

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

CRISTIANE AILY SANTOS

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR
GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT) EM POÇO DE
MONITORAMENTO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

Orientador: Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

Coorientador: Prof. Dr. Chang Hung Kiang

Rio Claro - SP

2021

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

CRISTIANE AILY SANTOS

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR
GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT) EM POÇO DE
MONITORAMENTO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

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: Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário
Coorientador: Prof. Dr. Chang Hung Kiang

Rio Claro - SP
2021

S237a

Santos, Cristiane Aily

Aplicação da técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) em poço de monitoramento de água subterrânea / Cristiane Aily Santos. -- Rio Claro, 2021

120 p. : tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Amauri Antonio Menegário

Coorientador: Chang Hung Kiang

1. Diffusion gradients in thin films. 2. Diffusive Boundary Layer. 3. Água subterrânea. 4. Poço de monitoramento. 5. Metais. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

CRISTIANE AILY SANTOS

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR
GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT) EM POÇO DE
MONITORAMENTO DE ÁGUA SUBTERRÂNEA

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

Prof^a. Dr^a. Veridiana Teixeira de Souza Martins

Dr. Eduardo de Almeida

Dr^a. Melina Borges Teixeira Zanatta

Dr^a. Ana Marta Cavinato Marchini Rolisola

Conceito: Aprovado.

Rio Claro/SP, 11 de maio de 2021

AGRADECIMENTOS

Deixo aqui meus sinceros agradecimentos:

À PETROBRAS, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pelo apoio financeiro para realização dessa pesquisa. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Aos Professores e Orientadores Dr. Amauri Antonio Menegário e Dr. Chang Hung Kiang pela oportunidade para realização dessa pesquisa, contando com suas confiança, incentivo, orientação e amizade.

Ao Professor Dr. Josep Galceran por toda sua colaboração e disponibilidade em ajudar e discutir os resultados.

Ao meu amigo Hendryk Gemmeiner pelo apoio, ensinamentos, paciência, companheirismo e amizade desde o início dessa jornada.

À minha querida amiga Thelma Maria Ferreira pelo apoio, amizade e disponibilidade para ajudar sempre.

À minha amiga irmã Carla Maria Ferreira pelas sábias palavras que nunca lhe faltaram para me estimular em todas as horas.

Aos queridos amigos Hernan, Bruno, Joseli, Márcia, Luciana, Didier, Cristiane Wiechmann, José Carlos (Cao), Jorge Pedrobon, Lucas Elias, Melina, Alfredo e Vânia pela ajuda em campo, conselhos, revisões, amizade, e tantas ajudas que recebi.

À professora Dra. Mariarita Caetano Chang pela revisão dessa tese.

À Comissão organizadora pela avaliação e contribuição ao presente estudo.

Ao Programa de Pós Graduação em Geociências e Meio Ambiente.

Ao Laboratório de Estudos de Bacias (LEBAC), Laboratório de Remediação de Áreas Impactadas por Hidrocarbonetos (LRAIH) e Centro de Estudos Ambientais (CEA), pertencentes à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - UNESP - Rio Claro.

As secretárias Rosangela Vacello e Lauren C.G. dos Santos pelas orientações referentes ao Programa.

E por fim, mas não menos importante, à minha amada filha Annabella, meu esposo Martin e minha mãe Anice pelo amor e apoio recebido durante toda minha vida.

RESUMO

A amostragem passiva é entendida como o procedimento para coleta de amostra de água em determinado intervalo do aquífero sem realização de purga no poço. A técnica *Diffusion Gradients in Thin films* – DGT – utiliza-se de um amostrador passivo simples que permite avaliar *in situ* a concentração de metais e outros elementos nos sistemas aquáticos, bem como a especiação desses elementos em diferentes tipos de amostras. A DGT tem sido aplicada com sucesso em águas com intensa agitação, tais como rios, córregos, alguns lagos e mares. No entanto, para sistemas onde há baixa vazão (águas não turbulentas), observa-se a influência de uma camada limite difusiva (*Diffusive Boundary Layer* - DBL) que se forma no dispositivo e que, devido a sua espessura, afeta as concentrações medidas com o uso da DGT. Por este motivo, a DGT tem sido pouco aplicada em sistemas não turbulentos, como em poços de monitoramento de água subterrânea. O presente trabalho visou determinar a espessura da DBL e verificar a aplicabilidade da DGT em poços de monitoramento de água subterrânea. Para isso foram realizados testes laboratoriais e aplicada a DGT em um poço instalado para monitoramento em um Posto Revendedor de Combustíveis. Dentre as vantagens de se utilizar a DGT para medidas das concentrações de metais em água tem-se que esta tem uma excelente sensibilidade devido à pré-concentração, possibilitando que baixíssimos limites de detecção sejam alcançados. É ideal para monitoramento ambiental, uma vez que é possível se obter a concentração média em relação ao tempo, não gera volume de água de purga, e não altera a dinâmica de fluxo subterrâneo natural, além de simplificar as operações durante a amostragem. Os resultados dos experimentos realizados em laboratório simulando um poço de monitoramento com baixo fluxo mostraram que a DBL está presente no sistema e que deve ser considerada na correção das concentrações obtidas pela técnica DGT. Uma DBL única, calculada a partir do coeficiente angular da reta para cada elemento, é proposta para ser utilizada nos cálculos das concentrações. As amostras pontuais coletadas *in situ* com *bailer* antes e após a retirada dos dispositivos mostraram grande variação nas concentrações. As concentrações calculadas para os dispositivos com uma DBL média foram maiores do que as das amostras pontuais ou foram consideravelmente menores. Dentre as interferências ocorridas *in situ* pode-se considerar a baixa força iônica na água local, a presença de coloides impedindo a difusão através do filtro, a complexa especiação dos elementos e, provavelmente, a questão relacionada à adequação do coeficiente de difusão clássico em ambiente de água subterrânea. A proposta de calcular uma única DBL a partir dos coeficientes angulares mostrou-se aplicável. A DGT aplicada *in situ*, até o momento pode ser considerada como uma boa técnica de *screening* para a água subterrânea.

Palavras-chave: DGT. DBL. Metais. Poço de Monitoramento. Água Subterrânea.

ABSTRACT

Passive sampling is understood as a procedure for collecting water samples from a given aquifer interval without purging the existing water in the well. The Diffusion Gradients in Thin films - DGT device is a simple passive sampler that allows to evaluate *in situ* the concentration of metals, semi-metals and other elements in aquatic systems, as well as the speciation of these elements in different types of samples. DGT has been successfully applied since 1994 in waters with intense agitation such as rivers, streams and agitated surfaces of some lakes and seas. However, for low flow systems (non-turbulent waters) the influence of a diffusive boundary layer (DBL) formed in the device was observed and that, due to its thickness, affects the concentrations measured with the use of DGT. For this reason, DGT has not yet been applied to these non-turbulent systems such as groundwater monitoring wells. The present work aims to evaluate the applicability of DGT in groundwater monitoring wells. For this purpose laboratory tests were performed and performing tests in wells installed to monitor an area contaminated by metals are intended. Among the advantages of using DGT to measure metal concentrations in water is the excellent sensitivity due to its pre-concentration property, and very low detection limits can be achieved. It is also ideal for performing environmental monitoring, since it is possible to obtain the average concentration over time, it does not generate purge water volume, nor changes the natural underground flow dynamics and simplifies operations during sampling. The results of experiments carried out in a laboratory that simulated a monitoring well with low flow showed that DBL is present in this system and that it should be considered in the correction of the concentrations obtained by DGT. A single DBL calculated from the slope of the line for each element is proposed to be used in calculations of concentrations. The grab samples collected with bailer before and after the removal of the devices showed an expressive variation in the concentrations. The concentrations calculated for devices with an average DBL were higher than the concentration of the grab sample or were much lower. Among the interferences that have occurred *in situ*, we can consider the low ionic strength in the local water, the presence of colloids preventing diffusion through the filter, the complex speciation of the elements and probably an issue related to the adequacy of the classic diffusion coefficient in groundwater environment. The proposal to calculate a single DBL from the angular coefficients proved to be applicable. DGT applied *in situ*, until now, can be considered as a good screening technique for groundwater.

Keywords: DGT. DBL. Metals. Monitoring Well. Ground Water.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema da montagem do dispositivo DGT	20
Figura 2. Diagrama esquemático de um conjunto de pistão de gradientes difusivos em filmes finos (DGT) com uma visão ampliada das camadas de ligação e difusão indicando símbolos e terminologia (DBL, camada limite difusiva, camada de difusão do material)	24
Figura 3. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 4 horas de imersão	45
Figura 4. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 8 horas de imersão	45
Figura 5. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 12 horas de imersão	46
Figura 6. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 24 horas de imersão	46
Figura 7. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 48 horas de imersão	47
Figura 8. Concentrações de metais calculadas considerando a DBL - 4 horas de imersão	50
Figura 9. Concentrações de metais calculadas considerando a DBL - 8 horas de imersão	50
Figura 10. Concentrações de metais calculadas considerando a DBL - 12 horas de imersão	51
Figura 11. Concentrações de metais calculadas considerando a DBL - 24 horas de imersão	52
Figura 12. Concentrações de metais calculadas considerando a DBL - 48 horas de imersão	52
Figura 13. Concentrações de metais considerando a DBL média de 24 horas (0,08 cm) - 4 horas de imersão	54
Figura 14. Concentrações de metais considerando a DBL média de 24 horas (0,08 cm) - 8 horas de imersão	55
Figura 15. Concentrações de metais calculadas considerando a DBL média de 24 horas (0,08 cm) - 12 horas de imersão	55
Figura 16. Concentrações calculadas considerando a DBL média de 24 horas (0,08 cm) - 24 horas de imersão	56
Figura 17. Concentrações calculadas considerando a DBL média de 48 horas (0,08 cm) - 48 horas de imersão	56
Figura 18. Massa retida (ng) vs. tempo (h) – Mn	57
Figura 19. Massa retida (ng) vs. Tempo (h) – Co	58
Figura 20. Massa retida (ng) vs. tempo (h) – Ni	58
Figura 21. Massa retida (ng) vs. tempo (h) – Cu	58
Figura 22. Massa retida (ng) vs. tempo (h) – Cd	59
Figura 23. Concentrações calculadas considerando a DBL obtida através do coeficiente angular (0,06 cm) - 4 horas de imersão	61
Figura 24. Concentrações calculadas considerando a DBL obtida através do coeficiente angular (0,06 cm) - 8 horas de imersão	61
Figura 25. Concentrações calculadas considerando a DBL obtida através do coeficiente angular (0,06 cm) - 12 horas de imersão	62
Figura 26. Concentrações calculadas considerando a DBL obtida através do coeficiente angular (0,06 cm) - 24 horas de imersão	63

Figura 27. Concentrações calculadas considerando a DBL obtida através do coeficiente angular (0,06 cm) - 48 horas de imersão	63
Figura 28. Relatório de inserção da sonda	66
Figura 29. Relatório de retirada da sonda	67
Figura 30. Variação da concentração de Mn na água subterrânea vs. tempo (h)	68
Figura 31. Variação da concentração de Fe na água subterrânea vs. tempo (h)	69
Figura 32. Variação da concentração de Co na água subterrânea vs. tempo (h)	69
Figura 33. Variação da concentração de Cu na água subterrânea vs. tempo (h)	69
Figura 34. Variação da concentração de Zn na água subterrânea vs. tempo (h)	70
Figura 35. Variação da concentração de Ba na água subterrânea vs. tempo (h)	70
Figura 36. Variação da concentração de Pb na água subterrânea vs. tempo (h)	70
Figura 37. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 4 horas de imersão	74
Figura 38. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 8 horas de imersão	76
Figura 39. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 12 horas de imersão	78
Figura 40. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 24 horas de imersão	80
Figura 41. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 48 horas de imersão	82
Figura 42. Concentrações de metais corrigidas pela DBL calculada – 4 horas de imersão	86
Figura 43. Concentrações de metais corrigidas pela DBL calculada – 8 horas de imersão	88
Figura 44. Concentrações de metais corrigidas pela DBL calculada – 12 horas de imersão	90
Figura 45. Concentrações de metais corrigidas pela DBL calculada – 24 horas de imersão	92
Figura 46. Concentrações de metais corrigidas pela DBL calculada – 48 horas de imersão	94
Figura 47. Massa retida (ng) vs. tempo (h) – Mn	96
Figura 48. Massa retida (ng) vs. tempo (h) – Co	96
Figura 49. Massa retida (ng) vs. tempo (h) – Ni	96
Figura 50. Concentrações de metais calculadas com a DBL de 0,10 cm - 4 horas de imersão	99
Figura 51. Concentrações de metais calculadas com a DBL de 0,10 cm - 8 horas de imersão	101
Figura 52. Concentrações de metais calculadas com a DBL de 0,10 cm - 12 horas de imersão	103
Figura 53. Concentrações de metais calculadas com a DBL de 0,10 cm - 24 horas de imersão	105
Figura 54. Concentrações de metais calculadas com a DBL de 0,10 cm - 48 horas de imersão	107

LISTA DE FOTOS

Foto 1. