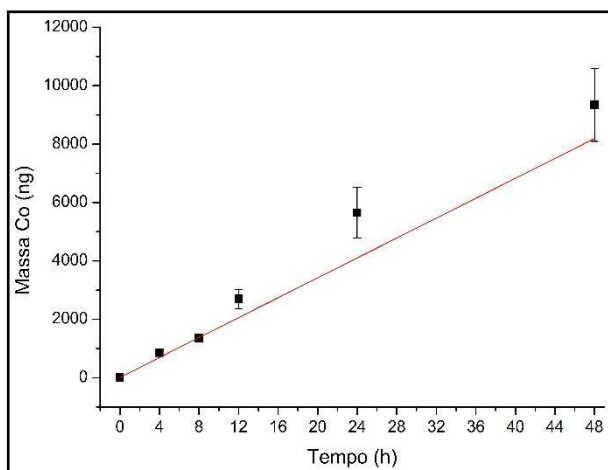
$$R^2 = 0,992$$

Figura 10: Curva de imersão para Cobre.

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$y = 0,0438x + 768,028$$

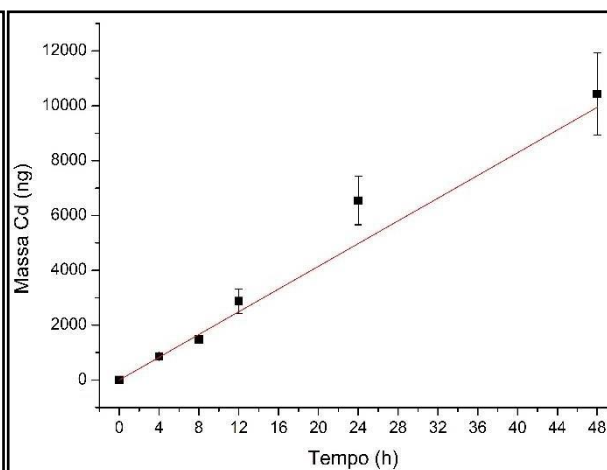
$$R^2 = 0,983$$

Figura 11: Curva de imersão para Cobalto.

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$y = 0,0473x + 8,590$$

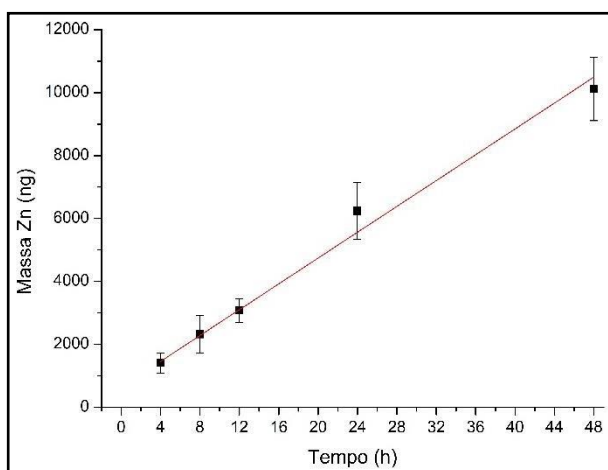
$$R^2 = 0,994$$

Figura 12: Curva de imersão para Cádmi.

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$y = 0,0576x + 0,977$$

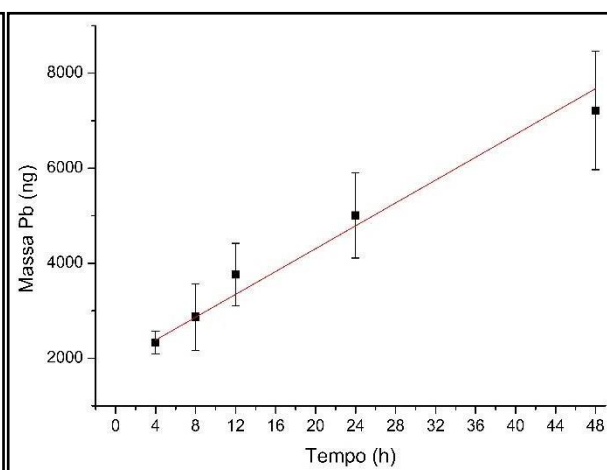
$$R^2 = 0,979$$

Figura 13: Curva de imersão para Zinco.

