

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOCIÊNCIAS E MEIO AMBIENTE

**AVALIAÇÃO *IN SITU* DA LABILIDADE DE ELEMENTOS
TRAÇO NAS LAGOAS DO PANTANAL DA NHECOLÂNDIA,
MS, BRASIL, UTILIZANDO A TÉCNICA DGT COM CAMADA
LIGANTE MISTA PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA
DE CÁTIOS E ÂNIOS**

Carlos Eduardo Eismann

Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro
Rio Claro (SP)
2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

CARLOS EDUARDO EISMANN

AVALIAÇÃO *IN SITU* DA LABILIDADE DE ELEMENTOS
TRAÇO NAS LAGOAS DO PANTANAL DA NHECOLÂNDIA,
MS, BRASIL, UTILIZANDO A TÉCNICA DGT COM CAMADA
LIGANTE MISTA PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA
DE CÁTIONS E ÂNIONS

Tese de Doutorado 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 Doutor em
Geociências e Meio Ambiente

Orientador: Amauri Antonio Menegario

Rio Claro - SP

2024

E36a

Eismann, Carlos Eduardo

Avaliação in situ da labilidade de elementos traço nas lagoas do Pantanal da Nhecolândia, MS, Brasil, utilizando a técnica DGT com camada ligante mista para a determinação simultânea de cátions e ânions / Carlos Eduardo Eismann. -- Rio Claro, 2024
70 p. : tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP),
Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Amauri Antonio Menegario

1. Áreas alagáveis. 2. Lagoas sódicas. 3. Fracionamento químico. 4. Ciclos biogeoquímicos. 5. Agarose. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

O presente trabalho contribui para os seguintes Objetivos do Desenvolvimento Sustentável (ODS):

- ODS 6 – Água potável e saneamento: O estudo e desenvolvimento de agentes ligantes manufaturados e de baixo custo contribui para a capacidade de monitoramento da qualidade de água, fornecendo subsídio para a identificação de elementos potencialmente tóxicos
- ODS 12 – Consumo e produção responsáveis: O presente trabalho contribui para a redução do uso de reagentes potencialmente tóxicos, além de minimizar a geração de resíduos químicos potencialmente tóxicos.
- ODS 13 – Ação contra mudança global do clima: O presente gerou informação em relação aos processos biogeoquímicos que ocorrem nas áreas alagáveis, contribuindo para a compreensão do papel destas áreas em relação às mudanças climáticas
- ODS 14 – Vida na água: Os dispositivos desenvolvidos no presente trabalho podem ser utilizados em ambiente marinho, contribuindo para a qualidade do monitoramento das áreas costeiras e sua consequente preservação.
- ODS 15 – Vida terrestre: As informações geradas no presente trabalho contribuem com o aumento da compreensão, fornecendo informações para a tomada de decisão e preservação da região da Nhicolândia e o Pantanal.
- ODS 17 – Parcerias e meios de implementação: As informações geradas no presente trabalho podem contribuir para a implementação de políticas públicas e iniciativas para a proteção e conservação da região da Nhicolândia e do Pantanal

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The present work contributed to the following Sustainable Development Goals (SDG)

- ODS 6 – Clean water and sanitation: The study and development of low cost and manufactured binding agents contribute to the monitoring capacity for water quality, contributing to the identification of potentially toxic elements.
- ODS 12 – Responsible consumption and production: The present work contributed to the reduction in the use of potentially toxic reagents in addition to minimizing the generation of potentially toxic residues
- ODS 13 – Climate action: The present work generated information about the biogeochemical processes that occurs in the wetlands, contributing to the comprehension of the role of these areas on climate changing
- ODS 14 – Life below water: The devices developed in the present work can be used in marine environment, contributing to the quality of the monitoring of the coastal areas and its consequent preservation
- ODS 15 – Life on land: The information generated in the present work contribute to the expansion of the comprehension giving information to the decision making and preservation of the Nhecolândia region and the Pantanal
- ODS 17 – Partnership for the goals: The information generated in the present work can contribute to the implementation of public policies and initiatives to the preservation and conservation of the Nhecolândia region and the Pantanal.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

CARLOS EDUARDO EISMANN

AVALIAÇÃO IN SITU DA LABILIDADE DE ELEMENTOS TRAÇO
NAS LAGOAS DO PANTANAL DA NHECOLÂNDIA, MS, BRASIL,
UTILIZANDO A TÉCNICA DGT COM CAMADA LIGANTE MISTA
PARA A DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE CÁTIONS E ÂNIONS

Tese de Doutorado 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 Doutor em Geociências
e Meio Ambiente.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. AMAURI ANTONIO MENEGÁRIO
CEA/UNESP/Rio Claro (SP)

Profa. Dra. ANNE HELENE FOSTIER
IQ/UNICAMP/Campinas (SP)

Prof. Dr. MARCO TADEU GRASSI
Setor de Ciências da Terra/UFPR/Curitiba (PR)

Dr. CARLOS ALFREDO SUÁREZ
CEA/UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. FABIANO TOMAZINI DA CONCEIÇÃO
IGCE/UNESP/Rio Claro (SP)

Conceito: Aprovado.

Rio Claro (SP), 14 de Novembro de 2023.

AGRADECIMENTOS

Processo nº 2016/14227-5, 2019/07359-0, 2018/17069-7, 2022/00518-9, 2019/18124-4 e 2022/00572-0), Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)’’.

O presente trabalho ainda teve o apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (#403666/2016-3 e #308090/2019-5).

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

RESUMO

Lagoas sódicas são formados em um regime específico onde o suprimento de água é limitado quanto comparado com a evaporação. A região da Nhecolândia é caracterizada pela existência de um sistema com mais de nove mil lagoas de dimensões variáveis, onde há a presença de lagoas sódicas contíguas a lagoas de água doce. As lagoas sódicas da Nhecolândia possuem características distintas entre si, relativas a um distinto funcionamento biogeoquímico parcialmente compreendido, especialmente em relação ao papel dos elementos traço, uma vez que a determinação das diferentes espécies e frações químicas dos elementos traço em sistemas complexos como as lagoas sódicas representa um desafio para qualquer amostrador químico. A técnica DGT se utiliza de amostradores passivos capazes de realizar a pré-concentração dos analitos permitindo amostragens *in situ* em nível traço e ultra traço. No presente trabalho foram desenvolvidos e otimizados dispositivos DGT baseados no gel de agarose utilizando camada ligante mista de ZrO_2 -Chelex para a determinação da concentração lábil de cátions e ânions de elementos traço em sistemas aquáticos convencionais em ambiente alcalino. Os coeficientes de difusão aparentes dos cátions Mn, Co, Ni e Zn; e dos ânions V, As, Se e Mo foram sistematicamente determinados através da realização de curvas de imersão. A efetividade dos dispositivos propostos para a determinação da concentração lábil destes elementos foi avaliada em diferentes condições de pH e força iônica, incluindo testes de pH em condições alcalinas (9 – 12), seguido pela validação por meio da imersão dos dispositivos nas águas naturais convencionais, seguido da sua aplicação em amostras oriundas das lagoas sódicas da Nhecolândia. Os coeficientes de difusão dos elementos traço obtidos variaram entre 3,98 e 8,43 $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Os testes realizados em diferentes condições de pH e força iônica permitiram realizar satisfatoriamente a quantificação das concentrações lábeis de Zn, V, As, Se e Mo nas três lagoas estudadas. As diferenças encontradas entre as lagoas em relação as frações onde os elementos traço foram encontrados evidenciam divergências consideráveis entre as lagoas ET, OT e CVO no que concerne a especiação dos elementos traço, reforçando o funcionamento biogeoquímico diferenciado entre as três lagoas

Palavras-chave: áreas alagáveis; lagoas sódicas; fracionamento químico; ciclos biogeoquímicos; agarose

ABSTRACT

Sodic lakes are formed in a specific regime where the water supply is limited compared to evaporation. The Nhicolândia region is characterized by a system with more than nine thousand lakes with variable dimension, where soda lakes are present close to freshwater lakes. The Nhicolândia soda lakes are distinct between each other related to a different biogeochemical functioning that is partially comprehended, specially about the trace elements, since the determination of the species and chemical fractions of trace elements in complex systems such as soda lakes, represent a challenge to any chemical sampler. DGT uses passive samplers that pre-concentrate analytes and are used to *in situ* sampling in trace and ultra trace level. The present work developed and optimized DGT devices based on agarose gels, using the mixed binding layer of ZrO₂-Chelex to determine the labile concentration of cations and anions of trace elements in conventional aquatic systems and alkaline environments. The apparent diffusion coefficient of the cations Mn, Co, Ni and Zn; and the anions V, As, Se and Mo were systematically determined by deployment curves. The effectiveness of the proposed devices for the determination of the labile concentration of these elements was evaluated in different conditions of pH and ionic strength, including pH tests in alkaline condition (9 – 12), followed by validation via deployment of the devices in conventional natural waters, followed by its utilization to samples from soda lakes of Nhicolândia. The diffusion coefficients of the trace elements varied between 3,98 e 8,43 cm² s⁻¹. The tests performed in different conditions of pH and ionic strength made possible the quantification of the labile concentrations of Zn, V, As, Se and Mo in the three studied soda lakes. The differences found between the lakes about the fractions where the trace elements are present demonstrate the distinction between the ET, OT and CVO lakes concerning the trace metal speciation strengthens the differences between the biogeochemical functioning of the three lakes.

Keywords: wetlands; soda lakes; Chemical fractionation; biogeochemical cycles; agarose

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Procedimento de síntese (a) e imobilização (b) do Zr para utilização na técnica DGT	22
Figura 2 Armazenamento (a), eluição (b), montagem (c) e imersão (d) dos dispositivos DGT	25
Figura 3 Curvas de imersão dos cátions Mn, Co, Ni, Cu e Zn obtidas utilizando os dispositivos DGT _{AZC} (pH = 6,5; FI = 0,05 mol L ⁻¹ NaNO ₃ ; T = 25°C; N = 3).	31
Figura 4 Curvas de imersão dos ânions V, As, Se, Mo e Sb obtidas utilizando os dispositivos DGT _{AZC} (pH = 6,5; FI = 0,05 mol L ⁻¹ NaNO ₃ ; T = 25°C; N = 3).	32
Figura 5 Performance dos dispositivos DGT _{AZC} na quantificação de cátions (Mn, Co, Ni e Zn) e ânions (V, As, Se, Mo e Sb) em diferentes valores de pH (5,0 a 8,0). Eficiência determinada pela relação C _{DGT} /C _{solução} (FI = 0.05 mol L ⁻¹ , NaNO ₃ ; T = 25°C). Barras de erro representam ± 1 s (N = 3).	35
Figure 6 Performance dos dispositivos DGT _{AZC} na quantificação de cátions (Mn, Co, Ni e Zn) e ânions (V, As, Se, Mo e Sb) em diferentes valores de FI (0,5 – 500 mM NaNO ₃). Eficiência determinada pela relação C _{DGT} /C _{solução} (pH = 6,5; T = 25°C). Barras de erro representam ± 1 s (N = 3).	37
Figura 7 Lagoas ET (a), OT (b) e CVO (c).	47
Figure 8 Comparação entre as frações lábeis dos cátions Mn, Co, Ni e Zn determinadas pelos dispositivos DGT _{AZC} (DGT Labile) e as frações lábeis obtidas através da soma das espécies lábeis indicadas pela simulação com o software Cheaqs (Cheaqs Labile).	52
Figure 9 Comparação entre as frações lábeis dos ânions V, As, Se e Mo determinadas pelos dispositivos DGT _{AZC} (DGT Labile) e as frações lábeis obtidas através da soma das espécies lábeis indicadas pela simulação com o software Cheaqs (Cheaqs Labile).	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Brancos (média $\pm$ 1 s; N = 5) e Limites de Detecção do Método obtidos para os cátions Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd e os ânions V, As, Se, Mo e Sb usando os dispositivos DGT _{AZC} (Condições assumidas para os cálculos do LDM: t = 24h, A=3,14 cm ² , ΔG = 0,09 cm.....	27
Tabela 2 Fatores de eluição (média $\pm$ s, N = 5) dos cátions Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd; e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb obtidos no presente trabalho para o ligante de ZrO ₂ -Chelex imobilizado em agarose. Valores de FE obtidos através da relação entre a M _{retida} e a M _{eluida} ..	30
Table 3 Coeficientes de difusão ($\times 10^{-6}$ cm ² s ⁻¹) determinados utilizando dispositivos DGT _{AZC} (pH 6,5; FI 0,05 M NaNO ₃ e 25° C) em comparação com o relatado na literatura para géis de agarose, APA e ABA (n.d. = não determinado pelos autores).	34
Tabela 4 Concentrações Totais (sem filtrar), filtradas 0.45 μ m, filtradas 0.22 μ m e lábil (C _{DGT}) (ng mL ⁻¹) (média $\pm$ 1 σ ; N = 3) dos cátions Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb determinadas <i>in situ</i> no rio Ribeirão Claro (Rio Claro – SP). Concentrações lábeis determinadas utilizando dispositivos DGT disponíveis comercialmente e dispositivos DGT _{AZC}	39
Tabela 5 Frações dissolvidas, espécies lábeis presentes em solução e frações lábeis de Mn representadas em porcentagem obtidas através da especiação com o software Cheaqs.	49
Tabela 6 Frações dissolvidas, espécies lábeis presentes em solução e frações lábeis de Co representadas em porcentagem obtidas através da especiação com o software Cheaqs.	50
Tabela 7 Frações dissolvidas, espécies lábeis presentes em solução e frações lábeis de Ni representadas em porcentagem obtidas através da especiação com o software Cheaqs.	50
Tabela 8 Frações dissolvidas, espécies lábeis presentes em solução e frações lábeis de Zn representadas em porcentagem obtidas através da especiação com o software Cheaqs.	50
Tabela 9 Frações dissolvidas, espécies lábeis presentes em solução e frações lábeis de V representadas em porcentagem obtidas através da especiação com o software Cheaqs.	52
Tabela 10 Frações dissolvidas, espécies lábeis presentes em solução e frações lábeis de As representadas em porcentagem obtidas através da especiação com o software Cheaqs.	53
Tabela 11 Frações dissolvidas, espécies lábeis presentes em solução e frações lábeis de Se representadas em porcentagem obtidas através da especiação com o software Cheaqs.	53
Tabela 12 Frações dissolvidas, espécies lábeis presentes em solução e frações lábeis de Mo representadas em porcentagem obtidas através da especiação com o software Cheaqs.	53
Table 13 Caracterização das águas das lagoas salinas da Nhecolândia. Parâmetros medidos nas águas das lagoas ET, OT e CVO	55
Table 14 Concentrações (ng mL ⁻¹) totais, filtradas (0,45 μ m), ultrafiltradas (10 kDa) e lábeis (DGT) dos cátions Mn, Co, Ni e Zn e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb determinadas nas águas coletadas na Lagoa ET. Concentrações lábeis determinadas utilizando dispositivos DGT com	

géis de ZrO_2 (DGT_{Zr}) e Chelex (DGT_{Ch}) obtidos da DGT Research e com géis mistos de ZrO_2 -Chelex imobilizados em agarose (DGT_{AZC}). 56

Table 15 Concentrações (ng mL^{-1}) totais, filtradas ($0,45 \mu\text{m}$), ultrafiltradas (10 kDa) e lábeis (DGT) dos cátions Mn, Co, Ni e Zn e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb determinadas nas águas coletadas na Lagoa OT. Concentrações lábeis determinadas utilizando dispositivos DGT com géis de ZrO_2 (DGT_{Zr}) e Chelex (DGT_{Ch}) obtidos da DGT Research e com géis mistos de ZrO_2 -Chelex imobilizados em agarose (DGT_{AZC}). 58

Table 16 Concentrações (ng mL^{-1}) totais, filtradas ($0,45 \mu\text{m}$), ultrafiltradas (10 kDa) e lábeis (DGT) dos cátions Mn, Co, Ni e Zn e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb determinadas nas águas coletadas na Lagoa CVO. Concentrações lábeis determinadas utilizando dispositivos DGT com géis de ZrO_2 (DGT_{Zr}) e Chelex (DGT_{Ch}) obtidos da DGT Research e com géis mistos de ZrO_2 -Chelex imobilizados em agarose (DGT_{AZC}). 61

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	13
1.1	OBJETIVOS	16
2	RESULTADOS	17
2.1	Camada ligante verde e de baixo custo baseada em géis de agarose para a determinação simultânea de cátions e ânions em sistemas aquáticos usando DGT	17
2.1.1	<i>Introdução</i>	17
2.1.2	<i>Experimental</i>	21
2.1.2.1	Reagentes e soluções	21
2.1.2.2	Preparo dos géis	21
2.1.2.3	Eluição.....	22
2.1.2.4	Branco e Limites de Detecção do Método	23
2.1.2.5	Recuperação e Fatores de Eluição.....	23
2.1.2.6	Curvas de Imersão e Coeficientes de Difusão.....	24
2.1.2.7	Força Iônica e pH	25
2.1.2.8	Imersão em águas naturais	26
2.1.2.9	Determinações por ICP-MS	26
2.1.3	<i>Resultados e Discussão</i>	27
2.1.3.1	Branco e Limites de Detecção do Método (LDM)	27
2.1.3.2	Recuperações e Fatores de Eluição	28
2.1.3.3	Curvas de Imersão e Coeficientes de Difusão.....	30
2.1.3.4	Performance em diferentes condições de pH e FI.....	35
2.1.3.5	Imersão em águas naturais	38
2.1.4	<i>Conclusão</i>	40
2.2	Fracionamento químico e avaliação da labilidade dos elementos traço nas lagoas sódicas da Nhecolândia.....	40
2.2.1	<i>Introdução</i>	40
2.2.2	<i>Experimental</i>	43
2.2.2.1	A Nhecolândia.....	43
2.2.2.1.1	“Eutrophic Turbid Lakes” (ET).....	45
2.2.2.1.2	“Oligotrophic Turbid Lakes” (OT).....	46
2.2.2.1.3	“Clear Vegetated Oligotrophic Lakes” (CVO).....	46
2.2.2.2	Reagentes e Soluções	47
2.2.2.3	Performance dos dispositivos DGT em condições alcalinas	47

2.2.2.4	Coleta e tratamento das amostras	48
2.2.2.5	Imersões dos dispositivos DGT nas águas das lagoas sódicas da Nhecolândia	48
2.2.2.6	Determinações por ICP-MS	49
2.2.3	<i>Resultados e Discussão</i>	49
2.2.3.1	Desempenho dos dispositivos DGT em condições alcalinas	49
2.2.3.1.1	Cátions.....	49
2.2.3.1.2	Ânions	52
2.2.3.2	Fracionamento químico dos elementos traço presentes nas águas das lagoas sódicas da Nhecolândia.....	54
2.2.3.2.1	Lagoa ET	55
2.2.3.2.2	Lagoa OT.....	57
2.2.3.2.3	Lagoa CVO	59
2.2.4	<i>Conclusão</i>	61
3	CONCLUSÃO	62
Referências.....		Erro! Indicador não definido.

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A região da Nhecolândia é caracterizada por uma milhares de pequenos lagos, incluindo em torno de 500 a 600 lagoas salinas, em sua maioria rasos e não estratificados (BARBIERO et al., 2008). É notável na região a presença de lagoas salinas, com graus variados de salinidade, contíguas a lagoas de água doce. São estimadas mais de 9 mil lagoas de dimensões variáveis as quais são na sua maioria de água doce e uma minoria (em torno de 1,2%) salinas (BARBIERO et al., 2002). A coexistência de lagoas salinas e não salinas ocorre principalmente nas porções sul e sudoeste da região (BARBIERO et al., 2018) e apesar da proximidade entre si, apresentam uma grande variabilidade biogeoquímica (FURQUIM et al., 2008). As lagoas sódicas da Nhecolândia possuem características completamente distintas em relação às lagoas sódicas observadas em outras regiões do planeta, principalmente relacionadas à uma significativa variabilidade em relação aos fatores biogeoquímicos influenciados por processos sazonais (BARBIERO et al., 2018). Os altos teores de matéria orgânica e a manutenção da salinidade e alcalinidade das lagoas é influenciado pelo isolamento destas em relação às drenagens que abastecem a região do Pantanal e presume-se que a manutenção da alcalinidade e os processos observados nestas áreas estão mais associados aos ciclos biogeoquímicos locais do que aos processos de inundações anuais (MARIOT et al., 2007).

As condições de elevada alcalinidade, condutividade e pH demonstram-se hostil para a maior parte dos organismos, levando a uma presença reduzida de plantas aquáticas e peixes, além de uma baixa diversidade na comunidade fitoplancônica. As intensas florações de cianobactérias e o aumento da salinidade são característicos das épocas secas (MEDINA-JUNIOR; RIETZLER, 2005). São observadas lagoas sódicas com colorações distintas como pretas ou verdes e cristalinas. As diferenças nas colorações destas águas se devem a um diferente funcionamento biogeoquímico, aonde os parâmetros que controlam estas diferenças ainda não são completamente compreendidos (ALMEIDA et al., 2003). Os processos metabólicos predominantes nas lagoas são distintos e estão relacionados a um funcionamento biogeoquímico diferenciado, influenciado pelas comunidades de microrganismos presentes em cada lagoa. As interações entre parâmetros bióticos como densidade e composição das comunidades de microrganismos e parâmetros abióticos relacionados a variações espaciais e sazonais se manifestam em padrões distintos de lagoas sódicas (ANDREOTE et al., 2018).

As lagoas sódicas são consideradas um dos ambientes mais hostis ou extremos encontrados na Terra atualmente (STAM et al., 2010). Estas lagoas estão presentes em

regiões áridas e semiáridas de diversos continentes (PELLEGRINETTI et al., 2022). Lagoas sódicas são formadas em um regime específico onde o suprimento de água é limitado quanto comparado com a evaporação (FURIAN et al., 2013). O déficit hídrico causado pelo regime evaporativo ao longo de muitos anos leva à pré-concentração de solutos e as águas acabam por evoluir para um sistema rico em carbonatos e bicarbonatos caracterizado por elevados valores de pH (e.g. 8-11) e salinidade que pode atingir valores próximos à saturação (PELLEGRINETTI et al., 2022; SOROKIN et al., 2015). Os organismos presentes são selecionados pelas características biogeoquímicas que atuam como um filtro ambiental para as comunidades de organismos destas lagoas (FAZI et al., 2018). As comunidades de microrganismos são representadas predominantemente por cianobactérias adaptadas a condições extremas, as quais são capazes de manter a pressão osmótica e a homeostase em condições físico-químicas que são hostis para a maioria dos organismos (SZABO et al., 2017). A atividade microbiana tem papel central nos ciclos biogeoquímicos das lagoas sódicas, além de serem responsáveis pelos elevados valores de produção primária observados nestes ambientes (JONES et al., 1998; PAUL; MORMILE, 2017). O comportamento biogeoquímico dos íons majoritários presentes nas lagoas sódicas é razoavelmente conhecido, no entanto, a distribuição e disponibilidade de elementos-traço destes sistemas ainda é pouco compreendida. Uma vez que a distribuição dos íons majoritários é variável de uma lagoa para outra, o mesmo é esperado em relação aos elementos-traço (MOCHIZUKI et al., 2018). Os elementos-traço participam ativamente dos ciclos biogeoquímicos através da sua influência direta sobre as comunidades de microrganismos. Suas concentrações e distribuições são capazes de indicar alterações nos funcionamentos biogeoquímicos de sistemas aquáticos. Algumas espécies possuem longa persistência e tendem a ser bioacumuladas na biota (VALIENTE et al., 2022). O potencial ecotoxicológico destes elementos, aliados ao regime evaporativo característico de regiões áridas e semiáridas contribui para a sua acumulação e biomagnificação, representando um risco potencial a diversos grupos de seres vivos além de microrganismos e produtores primários (WILLIAMS, 2002). A compreensão do papel dos elementos-traço nos parâmetros químicos dos sistemas aquáticos e sua influência para as comunidades de microrganismos é fundamental para a compreensão dos fatores que controlam a dinâmica biogeoquímica das lagoas sódicas, contribuindo diretamente para a adequada conservação destas áreas (FAZI et al., 2018).

Os parâmetros físico-químicos do ambiente como condutividade, potencial redox, presença e natureza da matéria orgânica afetam diretamente a distribuição das espécies

químicas, formas físicas e estados de oxidação de um determinado elemento através da sua influência em processos como a precipitação, absorção/dessorção, oxidação/redução e transformações biológicas (FILGUEIRAS, BENDICHO, 2004). A salinidade ainda exerce influência na labilidade da matéria orgânica, atuando diretamente na formação e distribuição das espécies químicas (BRONK et al., 2010). Os valores elevados de pH, condutividade, salinidade, além das oscilações nas condições de entrada de água causadas por variações sazonais ou mesmo mudanças súbitas das condições climáticas e temporais características de regiões áridas e semiáridas implicam no fato de que o conhecimento acerca da mobilidade e disponibilidade de elementos traço em lagoas sódicas deve considerar diversas interações biogeoquímicas (MOCHIZUKI et al., 2018) e a determinação das diferentes espécies e frações químicas em sistemas complexos e condições adversas representam um desafio para qualquer amostrador químico (ELIAS et al., 2022).

A técnica DGT (do inglês, *Diffusive Gradients in Thin Films*) consiste de amostradores passivos capazes de acumular os analitos de interesse em uma fase ligante após sua difusão através de um hidrogel (ZHANG; DAVISON, 1995). Os princípios da técnica DGT são sustentados pela 1ª lei de difusão de Fick. A massa dos analitos acumulada na camada ligante ao longo do período de imersão é então utilizada para determinar a concentração lábil do analito de interesse no sistema estudado (DAVISON; ZHANG, 2012). As espécies químicas amostradas são diferenciadas pelas suas propriedades de difusão, sendo amostrados preferencialmente íons livres e complexos cineticamente lábeis (principalmente complexos lábeis de fácil dissociação) (GALCERAN et al., 2021). Os analitos acumulados na camada ligante dependem das características do agente ligante utilizado (MENEGARIO et al., 2017). Dispositivos DGT convencionais utilizam géis de poliacrilamida (APA) como camada difusiva e a resina Chelex 100 imobilizada em gel de APA como camada ligante (ZHANG; DAVISON, 1995). Alternativamente ao emprego de géis baseados no uso da acrilamida, géis de agarose podem ser empregados como camada difusiva na técnica DGT. A agarose é um polissacarídeo isolado e purificado, extraído de algas marinhas. Sua estrutura consiste em um polímero linear que composto de unidades de D-galactose e 3,6-anidro-L-galactose alternadas unidas por ligações glicosídicas (FATIN-ROUGE et al., 2004). Os géis de agarose possuem grupos funcionais pirúvicos e sulfônicos através dos quais alguns elementos traço podem ser fracamente complexados (GOLMOHAMADI et al, 2012). A maior parte dos sítios de ligação presentes nos géis de agarose são grupos piruvato carregados negativamente. Além

de amplamente utilizado como meio difusivo, o gel de agarose também pode ser utilizado como suporte para imobilização de agentes ligantes.

A DGT é uma ferramenta simples e robusta, amplamente utilizada em estudos ambientais devido à sua capacidade de realizar a pré-concentração dos analitos permitindo amostragens *in situ* em nível traço e ultra traço. No entanto, fatores como o pH, a condutividade, competição com outros íons, saturação e outros efeitos cinéticos, podem influenciar os resultados obtidos utilizando dispositivos DGT para a determinação de elementos traço em ambientes naturais, gerando imprecisões. Desta forma, para uma utilização efetiva da técnica em ambientes naturais complexos com condições consideradas adversas analiticamente como as observadas em lagoas sódicas como as da Nhecolândia, é necessário a otimização dos dispositivos a serem utilizados através de experimentos laboratoriais prévios, permitindo assim contornar as condições consideradas adversas do ponto de vista analítico (JIMENEZ-PIEDRAHITA et al., 2017).

1.1 OBJETIVOS

A primeira etapa do presente trabalho teve como objetivo avaliar sistematicamente o desempenho de dispositivos DGT utilizando o gel de agarose como camada difusiva e o gel misto de ZrO_2 -Chelex imobilizado em agarose como camada ligante para a determinação da concentração lábil de cátions e ânions de elementos traço em sistemas aquáticos. A utilização de discos de géis ligante e difusivo desenvolvidos e sintetizados em laboratório utilizando a agarose permite reduzir os custos monetários e simplificar os processos de síntese destes materiais para a sua utilização através da técnica DGT. Além do mais, a síntese dos géis de agarose não requer o uso da acrilamida, substância considerada carcinogênica para os seres humanos, de acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC – *International Agency for Research on Cancer*), evitando assim, a geração de resíduos com potencial de contaminação ou intoxicação

Os objetivos específicos da primeira etapa foram os seguintes:

- Determinar os fatores de eluição e coeficientes de difusão aparentes dos cátions Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd; e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb através da realização de testes de retenção e curvas de imersão.

- Avaliar a efetividade dos dispositivos propostos para a determinação da concentração lábil destes em diferentes condições de pH e força iônica.
- Validar o método e os dispositivos propostos através da imersão dos dispositivos DGT em águas naturais

Na segunda etapa, o presente trabalho teve como objetivo otimizar os dispositivos DGT desenvolvidos para a sua posterior utilização para a determinação dos cátions Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd; e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb nas lagoas sódicas da Nhecolândia. Considerando-se que as condições alcalinas, especialmente em valores de pH mais elevados (>10) são um desafio para as determinações pela DGT, os dispositivos DGT desenvolvidos neste projeto (utilizando gel misto de Chelex-ZrO₂ foram avaliados em condições de pH que contemplam as condições de pH observadas nas lagoas da Nhecolândia).

Os objetivos específicos da segunda etapa foram os seguintes:

- Avaliar e otimizar o desempenho dos dispositivos DGT utilizando gel misto de Chelex-ZrO₂ para a determinação dos cátions Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd; e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb em condições alcalinas por meio de imersões em soluções com pH 9 – 12.
- Comparar os resultados obtidos pela DGT com as espécies potencialmente presentes na solução obtidas através da simulação com o software Cheaqs.
- Determinar as concentrações totais, dissolvidas (0,45 µm), ultrafiltradas (10kDa) e lábeis (DGT) de Mn, Co, Ni, Zn, V, As, Se e Mo em amostras de água coletadas em três lagoas da Nhecolândia que representam os diferentes funcionamentos biogeoquímicos das lagoas sódicas observados na região.

2 RESULTADOS

2.1 Camada ligante verde e de baixo custo baseada em géis de agarose para a determinação simultânea de cátions e ânions em sistemas aquáticos usando DGT

2.1.1 Introdução

A técnica DGT (do inglês, *Diffusive Gradients in Thin Films*) consiste de amostradores passivos capazes de acumular os analitos de interesse em uma fase ligante após sua difusão

através de um hidrogel (ZHANG; DAVISON, 1995). Os princípios da técnica DGT são sustentados pela 1ª lei de difusão de Fick. A massa dos analitos acumulada na camada ligante ao longo do período de imersão é então utilizada para determinar a concentração lábil do analito de interesse no sistema estudado (DAVISON; ZHANG, 2012). As espécies químicas amostradas são diferenciadas pelas suas propriedades de difusão, sendo amostrados preferencialmente íons livres e complexos cineticamente lábeis (principalmente complexos lábeis de fácil dissociação) (GALCERAN et al., 2021). A DGT é uma ferramenta simples e robusta, amplamente utilizada em estudos ambientais devido à sua capacidade de realizar a pré-concentração dos analitos permitindo amostragens in situ em nível traço e ultra traço. Os analitos acumulados na camada ligante dependem das características do agente ligante utilizado (MENEGARIO et al., 2017). Dispositivos DGT convencionais utilizam géis de poli(acrilamida) (APA) como camada difusiva e a resina Chelex 100 imobilizada em gel de APA como camada ligante (ZHANG; DAVISON, 1995).

Os géis de APA vêm sendo majoritariamente utilizados como meio difusivo da técnica DGT ao longo das últimas duas décadas. Estes consistem de um polímero de acrilamida com porosidade média de 10 nm, variando entre 5 e 20 nm (ZHANG; DAVISON, 1995). Os géis de APA incham quando hidratados, aumentando seu tamanho em até 3,2 vezes (ZHANG; DAVISON, 1999) e possuem cargas positivas que interagem eletrostaticamente com alguns elementos, especialmente em condições de força iônica muito baixa (<1 mM) (ZHANG; DAVISON, 1999; WARNKEN et al., 2008), além de possuírem sítios de ligação com afinidade por ácidos fúlvicos e seus complexos com metais (GARMO et al., 2008). A adsorção de analitos nos géis de APA também pode ser verificada para amônia (HUANG et al., 2016) e substâncias orgânicas como antibióticos (CHEN et al., 2015), disruptores endócrinos (ZHENG et al., 2015), entre outros. Diversos trabalhos foram realizados ao longo deste período visando a determinação sistemática dos coeficientes de difusão efetivos de uma diversidade de analitos. No entanto, há uma grande variação entre os resultados obtidos em cada trabalho (SHIVA et al., 2015).

A resina quelante de troca iônica Chelex 100, convencionalmente utilizada como agente ligante na técnica DGT, contém grupos iminodiacetatos capazes de se ligar preferencialmente a uma grande quantidade de íons metálicos divalentes e trivalentes (GARMO et al., 2003). A Chelex 100 se mostra altamente seletiva para a amostragem de elementos traço, mesmo na presença de cátions majoritários como Ca, K, Mg e Na, uma vez que mesmo que a Chelex 100 seja capaz de reter estes elementos, os mesmos são facilmente trocados por outros cátions

divalentes (ZHANG; DAVISON, 1995). O emprego de agentes ligantes alternativos torna possível a amostragem de uma grande quantidade de analitos para os quais a resina Chelex 100 não se mostra satisfatória, além de permitir a realização de estudos envolvendo a especiação e o fracionamento químico de uma diversidade de elementos traço em sistemas aquáticos (MENEGARIO et al., 2017). A utilização de géis ligantes mistos, onde dois agentes ligantes com características distintas são empregados, torna possível a amostragem simultânea de cátions e ânions. Neste contexto, a Chelex 100 é empregada para a amostragem de cátions e outro agente ligante é utilizado para a amostragem de ânions. A ferridrita (MASON et al., 2005; HUYNH; ZHANG; NOLLER, 2012; PRICE et al., 2013), a resina Metsorb (SHIVA et al., 2015; PRICE et al., 2013; PANTHER et al., 2014) e a resina de ZrO_2 (XU et al., 2013; WANG et al., 2016) já foram previamente utilizados como agentes ligantes para a amostragem de ânions em géis mistos. Dentre estes, os géis de ZrO_2 tem se difundido graças a sua maior capacidade de ligação, maior seletividade e maior estabilidade em condições anóxicas em relação à ferridrita e a resina Metsorb (WANG et al., 2016).

O fracionamento químico de uma diversidade de analitos utilizando a técnica DGT também pode ser realizado através da aplicação de géis difusivos de diferentes porosidades (ZHANG; DAVISON, 1999). Esta abordagem baseia-se no emprego de géis de bisacrilamida (ABA) além do gel de APA (SHIVA et al., 2015). Os géis de ABA são chamados de restritivos e possuem porosidade inferior a 1 nm (ZHANG; DAVISON, 2000; BAEYENS et al., 2011), permitindo a difusão apenas dos íons livres e pequenos complexos inorgânicos, enquanto o gel de APA permite a difusão de uma diversidade de complexos orgânicos além das espécies de menor tamanho (ZHANG; DAVISON, 2000). A separação das espécies ocorre graças à variação dos valores dos coeficientes de difusão efetivos dos metais livres em resposta ao tamanho dos poros do hidrogel utilizado. A dimensão reduzida da porosidade pode ainda excluir espécies de grandes dimensões relativas como coloides e complexos formados com a matéria orgânica (WARNKEN et al., 2008).

Alternativamente ao emprego de géis baseados no uso da acrilamida, géis de agarose podem ser empregados como camada difusiva na técnica DGT. A agarose é um polissacarídeo isolado e purificado, extraído de algas marinhas. Sua estrutura consiste em um polímero linear que composto de unidades de D-galactose e 3,6-anidro-L-galactose alternadas unidas por ligações glicosídicas (FATIN-ROUGE et al., 2004). A porosidade média dos géis de agarose utilizados convencionalmente é de 40 nm, variando entre 35 e 47 nm (GOLMOHAMADI et al., 2012). Esta porosidade pode ser consideravelmente reduzida quando altas concentrações de

agarose são utilizadas na síntese dos géis (FATIN-ROUGE et al., 2004). Os géis de agarose possuem grupos funcionais pirúvicos e sulfônicos nos quais alguns elementos traço podem ser fracamente complexados (GOLMOHAMADI et al., 2012). A maior parte dos sítios de ligação presentes nos géis de agarose são grupos piruvato carregados negativamente. Estes grupos são capazes de interagir, gerando a atração de cátions e repulsão de ânions através da formação do potencial de Donnan. A intensidade destas interações diminui conforme a força iônica do meio aumenta (FATIN-ROUGE et al., 2003). Este efeito é pouco relevante na maior parte das condições observadas em ambientes naturais, mas pode alterar significativamente a precisão dos resultados obtidos pela DGT em situações onde a força iônica é extremamente baixa (PETERS et al., 2003; POMMIER et al., 2021). O gel de agarose é amplamente utilizado para a determinação de Hg lábil em ambientes aquáticos, uma vez que o gel de APA possui grupos funcionais capazes de interagir com o Hg impedindo sua quantificação efetiva através da DGT (DOCEKALOVA; DIVIS, 2005; FERNANDEZ-GOMEZ et al., 2014; GAO et al., 2011; PELCOVA et al., 2014; COLAÇO et al., 2014; TAFURT-CARDONA et al., 2015). A interação entre o gel de agarose e complexos de metais com ácidos fúlvicos também é reduzida quando comparado com o gel de APA (GARMO et al., 2008).

Além de amplamente utilizado como meio difusivo, o gel de agarose também pode ser utilizado como suporte para imobilização de agentes ligantes. Diversos materiais já foram previamente imobilizados em agarose e utilizados como camada ligante na técnica DGT para a determinação de uma variedade de analitos como a Levedura *Saccharomyces cerevisiae* para a determinação de Cd (MENEGARIO et al., 2010), Pb (PESCIM et al., 2012) e CH₃-Hg (TAFURT-CARDONA et al., 2015); carvão ativado para a determinação de Au (LUCAS et al., 2012) e Bifenóis (ZHENG et al., 2015); o argilomineral montmorilonita (K10) para a determinação de Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn (CHOSTAK et al., 2015); a resina de troca catiônica Microlite PrCH para a determinação de NH₄-N (HUANG et al., 2016, 2017); a resina de troca aniônica Purolite A520E para a determinação de NO₃-N (HUANG et al., 2016b, 2017); a resina de troca aniônica Amberlite IRA-410 para a determinação de V (LUKO et al., 2017), polietilenaminas funcionalizadas para a determinação de As e Se (SEBUTSOE et al., 2021) e biomassas residuais para a determinação de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn (YABUKI et al., 2019, 2020).

O presente trabalho avaliou sistematicamente o desempenho de dispositivos DGT utilizando o gel de agarose como camada difusiva e o gel misto de ZrO₂-Chelex imobilizado em agarose como camada ligante para a determinação da concentração lábil de cátions e ânions de elementos traço em sistemas aquáticos. Os coeficientes de difusão aparentes

dos cátions Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd; e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb foram sistematicamente determinados por meio da realização de curvas de imersão. A efetividade dos dispositivos propostos para a determinação da concentração lábil destes elementos foi avaliada em diferentes condições de pH e força iônica. A utilização de discos de géis ligante e difusivo desenvolvidos e sintetizados em laboratório utilizando a agarose permite reduzir os custos monetários e simplificar os processos de síntese destes materiais para a sua utilização pela técnica DGT. Além do mais, a síntese dos géis de agarose não requer o uso da acrilamida, substância considerada carcinogênica para os seres humanos, de acordo com a Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC – *International Agency for Research on Cancer*), evitando assim, a geração de resíduos com potencial de contaminação ou intoxicação.

2.1.2 *Experimental*

2.1.2.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (MilliQ) purificada através do sistema Millipore (resistividade $> 18\text{M}\Omega\text{ cm}$). Todos os materiais plásticos e vidrarias utilizados foram previamente descontaminados com HNO_3 seguido da lavagem do material com água ultrapura. A agarose utilizada foi fornecida pela Bio Basic (baixo ponto de fusão), enquanto a resina Chelex-100 (200-400 mesh) foi fornecida pela BioRad. Os filtros de nitrato de celulose (porosidade de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ e $130\text{ }\mu\text{m}$ de espessura) e o oxicloreto de zircônio octa-hidratado foram providos pela Sartorius Stedim Biotech. Os reagentes HNO_3 , NaOH e NH_4 foram obtidos junto à Merck enquanto o NaNO_3 foi obtido junto à Sigma-Aldrich. Os padrões multielementares utilizados foram da marca Specsol.

2.1.2.2 Preparo dos géis

Os discos de agarose 1,5% (m/v), utilizados como camada difusiva no presente trabalho, foram sintetizados por meio da mistura e aquecimento da solução em torno de $80\text{ }^\circ\text{C}$ até a completa dissolução da agarose. Em seguida, a solução foi vertida entre duas placas de vidro de $20 \times 15\text{ cm}$ separadas por espaçadores plásticos de $0,08\text{ cm}$ de espessura. O material foi então deixado em temperatura ambiente até o resfriamento. Em seguida, as placas de vidro foram abertas e as lâminas de gel foram então cortadas em discos de $2,5\text{ cm}$ de diâmetro. Após cortados, os discos de agarose foram armazenados em solução de $\text{NaNO}_3\text{ }0,05\text{ mol L}^{-1}$.

Os discos dos agentes ligantes de ZrO_2 -Chelex (30% m/v) imobilizados em agarose 1,5% (m/v) (DGT_{AZC}) utilizados como camada ligante foram sintetizados através da adição dos agentes ligantes em solução de agarose e água ultrapura. O ZrO_2 amorfo utilizado como agente ligante para os ânions foi sintetizado de acordo com Ding et al. (2010) (**Figura 1**). Os procedimentos seguintes foram os mesmos realizados para a síntese da camada difusiva, exceto pelo armazenamento dos discos de ZrO_2 -Chelex, os quais foram armazenados em água ultrapura. Os filtros de acetato de celulose utilizados como camada filtrante foram previamente descontaminados através da sua imersão em solução de HNO_3 1 mol L^{-1} , seguido de lavagens com água ultrapura, até que a solução atingisse o pH da água ultrapura. Em seguida os filtros foram armazenados em solução de NaNO_3 0,05 mol L^{-1} (**Figura 2a**).

Figura 1 Procedimento de síntese (a) e imobilização (b) do Zr para utilização na técnica DGT



2.1.2.3 Eluição

A eluição dos discos de camada ligante mista e a recuperação dos analitos foi realizada seguindo-se um processo de eluição em duas etapas. Primeiramente, os discos foram imersos em 5 mL de solução de HNO_3 1 mol L^{-1} por 24h. Em seguida, a solução ácida foi transferida para tubos de 15 mL e adicionou-se 15 mL de água ultrapura nos tubos remanescentes (contendo os discos do ligante). Os discos foram então deixados em água ultrapura por pelo menos 8 horas com o intuito de remover a acidez residual. Após este período, a água foi descartada e foram adicionados 5 mL de NaOH 1 mol L^{-1} . Os discos foram mantidos em solução de NaOH por um período de 24h. Em seguida, os discos foram removidos e descartados. Finalizado o processo de eluição, as soluções de eluição foram diluídas convencionalmente para

subsequente análise por ICP-MS. Os tubos com os discos e a solução de eluição foram mantidos sob agitação constante durante todo o período de eluição (**Figura 2b**).

2.1.2.4 Branco e Limites de Detecção do Método

Os valores dos brancos dos discos com a camada ligante mista de ZrO_2 -Chelex foram determinados através da quantificação da massa presente nos dispositivos sintetizados que não foram imersos em nenhuma solução. Os discos foram levados diretamente ao processo de eluição. A massa dos Brancos de cada um dos elementos foi então obtida através das **Equações 1, 2, 3 e 4**. Os limites de detecção do método (LDM em ng mL^{-1}) relatados dos seus respectivos cátions e ânions foram obtidos utilizando-se o valor de três vezes o desvio padrão dos brancos (em ng) em substituição do valor de M nos cálculos da DGT (**Equação 5**). Os cálculos foram efetuados usando o valor de ΔG de 0,09 cm, A de 3,14 cm^2 , o T de 24h e os valores de fator de eluição e coeficiente de difusão obtidos no presente estudo.

2.1.2.5 Recuperação e Fatores de Eluição

As massas retidas, massas eluídas e fatores de eluição dos cátions Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb foram obtidas por meio da imersão dos discos de ZrO_2 -Chelex em 50 mL de solução multi elementar com concentração de 50 ng mL^{-1} (pH 6,5; $\text{FI} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$). Foram utilizados cinco discos de ligante no total. Em cada tubo foi adicionado um disco do ligante. Estes foram então mantidos imersos e sob agitação durante 24h. Após este período, os discos foram retirados e conduzidos ao processo de eluição e posterior determinação por ICP-MS. Alíquotas foram retiradas antes e após a imersão dos discos para a determinação das concentrações inicial e final dos elementos em cada solução, obtendo-se assim a massa inicial e final. A massa retida é obtida pela diferença entre a massa inicial e final em cada tubo.

O Fator de eluição (**FE**) é calculado através da determinação da massa do analito retida pelo ligante (**Mr**) e a massa do analito recuperada após o processo de eluição (**Me**). A **Mr** é calculada através da **Equação 1** (ZHANG; DAVISON, 1995):

$$Mr = \frac{(C_i - C_f)}{V_s} \quad (1)$$

Onde **C_i** e **C_f** representam, respectivamente, as concentrações iniciais e finais dos analitos na solução de imersão e **V_s** representa o volume da solução. Enquanto a **Me** é calculada através da **Equação 2**:

$$Me = Ce(V_{eluyente} + V_{gel}) \quad (2)$$

Onde **C_e** é a concentração analito na solução de eluição, **V_{eluyente}** é o volume da solução eluyente e **V_{gel}** é o volume do disco do ligante. Sabendo-se a **Mr** e a **Me**, o **FE** pode ser calculado através da **Equação 3**:

$$FE = Me/Mr \quad (3)$$

Sabendo-se o **FE**, a massa **M** do analito efetivamente acumulada no ligante pode ser obtida através da **Equação 4**:

$$M = Me/FE \quad (4)$$

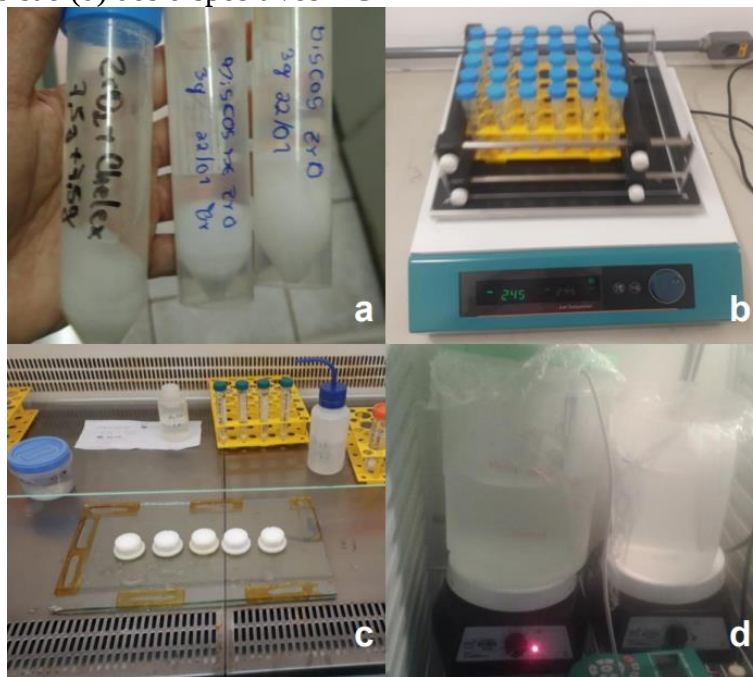
2.1.2.6 Curvas de Imersão e Coeficientes de Difusão

Os valores dos coeficientes de difusão aparentes dos cátions Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb foram obtidos por meio da realização de uma curva de imersão. Na curva de imersão, os dispositivos DGT (**Figura 2c**) são imersos em uma solução de concentração conhecida do analito de interesse (**Figura 2d**). Ao longo do experimento são retirados dispositivos em tempos definidos. As massas acumuladas em cada dispositivo são então determinadas e os valores de massa e tempo são utilizados para construir a relação massa/tempo a ser utilizadas nos cálculos subsequentes. As curvas de imersão exibidas no presente trabalho foram realizadas através de 12 dispositivos DGT montados conforme descrito anteriormente em baldes com 4 L de solução multielementar contendo os cátions Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd e os ânions V, As, Se, Mo e Sb na concentração de 10 ng mL⁻¹ (pH: 6,5, FI: NaNO₃ 0,05 mol L⁻¹). Três dispositivos DGT foram retirados em cada um dos períodos de tempo previamente definidos (4, 8, 12 e 24 h). Após os períodos de imersão definidos, os discos foram desmontados e os ligantes conduzidos ao procedimento de eluição. O coeficiente de difusão (**D**) é obtido pela **Equação 5** (ZHANG; DAVISON, 1995):

$$D = \frac{\frac{M}{T} \Delta G}{C_b A} \quad (5)$$

Onde C_b do analito na solução de imersão dos dispositivos, Δg é a espessura da camada difusiva. A é área da janela do dispositivo e M/t é a inclinação da reta que representa a relação entre a M determinada em cada um dos diferentes tempos t .

Figura 2 Armazenamento (a), eluição (b), montagem (c) e imersão (d) dos dispositivos DGT



2.1.2.6.1 Força Iônica e pH

A eficiência dos dispositivos DGT propostos foi avaliada em diferentes condições de pH e força iônica (FI) por meio de imersões em soluções multielementares contendo os cátions e ânions estudados em cada uma das condições de pH e FI propostos. Três dispositivos DGT foram imersos em cada uma das condições examinadas. Alíquotas da solução de imersão foram retiradas no início e ao final do experimento para determinar a concentração dos íons na solução e se essa se mantém constante ao longo de todo o período de imersão. Os experimentos em diferentes condições de pH foram conduzidos em soluções multielementares na concentração de 200 ng mL^{-1} e FI constante ($5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3) por um período de aproximadamente seis horas. Os valores de pH avaliados foram 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0. Os experimentos em diferentes condições de FI foram conduzidos em soluções multielementares na concentração de 50 ng mL^{-1} e pH 6,5 por um período de aproximadamente oito horas. Os valores de FI avaliados foram $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-2}$

mol L⁻¹, 5 10⁻³ mol L⁻¹ e 5 10⁻⁴ mol L⁻¹ de NaNO₃. Ao final dos experimentos, os dispositivos foram desmontados e os discos de camada ligante foram então conduzidos ao processo de eluição e concentração dos íons foi quantificada por ICP-MS. As concentrações lábeis dos cátions e ânions estudados, determinadas pela DGT, foram então relacionadas com as concentrações desses elementos determinadas diretamente na solução de imersão ($C_{DGT}/(C_{solução})$).

2.1.2.7 Imersão em águas naturais

A efetividade dos dispositivos DGT utilizando géis de agarose como camada difusiva e géis de ZrO₂-Chelex imobilizado em agarose como camada ligante foi aferida por meio de imersões *in situ* conduzidas nas águas do Rio Ribeirão Claro (Rio Claro – SP). Dispositivos DGT convencionais de Chelex e ZrO₂, adquiridos junto a DGT Research, foram imersos em uma profundidade de 30 cm por um período de 24h juntamente com os géis mistos de ZrO₂-Chelex. Foram utilizados três dispositivos DGT contendo cada um dos ligantes, totalizando 9 DGTs. Amostras de água do Rio Ribeirão Claro foram coletadas para a determinação dos teores totais e filtrados dos cátions e ânions no início e ao final do período de imersão. As amostras das águas foram filtradas usando filtros de acetato de celulose de 0,45 µm (Sartorius Stedim Biotech) e 0,22 µm (Millipore Millex-GV). A preservação das amostras foi feita com HNO₃ 2% (v/v). Temperatura, pH e condutividade foram medidos ao início e no final da imersão.

2.1.2.8 Determinações por ICP-MS

A quantificação dos analitos no presente trabalho foi realizada utilizando um espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente modelo iCAP RQ, da marca Thermo Scientific. O nebulizador utilizado foi do tipo “Miramist”. O ICP-MS foi operado nas seguintes condições: Potencia do plasma: 1550W; Vazão do gás de nebulização: 0,99 L min⁻¹; Vazão do gás plasma 14,0 L min⁻¹; Vazão do gás auxiliar: 0,80 L min⁻¹. Uma solução 100 mg L⁻¹ contendo ⁷Li, ⁴⁵Sc, ⁷³Ge, ⁸⁹Y, ¹¹⁵In, ¹⁵⁹Tb e ²⁰⁹Bi, utilizada como padrão interno, foi introduzida continuamente durante as determinações.

2.1.3 Resultados e Discussão

2.1.3.1 Brancos e Limites de Detecção do Método (LDM)

Os valores de brancos obtidos para o V ($0,54 \pm 0,26$ ng), Mn ($5,2 \pm 0,16$ ng), Co ($3,04 \pm 0,07$ ng), As ($0,56 \pm 0,52$ ng), Se ($0,74 \pm 0,69$ ng), Cd ($6,29 \pm 0,35$ ng) e Sb ($0,61 \pm 0,05$ ng) foram próximos dos valores obtidos por Wang et al. (2016) para estes elementos utilizando agarose como gel difusivo e o gel misto de ZrO_2 -Chelex imobilizado em APA. Os valores observados no presente trabalho também foram bastante similares aos valores de branco observado por Shiva et al. (2015) para os mesmos elementos, exceto o Se, nos géis de APA e de ABA. Os autores utilizaram géis mistos de Chelex-Metsorb como agente ligante. Panther et al. (2014) obtiveram valores de branco inferiores utilizando-se de géis mistos de Chelex-Metsorb e géis de APA. Os autores foram capazes de diminuir os valores de branco de maneira bastante efetiva após a realização de uma etapa de limpeza do ligante Metsorb com HNO_3 e NaOH anteriormente à mistura dos agentes ligantes realizada no processo de síntese dos discos.

É possível observar que os valores de branco obtidos em relação ao Cu ($138 \pm 1,8$ ng), ao Mo ($214 \pm 6,0$ ng), ao Ni ($112 \pm 8,2$ ng) e ao Zn ($243 \pm 16,5$ ng) foram relativamente altos quando comparados ao encontrado na literatura (SHIVA et al., 2015; MASON et al., 2005; PANTHER et al., 2014; WANG et al., 2016; WANG et al., 2017; DING et al., 2016). Presume-se que alguma forma de contaminação esteja ocorrendo, possivelmente durante o processo de lavagem do gel e síntese do ZrO_2 amorfo. Os valores de branco relativamente altos elevam os valores de LDM como pode ser observado na **Tabela 1**. Em caso de necessidade de quantificação de valores extremamente baixos destes elementos, pode ser necessário realizar uma lavagem do agente ligante, de maneira semelhante ao relatado por Panther et al. (2014) para o ligante Metsorb. Em relação aos elementos restantes, os LDM obtidos foram inferiores a $0,1$ ng mL.

Tabela 1 Brancos (média ± 1 s; N = 5) e Limites de Detecção do Método obtidos para os cátions Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd e os ânions V, As, Se, Mo e Sb usando os dispositivos DGT_{AZC} (Condições assumidas para os cálculos do LDM: $t = 24\text{h}$, $A = 3,14 \text{ cm}^2$, $\Delta G = 0,09 \text{ cm}$).

Elemento	Branco AZC (ng)	LDM (ng mL ⁻¹)
Mn	$5,21 \pm 0,16$	0,03
Co	$3,04 \pm 0,07$	0,01

Ni	112 ± 8,20	1,24
Cu	138 ± 1,80	0,37
Zn	243 ± 49,6	2,56
Cd	6,29 ± 1,10	0,09
V	0,54 ± 0,26	0,03
As	0,56 ± 0,52	0,08
Se	0,74 ± 0,69	0,09
Mo	214 ± 6,03	1,12
Sb	0,61 ± 0,05	0,01

Os LDM de Cu (0,37 ng mL⁻¹), Mo (1,12 ng mL⁻¹), Ni (1,24 ng mL⁻¹) e Zn (2,56 ng mL⁻¹) foram relativamente altos quando comparados ao restante dos elementos estudados. Estes valores relativamente elevados são consequência direta dos valores elevados destes elementos verificados nos brancos (>100 ng). Wang et al. (2016) e Shiva et al. (2015) obtiveram valores de branco de Cu, Mo e Ni bastante inferiores ao presente trabalho. Os mesmos autores também verificaram altos valores de branco e LDM em relação ao Zn. Wang et al. (2016) atribuem estes valores à contaminação originada no ambiente do laboratório, enquanto Shiva et al. (2015) atribuem os valores de Zn à sua presença no ligante Metsorb utilizado pelos autores uma vez que mesmo a lavagem prévia do ligante, de maneira similar ao descrito por Panther et al. (2014) não foi capaz de reduzir consideravelmente a presença de Zn no ligante. Em relação aos elementos restantes, os LDM foram inferiores a 0,1 ng mL⁻¹, valores muito próximos aos valores obtidos por Wang et al. (2016) e Shiva et al. (2015).

2.1.3.2 Recuperações e Fatores de Eluição

Os valores de FE dos ligantes de ZrO₂-Chelex imobilizados em gel agarose calculados através da relação entre a M_{retida} e a M_{eluída} são exibidos na Tabela 2. Foram obtidos valores de FE em torno de 80% para os cátions Mn, Co, Ni, Zn e Cd e em torno de 94% para o Cu, indicando que a maior parte da massa destes elementos retida pelos ligantes foi efetivamente recuperada através do método de eluição proposto. Zhang et al. (1995) obtiveram valores de FE bastante similares, exceto para o Co que não foi avaliado. A utilização de HNO₃ 1mol L⁻¹ como eluente permitiu de recuperar em torno de 80% da massa de Mn, Ni, Cu Zn e Cd retidos nos géis de Chelex 100 convencionalmente empregados na DGT. Garmo et al. (2003) relatam FEs entre 97% e 99% para os mesmos cátions estudados no presente trabalho (exceto para o Ni – 94%). O procedimento de eluição dos autores envolve o emprego de uma solução de HNO₃

concentrado diretamente nos discos do ligante. Assim o ligante é decomposto e a solução é então devidamente eluída, sendo analisada em seguida.

Wang et al., (2016) obtiveram valores de FE superiores a 97% (exceto para o Zn – 88%) para os mesmos cátions. Os autores utilizaram 1,8 mL de HNO_3 1 mol L^{-1} como solução de eluição para os cátions acumulados nos géis de Chelex 100 imobilizada em gel de APA. Wang et al. (2017) também obtiveram valores bastante elevados de FE para Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd utilizando camada ligante Mista de ZrO_2 -Chelex imobilizados em gel de APA. Os autores relatam FEs superiores a 95% (exceto para o Zn – 89%) empregando um procedimento de eluição em duas etapas, no qual 1,8 mL de HNO_3 1mol L^{-1} é utilizado como solução eluente para os cátions. O procedimento de eluição empregado por Wang et al. (2016, 2017) é bastante similar ao procedimento de eluição utilizado no presente trabalho. No entanto, não foi possível verificar a mesma eficiência de eluição.

Em relação aos ânions, os valores de FE obtidos por meio do método de eluição em duas etapas para o V e Mo foram significativamente superiores aos valores obtidos para As e Se. Em relação ao Sb, o método de eluição proposto foi pouco eficiente, sendo capaz de recuperar apenas 17% da massa retida deste elemento pelo ligante. As baixas recuperações de Sb (< 20%) obtidas com apenas utilização de solução de NaOH 1 mol L^{-1} foram previamente relatadas por Ding et al. (2016) para o gel de ZrO_2 imobilizado em APA e por Panther et al. (2014) para o gel misto de Chelex-Metsorb imobilizado em APA. Os autores relatam que a adição de H_2O_2 à solução de NaOH foi capaz de aumentar significativamente a eficiência de eluição de Sb. A adição de H_2O_2 ao processo de eluição foi capaz de aumentar significativamente a eficiência de eluição dos ânions acumulados nos géis mistos de Chelex-Metsorb. Panther et al. (2014) relatam um aumento nos FE de V (38 para 85%) e Sb (20% para 89%) utilizando solução de NaOH 1mol L^{-1} + H_2O_2 1 mol L^{-1} . No entanto, quando o ligante de ZrO_2 é utilizado, o emprego de concentrações relativamente altas de H_2O_2 (1 mol L^{-1}) é capaz de gerar precipitados de ZrO_2 nas soluções de eluição. A remoção do ZrO_2 dos géis e sua consequente presença nas soluções de eluição pode gerar a reabsorção de ânions pelo ligante, levando a baixas reprodutibilidades no processo de eluição (DING et al., 2016).

Wang et al., (2016, 2017) e Ding et al. (2016) foram capazes de recuperar em torno de 50% do Sb acumulado pelos ZrO_2 utilizando soluções com concentrações mais baixas de H_2O_2 . Os autores utilizaram soluções de NaOH 1 mol L^{-1} + H_2O_2 0,5 mol L^{-1} para recuperar os ânions retidos nos géis de ZrO_2 imobilizado em APA (mistos ou individual). Quando comparados com

estes trabalhos, os FE dos ânions obtidos no presente trabalho utilizando apenas solução de 1 mol L⁻¹ de NaOH como solução de eluição para o As ($0,63 \pm 0,02$) e Mo ($0,90 \pm 0,07$) foram ligeiramente inferiores enquanto o FE de V ($0,87 \pm 0,13$) foi ligeiramente mais elevado.

Tabela 2 Fatores de eluição (média $\pm$ s, N = 5) dos cátions Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd; e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb obtidos no presente trabalho para o ligante de ZrO₂-Chelex imobilizado em agarose. Valores de FE obtidos através da relação entre a M_{retida} e a M_{eluida}.

Elemento	FE	Elemento	FE
Mn	$0,82 \pm 0,06$	V	$0,87 \pm 0,13$
Co	$0,84 \pm 0,06$	As	$0,63 \pm 0,02$
Ni	$0,83 \pm 0,03$	Se	$0,57 \pm 0,03$
Cu	$0,94 \pm 0,08$	Mo	$0,90 \pm 0,07$
Zn	$0,75 \pm 0,06$	Sb	$0,17 \pm 0,01$
Cd	$0,77 \pm 0,03$		

2.1.3.3 Curvas de Imersão e Coeficientes de Difusão

Para que seja possível determinar-se com precisão a concentração lábil de um determinado analito em um dado meio utilizando-se a técnica DGT, é necessário que seja determinado com precisão o valor do coeficiente de difusão (D) do analito de interesse. Sabendo-se este valor com precisão, é possível realizar a quantificação da concentração lábil do analito sem a necessidade de validação ou calibração prévia (SHIVA et al., 2015). Os valores de D podem ser determinados por dois métodos distintos que envolvem a avaliação da massa difundida ao longo de uma série temporal: 1) A utilização de uma câmara de difusão, onde apenas o disco de camada difusiva é avaliado (ZHANG; DAVISON, 1995; SHIVA et al., 2015; COLAÇO et al., 2014) e 2) A realização de curvas de imersão, onde são avaliados o gel difusivo juntamente com o gel ligante (GARMO et al., 2008; SHIVA et al., 2015). A realização de curvas de imersão vem sendo majoritariamente utilizada para as determinações dos valores de D utilizados nos cálculos da DGT, uma vez que este método permite uma simulação mais próxima das condições encontradas em imersões realizadas pela DGT (SHIVA et al., 2015; WANG et al., 2016). Neste sentido, os coeficientes obtidos nas curvas de imersão são uma expressão mista da capacidade de ligação da camada ligante e a taxa de difusão dos íons através da camada difusiva, sendo considerados como coeficiente de difusão aparente ou coeficiente de difusão efetivo (GARMO et al., 2008).

Por meio da realização da curva de imersão, avalia-se a relação entre a massa dos analitos acumuladas pela DGT e o tempo de imersão dos dispositivos é a partir da regressão linear entre as duas variáveis. A linearidade da relação entre a massa acumulada e o tempo para um período de até 24h foi considerada. As **Figuras 3 e 4** exibem respectivamente as curvas de imersão obtidas pela regressão linear entre massa acumulada pelo ligante e o tempo de imersão dos dispositivos DGT dos cátions Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd (**Figura 3**) e ânions V, As, Se, Mo e Sb (**Figura 4**) utilizando os discos de ZrO_2 -Chelex imobilizados em agarose como camada ligante. Com exceção do Zn (0,87), os valores de r^2 obtidos foram superiores a 0,91 indicando que a difusão dos analitos se mantém constante ao longo de todo o período de imersão, atendendo assim uma das premissas da técnica. Os valores de D obtidos no presente trabalho foram coerentes com a literatura (GARMO et al., 2008; SHIVA et al., 2015; PRICE et al., 2013; PANTHER et al., 2014; WANG et al., 2016; DING et al., 2016), variando entre $3,98$ e $8,43 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Figura 3 Curvas de imersão dos cátions Mn, Co, Ni, Cu e Zn obtidas utilizando os dispositivos DGT_{AZC} (pH = 6,5; FI = $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$; T = 25°C ; N = 3).

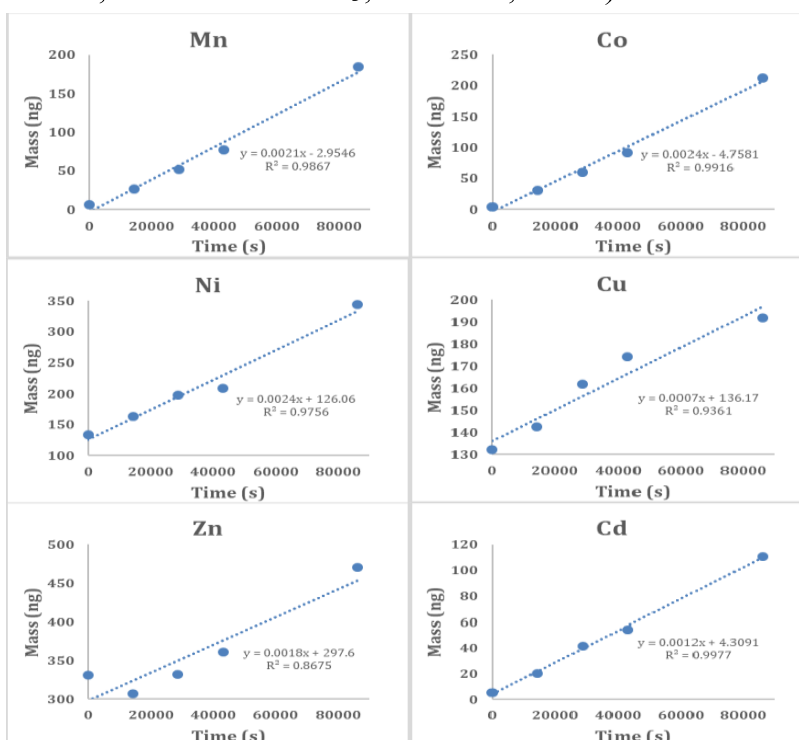
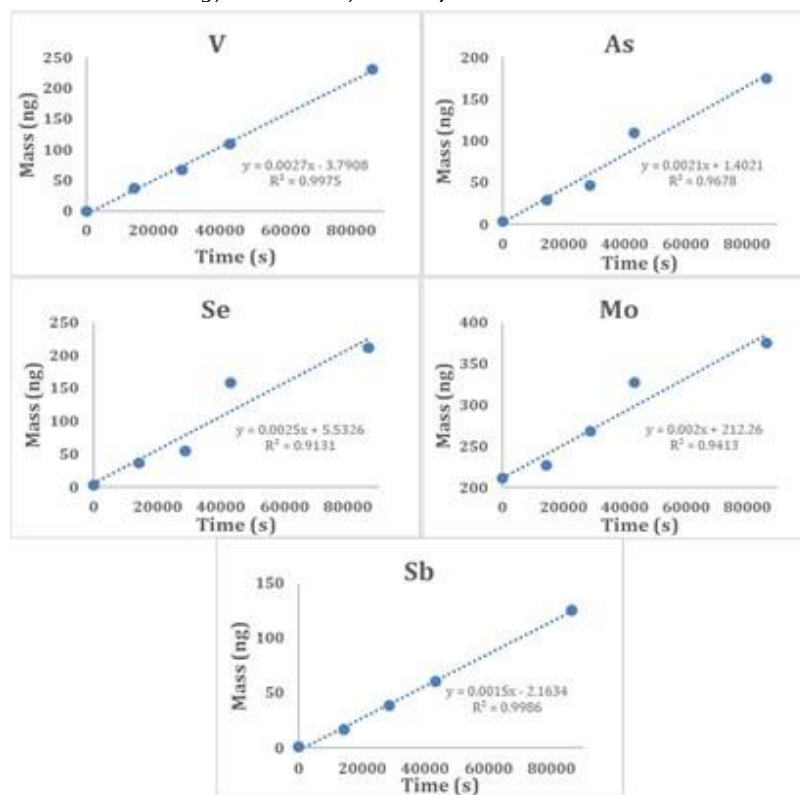


Figura 4 Curvas de imersão dos ânions V, As, Se, Mo e Sb obtidas utilizando os dispositivos DGT_{AZC} (pH = 6,5; FI = 0,05 mol L⁻¹ NaNO₃; T = 25°C; N = 3).



A **Tabela 3.** apresenta um compilado dos Coeficientes de difusão ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) determinados utilizando os ligantes ZrO₂-Chelex e o gel de agarose como camada difusiva (pH 6,5; FI 0,05 M de NaNO₃ e 25° C) em comparação com o relatado na literatura para géis de agarose e APA. Quando desconsiderados os valores de Cu e Cd, os valores verificados no presente trabalho foram similares ao obtido por Wang et al. (2016) pra o gel de agarose e por Ding et al. (2016) utilizando géis de APA. Quando comparados com os resultados de D obtidos por Garmo et al. (2003), Shiva et al. (2015) e Panther et al. (2014) ambos utilizando gel de APA como camada difusiva, os valores de D obtidos no presente trabalho foram ligeiramente superiores. Wang et al. (2016) afirmam haver uma relação quantitativa entre os valores de D observado nos géis de agarose e APA na ordem de 1,1. Os autores atribuem os maiores valores de D à uma difusão facilitada dos íons nos géis de agarose graças a maior porosidade, gerando uma menor tortuosidade na estrutura deste gel (>20nm), facilitando a difusão dos íons quando comparado como gel de APA (>5nm). Esta relação não é verificada quando os valores relatados por Ding et al., (2016) para o gel de APA são comparados com o obtido por Wang et al. (2016) para o gel de agarose. As inconsistências acerca de uma possível relação quantitativa entre os géis de agarose e APA evidenciam que qualquer conversão dos valores de D entre géis deve ser

feita com cautela, uma vez que mais estudos são necessários para que se esclareça se tal relação existe de fato e se esta relação é realmente quantitativa.

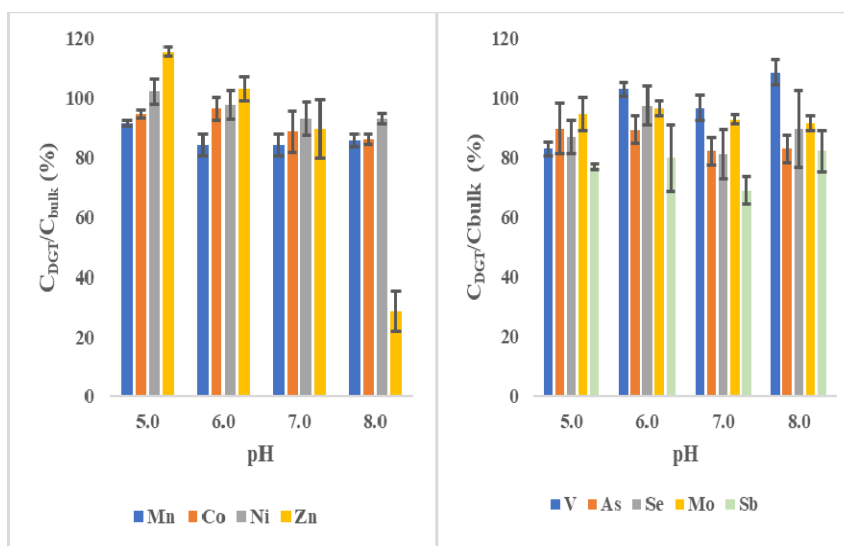
Table 3 Coeficientes de difusão ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) determinados utilizando dispositivos DGT_{AZC} (pH 6,5; FI 0,05 M NaNO₃ e 25° C) em comparação com o relatado na literatura para géis de agarose, APA e ABA (n.d. = não determinado pelos autores).

Referência	Este trabalho	DGT Research	Wang et al., (2016)	Wang et al., (2016)	Shiva et al., (2015)	Shiva et al., (2015)	Ding et al., (2016)	Garmo et al., (2003)	Panther et al., (2014)	Price et al., (2003)
Camada difusiva	Agarose	APA	Agarose	Agarose	APA	ABA	APA	APA	APA	APA
Agente ligante	AZC	Chelex-100	Chelex-100	ZrO ₂	TiO ₂ -Chelex-100	TiO ₂ -Chelex-100	ZrO ₂	Chelex-100	TiO ₂ -Chelex-100	Ferridrita
Mn	5,52 ± 0,43	5,85	5,91		5,43	4,07		6,4	4,68	
Co	6,76 ± 0,36	5,94	6,53		6,24	4,89		5,8	5,29	
Ni	6,58 ± 0,60	5,77	6,54		6,08	4,69		6,0	5,13	
Cu	4,74 ± 0,71	6,23	6,59		6,04	4,70		5,5	5,61	
Zn	6,42 ± 0,14	6,08	6,89		6,23	4,71		4,6	6,22	
Cd	3,98 ± 0,11	6,09	6,38		6,30	4,69		5,5	5,56	
V	8,10 ± 0,23	5,50		8,64	8,24	6,19	8,18		7,98	6,73
As	6,54 ± 0,69	6,70		6,56	5,59	3,88	6,90		6,02	6,05
Se	7,70 ± 1,37	7,20		6,75	n.d.	n.d.	7,77		n.d.	7,10
Mo	5,37 ± 0,77	6,00		6,90	6,67	4,40	6,62		6,33	
Sb	8,43 ± 0,17	5,50		6,69	6,25	4,48	6,92		6,22	

2.1.3.4 Performance em diferentes condições de pH e FI

A performance dos dispositivos DGT nas diferentes condições de pH e FI é avaliada por meio da relação entre a concentração lábil dos cátions e ânions determinada pelos dispositivos DGT (C_{DGT}) e a concentração da solução de imersão ($C_{solução}$). A **Figura 5** exibe os valores de $C_{DGT}/C_{solução}$ (%) obtidos nos experimentos avaliando a performance dos dispositivos DGT_{AZC} e com o gel de ZrO_2 -Chelex imobilizado em agarose como camada ligante e o gel de agarose como camada difusiva em pH 5,0 – 8,0 (FI = 50mM M $NaNO_3$, $T^\circ C = 25^\circ C$, $n = 3$). Exceto para o Zn em pH 8,0 (0,3). Os valores médios calculados de $C_{DGT}/C_{solução}$ dos cátions Mn, Co, Ni e Zn ficaram na faixa de $1,0 \pm 0,2$ em toda faixa de pH estudado. Os valores de $C_{DGT}/C_{solução}$ dos ânions V, As, Se e Mo calculados se mantiveram dentro da faixa de $1,0 \pm 0,2$. Em relação ao Sb os valores de $C_{DGT}/C_{solução}$ médios foram ligeiramente inferiores, variando entre 0,7 e 0,8.

Figura 5 Performance dos dispositivos DGT_{AZC} na quantificação de cátions (Mn, Co, Ni e Zn) e ânions (V, As, Se, Mo e Sb) em diferentes valores de pH (5,0 a 8,0). Eficiência determinada pela relação $C_{DGT}/C_{solução}$ (FI = 0.05 mol L^{-1} , $NaNO_3$; $T = 25^\circ C$). Barras de erro representam $\pm 1 s$ (N = 3).



Wang et al. (2016) utilizaram géis com Chelex 100 para determinar as concentrações dos cátions Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb e géis com ZrO_2 para determinar as concentrações dos ânions P, V, Cr, As, Se, Mo, Sb e W. Os agentes ligantes foram imobilizados em géis de APA e o gel de agarose foi empregado como camada difusiva. Exceto para o Se em pH 10, os valores de $C_{DGT}/C_{solução}$ variaram de 0,9 a 1,1 para todos os ânions estudados. Os valores de $C_{DGT}/C_{solução}$ dos cátions variaram entre 0,9 e 1,1 na faixa de pH de 5,0 a 9,0 e foram significativamente reduzidos em pH 4,0. A faixa de 5,0 a 9,0 foi previamente relatada na literatura (ZHANG;

DAVISON, 1995, MASON et al., 2005), reforçando a ineficácia da Chelex em ligar-se com os metais de maneira eficiente em valores de pH menores que 5,0.

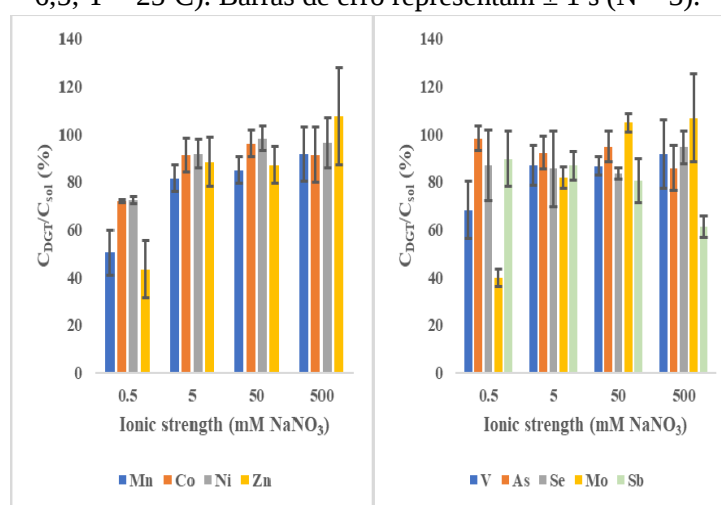
Shiva et al. (2015) determinaram os coeficientes de difusão de cátions (Al, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) e ânions (Al, As, Mo, Sb, V e W) em gel de APA como meio difusivo e gel de Chelex-Metsorb imobilizado em APA como ligante em pH 4,0 e 7,0. Os autores verificaram um leve aumento dos coeficientes de difusão dos cátions em pH 7,0 em comparação com o pH 4,0, enquanto o oposto foi verificado para os ânions, com coeficientes de difusão ligeiramente menores em pH 7,0. Os autores atribuíram este efeito à presença de grupos funcionais de ácido acrílico carregados negativamente nos géis de APA. A maior parte destas cargas negativas se deve ao processo de desprotonação que ocorre em pH 4,0. As variações nos valores de coeficiente de difusão causadas pela desprotonação dos grupos funcionais presentes nos géis de agarose pode ser negligenciada, uma vez que a desprotonação dos grupos piruvato presentes no gel de agarose são pouco significativas em pH maior que 4,0 (FATIN-ROUGE et al., 2003). Esta hipótese é reforçada pelos resultados obtidos no presente trabalho para faixa de pH entre 5,0 e 8,0.

Ding et al. (2016) não constatarem influência significativa dos valores de pH e FI na capacidade de retenção de dispositivos DGT com géis de ZrO_2 imobilizado em APA como ligante e géis de APA como camada difusiva. Os dispositivos DGT foram capazes de manter a performance em condições de pH variando de 4,42 até 8,45 e FI variando de 0,1 a 500 mM. Os autores relatam valores de $C_{DGT}/C_{solução}$ entre 0,91 e 1,15 para os ânions P, Cr, As, Se, Mo, Sb, W e V. Panther et al. (2014) também não relataram influência significativa das condições de pH e FI na performance dos dispositivos DGT com camada ligante mista de Chelex-Metsorb em gel de APA e camada difusiva de gel de APA. A performance dos dispositivos DGT para a quantificação dos cátions (Mn, Co, Ni, Cu, Cd e Pb) e ânions (V, As, Mo, Sb, W e P) foi examinada em uma faixa de pH de 5,03 a 8,05 e de FI de 1 a 700 mM de $NaNO_3$. Os valores de $C_{DGT}/C_{solução}$ relatados para todos os elementos estudados ficaram no intervalo de $1,00 \pm 0,15$.

A **Figura 6** exibe os valores de $C_{DGT}/C_{solução}$ (%) obtidos nos experimentos avaliando a performance dos dispositivos DGT com o gel de ZrO_2 -Chelex imobilizado em agarose como camada ligante e o gel de agarose como camada difusiva em FI 0,5 –500 mM $NaNO_3$ (pH = 6,5, $T^\circ C = 25$, $n = 3$). Os valores de $C_{DGT}/C_{solução}$ para os cátions Mn, Co, Ni e Zn ficaram entre $1,00 \pm 0,20$. Quando a FI é reduzida para 0,5 mM, os valores de $C_{DGT}/C_{solução}$ dos cátions

diminuem consideravelmente, atingindo valores de $0,50 \pm 0,09$ para o Mn, $0,72 \pm 0,01$ para o Co, $0,72 \pm 0,01$ para o Ni e $0,43 \pm 0,12$ para o Zn. Os valores de $C_{DGT}/C_{solução}$ dos ânions V, As, Se, Mo e Sb mantiveram-se entre $1,00 \pm 0,20$ em toda a faixa de FI estudada, com exceção do V ($0,68 \pm 0,12$) e do Mo ($0,40 \pm 0,04$) em FI = 0,5 mM NaNO₃ e do Sb ($0,61 \pm 0,04$) em FI = 500 mM NaNO₃.

Figure 6 Performance dos dispositivos DGT_{AZC} na quantificação de cátions (Mn, Co, Ni e Zn) e ânions (V, As, Se, Mo e Sb) em diferentes valores de FI (0,5 – 500 mM NaNO₃). Eficiência determinada pela relação $C_{DGT}/C_{solução}$ (pH = 6,5; T = 25°C). Barras de erro representam ± 1 s (N = 3).



Wang et al. (2016, 2017) relatam valores superestimados de $C_{DGT}/C_{solução}$ para os cátions em condições de FI menores 2-3 mM e valores subestimados de $C_{DGT}/C_{solução}$ para os ânions em FI menores 1 mM. Os autores atribuíram estas distorções às interações eletrostáticas entre os íons e as cargas negativas fixas do gel de agarose, gerando atração dos cátions e repulsão dos ânions presentes no meio. Este enriquecimento em cargas negativas nos géis de agarose diminui com o aumento da força iônica (WANG et al., 2016). Estes resultados são contrastantes com os resultados obtidos no presente trabalho, uma vez que valores subestimados de $C_{DGT}/C_{solução}$ em condições de FI de 0,5 mM foram verificados tanto para os cátions (Mn, Co, Ni e Zn) e para alguns ânions (V e Mo). As distorções causadas pela presença de cargas negativas nos géis de agarose podem ser negligenciadas em sistemas naturais, onde a presença dos cátions majoritários (e.g. Ca, Mg, K) presentes nas águas de ambientes naturais é capaz de sobrepor-se às cargas negativas presentes na agarose (GARMO et al., 2008).

2.1.3.5 Imersão em águas naturais

As concentrações lábeis dos cátions Co, Ni, Cu e Cd determinadas pelos dispositivos DGT_{AZC} com géis de ZrO₂-Chelex e os géis convencionais de Chelex foram bastante similares (**Tabela 4**). Em relação ao Mn e o Zn, as concentrações lábeis destes elementos determinadas pela Chelex ($85,3 \pm 15,9 \text{ ng mL}^{-1}$ e $17,3 \pm 3,3 \text{ ng mL}^{-1}$ respectivamente) foram divergentes das concentrações determinadas pelo gel de ZrO₂-Chelex ($16,2 \pm 3,2 \text{ ng mL}^{-1}$ e $1,81 \pm 2,67 \text{ ng mL}^{-1}$ respectivamente). Os valores elevados das concentrações lábeis de Mn e Zn determinadas pela Chelex foram incoerentes e se devem possivelmente a algum tipo de contaminação originada no ambiente do laboratório durante o manuseio dos dispositivos, uma vez que estes valores foram mais elevados que as concentrações totais de Mn e Zn determinadas diretamente nas águas do rio. As concentrações lábeis de Mn e Zn determinadas pelos géis de ZrO₂-Chelex foram coerentes, uma vez que os valores verificados foram inferiores aos teores totais e filtrados destes elementos (**Tabela 4**).

Os resultados obtidos empregando os dispositivos DGT com géis de ZrO₂-Chelex e os géis convencionais de ZrO₂ foram bastante próximos, exceto para o Se. O gel de ZrO₂ não indicou a presença de Se, enquanto o gel de ZrO₂-Chelex indicou concentrações de $4,92 \pm 5,54$. Considerando-se a baixa reprodutibilidade verificada por um desvio padrão elevado, presume-se que a diferença das concentrações entre os géis se deva graças a presença de concentrações muito baixas de Se nas águas do Rio Ribeirão Claro e a presença de quantidades de Se nos brancos dos géis de ZrO₂-Chelex. As concentrações (ng mL^{-1}) totais, filtradas (0,45 e 0,22 μm) e lábeis dos ânions V, As, Se, Mo e Sb determinadas in situ no Rio Ribeirão Claro (Rio Claro – SP) são exibidas na **Tabela 4**.

Tabela 4 Concentrações Totais (sem filtrar), filtradas 0.45 µm, filtradas 0.22 µm lábil (C_{DGT}) (ng mL⁻¹) (média ± 1σ; N = 3) dos cátions Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb determinadas *in situ* no rio Ribeirão Claro (Rio Claro – SP). Concentrações lábeis determinadas utilizando dispositivos DGT disponíveis comercialmente e dispositivos DGT_{AZC}.

Cátions	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Cd
Total	40,0 ± 2,9	0,11 ± 0,01	0,31 ± 0,02	1,13 ± 0,04	3,76 ± 0,07	0,22 ± 0,01
Filtrado – 0,45 µm	25,4 ± 4,7	0,06 ± 0,01	0,25 ± 0,04	1,04 ± 0,15	2,98 ± 0,42	0,20 ± 0,01
Filtrado – 0,22 µm	31,2 ± 6,9	0,09 ± 0,02	0,40 ± 0,08	1,27 ± 0,02	2,85 ± 0,46	0,20 ± 0,01
DGT_{AZC}	16,2 ± 3,2	0,13 ± 0,03	2,37 ± 1,29	0,25 ± 0,03	1,81 ± 2,67	< MDL
DGT_{Chelex}	85,3 ± 1,9	0,13 ± 0,03	2,76 ± 1,40	0,19 ± 0,09	17,3 ± 3,30	< MDL
Anions	V	As	Se	Mo	Sb	
Total	0,77 ± 0,02	0,41 ± 0,01	0,28 ± 0,04	4,48 ± 0,22	0,29 ± 0,01	
Filtrado – 0,45 µm	0,50 ± 0,04	0,33 ± 0,01	0,24 ± 0,04	0,39 ± 0,12	0,28 ± 0,01	
Filtrado – 0,22 µm	0,38 ± 0,05	0,28 ± 0,02	0,44 ± 0,08	0,30 ± 0,01	0,28 ± 0,01	
DGT_{AZC}	0,16 ± 0,01	0,23 ± 0,02	4,92 ± 5,55	1,78 ± 0,15	0,07 ± 0,01	
DGT_{Zr}	0,14 ± 0,06	0,25 ± 0,06	< MDL	1,28 ± 1,10	0,04 ± 0,01	

2.1.4 Conclusão

O desempenho de dispositivos DGT utilizando o gel de agarose como camada difusiva e o gel misto de ZrO_2 -Chelex imobilizado em agarose como camada ligante para a determinação da concentração lábil de cátions e ânions de elementos traço em sistemas aquáticos foi sistematicamente avaliado. A eluição em duas etapas utilizando HNO_3 e NaOH foi empregado como método de eluição. Fatores de eluição em torno de 80% ou superiores foram obtidos para os cátions e para os ânions V e Mo. Os fatores de eluição de As ($63 \pm 2 \%$), Se ($57 \pm 3\%$) e Sb ($17 \pm 1\%$) foram significativamente mais baixos, mas reprodutivos. A relação entre a massa dos cátions (Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd) e ânions (V, As, Se, Mo e Sb) acumulada pelos ligantes e o tempo de imersão foi linear ($r^2 > 0.9$) para um período de até 24h. Os valores de coeficiente de difusão dos elementos foram coerentes com a literatura, variando entre 3,98 e 8,43 $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. Não foram verificadas alterações nos valores de $C_{\text{DGT}}/C_{\text{solução}}$ dos elementos estudados em uma faixa de pH de 5,0 a 8,0 (exceto para o Zn em pH 8,0) e de FI de 5 a 500 mM NaNO_3 . Em FI 0,5 mM NaNO_3 ($C_{\text{DGT}}/C_{\text{solução}} = 1.00 \pm 0,20$). As concentrações lábeis de Mn, Co, Ni, Zn, V e Mo foram subestimadas, evidenciando a imprecisão das determinações de elementos traço pela técnica DGT em condições de FI muito reduzidas. As concentrações dos cátions e ânions determinadas no Rio Ribeirão Claro empregando os dispositivos DGT com o gel de ZrO_2 -Chelex e os géis convencionais de Chelex e ZrO_2 adquiridos junto a DGT Reserach foram similares. Os testes realizados em laboratório, juntamente com a imersão dos dispositivos DGT propostos com dispositivos DGT já estabelecidos foram capazes de validar o emprego do gel misto de ZrO_2 -Chelex imobilizado em agarose juntamente com o gel difusivo de agarose para a determinação de cátions e ânions em sistemas naturais

2.2 Fracionamento químico e avaliação da labilidade dos elementos traço nas lagoas sódicas da Nhecolândia

2.2.1 Introdução

As lagoas sódicas são consideradas um dos ambientes mais hostis ou extremos encontrados na Terra atualmente (STAM et al., 2010). Estas lagoas estão presentes em regiões áridas e semiáridas de diversos continentes (PELLEGRINETTI et al, 2022). Lagoas sódicas são formados em um regime específico onde o suprimento de água é limitado quanto comparado com a evaporação (FURIAN et al., 2013). O déficit hídrico causado pelo regime evaporativo ao longo de muitos anos leva à pré-concentração de solutos e as águas acabam por evoluir para um sistema rico em carbonatos e bicarbonatos caracterizado por elevados valores de pH (e.g. 8-11) e salinidade que pode atingir valores próximos à saturação

(PELLEGRINETTI et al., 2022; SOROKIN et al., 2015). Os organismos presentes são selecionados pelas características biogeoquímicas que atuam como um filtro ambiental para as comunidades de organismos destas lagoas (FAZI et al., 2018). As comunidades de microrganismos são representadas predominantemente por cianobactérias adaptadas a condições extremas, as quais são capazes de manter a pressão osmóticas e a homeostase em condições físico-químicas que são hostis para a maioria dos organismos (SZABO et al., 2017). A atividade microbiana tem papel central nos ciclos biogeoquímicos das lagoas sódicas, além de serem responsáveis pelos elevados valores de produção primária observados nestes ambientes (JONES et al., 1998; PAUL; MORMILLE, 2017).

O comportamento biogeoquímico dos íons majoritários presentes nas lagoas sódicas é razoavelmente conhecido, no entanto, a distribuição e disponibilidade de elementos-traço destes sistemas ainda é pouco compreendida. Uma vez que a distribuição dos íons majoritários é variável de uma lagoa para outra, o mesmo é esperado em relação aos elementos-traço (MOCHIZUKI et al., 2018). Os elementos-traço participam ativamente dos ciclos biogeoquímicos através da sua influência direta sobre as comunidades de microrganismos. Suas concentrações e distribuições são capazes de indicar alterações no funcionamento biogeoquímico de sistemas aquáticos. Algumas espécies possuem longa persistência e tendem a ser bioacumulados na biota (VALIENTE et al., 2022). O potencial ecotoxicológico destes elementos, aliados ao regime evaporativo característico de regiões áridas e semiáridas influencia a sua acumulação e biomagnificação, representando um risco potencial a diversos grupos de seres vivos além de microrganismos e produtores primários (WILLIAMS et al., 2002). A compreensão do papel dos elementos-traço nos parâmetros químicos dos sistemas aquáticos e sua influência para as comunidades de microrganismos é fundamental pra a compreensão dos fatores que controlam a dinâmica biogeoquímica das lagoas sódicas, contribuindo diretamente para a adequada conservação destas áreas (FAZI et al., 2018).

Os parâmetros físico-químicos do ambiente como condutividade, potencial redox, presença e natureza da matéria orgânica afetam diretamente a distribuição das espécies químicas, formas físicas e estados de oxidação de um determinado elemento através da sua influência em processos como a precipitação, absorção/dessorção, oxidação/redução e transformações biológicas (FILGUEIRAS et al., 2004). A salinidade ainda exerce influência na labilidade da matéria orgânica, atuando diretamente na formação e distribuição das espécies químicas (BRONK et al., 2010). Os valores elevados de pH, condutividade, salinidade, além das oscilações nas condições de entrada de água causadas por variações sazonais ou mesmo mudanças súbitas das condições climáticas e temporais características

de regiões áridas e semiáridas implicam no fato de que o conhecimento acerca da mobilidade e disponibilidade de elementos traço em lagoas sódicas deve considerar diversas interações biogeoquímicas (MOCHIZUKI et al., 2018) e a determinação das diferentes espécies e frações químicas em sistemas complexos e condições adversas representam um desafio para qualquer amostrador químico (ELIAS et al., 2022).

A técnica DGT (do inglês, *Diffusive Gradients in Thin Films*) consiste de amostradores passivos capazes de acumular os analitos de interesse em uma fase ligante após sua difusão através de um hidrogel (ZHANG; DAVISON, 1995). Os princípios da técnica DGT são sustentados pela 1ª lei de difusão de Fick. A massa dos analitos acumulada na camada ligante ao longo do período de imersão é então utilizada para determinar a concentração lábil do elemento de interesse no sistema estudado (DAVISON; ZHANG, 2012). As espécies químicas amostradas são diferenciadas pelas suas propriedades de difusão, sendo amostrados preferencialmente íons livres e complexos cineticamente lábeis (principalmente complexos lábeis de fácil dissociação) (GALCERAN et al., 2021). A DGT é uma ferramenta simples e robusta, amplamente utilizada em estudos ambientais devido à sua capacidade de realizar a pré-concentração dos analitos permitindo amostragens em nível traço e ultra traço (MENEGÁRIO et al., 2017). A técnica já foi utilizada para a determinação de mais de 55 elementos (GARMO et al., 2003), além de amplamente utilizada em estudos sobre especiação e fracionamento químico de uma diversidade de elementos-traço em laboratório e no meio ambiente (MENEGÁRIO et al., 2017). Contudo, fatores como o pH, a CE, competição com outros íons, saturação e outros efeitos cinéticos, podem influenciar os resultados obtidos gerando imprecisões. Desta forma, para uma utilização efetiva da técnica em condições consideradas adversas com as observadas em lagoas sódicas, a otimização da técnica através de experimentos laboratoriais prévios é necessária para contornar as condições consideradas adversas do ponto de vista analítico (JIMENEZ-PIEDRAHITA et al., 2017).

Considerando-se que as condições alcalinas, especialmente em valores de pH mais elevados (>10) são um desafio para as determinações pela DGT, os dispositivos DGT desenvolvidos neste projeto utilizando gel misto de Chelex-ZrO₂ foram avaliados em condições de pH (9-12). As concentrações totais, dissolvidas (0,45 µm), ultrafiltradas (10 kDa) e lábeis (DGT) de Mn, Co, Ni, Zn, V, As, Se e Mo foram determinadas em amostras de água coletadas nas lagoas salinas/alcalinas da Nhicolândia, Pantanal, Brasil.

2.2.2 *Experimental*

2.2.2.1 A Nhecolândia

A região chamada de Nhecolândia ocupa uma área de aproximadamente 24.000 km² e está situada na região sul do leque aluvial do Rio Taquari. Consiste de um sistema onde ocorre superposição e justaposição de um sistema lacustre de grande porte e um sistema de drenagens mais ou menos aberto onde são observadas inundações durante o verão. A pluviosidade média da região é menor que a taxa de evapotranspiração levando a um déficit hídrico (BARBIERO et al., 2008). A região da Nhecolândia é caracterizada por uma grande quantidade de pequenos lagos e lagoas, em sua maioria rasos (0,5 a 1,5 m de profundidade) e não estratificados, que podem ser arredondados ou com formato irregular. O sistema de drenagem presente na região é relativamente fechado, com pouca conexão com sistemas fluviais maiores. O clima local é controlado pela sazonalidade da Zona de Convergência Intertropical, sendo classificado como tropical úmido com uma curta temporada de seca (tipo “Aw” na classificação de Köppen). A média de temperatura anual é em torno de 25° C, variando de 21° C durante os invernos secos até 32° C nos verões chuvosos. A precipitação e evapotranspiração anual média é em torno de 1100 e 1400 mm respectivamente, levando a um déficit hidrológico anual de aproximadamente 300 mm. As condições termais contrastantes observadas entre as lagoas salinas e as áreas vegetadas nos arredores das lagoas causam uma baixa alternância entre os ventos durante os dias e as noites. Tal efeito leva a um incremento nas taxas de evaporação (BARBIERO et al., 2008).

A sub-região da Nhecolândia caracteriza-se por um ambiente salino-alcálico moderno, influenciado por condições climáticas sazonais. É notável na região a presença de lagoas salinas, com graus variados de salinidade, contíguas a lagoas de água doce. São estimadas mais de 9 mil lagoas de dimensões variáveis as quais são na sua maioria de água doce e uma minoria (em torno de 1,2%) salinas (BARBIERO et al., 2002). A coexistência de lagoas salinas e não salinas ocorre principalmente nas porções sul e sudoeste da região (BARBIERO et al., 2018) e apesar da proximidade, apresentam uma grande variabilidade biogeoquímica (FURQUIM et al., 2008). As lagoas sódicas da Nhecolândia possuem características completamente distintas em relação às lagoas sódicas observadas em outras regiões do planeta, principalmente relacionadas à uma significativa variabilidade influenciada por processos sazonais (BARBIERO et al., 2018). Diversos estudos realizados previamente discutiram a classificação, distribuição, a composição mineralógica e a geoquímica das lagoas salinas da Nhecolândia. As características biológicas e geoquímicas foram utilizadas para distinguir as lagoas, classificando-as em três grupos: “*Macrophyte* ou *Freshwater lakes*” caracterizam-se pela predominância de metabolismo autotrófico acima

da lâmina d'água, com valores de EC superiores a 2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e pH menor que 7,5). “*Bacterial* ou *Oligosaline lakes*” caracterizam-se pela predominância de metabolismo heterotrófico com valores de EC entre 500 e 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e pH entre 7,9 e 10,5. “*Saline lakes*” são caracterizados pela predominância de metabolismo autotrófico abaixo da lâmina d'água, com valores de EC entre 700 e 65,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e pH entre 7,9 e 10,5) (BERGIER; KRUSCHE; GUERIN, 2015).

A hipótese de a alcalinidade das lagoas salinas ter origem em maciços carbonáticos foi completamente descartada (ALMEIDA et al., 2011). Os processos geoquímicos relacionados à estas áreas envolvem a remoção de K^+ da solução para a formação de micas de Fe em resposta ao aumento da salinidade (FURQUIM et al., 2008). O aumento da salinidade também resulta da precipitação de calcita e a formação de calcita e outros argilominerais além da formação de silicatos de Mg (BARBIERO et al., 2016). As concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} são reduzidas e controladas pela formação de calcita com aproximadamente 5% de Mg (BARBIERO et al., 2008) e Mg-smectitas do tipo stevensita e saponita (FURQUIM et al., 2010). O processo de evaporação associado à precipitação foi capaz de explicar mais de 86% da variabilidade nas concentrações de Ca, Mg e K (FURIAN et al., 2013). A evolução das condições hidrológicas sob influência de condições sódicas e alcalinas leva a uma grande variação na alcalinidade associada a uma ampla variedade nos valores de pH tanto nas águas superficiais (5,5 a 10,5) quanto nos sedimentos (5,7 a 9,9) (BERGIER; KRUSCHE; GUERIN, 2015).

Os altos teores de matéria orgânica e a manutenção da salinidade e alcalinidade das lagoas é influenciado pelo isolamento destas em relação às drenagens que abastecem a região do Pantanal e presume-se que a manutenção da alcalinidade e os processos observados nestas áreas estão mais associados aos ciclos biogeoquímicos locais do que aos processos de inundações anuais (MARIOT et al., 2007). As condições de elevada alcalinidade, condutividade e pH demonstram-se hostil para a maior parte dos organismos, levando a uma presença reduzida de plantas aquáticas e peixes, além de uma baixa diversidade na comunidade fitoplanctônica. As intensas florações de cianobactérias e o aumento da salinidade são característicos das épocas secas (MEDINA-JUNIOR; RIETZLER, 2005).

São observadas lagoas sódicas com colorações distintas como pretas ou verdes e cristalinas. As diferenças nas colorações destas águas se devem a um diferente funcionamento biogeoquímico, aonde os parâmetros que controlam estas diferenças ainda não são completamente compreendidos (ALMEIDA et al., 2003). Os processos metabólicos predominantes nas lagoas são distintos e estão relacionados a um funcionamento

biogeoquímico diferenciado, influenciado pelas comunidades de microrganismos presentes em cada lagoa. As interações entre parâmetros bióticos como densidade e composição das comunidades de microrganismos e parâmetros abióticos relacionados a variações espaciais e sazonais se manifestam em padrões distintos de lagoas sódicas (ANDREOTE et al., 2018). Pellegrinetti et al. (2022) aliou análises químicas e citometria em fluxo juntamente com uma abordagem metagenômica para investigar a influência de parâmetros ambientais nas comunidades de bactérias e seu funcionamento biogeoquímico. As seis lagoas estudadas demonstraram diferenças marcantes em relação a coloração da água e perfis limnológicos e citométricos. As análises estatísticas do conjunto de dados limnológicos e da composição das comunidades de bactérias permitiu classificar as lagoas sódicas da Nhecolândia em três categorias distintas: “*Eutrophic Turbid Lakes*” (ET), “*Oligotrophic Turbid Lakes*” (OT) e “*Clear Vegetated Oligotrophic Lakes*” (CVO) (PELLEGRINETTI et al., 2022). A classificação de Pellegrinetti et al. (2022) foi utilizada no presente trabalho. As análises e o fracionamento químico foram realizados em três lagoas representativas de cada uma das três categorias (ET, OT e CVO).

2.2.2.1.1 “Lagoa Eutrófica Turbida” (ET)

As lagoas classificadas como ET também são chamadas de lagoas de água verde (**Figura 3a**) em razão à sua coloração esverdeada de suas águas, resultado da presença de uma densa comunidade de cianobactérias. As lagoas ET possuem valores de pH (10-10,2), condutividade (1,73 – 3,20 mS cm⁻¹), salinidade (1,63 – 2,42 g L⁻¹) e alcalinidade (8,9 – 16,5 mmol L⁻¹) superiores quando comparadas às lagoas OT e CVO. As concentrações elevadas de N e P presentes nestas lagoas levam a uma baixa relação N_{Total}: P_{Total}. A abundância, diversidade e a riqueza das comunidades de fitoplanctons fotoautotróficos (PPP) e procariotos heterotróficos (HP) também é maior nas lagoas ET em relação às lagoas OT e CVO. A presença de florações intensas de cianobactérias filamentosas é a principal característica que distingue as lagoas ET dos outros dois grupos (PELLEGRINETTI et al., 2022). As cianobactérias são responsáveis pela maior parte da atividade biológica destas lagoas (ANDREOTE et al., 2014). A presença de grandes populações de cianobactérias extremófilas é responsável por uma elevada turbidez, especialmente nos períodos de floração (FURIAN et al., 2013). Cianobactérias das espécies *Anabaenopsis elenkinii* e *Arthrospira platensis* foram identificadas como as principais espécies presentes nas lagoas ET e suas florações são as principais responsáveis pela coloração esverdeada característica destas lagoas (PELLEGRINETTI et al., 2022) especialmente durante o período de seca (agosto a novembro) (BARBIERO et al., 2008).

2.2.2.1.2 “Lagoa Oligotrófica Turbida” (OT)

As lagoas classificadas como OT também são chamadas de lagoas de água preta (**Figura 3b**) graças à coloração escura de suas águas, resultado da presença de quantidade consideráveis de material argiloso e de matéria orgânica dissolvida na coluna d'água (ANDREOTE et al., 2014). Os valores de pH, salinidade são intermediários entre as lagoas ET e CVO e as concentrações relativamente elevadas de íons como as Zn, Fe, Ni, NO_3^- , SO_4^{2-} e Si revelam um ambiente bastante mineralizado (PELLEGRINETTI et al., 2022). A turbidez elevada, baixa transparência e reduzida produção primária em comparação as outras lagoas são características das lagoas OT (HECHAVARRIA-HERNANDEZ et al., 2023). Valores elevados de P_{Total} e razões N:P moderadas demonstram que o P não é o nutriente limitante nestes lagos, com baixa produção primária. A presença de PPP e HP é menor em comparação com as lagoas ET e a riqueza da comunidade de bactérias é intermediária entre as três lagoas. Concentrações relativamente altas de SO_4^{2-} , Cl^- , Al, Fe, Cu, Mn e Si foram observadas nos períodos mais secos (PELLEGRINETTI et al., 2022).

2.2.2.1.3 “Lagoa Oligotrófica Claramente Vegetada” (CVO)

As lagoas classificadas como CVO são chamadas de lagoas de águas cristalinas em razão das suas águas transparentes (**Figura 3c**). São mais profundas quando comparadas com as lagoas verdes e pretas com presença de macrófitas submersas no fundo e vegetação abundante nas margens, onde a profundidade da coluna d'água é reduzida (VIANA et al., 2022). Em comparação às lagoas ET e OT, as lagoas CVO apresentam condições mais amenas para a proliferação de diferentes grupos de organismos, graças aos valores de pH, condutividade e salinidade (HECHAVARRIA-HERNANDEZ et al., 2023). A baixa turbidez e a maior penetração da luz solar na coluna d'água, destas lagoas leva a uma atividade biológica mais intensa, permitindo a proliferação de diversos organismos macroscópicos como plantas aquáticas, lesmas, insetos e anfíbios. As concentrações dos íons são as mais baixas das três lagoas e a composição da comunidade de bactérias é bastante diferenciada em relação aos outros dois lagos. Genes ligados ao metabolismo de resposta ao estresse, os quais são abundantes nas lagoas ET e OT, são pouco representativos nas lagoas CVO (PELLEGRINETTI et al., 2022).

Figura 7 Lagoas ET (a), OT (b) e CVO (c).



2.2.2.2 Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (MilliQ) purificada através do sistema Millipore (resistividade = $18\text{M}\Omega\text{ cm}$). Todos os materiais plásticos e vidrarias utilizados foram previamente descontaminados com HNO_3 seguido da lavagem do material com água ultrapura. A agarose utilizada foi fornecida pela Bio Basic (baixo ponto de fusão), enquanto a resina Chelex-100 (200-400 mesh) foi fornecida pela BioRad.

Os filtros de nitrato de celulose (porosidade de $0,45\text{ }\mu\text{m}$ e $130\text{ }\mu\text{m}$ de espessura) e o oxicloreto de zircônio octa-hidratado foram providos pela Sartorius Stedim Biotech. Os reagentes HNO_3 , NaOH e NH_3 foram obtidos junto à Merck enquanto o NaNO_3 foi obtido junto à Sigma-Aldrich. Os padrões multielementares utilizados foram da marca Specsol. Os dispositivos DGT, géis difusivos de poliacrilamida e géis ligantes de Chelex e ZrO_2 foram adquiridos da DGT Research.

2.2.2.3 Performance dos dispositivos DGT em condições alcalinas

A eficiência dos dispositivos DGT_{AZC} foi avaliada em condições alcalinas de pH através de imersões em soluções multielementares contendo os cátions Mn, Co, Ni e Zn e os ânions V, As, Se e Mo nas concentrações de 200 ng mL^{-1} . As soluções foram preparadas em pH 9,0; 10,0; 11,0 e 12,0 e FI constante ($5\text{ }10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ de NaNO_3). Três dispositivos DGT foram imersos em cada solução por um período de aproximadamente seis horas. A concentração da solução de imersão foi determinada no início e ao final do experimento. Ao final dos experimentos, os dispositivos foram desmontados e os discos de camada ligante foram conduzidos ao processo de eluição seguido da determinação por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). As concentrações lábeis dos cátions e ânions estudados, determinadas pela DGT, foram então relacionadas com as concentrações

desses elementos determinadas diretamente na solução de imersão (C_{DGT} / $C_{solução}$). Os resultados obtidos pela DGT foram comparados com as frações lábeis obtidas através da simulação das espécies presentes no sistema realizada utilizando o software Cheaqs.

2.2.2.4 Coleta e tratamento das amostras

As amostras para a determinação do teor total, teor dissolvido e ultrafiltrado foram coletadas na borda e no centro das lagoas ET, OT e CVO utilizando material plástico previamente descontaminado. As amostras foram coletadas em duplicatas em cada um dos locais, totalizando quatro amostras por lagoa. A filtração das amostras para a determinação do teor dissolvido foi realizada utilizando seringa plástica e filtros de nitrato de celulose com porosidade de 0,45 μ m (Millipore Millex-GV). A ultrafiltração foi realizada utilizando tubos de ultrafiltração Vivaspin® de 10 kDa (Sartorius Stedim Biotech SA). Os tubos foram centrifugados à 4000 rpm por 25 minutos. Devido à grande quantidade de sólidos em suspensão observados nas amostras (mesmo após a filtração), foi necessário realizar a digestão das amostras para posterior análises usando a ICP-MS. As amostras foram digeridas utilizando ácido bidestilado abaixo do ponto de ebulição e sistema de micro-ondas (ETHOS UP, Milestone) seguindo o método EPA3051A.

2.2.2.5 Imersões dos dispositivos DGT nas águas das lagoas sódicas da Nhecolândia

As imersões dos dispositivos DGT foram realizadas nas águas coletadas das três lagoas da Nhecolândia. As amostras de água das lagoas ET, OT e CVO foram coletadas com garrafas plásticas nas bordas e no centro das lagoas e transportadas e armazenadas refrigeradas. As imersões dos dispositivos DGT foram realizadas em baldes plásticos de 1,7 L, contendo 1 L de água de cada uma das três lagoas. Em cada balde foram imersos três dispositivos DGT de ZrO_2 (DGT_{Zr}) e três dispositivos de Chelex (DGT_{Ch}) disponíveis comercialmente, ambos obtidos da DGT Research, juntamente com três dispositivos DGT contendo o gel misto de ZrO_2 -Chelex em gel de agarose (DGT_{AZC}), totalizando 9 dispositivos DGT por balde. Os dispositivos DGT foram mantidos imersos sob agitação durante um período de aproximadamente 12 horas. Após este período os dispositivos foram removidos da solução, desmontados e conduzidos aos respectivos processos de eluição. Três dispositivos (conduzidos diretamente ao processo de eluição) foram utilizados como branco para cada um dos ligantes utilizados. Alíquotas foram retiradas no início e no final da imersão para monitorar se a solução se manteve constante ao longo de todo o período de imersão.

2.2.2.6 Determinações por ICP-MS

A quantificação dos analitos no presente trabalho foi realizada utilizando um espectrometro de massas com plasma acoplado indutivamente modelo iCAP RQ, da marca Thermo Scientific. O nebulizador utilizado foi do tipo “Miramist”. O ICP-MS foi operado nas seguintes condições: Potencia do plasma: 1550W; Vazão do gás de nebulização: 0,99 L min⁻¹; Vazão do gás plasma 14,0 L min⁻¹; Vazão do gás auxiliar: 0,80 L min⁻¹. Uma solução 100 mg L⁻¹ contendo ⁷Li, ⁴⁵Sc, ⁷³Ge, ⁸⁹Y, ¹¹⁵In, ¹⁵⁹Tb e ²⁰⁹Bi, utilizada como padrão interno, foi introduzida continuamente durante as determinações.

2.2.3 Resultados e Discussão

2.2.3.1 Desempenho dos dispositivos DGT em condições alcalinas

2.2.3.1.1 Cátions

As simulações com o Cheaqs indicaram a Presença de 100% do Mn na sua forma dissolvida, com mais de 98% do Mn lábil em toda a faixa de pH estudada (**Tabela 5**). O software indicou 100% do Co dissolvido, com 93,77% deste representado por espécies lábeis em pH 9. Em valores mais altos de pH, a maior parte do Co encontra-se inerte, com frações dissolvidas de apenas 12,07% em pH 10, 9,71% em pH 11 e 11,64% em pH 12 (**Tabela 6**). As frações lábeis de Co foram pouco representativas em pH 10-12, com valores inferiores a 0,32%. A maior parte do Ni se encontra precipitado na faixa de pH entre 9 e 12. As frações dissolvidas de Ni foram menores que 5% com frações lábeis representando menos de 0,3% em toda a faixa de pH estudada (**Tabela 7**). Em pH 9, aproximadamente 91,5% do Zn dissolvido, com 18,38% representado por espécies lábeis. Em pH 10 o Zn dissolvido representou 75,16% do Zn, com apenas 2,69% deste representado por espécies lábeis. Em pH 11 e 12 o Zn encontra-se completamente dissolvido, com frações lábeis de 28,49% em pH 11 e de 83,47% em pH 12 (**Tabela 8**).

Tabela 5 Frações dissolvidas, espécies lábeis presentes em solução e frações lábeis de Mn representadas em porcentagem obtidas através da especiação com o software Cheaqs.

	pH 9.0		pH 10.0		pH 11.0		pH 12.0	
Dissolved Mn	100%		100%		100%		100%	
Solid Mn	0%		0%		0%		0%	
Labile species	free Mn ²⁺	94.7%	free Mn ²⁺	44.58%	free Mn ²⁺	2.00%	free Mn ²⁺	0.07%
	Mn(OH) ⁺	1.33%	Mn(OH) ⁺	6.27%	Mn(OH) ⁺	2.80%	Mn(OH) ⁺	0.90%
	Mn ₂ (H) ⁺	0.21%	Mn ₂ (OH) ⁺	47.28%	Mn ₂ (OH) ⁺	94.52%	Mn(OH) ⁻	0.58%
	Mn(NO ₃) ⁺	3.40%	Mn(NO ₃) ⁺	1.60%			Mn ₂ (OH) ₃ ⁺	96.57%
Labile Fraction	99.69%		99.65%		99.32%		98.14%	

Tabela 6 Frações dissolvidas, espécies lábeis presentes em solução e frações lábeis de Co representadas em porcentagem obtidas através da especiação com o software Cheaqs.

	pH 9.0		pH 10.0		pH 11.0		pH 12.0	
Dissolved Co	100%		12.07%		9.71%		11.64%	
Solid Co	0%		87.93%		90.29%		88.36%	
Labile species	free Co ²⁺	81.71%	free Co ²⁺	1.27%	free Co ²⁺	0.01%	Co(OH) ₃ ⁻	2.30%
	Co(OH) ⁺	9.13%	Co(OH) ⁺	1.42%	Co(OH) ⁺	0.14%		
	Co(NO ₃) ⁺	2.93%			Co(OH) ₃ ⁻	0.23%		
Labile Fraction	93.77%		2.69%		0.38%		2.30%	

Tabela 7 Frações dissolvidas, espécies lábeis presentes em solução e frações lábeis de Ni representadas em porcentagem obtidas através da especiação com o software Cheaqs.

	pH 9.0		pH 10.0		pH 11.0		pH 12.0	
Dissolved Ni	4.69%		0.28%		0.42%		2.51%	
Solid Ni	95.31%		99.72%		99.58%		97.49%	
Labile species	free Ni ²⁺	3.99%	free Ni ²⁺	0.04%	Ni(OH) ₃ ⁻	0.23 %	Ni(OH) ₃ ⁻	2.29%
	Ni(OH) ⁺	0.28%						
	Ni(NO ₃) ⁺	0.23%						
Labile Fraction	0.21%		0%		0%		0.05%	

Tabela 8 Frações dissolvidas, espécies lábeis presentes em solução e frações lábeis de Zn representadas em porcentagem obtidas através da especiação com o software Cheaqs.

	pH 9.0		pH 10.0		pH 11.0		pH 12.0	
Dissolved Zn	91.56%		75.16%		100%		100%	
Solid Zn	8.44%		24.84%		0%		0%	
Labile species	free Zn ²⁺	12.24%	free Zn ²⁺	0.12%	Zn(OH) ₃ ⁻	27.69%	Zn(OH) ₃ ⁻	64.51%
	Zn(OH) ⁺	6.86%	Zn(OH) ⁺	0.69%	Zn(OH) ₄ ²⁻	0.80%	Zn(OH) ₄ ²⁻	18.96%
	Zn(OH) ₃ ⁻	0.28%	Zn(OH) ₃ ⁻	2.77%				
	Zn(NO ₃) ⁺	0.70%						
Labile Fraction	18.38%		2.69%		28.49%		83.47%	

A **Figura 8** exibe a comparação entre as frações lábeis dos cátions Mn, Co, Ni e Zn determinadas pelos dispositivos DGT_{AZC} e as frações lábeis obtidas através da soma das espécies lábeis indicadas pela simulação com o software Cheaqs. As concentrações de Mn obtidas pela DGT foram bastante divergentes das concentrações lábeis indicadas pela simulação com o Cheaqs. O software indicou a presença de mais de 98% de espécies lábeis em toda a faixa de pH estudado. No entanto, a $C_{DGT}/C_{solução}$ foi apenas $20 \pm 2\%$ do Mn lábil em pH 9 e menos de 3% pH 10-12. Neste caso, infere-se a que resina Chelex-100 é incapaz de reter Mn²⁺ quantitativamente em pH=9 e, principalmente, espécies de

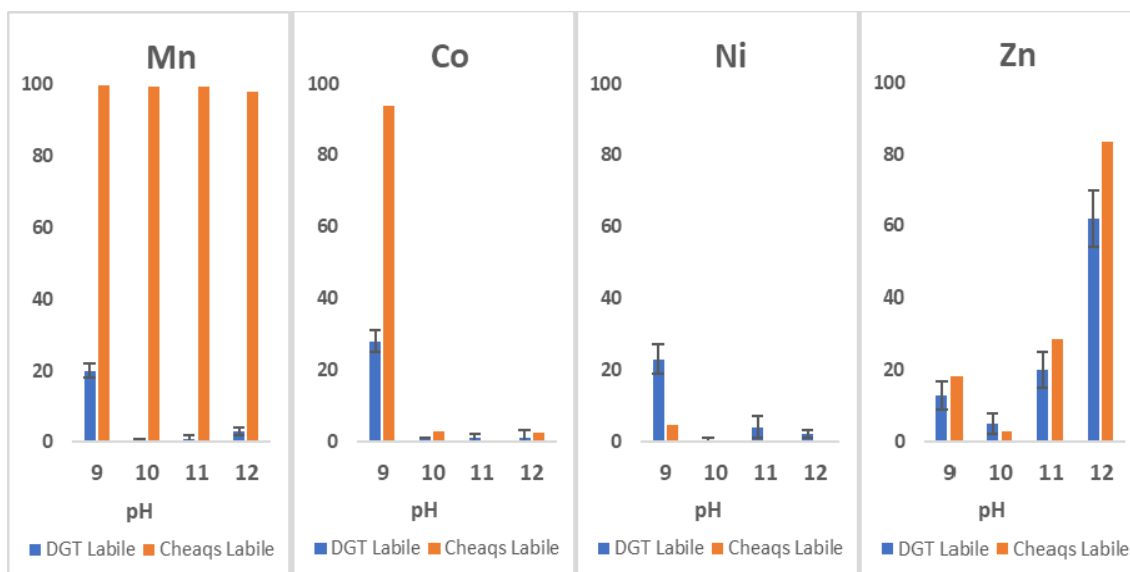
$\text{Mn}_2(\text{OH})^{3+}$ em valores de pH entre 10 e 12. Portanto, particularmente para valores de pH até 9, ainda que os resultados obtidos pela DGT_{AZC} não representem quantitativamente toda fração lábil de Mn, eles mostram uma fração significativa de Mn lábil. Além disso, baseando-se no conceito de coeficiente de difusão aparente (TONELLO et al., (2007), em princípio, valores quantitativos em medidas *in situ* poderiam ser obtidos (atribuído um fator de cerca 0,2 ao coeficiente de difusão do Mn).

Os valores de $C_{\text{DGT}}/C_{\text{solução}}$ para o Co ($28 \pm 3\%$) foram inferiores em relação as frações lábeis indicadas pelo Cheaqs (93,7%). Em valores mais elevados de pH, tanto o software, quanto a DGT indicaram concentrações similares, ainda que baixas. A $C_{\text{DGT}}/C_{\text{solução}}$ de Co variou de 1,0 a 2,9% em pH entre 10 e 12, enquanto a fração lábil indicada pelo software variou entre 0,4 e 2,7% na mesma faixa de pH. Considerando a imprecisão, normalmente encontrada pela especiação via software, pode-se inferir que para Co, ambos conjuntos de dados (DGT e especiação) foram equivalentes. Assim, para Co, entende-se que os dados obtidos pela DGT_{AZC} em ambientes alcalinos, representarão de fato (ainda que não quantitativamente) a fração lábil de Co. Também, como apontado para Mn, o conceito de coeficiente de difusão aparente, em princípio poderia ser aplicado aos resultados obtidos para Co em pH = 9 (neste caso, atribuído um fator de cerca 0,3 ao coeficiente de difusão do analito).

A $C_{\text{DGT}}/C_{\text{solução}}$ de Ni em pH 9 foi de $23 \pm 4\%$, enquanto o Cheaqs indicou a presença de apenas 4,5% de espécies lábeis. Em pH 10 a 12, a $C_{\text{DGT}}/C_{\text{solução}}$ variou entre 0,1 e 3% enquanto o software indicou frações lábeis entre 0,04 e 2,3%. Os dados obtidos para Ni, foram semelhantes aos resultados obtidos, particularmente, para Co, sendo os resultados obtidos pela DGT_{AZC} considerados não quantitativos (evidentemente, se considerado que a especiação por software é absoluta). Mais uma vez, pontua-se a imprecisão dos resultados obtidos por software já que somente o equilíbrio termodinâmico é considerado nesta abordagem.

Em relação ao Zn, as frações lábeis indicadas pela DGT e pelo software foram bastante similares em toda a faixa de pH. Os valores de $C_{DGT}/C_{solução}$ foram superiores a 70% da fração lábil de Zn indicada pelo software entre pH 9 e 12.

Figure 8 Comparação entre as frações lábeis dos cátions Mn, Co, Ni e Zn determinadas pelos dispositivos DGT_{AZC} (DGT Labile) e as frações lábeis obtidas através da soma das espécies lábeis indicadas pela simulação com o software Cheaqs (Cheaqs Labile).



2.2.3.1.2 Ânions

As simulações realizadas através do software Cheaqs indicaram a presença de 100% de espécies lábeis de V (**Tabela 9**), As (**Tabela 10**), Se (**Tabela 11**) e Mo (**Tabela 12**) em toda a faixa de pH avaliada (9,0 – 12,0). Ainda que as proporções entre as espécies de V e As tenham se alterado nos diferentes valores de pH estudados, todas as espécies presentes indicadas pelo Cheaqs são lábeis, assim como as espécies de Se e Mo. Portanto, para que seja atestada a eficiência dos dispositivos DGT_{AZC} nestas condições de pH, (se assumidos como absolutos os dados obtidos pela especiação por software), espera-se que as frações lábeis da DGT, obtidas através da relação entre a concentração lábil dos analitos indicada pela DGT e a concentração dos analitos determinada diretamente nas soluções de imersões ($C_{DGT}/C_{solução}$), mantenham-se na faixa entre 80 e 120%.

Tabela 9 Frações dissolvidas, espécies lábeis presentes em solução e frações lábeis de V representadas em porcentagem obtidas através da especiação com o software Cheaqs.

	pH 9.0	pH 10.0	pH 11.0	pH 12.0
Dissolved VO ₄	100%	100%	100%	100%
Solid VO ₄	0%	0%	0%	0%

Labile species	$\text{H}(\text{VO}_4)^{2-}$	65.58%	free $(\text{VO}_4)^{3-}$	0.01%	free $(\text{VO}_4)^{3-}$	0.10%	free $(\text{VO}_4)^{3-}$	1.04%
	$\text{H}_2(\text{VO}_4)^-$	12.94%	$\text{H}(\text{VO}_4)^{2-}$	74.23%	$\text{H}(\text{VO}_4)^{2-}$	75.22%	$\text{H}(\text{VO}_4)^{2-}$	75.30%
	$\text{NaH}(\text{VO}_4)^-$	21.47%	$\text{H}_2(\text{VO}_4)^-$	1.46%	$\text{H}_2(\text{VO}_4)^-$	0.15%		
			$\text{NaH}(\text{VO}_4)^-$	24.30	$\text{NaH}(\text{VO}_4)^-$	24.53		
Labile Fraction		100%		100%		100%		100%

Tabela 10 Frações dissolvidas, espécies lábeis presentes em solução e frações lábeis de As representadas em porcentagem obtidas através da especiação com o software Cheaqs.

	pH 9.0		pH 10.0		pH 11.0		pH 12.0	
Dissolved AsO₄	100%		100%		100%		100%	
Solid AsO₄	0%		0%		0%		0%	
Labile species	free $(\text{AsO}_4)^{3-}$	0.76%	free $(\text{AsO}_4)^{3-}$	7.12%	free $(\text{AsO}_4)^{3-}$	43.50%	free $(\text{AsO}_4)^{3-}$	88.86%
	$\text{H}(\text{AsO}_4)^{2-}$	98.70%	$\text{H}(\text{AsO}_4)^{2-}$	92.83%	$\text{H}(\text{AsO}_4)^{2-}$	56.50%	$\text{H}(\text{AsO}_4)^{2-}$	11.14%
	$\text{H}_2(\text{AsO}_4)^-$	0.55%						
Labile Fraction		100%		100%		100%		100%

Tabela 11 Frações dissolvidas, espécies lábeis presentes em solução e frações lábeis de Se representadas em porcentagem obtidas através da especiação com o software Cheaqs.

	pH 9.0		pH 10.0		pH 11.0		pH 12.0	
Dissolved SeO₄	100%		100%		100%		100%	
Solid SeO₄	0%		0%		0%		0%	
Labile species	free $(\text{SeO}_4)^{2-}$	99.95%	free $(\text{SeO}_4)^{2-}$	99.99%	free $(\text{SeO}_4)^{2-}$	100 %	free $(\text{SeO}_4)^{2-}$	100%
Labile Fraction		99.95%		99.99%		100%		100%

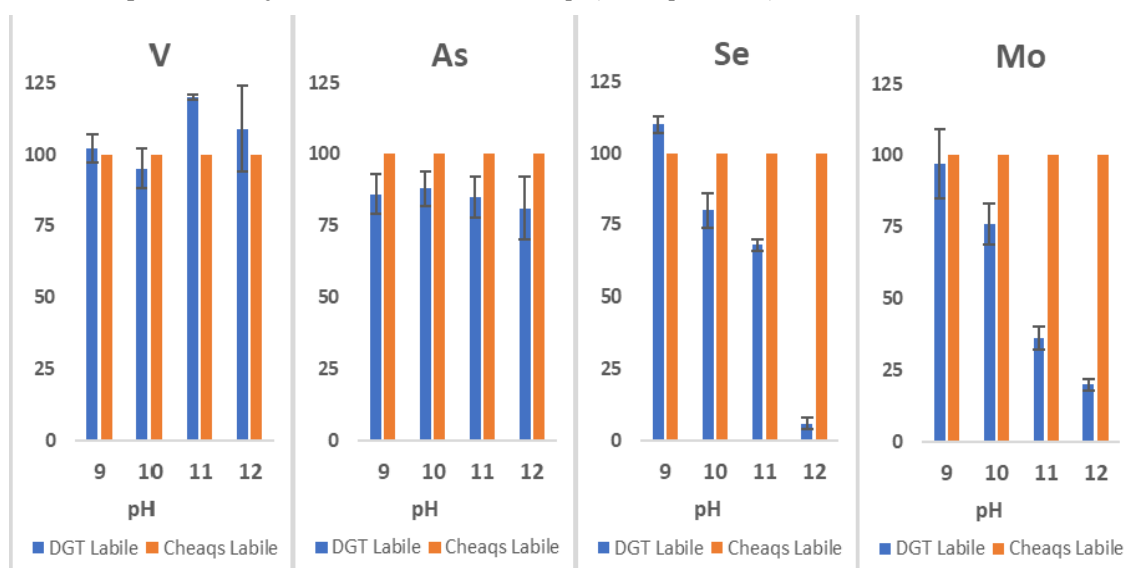
Tabela 12 Frações dissolvidas, espécies lábeis presentes em solução e frações lábeis de Mo representadas em porcentagem obtidas através da especiação com o software Cheaqs.

	pH 9.0		pH 10.0		pH 11.0		pH 12.0	
Dissolved MoO₄	100%		100%		100%		100%	
Solid MoO₄	0%		0%		0%		0%	
Labile species	free $(\text{MoO}_4)^{2-}$	100%	free $(\text{MoO}_4)^{2-}$	100%	free $(\text{MoO}_4)^{2-}$	100 %	free $(\text{MoO}_4)^{2-}$	100%
Labile Fraction		100%		100%		100%		100%

A **Figura 9** exibe a comparação entre as frações lábeis dos ânions V, As, Se e Mo determinadas pelos dispositivos DGT_{AZC} e as frações lábeis obtidas através da soma das espécies lábeis indicadas pela simulação com o software Cheaqs. Os valores de $C_{\text{DGT}}/C_{\text{solução}}$ obtidos com os dispositivos DGT_{AZC} em pH 9 mantiveram-se entre 80 e 120% para todos os ânions estudados (V: $102 \pm 5\%$, As: $86 \pm 7\%$, Se: $110 \pm 3\%$ e Mo: 97 ± 12). Em relação ao V e o As, os dispositivos DGT_{AZC} se mostraram eficientes em toda a faixa de pH estudada. Os valores de $C_{\text{DGT}}/C_{\text{solução}}$ de V foram de $95 \pm 7\%$ em pH 10, $88 \pm 6\%$ em pH 11 e $109 \pm 15\%$ em pH 12. Em relação ao As, os valores de

$C_{DGT}/C_{solução}$ foram de $88 \pm 6\%$ em pH 10; $85 \pm 7\%$ em pH 11 e de $81 \pm 11\%$ em pH 12. A partir do pH 10 as concentrações lábeis de Se e Mo determinadas com os dispositivos DGT_{AZC} indicaram uma tendência de queda na eficiência, uma vez que os valores de $C_{DGT}/C_{solução}$ de Se foram de $80 \pm 6\%$ em pH 10; $68 \pm 2\%$ em pH 11 e de $6 \pm 2\%$ em pH 12, enquanto os valores para Mo foram de $76 \pm 7\%$ em pH 10; $36 \pm 4\%$ em pH 11 e $20 \pm 2\%$ em pH 12. Similarmente aos resultados obtidos para Mn, Co e Ni, (e novamente, se assumidos como absolutos os dados obtidos pela especiação por software) o emprego do conceito de coeficiente de difusão aparente, poderia ser utilizado para ajustar os resultados obtidos pelos dispositivos DGT_{AZC} de modo a obter informações quantitativas.

Figure 9 Comparação entre as frações lábeis dos ânions V, As, Se e Mo determinadas pelo dispositivos DGT_{AZC} (DGT Labile) e as frações lábeis obtidas através da soma das espécies lábeis indicadas pela simulação com o software Cheaqs ($Cheaqs$ Labile).



2.2.3.2 Fracionamento químico dos elementos traço presentes nas águas das lagoas sódicas da Nhecolândia

A **Tabela 13** exibe os parâmetros medidos nas águas das lagoas sódicas da Nhecolândia. De maneira superficial, é possível observar parâmetros com valores mais elevados na lagoa ET, seguidos pela lagoa OT e finalmente a lagoa CVO apresenta parâmetros inferiores.

Table 13 Caracterização das águas das lagoas salinas da Nhecolândia.
Parâmetros medidos nas águas das lagoas ET, OT e CVO

Lagoa	Lagoa ET	Lagoa OT	Lagoa CVO
Localização	S 19°22'89" W 056°19'55"	S 19°23'45" W 056°19'43"	S 19°23'91" W 056°19'88"
pH	9,9	9,1	8,6
Condutividade (mS)	4,5	2,3	2,0
TDS (g L⁻¹)	2,95	1,30	0,62
Salinidade (g L⁻¹)	2,15	0,91	0,45

TDS = sólidos totais dissolvidos

2.2.3.2.1 Lagoa ET

A **Tabela 14** apresenta as concentrações totais, filtradas (0,45 µm), ultrafiltradas (10 kDa) e lábeis (DGT) para V, As, Se, Mo Sb, Mn, Co, Ni e Zn determinadas nas águas coletadas na lagoa ET. Para todos os analitos, a fração filtrada foi a maior fração encontrada ($\geq 73\%$) na Lagoa ET, mostrando que a maior parte dos elementos-traço nesta lagoa é representado por espécies inferiores a 0,45µm, com apenas uma pequena fração (em torno de 10 %) destes elementos associados a materiais sólidos suspensos (450 nm). As maiores concentrações filtradas foram observadas para o As ($319 \pm 14 \text{ ng mL}^{-1}$), Zn ($265 \pm 33 \text{ ng mL}^{-1}$), Mn ($106 \pm 7 \text{ ng mL}^{-1}$), Ni ($84 \pm 6 \text{ ng mL}^{-1}$) e Mo ($17 \pm 1,7 \text{ ng mL}^{-1}$), seguidos por Cu ($2,4 \pm 0,3 \text{ ng mL}^{-1}$), V ($2,3 \pm 0,1 \text{ ng mL}^{-1}$), Co ($2,2 \pm 0,04 \text{ ng mL}^{-1}$), Se ($1,1 \pm 0,51 \text{ ng mL}^{-1}$) e Sb ($0,24 \pm 0,02 \text{ ng mL}^{-1}$)

As concentrações de Mo ($1.9 \pm 0.04 \text{ ng mL}^{-1}$), Mn ($2.9 \pm 0.81 \text{ ng mL}^{-1}$) e Co ($0,17 \pm 0,11 \text{ ng mL}^{-1}$) obtidas pela UF representaram 11% ou menos das concentrações

filtradas, mostrando ser desprezível a existência de espécies com tamanhos inferiores a 10 kDa (ou 1 nm): possivelmente nanopartículas ou íons inorgânicos. Portanto, considerando os resultados obtidos com a filtração e ultrafiltração, pode-se inferir que as espécies de Mo, Mn e Co na Lagoa ET estão na forma de complexos com substâncias húmicas-HS (21 e 28 nm) ou coloides maiores que cerca 1,5 nm, sendo desprezível a presença de complexos inorgânicos.

Table 14 Concentrações (ng mL^{-1}) totais, filtradas (0,45 μm), ultrafiltradas (10 kDa) e lábeis (DGT) dos cátions Mn, Co, Ni e Zn e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb determinadas nas águas coletadas na Lagoa ET. Concentrações lábeis determinadas utilizando dispositivos DGT com géis de ZrO_2 (DGT_{Zr}) e Chelex (DGT_{Ch}) obtidos da DGT Research e com géis mistos de ZrO_2 -Chelex imobilizados em agarose (DGT_{AZC}).

Ânions	V	As	Se	Mo	Sb
Total	$2,5 \pm 0,2$	338 ± 4	$1,0 \pm 0,2$	15 ± 3	$0,29 \pm 0,05$
Filtrado	$2,3 \pm 0,1$	319 ± 14	$1,1 \pm 0,5$	17 ± 2	$0,24 \pm 0,02$
Ultrafiltrado	$0,72 \pm 0,02$	27 ± 3	$0,56 \pm 0,43$	$1,9 \pm 0,1$	$0,12 \pm 0,08$
DGT_{AZC}	$0,29 \pm 0,04$	93 ± 17	<LD	<LD	<LD
DGT_{Zr}	$0,58 \pm 0,06$	72 ± 7	<LD	<LD	<LD

Cátions	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
Total	137 ± 18	$2,45 \pm 0,03$	115 ± 20	$2,8 \pm 0,1$	265 ± 49
Filtrado	106 ± 7	$2,22 \pm 0,04$	84 ± 6	$2,4 \pm 0,3$	265 ± 33
Ultrafiltrado	$2,9 \pm 0,8$	$0,17 \pm 0,11$	14 ± 1	$0,79 \pm 0,31$	99 ± 21
DGT_{AZC}	<LD	<LD	$4,4 \pm 0,4$	$0,57 \pm 0,14$	42 ± 6
DGT_{Ch}	$1,0 \pm 0,1$	<LD	$4,7 \pm 0,2$	$0,38 \pm 0,04$	35 ± 8

As concentrações de Mo, Mn e Co obtidas pela técnica DGT (neste caso, considerado as medidas pela DGT como quantitativas) foram menores que o LD, confirmando ser desprezível a presença de íons livres (aquocomplexos) ou complexos inorgânicos (potencialmente, lábeis) destes elementos na lagoa ET. Em outras palavras, dados obtidos pela DGT confirmam a presença de coloides ou complexos de substâncias húmicas inertes (em hipótese) de Mo, Mn e Co na Lagoa ET. Contudo, apesar desta boa concordância entre os dados obtidos pela ultrafiltração e DGT, deve ser considerado, principalmente para Mn, que em virtude do pH da Lagoa ET, podem não representar toda a fração lábil dos analitos. Ainda assim, pontua-se, já neste ponto, a importância destas informações, para avaliar a biogeo-disponibilidade de Mo, Mn e Co neste ambiente.

As concentrações ultrafiltradas de Se ($0,56 \pm 0,43 \text{ ng mL}^{-1}$) e Sb ($0,12 \pm 0,08 \text{ ng mL}^{-1}$) representaram em torno de 50% da fração filtrada enquanto as concentrações lábeis destes elementos foram menores que o LD, evidenciando quantidades significativas (50% da fração filtrada) de íons inorgânicos ou nanopartículas de Se e Sb na Lagoa ET. No entanto, dados obtidos pela DGT (neste caso, considerado as medidas pela DGT como

quantitativas) sugerem que as frações ultrafiltradas de Se e Sb na Lagoa ET são melhores representadas por nanopartículas, se assumido que íons inorgânicos de Se e Sb são potencialmente lábeis, e consequentemente, seriam amostrados pela técnica DGT.

Os valores de V ($0.72 \pm 0.02 \text{ ng mL}^{-1}$), Ni ($14 \pm 1 \text{ ng mL}^{-1}$), Cu ($0.79 \pm 0.31 \text{ ng mL}^{-1}$) e Zn ($99 \pm 2.1 \text{ ng mL}^{-1}$) obtidos nas amostras UF representaram entre 17 e 33% da fração filtrada. As concentrações lábeis de V (DGT_{AZC}: $0.29 \pm 0.04 \text{ ng mL}^{-1}$; DGT_{Zr}: $0.58 \pm 0.06 \text{ ng mL}^{-1}$) Ni (DGT_{AZC}: $4.4 \pm 0.38 \text{ ng mL}^{-1}$; DGT_{Ch}: $4.7 \pm 0.21 \text{ ng mL}^{-1}$), Cu (DGT_{AZC}: $0.94 \pm 0.18 \text{ ng mL}^{-1}$; DGT_{Ch}: $0.38 \pm 0.04 \text{ ng mL}^{-1}$) e Zn (DGT_{AZC}: $42 \pm 6.1 \text{ ng mL}^{-1}$; DGT_{Ch}: $35 \pm 8.1 \text{ ng mL}^{-1}$) determinadas pela DGT representaram respectivamente 40-80%, 31-33%, 48-72% e 35-43% das concentrações destes elementos determinadas na fração UF. Estes dados sugerem que as especiações de V, Ni, Cu e Zn na Lagoa ET são as mais diversificadas, tendo não só formas de colóides ou complexos de substâncias húmicas inertes (em hipótese), como de íons livres ou complexos inorgânicos.

Dentre todos os elementos, o fracionamento de As é diferente. As concentrações lábeis de As (DGT_{AZC}: $93 \pm 17 \text{ ng mL}^{-1}$; DGT_{Zr}: $72 \pm 6.9 \text{ ng mL}^{-1}$) são maiores que as concentrações ultrafiltradas (Tabela 9), evidenciando a presença de complexos orgânicos lábeis na faixa entre $\cong 1,5 \text{ nm}$ (10 kDa) e $\cong 5\text{-}20 \text{ nm}$ (porosidade do gel de poliacrilamida e agarose respectivamente) (WANG et al., 2016) na Lagoa. Estudos preliminares usando DGT e a ultrafiltração para a determinação de As na lagoa ET, corroboram os dados obtidos (ELIAS et al., 2022).

2.2.3.2.2 Lagoa OT

A **Tabela 15** apresenta as concentrações totais, filtradas ($0,45 \mu\text{m}$), ultrafiltradas (10 kDa) e lábeis (DGT) de V, As, Se, Mo, Sb, Mn, Co, Ni e Zn determinadas nas águas coletadas na Lagoa OT. Ainda que a maior parte da concentração dos elementos traço na lagoa OT seja representado pela fração filtrada, estas concentrações foram ligeiramente inferiores quando comparadas com a lagoa ET, sugerindo a presença relativamente maior de materiais sólidos suspensos, os quais são mais presentes em ambientes mais mineralizados como a lagoa ET. As concentrações de Se ($5.8 \pm 0.2 \text{ ng mL}^{-1}$) na fração

filtrada da lagoa ET representou 58% da concentração total destes elementos, demonstrando que quantidades relevantes de Se se encontra ligada ao material sólido suspenso. As concentrações filtradas de V ($44 \pm 5.9 \text{ ng mL}^{-1}$), As ($151 \pm 9 \text{ ng mL}^{-1}$), Mo ($12 \pm 1.8 \text{ ng mL}^{-1}$), Sb ($0.65 \pm 0.02 \text{ ng mL}^{-1}$), Mn ($3758 \pm 296 \text{ ng mL}^{-1}$), Co ($54 \pm 4.9 \text{ ng mL}^{-1}$), Ni ($57 \pm 11 \text{ ng mL}^{-1}$), Cu ($13 \pm 1.7 \text{ ng mL}^{-1}$) e Zn ($261 \pm 23 \text{ ng mL}^{-1}$) representaram mais de 76% do total destes elementos, sugerindo que a maior parte destes elementos se encontra na fração coloidal inferior a 450 nm.

Table 15 Concentrações (ng mL^{-1}) totais, filtradas ($0,45 \mu\text{m}$), ultrafiltradas (10 kDa) e lábeis (DGT) dos cátions Mn, Co, Ni e Zn e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb determinadas nas águas coletadas na Lagoa OT. Concentrações lábeis determinadas utilizando dispositivos DGT com géis de ZrO_2 (DGT_{Zr}) e Chelex (DGT_{Ch}) obtidos da DGT Research e com géis mistos de ZrO_2 -Chelex imobilizados em agarose (DGT_{AZC}).

Ânions	V	As	Se	Mo	Sb
Total	52 ± 2	153 ± 3	10 ± 1	11 ± 1	$0,85 \pm 0,12$
Filtrado	44 ± 6	151 ± 9	$5,8 \pm 0,2$	12 ± 2	$0,65 \pm 0,02$
Ultrafiltrado	$4,6 \pm 0,7$	43 ± 2	$0,55 \pm 0,42$	$4,3 \pm 0,6$	$0,15 \pm 0,06$
DGT_{AZC}	$4,9 \pm 0,4$	30 ± 1	< LD	< LD	< LD
DGT_{Zr}	$5,9 \pm 0,3$	34 ± 6	< LD	< LD	< LD

Cátions	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
Total	4703 ± 198	68 ± 3	65 ± 6	$16 \pm 1,7$	275 ± 57
Filtrado	3758 ± 296	54 ± 5	57 ± 11	$13 \pm 1,7$	261 ± 23
Ultrafiltrado	$10 \pm 1,0$	$0,37 \pm 0,17$	$6,2 \pm 1,1$	$3,3 \pm 0,8$	28 ± 12
DGT_{AZC}	$5,8 \pm 3,3$	$0,11 \pm 0,18$	$3,9 \pm 0,9$	$1,9 \pm 0,6$	48 ± 26
DGT_{Ch}	$10 \pm 1,0$	$0,13 \pm 0,03$	$4,2 \pm 2,3$	$1,5 \pm 0,3$	35 ± 6

As concentrações de Mn ($10 \pm 0.1 \text{ ng mL}^{-1}$) e Co ($0.37 \pm 0.17 \text{ ng mL}^{-1}$) na fração UF representaram menos de 1% da concentração obtida na fração filtrada evidenciando a baixa representatividade de íons inorgânicos ou nanopartículas de Mn e Co na lagoa OT, resultados corroborados pelos resultados da DGT (Mn - DGT_{AZC} : $5,8 \pm 3,3 \text{ ng mL}^{-1}$; DGT_{Ch} : $10 \pm 1,4 \text{ ng mL}^{-1}$, Co - DGT_{AZC} : $0,11 \pm 0,18 \text{ ng mL}^{-1}$; DGT_{Ch} : $0,13 \pm 0,03 \text{ ng mL}^{-1}$). Em relação ao Mn, as concentrações deste elemento na lagoa OT foram bastante altas (3758 ng mL^{-1} na fração filtrada), desta forma, mesmo que as frações UF e DGT (ainda que não quantitativas) tenham representado menos de 1% da fração filtrada, esta representa concentrações na faixa de $5\text{-}10 \text{ ng mL}^{-1}$, demonstrando a presença de quantidades relevantes de Mn biogeodisponível na lagoa OT. As concentrações UF de Se ($0.55 \pm 0.42 \text{ ng mL}^{-1}$), Mo ($4.3 \pm 0.56 \text{ ng mL}^{-1}$) e Sb

($0.15 \pm 0.06 \text{ ng mL}^{-1}$) representaram entre 9 e 36% da fração filtrada enquanto as concentrações lábeis destes elementos foram inferiores ao LD sugerindo que as espécies de Se, Mo e Sb presentes na lagoa OT estão melhor representadas por coloides inferiores a 450 nm ou complexos de matéria orgânica e, em menor parte, por nanopartículas não lábeis inferiores a $\cong 1,5 \text{ nm}$ (10 kDa).

Os valores obtidos para As ($43 \pm 21 \text{ ng mL}^{-1}$), Ni ($6.2 \pm 1.1 \text{ ng mL}^{-1}$), Cu ($3.3 \pm 0.8 \text{ ng mL}^{-1}$) variaram entre 11 e 28% da fração ultrafiltrada indicando uma baixa representatividade de espécies inferiores a $\cong 1,5 \text{ nm}$. As concentrações lábeis de As (DGT_{AZC}: $30 \pm 0,5 \text{ ng mL}^{-1}$; DGT_{Zr}: $34 \pm 6,5 \text{ ng mL}^{-1}$), Ni (DGT_{AZC}: $3,9 \pm 0,9 \text{ ng mL}^{-1}$; DGT_{Ch}: $4,2 \pm 2,3 \text{ ng mL}^{-1}$) e Cu (DGT_{AZC}: $1,9 \pm 0,6 \text{ ng mL}^{-1}$; DGT_{Ch}: $1,5 \pm 0,3 \text{ ng mL}^{-1}$) sugerem a presença de quantidades significativas (46 – 80%) de íons inorgânicos potencialmente biogeodisponíveis destes elementos na fração UF da lagoa OT. As concentrações na fração UF de V ($4.6 \pm 0.7 \text{ ng mL}^{-1}$) e Zn ($28 \pm 12 \text{ ng mL}^{-1}$) representaram apenas 10 e 11% da fração filtrada destes elementos respectivamente, demonstrando que a maior parte destes elementos se encontra na faixa entre 1,5 e 450 nm, representada principalmente por coloides inferiores a 450 nm e substâncias húmicas na faixa de $\cong 25 \text{ nm}$. As concentrações lábeis de V (DGT_{AZC}: $4,9 \pm 0,4 \text{ ng mL}^{-1}$; DGT_{Zr}: $5,9 \pm 0,4 \text{ ng mL}^{-1}$) e Zn (DGT_{AZC}: $48 \pm 26 \text{ ng mL}^{-1}$; DGT_{Ch}: $36 \pm 6 \text{ ng mL}^{-1}$ for) representaram respectivamente 108-128% e 127-172% das frações UF destes elementos, indicando a presença relevante de íons inorgânicos, além da presença de complexos lábeis superiores a 1,5 nm e inferiores a $\cong 20 \text{ nm}$ destes elementos.

2.2.3.2.3 Lagoa CVO

A **Tabela 16** apresenta as concentrações totais, filtradas (0,45 μm), ultrafiltradas (10 kDa) e lábeis (DGT) dos cátions Mn, Co, Ni e Zn e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb determinadas nas águas coletadas na Lagoa CVO. A lagoa CVO apresentou as menores concentrações de elementos traço entre as três lagoas estudadas. Os valores de Cu foram todos inferiores ao LD enquanto o Sb foi detectado apenas na fração total ($0,10 \pm 0,07 \text{ ng mL}^{-1}$). As concentrações filtradas de V ($0,63 \pm 0,18 \text{ ng mL}^{-1}$), As ($36 \pm 1 \text{ ng mL}^{-1}$), Mo ($1,1 \pm 0,4 \text{ ng mL}^{-1}$) e Ni ($5,6 \pm 0,7 \text{ ng mL}^{-1}$) representaram mais de 92% da fração total destes elementos, indicando que quase a totalidade das espécies de V, As, Mo e Ni presentes na lagoa CVO é representada por espécies inferiores a 450 nm. As concentrações obtidas na

fração UF destes elementos (V - $0,44 \pm 0,14 \text{ ng mL}^{-1}$; As - $12 \pm 1 \text{ ng mL}^{-1}$; Mo - $0,40 \pm 0,28 \text{ ng mL}^{-1}$; Ni - $3,7 \pm 1,3 \text{ ng mL}^{-1}$) representaram entre 33 e 70% da fração <450 nm destes elementos, sugerindo a presença de quantidades significativas de espécies de As, Se, Mo e Ni inferiores a 1,5 nm na lagoa CVO. Os resultados da DGT para Mo (>LD) sugerem a ausência de espécies lábeis de Mo, com o Mo >1,5 nm representado por nanopartículas não lábeis de Mo. Em relação aos resultados da DGT para V ($\text{DGT}_{\text{AZC}}: 0,13 \pm 0,01 \text{ ng mL}^{-1}$; $\text{DGT}_{\text{Zr}}: 0,20 \pm 0,04 \text{ ng mL}^{-1}$) e Ni ($\text{DGT}_{\text{AZC}}: 2,7 \pm 1,2 \text{ ng mL}^{-1}$; $\text{DGT}_{\text{Ch}}: 5,2 \pm 3,2 \text{ ng mL}^{-1}$), estes sugerem a presença de quantidades relevantes de espécies lábeis representadas principalmente por íons inorgânicos destes elementos na lagoa CVO. As concentrações de As na fração UF ($12 \pm 1 \text{ ng mL}^{-1}$) representaram 33% do As e foram inferiores as concentrações lábeis de As obtidas pela DGT ($\text{DGT}_{\text{AZC}}: 30 \pm 2 \text{ ng mL}^{-1}$; $\text{DGT}_{\text{Zr}}: 23 \pm 2 \text{ ng mL}^{-1}$), sugerindo a potencial presença de espécies As ligadas a complexos lábeis de entre $\approx 1,5$ e 20 nm, além de íons inorgânicos nanopartículas, evidenciando mais uma vez a complexidade dos mecanismos relacionados à especiação de As nas lagoas sódicas da Nhicolândia.

As concentrações filtradas de Se ($0,25 \pm 0,05 \text{ ng mL}^{-1}$), Co ($0,18 \pm 0,05 \text{ ng mL}^{-1}$), e Zn ($79 \pm 13 \text{ ng mL}^{-1}$) representaram entre 46 e 60% do total destes elementos na lagoa CVO, enquanto a concentração filtrada de Mn ($13 \pm 6 \text{ ng mL}^{-1}$) representou apenas 10% do total de Mn. Estes resultados sugerem que a maior parte do Mn e aproximadamente metade do Se, Co e Zn presente na lagoa CVO encontra-se ligado ao material sólido em suspensão, possivelmente resultante de uma maior atividade biológica macroscópica observada nesta lagoa. Em relação a fração inferior a 450 nm, as concentrações na fração UF de Se ($0,15 \pm 0,11 \text{ ng mL}^{-1}$) e Co ($0,10 \pm 0,01 \text{ ng mL}^{-1}$) enquanto a fração lábil destes elementos foi inferior ao LD, sugerindo a presença de aproximadamente metade da fração dissolvida destes elementos representada por nanopartículas não lábeis inferiores a 1,5 nm, uma vez que íon inorgânicos. A concentração na fração UF de Mn ($2,1 \pm 0,1 \text{ ng mL}^{-1}$) e Zn ($85 \pm 10 \text{ ng mL}^{-1}$) representou respectivamente 16 e 108% da fração dissolvida destes elementos, demonstrando que apenas uma pequena fração do Mn e a totalidade do Zn inferior a 450 nm presente na lagoa CVO é representada por íons inorgânicos ou nanopartículas inferiores a 1,5 nm. De maneira semelhante ao As, as concentrações lábeis de Mn ($\text{DGT}_{\text{AZC}}: 3,0 \pm 1,2 \text{ ng mL}^{-1}$; $\text{DGT}_{\text{Ch}}: 4,6 \pm 1,6 \text{ ng mL}^{-1}$) e Zn ($\text{DGT}_{\text{AZC}}: 133 \pm 28 \text{ ng mL}^{-1}$; $\text{DGT}_{\text{Ch}}: 115 \pm 25 \text{ ng mL}^{-1}$) foram superiores às concentrações ultrafiltradas ($2,1 \pm 0,1 \text{ ng mL}^{-1}$ e para o Mn e Zn

respectivamente) destes elementos indicando potencialmente a presença de complexos lábeis de Mn e Zn na faixa entre 1,5 e 5-20 nm.

Table 16 Concentrações (ng mL^{-1}) totais, filtradas ($0,45 \mu\text{m}$), ultrafiltradas (10 kDa) e lábeis (DGT) dos cátions Mn, Co, Ni e Zn e dos ânions V, As, Se, Mo e Sb determinadas nas águas coletadas na Lagoa CVO. Concentrações lábeis determinadas utilizando dispositivos DGT com géis de ZrO_2 (DGT_{Zr}) e Chelex (DGT_{Ch}) obtidos da DGT Research e com géis mistos de ZrO_2 -Chelex imobilizados em agarose (DGT_{AZC}).

Ânions	V	As	Se	Mo	Sb
Total	$0,63 \pm 0,14$	36 ± 1	$0,50 \pm 0,07$	$1,1 \pm 0,4$	$0,10 \pm 0,07$
Filtrado	$0,63 \pm 0,18$	36 ± 1	$0,25 \pm 0,06$	$1,1 \pm 0,4$	< LD
Ultrafiltrado	$0,44 \pm 0,14$	12 ± 1	$0,15 \pm 0,11$	$0,40 \pm 0,28$	< LD
DGT_{AZC}	$0,13 \pm 0,01$	30 ± 2	< LD	< LD	< LD
DGT_{Zr}	$0,20 \pm 0,04$	23 ± 2	< LD	< LD	< LD

Cátions	Mn	Co	Ni	Cu	Zn
Total	125 ± 34	$0,30 \pm 0,07$	$6,1 \pm 0,6$	< LD	< LD
Filtrado	13 ± 6	$0,18 \pm 0,04$	$5,6 \pm 0,7$	< LD	< LD
Ultrafiltrado	$2,1 \pm 0,1$	$0,10 \pm 0,01$	$3,7 \pm 1,3$	< LD	< LD
DGT_{AZC}	$3,0 \pm 1,2$	< LD	$2,7 \pm 1,2$	< LD	$1,0 \pm 0,3$
DGT_{Ch}	$4,6 \pm 1,6$	< LD	$5,2 \pm 3,2$	< LD	$1,5 \pm 0,2$

2.2.4 Conclusão

As concentrações de Mn, Co e Ni obtidas pela DGT foram bastante divergentes das concentrações lábeis indicadas pela simulação com o Cheaq3 na faixa de pH de 9 a 12. Desta forma, para estes elementos, os resultados obtidos pelos dispositivos DGT_{AZC} em condições alcalinas de pH são qualitativos e não podem ser considerados quantitativos. Em relação ao Zn, as frações lábeis indicadas pela DGT e pelo software foram bastante similares em toda a faixa de pH. Os valores de $C_{\text{DGT}}/C_{\text{solução}}$ obtidos com os dispositivos DGT_{AZC} em pH 9 mantiveram-se entre 80 e 120% para todos os ânions estudados. As concentrações lábeis de Se e Mo foram subestimadas em $\text{pH} \geq 10$, não permitindo a determinação quantitativa destes elementos em pH superior a 10. Em relação aos resultados divergentes entre a DGT e o software, o emprego do conceito de coeficiente de difusão aparente, poderia ser utilizado para ajustar os resultados obtidos DGT_{AZC} de modo a obter informações quantitativas, no entanto, experimentos adicionais são necessários. O fracionamento químico dos elementos

traço realizado nas amostras oriundas das lagoas sódicas da Nhicolândia permitiu identificar diferenças consideráveis em relação as especiações dos elementos traço nas três lagoas estudadas. A DGT foi capaz de identificar a presença de espécies lábeis nas lagoas dos elementos traço estudados nas amostras coletadas nas três lagoas sódicas da Nhicolândia (ET, OT e CVO), permitindo a quantificação das frações lábeis de Zn, V, As, Se e Mo. Ainda que não seja possível fazer inferências precisas sobre as tendências em relação a especiação dos elementos traço através dos resultados obtidos no presente trabalho, uma vez que apenas uma amostragem pontual não é capaz de gerar resultados robustos o suficiente para tal fim, especialmente em um ambiente complexo e sujeito a sazonalidade como a Nhicolândia, as diferenças encontradas entre as lagoas em relação as frações onde os elementos traço foram encontrados evidenciam divergências consideráveis entre as lagoas ET, OT e CVO no que concerne a especiação dos elementos traço, reforçando o funcionamento biogeoquímico diferenciado entre as três lagoas. Ademais, o presente trabalho contribui para a construção do conhecimento acerca da especiação dos elementos traço em lagoas sódicas, contribuindo para uma maior compreensão em relação ao funcionamento biogeoquímico destes ambientes e o possível papel dos elementos traço neste contexto.

3 CONCLUSÃO

Os dispositivos DGT utilizando gel misto de ZrO₂-Chelex foram desenvolvidos e otimizados para a determinação das concentrações lábeis dos cátions Mn, Co, Ni, Cu, Zn e Cd e dos ânions V, As, Se, Mo and Sb em sistemas aquáticos. Os dispositivos propostos foram validados por meio de testes laboratoriais e da imersão dos dispositivos no Rio Ribeirão Claro, demonstrando-se satisfatórios para a determinação das concentrações lábeis destes elementos traço em sistemas aquáticos naturais. A utilização de géis de agarose no lugar de géis baseados no uso da acrilamida reduz os custos e simplifica o processo de síntese dos hidrogéis utilizados na DGT, além de prevenir o uso de reagentes potencialmente cancerígenos como a acrilamida. Os testes realizados com os dispositivos DGT com o gel misto de ZrO₂-Chelex em condições alcalinas permitiram a determinação quantitativa das concentrações lábeis de Zn, V, As, Se e Mo e qualitativa de Mn, Co e Ni nas lagoas da Nhicolândia. Juntamente com a determinação da fração total, filtrada e ultrafiltrada, o presente trabalho permitiu realizar o fracionamento químico dos elementos traço Mn, Co, Ni, Zn, V, As, Se e Mo nas lagoas sódicas da Nhicolândia, identificando diferenças significativas entre a especiação dos elementos traço nas

lagoas ET, OT e CVO, reforçando os funcionamentos biogeoquímicos distintos entre as lagoas. Os resultados obtidos no presente trabalho contribuem ainda para a compreensão do papel dos elementos traço nos ciclos biogeoquímicos de lagoas sódicas.

4 REFERÊNCIAS

ALMEIDA, T. I. R. DE et al. Proposta de classificação e gênese das lagoas da Baixa Nhecolândia-MS com base em sensoriamento remoto e dados de campo. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 33, p. 83–90, 2003.

ALMEIDA, T. I. R. et al. Biogeochemical processes and the diversity of Nhecolândia lakes, Brazil. **Annals of the Brazilian Academy of Sciences**, v. 83(2), p. 391-407, 2011.

ANDREOTE, A. P. D. et al. Nonheterocytous cyanobacteria from Brazilian saline-alkaline lakes. **Journal of Phycology**, v. 50, p. 675-684, 2014.

ANDREOTE, A. P. D. Contrasting the genetic patterns in microbial communities in soda lakes with and without cyanobacterial bloom. **Frontiers in Microbiology**, v. 9, 244, 2018.

BARBIERO, L. et al. Geochemistry of water and groundwater in the Nhecolândia, Pantanal of Mato Grosso, Brazil: Variability and associated processes. **Wetlands**, v. 22, n. 3, p. 528-540, 2002.

BARBIERO, L. et al. Soil morphological control on saline and freshwater lake hydrogeochemistry in the Pantanal of Nhecolândia, Brazil. **Geoderma**, v. 148, n. 1, p. 91–106, 2008.

BARBIERO, L. et al. Organic control of dioctahedral and trioctahedral clay formation in an alkaline soil system in the Pantanal wetland of Nhecolândia, Brazil. **PlosOne**, v. 11(7), e0159972, 2016.

BARBIERO, L. et al. Biogeochemical diversity, O₂-supersaturation and hot moments of GHG emission from shallow alkaline lakes in the Pantanal of Nhecolândia, Brazil. **Science of the Total Environment**, v. 619-620, p. 1420-1430, 2018.

BAEYENS, W. et al. Size-fractionated labile trace elements in the Northwest Pacific and Southern Oceans. **Marine Chemistry**, v. 126, p. 108-113, 2011.

BERGIER, I.; KRUSCHE, A.; GUÉRIN, F. Alkaline Lake Dynamics in the Nhecolândia Landscape. In Dynamics of the Pantanal Wetland in South America—The Handbook of Environmental Chemistry; BERGIER, I., ASSINE, M.L., Eds.; Springer: São Paulo, Brazil, 2015; Volume 37, pp. 145–162.

BRONK, D. A. et al. Effluent organic nitrogen (EON): Bioavailability and photochemical and salinity-mediated release. **Environmental Science and Technology**, v. 44, p. 5830-5835, 2010.

CHEN, C. et al. A novel passive water sampler for in situ sampling of antibiotics. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 14, p. 1523-1530, 2012.

CHOSTAK, C. L. et al. Dispositivos DGT modificados com materiais alternativos para uso na especiação de elementos traço. **Química Nova**, v. 38, n.3, p. 356- 363, 2015.

COLAÇO, C. D. et al. Determination of Mercury in river water by diffusive gradients in thin films using P81 membrane as binding layer. **Talanta**, v. 129, p. 417-421, 2014.

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

DING, S. et al. Simultaneous measurements of eight oxyanions using high-capacity diffusive gradients in thin films (Zr-oxide DGT) with a high-efficiency elution procedure. **Environmental Science and Technology**, v. 50, p. 7572-7580, 2016.

DING, S. et al. Measurement of dissolved reactive phosphorus using diffusive gradients in thin films technique with a high-capacity binding phase. **Environmental Science and Technology**, v. 44, p. 8169-8174, 2010.

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

ELIAS, L. P. et al. In situ fractionation and redox speciation of arsenic in soda lakes of Nhecolândia (Pantanal, Brazil) using the diffusive gradients in thin films (DGT) technique. **Chemosphere**, v. 288, p. 132592, 2022.

FATIN-ROUGE, N. et al. Diffusion and partitioning of solutes in agarose hydrogels: the relative influence of electrostatic and specific interactions. **The Journal of Physical Chemistry B**, v.107, p. 12126-12137, 2003.

FATIN-ROUGE, N. et al. Size effects on diffusion processes within agarose gels. **Biophysical Journal**, v. 86, p. 2710-2719, 2004.

FAZI, S. et al. Biogeochemistry and biodiversity in a network of saline- alkaline lakes: Implications of ecohydrological connectivity in Kenyan Rift Valley. **Ecohydrology and Hydrobiology**, v. 18, p. 96-106, 2018.

FERNANDÉZ-GÓMEZ, C. et al. Comparison of different types of diffusive gradient in thin film samplers for measurement of dissolved methylmercury in freshwaters. **Talanta**, v. 129, p. 486-490, 2014.

FILGUEIRAS, A. V. Evaluation of distribution, mobility and binding behavior of heavy metals in surficial sediments of Louro River (Galicia, Spain) using chemometric analysis: a case study. **Science of the Total Environment**, v. 330, p. 115- 129, 2004.

FURIAN, S. et al. Chemical diversity and spatial variability in myriad lakes in Nhecolândia in the Pantanal wetlands of Brazil. **Limnology and Oceanography**, v.58(6),p. 2249-2261, 2013.

FURQUIM, S. A. C. et al. Mineralogy and genesis of smectites in an alkaline-saline environment of Pantanal wetland, Brazil. **Clays and Clay Minerals**, v. 56, n. 5, p.579-595, 2008.

FURQUIM, S. A. C. et al. Neoformation of micas in soils surrounding an alkaline-saline lake of Pantanal wetland, Brazil. **Geoderma**, v. 158, n. 3–4, p. 331–342, 2010.

GALCERAN, J. et al. Speciation of inorganic compounds in aquatic systems using

diffusive gradients in thin films: a review. **Frontiers in Chemistry**, v. 9, 624511, 2021

JONES, B. E. et al. Microbial diversity of soda lakes. **Extremophiles**, v. 2, p.191-200, 1998.

GAO, Y. et al. Synthesized mercaptopropyl nanoporous resin in DGT probes for determining dissolved mercury concentrations. **Talanta**, v. 87, p. 262-267, 2011.

GARMO, O. A. et al. Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements. **Analytical Chemistry**, v. 75, p. 3573-3580, 2003.

GARMO, O. A. et al. Interactions of trace metals with hydrogels and filter membranes used in DET and DGT techniques. **Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 5682-5687, 2008.

GOLMOHAMADI, M. et al. Diffusion and partitioning of cations in agarose hydrogel. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 116, p. 6505-6510, 2012.

HECHAVARRIA-HERNANDEZ, A. et al. Spatial and seasonal variation of arsenic speciation in Pantanal soda lakes. **Chemosphere**, v. 329, 138672, 2023.

HUANG, H. et al. Development and evaluation of a diffusive gradients in thin film technique for measuring ammonium in freshwaters. **Analytica Chimica Acta**, v. 904, p. 83-91, 2016.

HUANG, J. et al. Development and evaluation of diffusive gradients in thin films technique for measuring nitrate in freshwaters. **Analytica Chimica Acta**, v. 923, p. 74-81, 2016b.

HUANG, J. et al. A modified DGT technique for the simultaneous measurement of dissolved inorganic nitrogen and phosphorus in freshwaters. **Analytica Chimica Acta**, v. 988, p. 17-26, 2017.

HUYNH, T.; ZHANG, H.; NOLLER, B. Evaluation and application of the diffusive gradients in thin films technique using a mixed-binding gel layer for measuring inorganic arsenic and metals in mining impacted water and soil. **Analytical Chemistry**, 787, v. 84, p. 9988-9995, 2012.

JIMÉNEZ-PIEDRAHITA, M. et al. Extending the use of diffusive gradients in thin films (DGT) to solutions where competition, saturation and kinetic effects are not negligible. **Analytical Chemistry**, v. 89, p. 6567-6574, 2017.

LUCAS, A. et al. Development of the diffusive gradients in thin films technique for the measurement of labile gold in natural waters. **Analytical Chemistry**, v. 84, p. 6994-7000, 2012.

LUKO, K. S. et al. In situ determination of V(V) by diffusive gradients in thin films and inductively coupled plasma mass spectrometry techniques using amberlite IRA-410 resin as a binding layer. **Analytica Chimica Acta**, v. 950, p. 32-40, 2017.

MARIOT, M. et al. Dissolved organic matter fluorescence as a water-flow tracer in the tropical wetland of Pantanal of Nhecolândia, Brazil. **Science of the Total Environment**, v.

388, p. 184-193, 2007.

MASON, S. et al. Performance of a mixed binding layer for measuring anions and cations in a single assay using the diffusive gradients in thin films technique. **Analytical Chemistry**, v. 77, p. 6339-6346, 2005.

MEDINA-JUNIOR, P. B.; RIETZLER, A. C. Limnological study of a Pantanal saline lake. **Brazilian Journal of Biology**, v. 65(4), 651-659, 2005.

MENEGARIO, A. A. et al. Use of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in agarose gel as a binding agent for diffusive gradients in thin films. **Analytica Chimica Acta**, v. 684, p. 107-112, 2010.

MENEGÁRIO, A. A. et al. 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.

MOCHIZUKI, A. et al. Distribution of trace elements and the influence of major-ion water chemistry in saline lakes. **Limnology and Oceanography**, v. 63, p. 1253-1263, 2018.

PANTHER, J. G. Simultaneous measurement of trace metal and oxyanion concentration in water using diffusive gradients in thin films with a Chelex-Metsorb mixed binding layer. **Analytical Chemistry**, v. 86, p. 427-434, 2014.

PAUL, V. G.; MORMILE, M. R. A case for the protection of saline and hypersaline environments: a microbiological perspective. **FEMS Microbiology Ecology**, v. 93(8), fix091, 2017.

PELCOVA, P. et al. Development of the diffusive gradient in thin films technique for measurement of labile mercury species in water. **Analytica Chimica Acta**, v. 819, p. 42-48, 2014.

PELLEGRINETTI, T. A. et al. Bacterial communities along environmental gradients in tropical soda lakes. **Microbiology of Aquatic Systems**, v. 85(3), p. 892-903, 2022.

PESCIM, G. V. et al. Speciation of lead in seawater and river water by using *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in agarose gel as a binding agent in the diffusive gradients in thin films technique. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 404, p. 1581-1588, 2012.

PETERS, A. J. et al. Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals in low ionic strength freshwaters. **Analytica Chimica Acta**, v. 478, p. 237-244, 2003.

POMMIER, A. et al. Impact of low ionic strength on DGT sampling with standard APA gels: Effect of pH and analyte. **Talanta**, v. 222, p. 121413, 2021.

PRICE, H. L. et al. An evaluation of ferrihydrite- and MetsorbTM-DGT technique for measuring oxyanion species (As, Se, V and P): effective capacity, competition and diffusion coefficients. **Analytica Chimica Acta**, v. 803, p. 56-65, 2013.

SEBUTSOE, X. et al. Development and evaluation of a DGT sampler using functionalised cross-linked polyethyleimine for the monitoring of arsenic and selenium in mine impacted wetlands. **Chemosphere**, v. 266, 128975, 2021.

SERWER, P.; HAYES, S. J. Exclusion of spheres by agarose gels during agarose gel electrophoresis: dependence on the sphere's radius and the gel's concentration. **Analytical Biochemistry**, v. 158, p. 72-78, 1986.

SHIVA, A. H. et al. A systematic determination of diffusion coefficients of trace elements in open and restrictive diffusive layers used by diffusive gradients in a thin film technique. **Analytica Chimica acta**, v. 888, p 146-154, 2015.

SOROKIN, D. Y. et al. Functional microbiology of soda lakes. **Current Opinion in Microbiology**, v. 25, p. 88-96, 2015.

STAM, M. C. et al. Sulfate reducing activity and sulfur isotopes fractionation by natural microbial communities in sediments of a hypersaline soda lake (Mono Lake, California). **Chemical Geology**, v. 278, p. 23-32, 2010.

SZABO, A. et al. Soda pans of the Pannonian steppe harbor unique bacterial communities adapted to multiple extreme conditions. **Extremophiles**, v. 21, p. 639-649, 2017.

TAFURT-CARDONA, M. et al. In situ selective determination of methylmercury in river water by diffusive gradient in thin films technique (DGT) using baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) immobilized in agarose gel as binding phase. **Analytica Chimica Acta**, v. 887, 38-44, 2015.

TONELLO, P. S. Use of diffusive gradients in thin films and tangential flow ultrafiltration for fractionation of Al(III) and Cu(II) in organic-rich river. **Analytica Chimica Acta**, v. 298, p. 162-168, 2007.

VALIENTE, N. et al. Heavy metals in sediments and greater flamingo tissues from a protected saline wetland in central Spain. **Applied Sciences**, v. 12, p. 5769, 2022.

VIANA, J. L. M. In situ arsenic speciation at the soil/water interface of saline-alkaline lakes of the Pantanal, Brazil. A DGT-based approach. **Science of the Total Environment**, v. 804, 150113, 2022.

WANG, Y. et al. 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.

WANG, Y. et al. Simultaneous measurements of cations and anions using diffusive gradients in thin films with a ZrO-Chelex mixed binding layer. **Analytica Chimica Acta**, v. 972, p. 1-11, 2017.

WARNKEN, K. W. et al. Interpretation of in situ speciation measurements of inorganic and organically complexed trace metals in freshwater by DGT. **Environmental Science and Technology**, v. 42, p. 6903-6909, 2008.

WILLIAMS, W. D. Environmental threats to salt lakes and the likely status of inland saline ecosystem in 2025. **Environmental Conservation**, v. 29(20), p. 154- 167, 2002.

XU, D. et al. Diffusive gradients in thin films technique equipped with a mixed binding gel for simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved iron. **Environmental Science and Technology**, v. 47, p. 10477-10484, 2013.

YABUKI, L. N, M. et al. Residual biomass of coffee as a binding agent in diffusive gradients in thin-films technique for Cd, Cu, Ni, Pb and Zn measurement in waters. **Talanta**, v. 205, p. 120-148, 2019.

YABUKI, L. N. M. et al. Diffusive gradients in thin films based on banana peel and moringa seeds binding gel disk for in situ measurement of Cd, Cu, Pb and Zn. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 102:4, p. 945-969, 2020.

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, out. 1995.

ZHANG, H.; DAVISON W. Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques. **Analytica Chimica Acta**, v. 389, p. 329-340, 1999.

ZHANG, H; DAVISON, W. Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. **Analytical Chemistry**, v. 72, p. 4447-4457, 2000.

ZHENG, J. et al. Activated charcoal based diffusive gradients in thin films for in situ monitoring of bisphenols in waters. **Analytical Chemistry**, v. 87, p. 801-807, 2015.