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$y = 0,0570x + 634,302$$

$$R^2 = 0,989$$

Figura 14: Curva de imersão para Chumbo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$y = 0,0334x + 1900,5$$

$$R^2 = 0,965$$

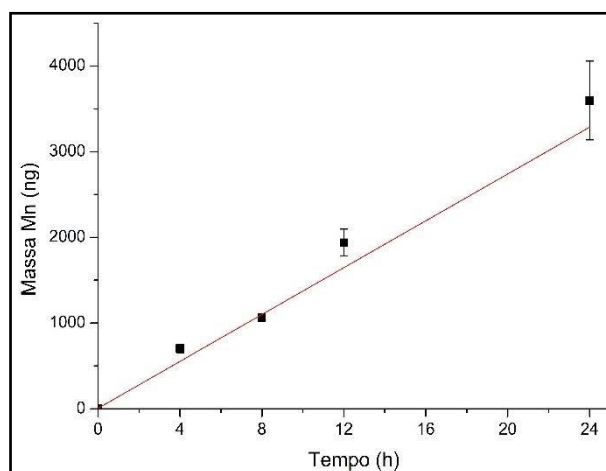
Constata-se a linearidade nas curvas de imersão para a maioria dos elementos (Ni, Cu, Co, Cd, Zn e Pb). Os resultados mostram-se adequados no princípio da lei de

Fick, portanto valida-se o desempenho da DGT dupla-face pelo período de 48 horas para a maioria dos elementos.

A retenção do Al não apresentou resultados satisfatórios pelo DGT dupla-face. Imprecisões na calibração do ICP-MS e interferências na análise podem ser justificativas para a não linearidade da retenção.

A retenção do Mn não foi linear para o experimento de 48 horas. Isso pode ser justificado pois, de acordo com Österlund *et al.* (2016), em soluções com alta concentração de Fe (200 µg/L) a retenção de Mn pode ser afetada em longos períodos de imersão. A presença de Pb e Cu também impactam a retenção de Mn (Österlund *et al.*, 2016). Ao desconsiderar os resultados de 48 horas, a retenção torna-se mais linear (Figura 15), o que cumpre com a proposta do DGT dupla-face de realizar imersões em períodos curtos de tempo mantendo a eficiência da técnica.

Figura 15: Curva de imersão até 24 horas para Manganês.



Fonte: Elaborado pelo autor.

$$y = 0,0379x + 7,394$$

$$R^2 = 0,990$$

5.3. Coeficiente de Difusão e Fator de Eluição

A tabela 5 apresenta os fatores de eluição (f_e) calculados para os elementos analisados, bem como os coeficientes de difusão encontrados para 25 °C e da literatura (Wang, 2016). Os coeficientes de difusão foram determinados através do método de

imersão durante 48 horas e ajustados usando os fatores de eluição. Destaca-se que o coeficiente de difusão do Al foi obtido através do *website* da DGT[®] Research (*Diffusion Coefficients*; 2023), pela ausência na literatura utilizada para os demais elementos, sendo um valor para 25 °C em gel difusivo convencional de APA.

Tabela 5: Coeficientes de Difusão para 25 °C corrigidos com Fator de Eluição.

Elemento	Fator de Eluição (f _e)	Fator de Eluição (Literatura) ^a	Coeficiente de Difusão em 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹ (encontrado)	Coeficiente de Difusão em 10 ⁻⁶ cm ² s ⁻¹ (Literatura) ^{bc}	Diferença entre Coeficientes de Difusão
Al	83%	84 ± 3%	3,21	4,75 ^c	32,4%
Mn	91%	90,7 ± 9,1%	3,65	5,91 ± 0,11	38,2%
Ni	81%	81,4 ± 2,2%	6,26	6,54 ± 0,18	4,3%
Cu	75%	79,3 ± 6,4%	6,97	6,59 ± 0,12	5,7%
Co	78%	93,0 ± 2,0%	6,07	6,53 ± 0,08	7,1%
Cd	86%	83,9 ± 2,7%	6,99	6,38 ± 0,09	9,6%
Zn	89%	91,1 ± 2,8%	6,49	6,89 ± 0,43	5,8%
Pb	53%	89,0 ± 0,8%	14,06	8,41 ± 0,15	67,2%

a- Bennett et al. (2016); b- Wang. Y et al. (2016); c- DGT[®] Research (2023).

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os coeficientes de difusão obtidos a 25 °C do Ni, Cu, Co, Cd e Zn apresentaram variações entre 4 e 10% dos valores da literatura. Isso indica que o uso de duas camadas difusivas no DGT dupla-face não alterou as propriedades difusivas destes elementos, e estes resultados apontam a eficiência da técnica.

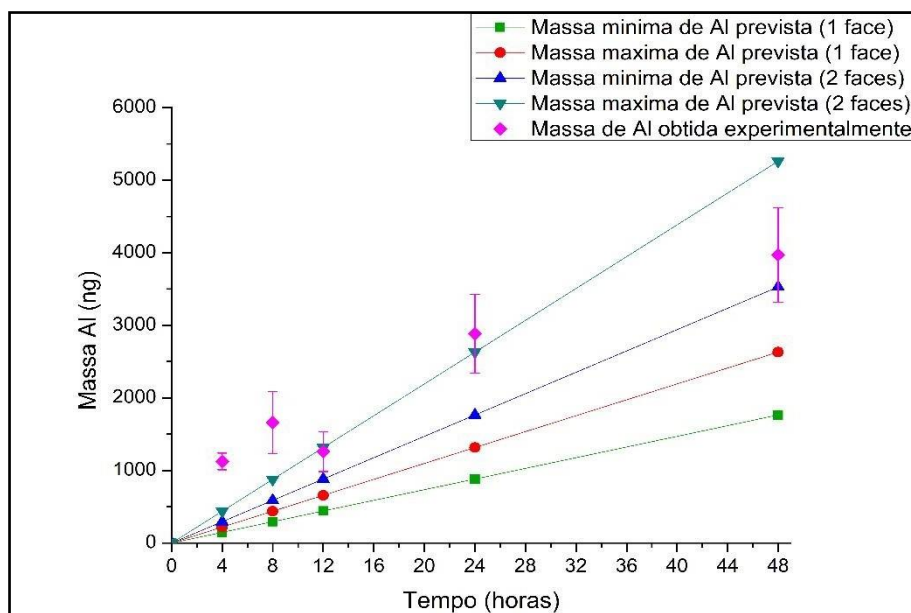
Para Al e Mn, a diferença foi entre 30 e 40% menor dos valores da literatura, considerados baixos para a técnica. Para o Al, isso poderia ser justificado por imprecisões na análise pelo ICP-MS. Para o Mn, a saturação na camada ligante após 24 horas e interferências de outros elementos na solução, como Fe, Pb e Cu (Österlund et al., 2016), podem ter contribuído para os resultados abaixo do esperado.

Os fatores de eluição encontram-se de acordo com os valores da literatura para a maioria dos elementos (Al, Mn, Ni, Cu, Cd e Zn). O fator de eluição do Co encontrou-se 16% menor que o da literatura, mas como manteve-se acima de 50% ($f_e > 0,50$), pode ser considerado.

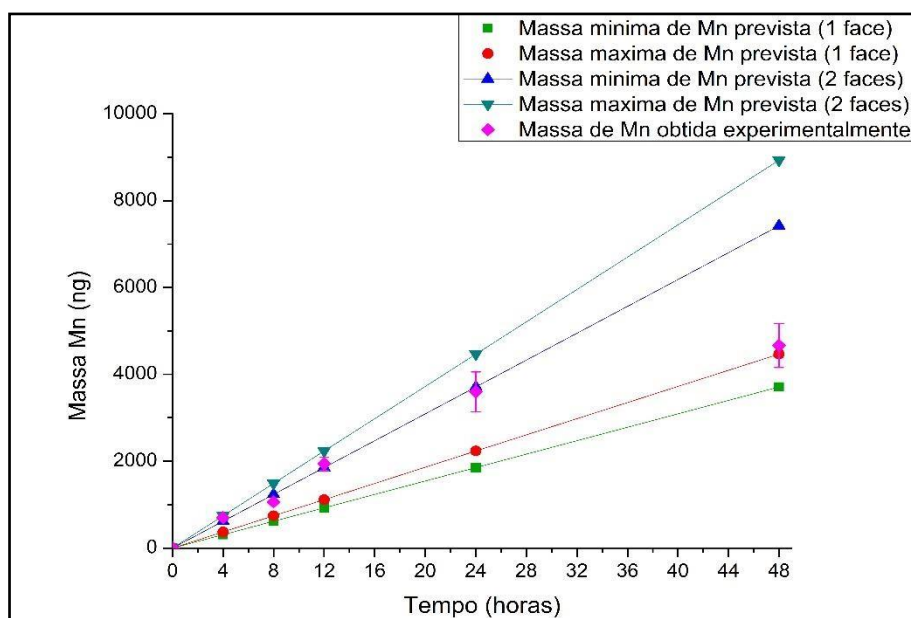
O coeficiente de difusão do Pb apresentou-se aproximadamente 67% maior que o valor da literatura, e seu fator de eluição encontrou-se 40% menor, próximo a 50%. De acordo com Österlund *et al.* (2016), os íons de Pb^{2+} e Cu^{2+} possuem forte atratividade com os sítios de ligação do gel Chelex-100 imobilizado em APA. A presença deste íon pode exceder a retenção sobre outros metais-traço, como Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Mn^{2+} . Portanto, a presença de duas camadas difusivas no DGT dupla-face pode ter aumentado a retenção de Pb comprometendo a retenção do Mn, e o excesso de massa de Pb retido na camada ligante não permitiu sua eluição completa no processo, diminuindo seu fator de eluição.

5.4. Massa esperada x Massa obtida

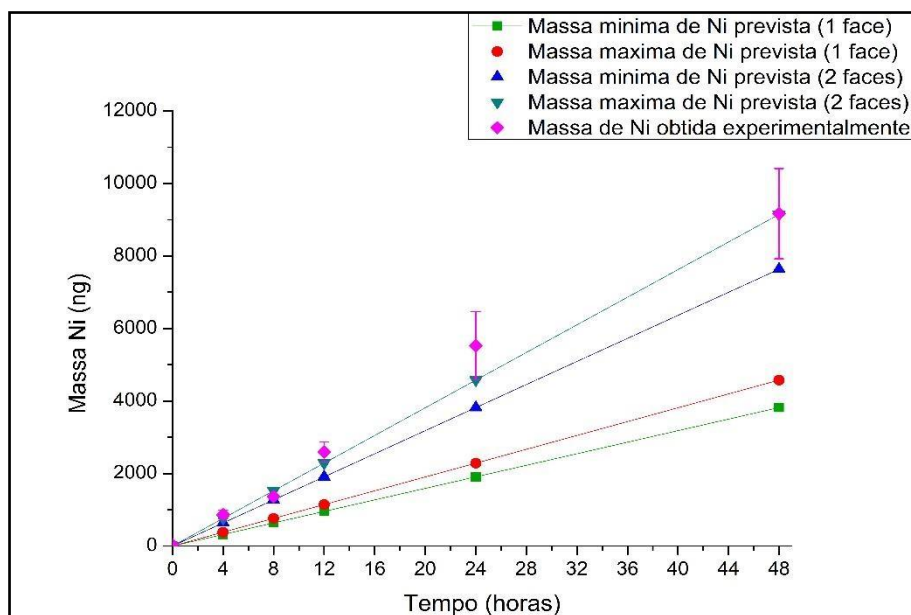
Nos gráficos a seguir, foram demonstradas as massas previstas na retenção em 48 horas pelo dispositivo convencional e pelo dupla-face, e a massa obtida experimentalmente. Os valores previstos foram calculados através da Equação (3) utilizando os coeficientes de difusão da literatura (Wang *et al.*, 2016; DGT[®] Research, 2023) e os valores máximos e mínimos dos analitos nas alíquotas da solução de imersão. Os gráficos de Al, Mn, Ni, Cu, Co, Cd, Zn e Pb correspondem, respectivamente, às figuras 16-23.

Figura 16: Massa prevista e obtida para Alumínio.

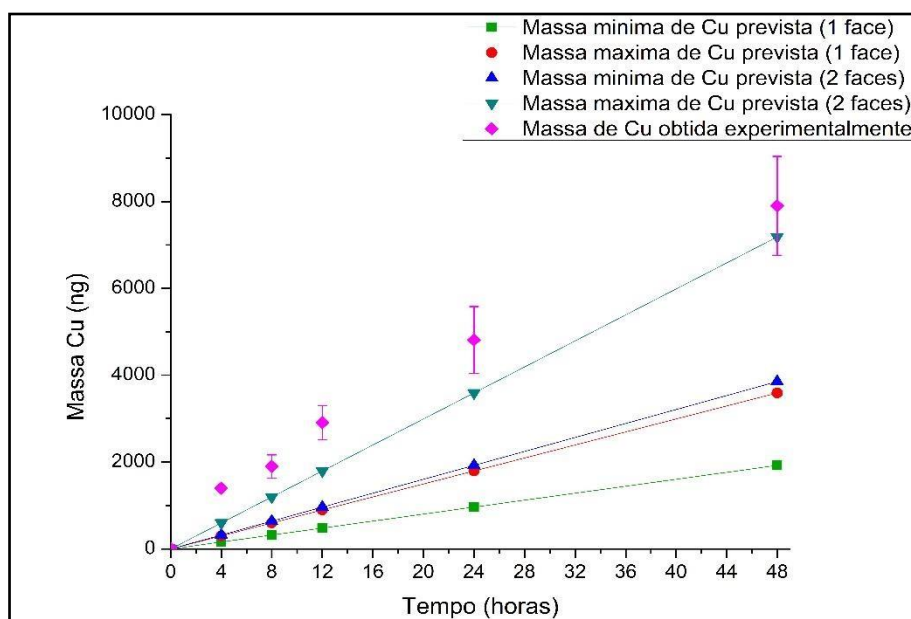
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17: Massa prevista e obtida para Manganês.

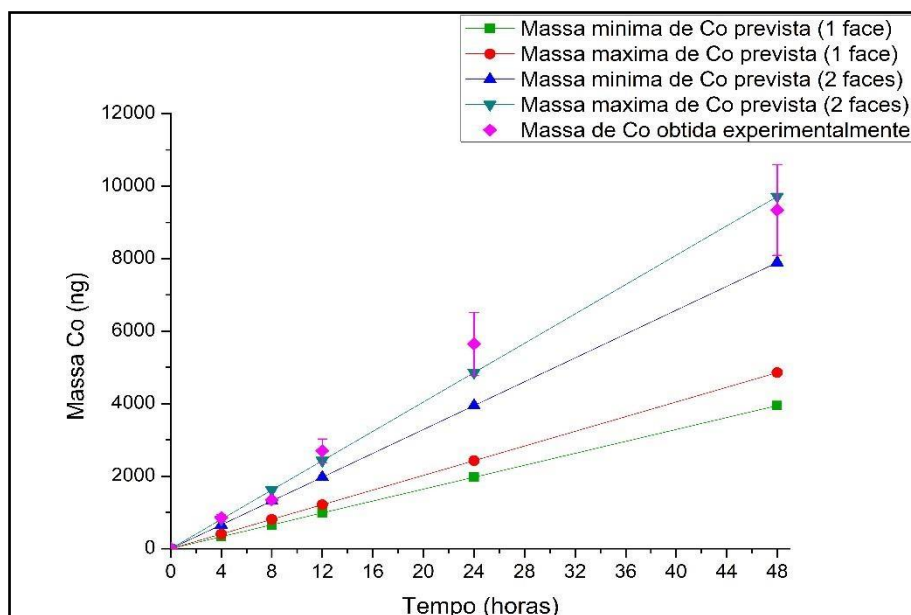
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 18: Massa prevista e obtida para Níquel.

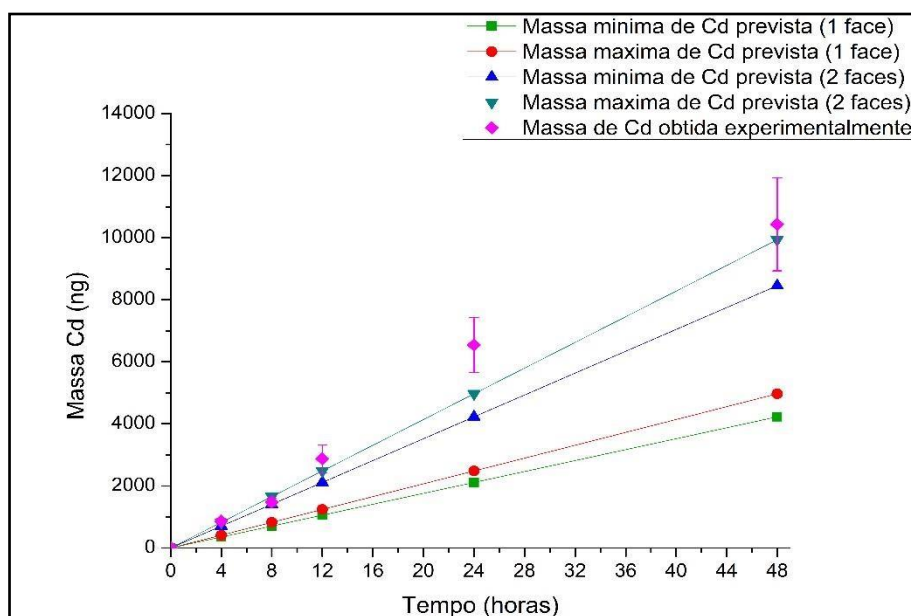
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19: Massa prevista e obtida para Cobre.

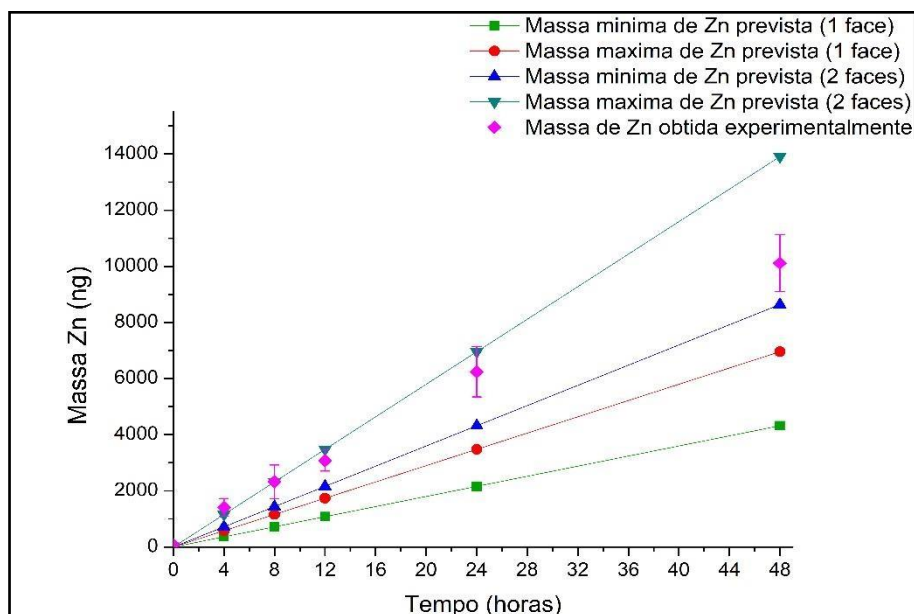
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20: Massa prevista e obtida para Cobalto.

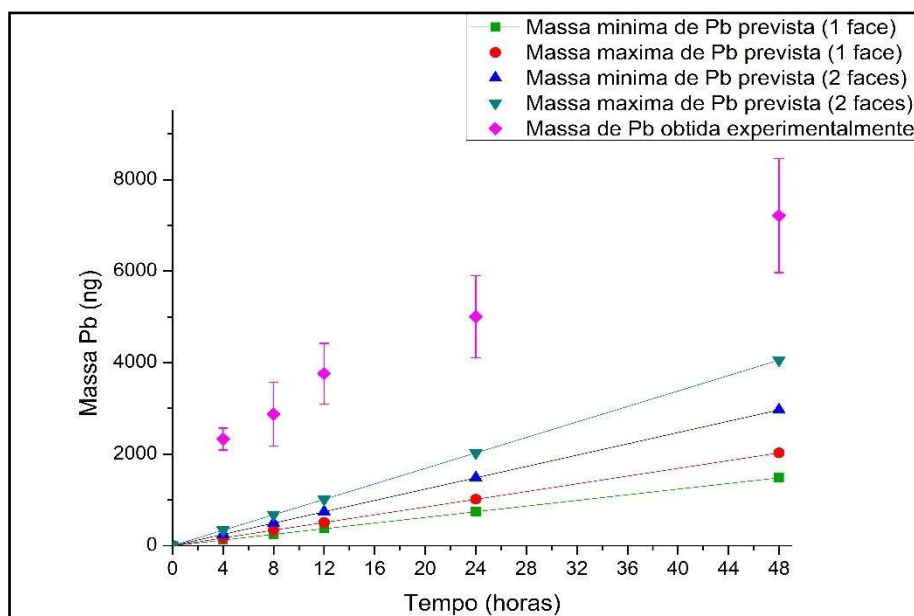
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 21: Massa prevista e obtida para Cádmio.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 22: Massa prevista e obtida para Zinco.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23: Massa prevista e obtida para Chumbo.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As massas retidas pelo DGT dupla-face encontraram-se acima ou dentro dos valores previstos pela literatura em uma retenção em dupla-face para todos os

elementos. Os resultados podem ser justificados pela diferença entre os coeficientes de difusão encontrados e os da literatura. Além disso, a espessura do gel difusivo influencia na maior ou menor retenção dos íons (Österlund *et al.*, 2016). Os géis difusivos utilizados no experimento de imersão possuíam a espessura de 0,65 mm, menor que o gel convencional, de 0,80 mm. O gel difusivo mais fino favorece a maior retenção dos elementos na camada ligante (Yapici *et al.*, 2008; Österlund *et al.*, 2016).

As massas retidas de Pb e Cu encontraram-se acima do previsto. Isso pode ser justificado pela presença das duas camadas difusivas no DGT dupla-face e de suas espessuras menores que as convencionais, sobre as quais favoreceram maior retenção na camada ligante (Österlund *et al.*, 2016).

Observa-se que a massa de Mn retida em 48 horas de imersão encontrou-se abaixo do mínimo previsto para duas faces e bem próximo do valor obtido anteriormente, indicando a saturação do metal na camada ligante. Isso pode ser justificado pela presença de Fe na solução, o qual interfere na retenção do Mn em longos períodos de imersão, bem como a competição por sítios de ligação da Chelex-100 com Pb e Cu (Österlund *et al.*, 2016).

6. CONCLUSÃO

O uso do dispositivo DGT dupla-face com gel difusivo de agarose e gel ligante de Chelex-100 imobilizado em APA demonstrou-se validado para a maioria dos elementos analisados. Para estes elementos, os respectivos coeficientes de difusão, fatores de eluição e curvas de imersão apresentaram resultados promissores e condizentes com os princípios da lei de Fick e da técnica DGT em literatura.

Para Ni, Cu, Co, Cd e Zn, suas curvas de imersão, coeficientes de difusão e fator de eluição apresentaram concordância com os valores da literatura. No entanto para o Al e Pb valores de retenção, dentre outros fatores dificultam a determinação desses elementos fazendo-se necessário mais estudo no desenvolvimento do método para esses analitos.

Para Mn, a possível presença de alta concentração de Fe e o desfavorecimento na competição pelos sítios de locação da Chelex-100 com Pb e Cu, provocando a saturação do Mn, comprometeram sua análise com o dispositivo após 24 horas de imersão. Contudo, pode-se mostrar válido para períodos curtos, estando de acordo com o princípio do DGT dupla-face em diminuir o tempo de imersão sem comprometer a eficiência da técnica. Para isso, são necessários testes complementares para compreender o comportamento do Mn em curtos períodos de imersão no dispositivo dupla-face.

Conclui-se que a presença de duas camadas difusivas aumenta a massa retida pelo gel ligante. A retenção da massa obtida dos elementos próxima ao estimado fundamenta a eficiência do DGT dupla-face. Vale ressaltar a necessidade de testes de pH, Força Iônica, DBL e imersões *in situ* para complementação dos resultados anteriores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHUMADA, R.; RUDOLPH, A.; GONZÁLEZ, E.; FONES, G.; SALDÍAS, G.; AHUMADA-RUDOLPH, R. Dissolved trace metals in the water column of Reloncaví Fjord, Chile. **Latin America Journal of Aquatic Research**, v. 39, n. 3, p. 567-574, 2011.

ALMEIDA, E.; NASCIMENTO FILHO, V. F.; 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**, v. 71-72, p. 70-74, 2012.

BENNETT, W. W.; ARSIC, M.; PANTHER, J. G.; WELSH, D. T.; TEASDALE, P. R. Binding layer properties. In: DAVISON, W. **Diffusive gradients in thin-films for environmental measurements**. 1ª ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2016. p. 66-92.

CHEN, W.; LI, Y.; CHEN, C.; SWEETMAN, A. J.; ZHANG, H.; JONES, K. C. DGT passive sampling for quantitative in situ measurements of compounds from household and personal care products in waters. **Environmental Science & Technology**, v. 51, p. 13274-13281, 2017.

CLARISSE, O.; LOTUFO, G. R.; HINTELMANN, H.; BEST, E. P. H. Biomonitoring and assessment of monomethylmercury exposure in aqueous systems using the DGT technique. **Science of the Total Environment**, v. 416, p. 449-454, 2012.

COLAÇO, C. D., YABUKI, L. N. M., ALCÂNTARA, A. L., MENEGÁRIO, A. A. 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. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1360-1364, 2012.

DAVISON, W. **Diffusive gradients in thin-films for environmental measurements**. 1ª ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2016.

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

DAVISON, W.; ZHANG, H. Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) – back to basics. **Environmental Chemistry**, v. 9, n. 1, p. 1-13, 2012.

DGT® Research. Diffusion Coefficients. Disponível em: <https://www.dgtresearch.com/diffusion-coefficients/>. Acesso em 24 de set. de 2023.

DGT® Research. Background and Theory of DGT. Disponível em: <https://www.dgtresearch.com/background-and-theory-of-dgt/>. Acesso em: 24 de set. de 2023.

GEMEINER, H., MENEGÁRIO, A. A., WILLIAMS, P. N., MATAVELLI-ROSA, A. E., SANTOS, C. A., PEDROBOM, J. H., CHANG, H. K. Lability and bioavailability of Co, Fe, Pb, U and Zn in a uranium mining restoration site using DGT and phytoscreening. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, p. 57149-57165, 2021.

MENEGÁRIO, A. A.; YABUKI, L. N. M.; LUKO, K. S.; WILLIAMS, P. N.; BLACKBURN, D. M. Use of diffusive gradient in thin films for in situ measurements: A review on the progress in chemical fractionation, speciation and bioavailability of metals in waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 983, p. 54-66, 2017.

MOREIRA, L. F. P. P.; OLIVEIRA JUNIOR, E. G.; ZANATTA, M. B. T.; MENEGÁRIO, A. A.; GEMEINER, H. Use of carminic acid immobilized in agarose gel as a binding phase for DGT: A new approach for determinations of rare earth elements. **Analytica Chimica Acta**, v. 1263, p. 341259, 2023.

OLIVEIRA JUNIOR, E. G. Uso de agentes ligantes e difusivos para DGT baseados no uso da agarose. 2023. 54f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2023.

ÖSTERLUND, H.; WINDERLUND, A.; INGRI, J. Applications in natural waters. *In*: DAVISON, W. **Diffusive gradients in thin-films for environmental measurements**. 1^a ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2016. p. 123-145.

SANTNER, J.; WILLIAMS, P. N. Measurement at high spatial resolution. *In*: DAVISON, W. **Diffusive gradients in thin-films for environmental measurements**. 1^a ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2016. p. 174-215.

TURNER, G. S. C.; BRUNETT J.L.; AMOS, S.; FONES, G. R. Evaluation of diffusive gradients on thin-films using a Diphonix[®] resin for monitoring dissolved uranium in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, Netherlands, v.854, p. 78-85, 2015.

WACHESKI, T.; HARA, E. L. Y.; SOARES, B. G. S.; SILVA, B. J. G.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. O-DGT devices for the determination of emerging contaminants in aqueous matrices. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Brazil, v. 32, n. 1, p. 72-82, 2021.

WALLNER-KERSANACH, M.; ANDRADE, C. F. F.; ZHANG, H.; MILANI, M. R.; NIENCHESKI, L. F. H. In situ measurement of trace metals in estuarine waters of Patos Lagoon using diffusive gradients in thin films (DGT). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Brazil, v. 20, n. 2, p. 333-340, 2009.

WANG, Y.; DING, S.; GONG, M.; XU, S.; XU, W.; ZHANG, C. Diffusion characteristics of agarose hydrogel used in diffusive gradients in thin films for measurements of cations and anions. **Analytica Chimica Acta**, v. 945, p. 47-56, 2016.

YAPICI, T.; FASFOUS, I. I.; MURIMBOH, J.; CHAKRABARTI, C. L. Investigation of DGT as a metal speciation technique for municipal wastes and aqueous mine effluents. **Analytica Chimica Acta**, v. 622, p. 70-76, 2008.

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**, v. 72, n. 18, p. 4447-4457, 2000.

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**, v. 67, n. 19, p. 3391-3400, 1995.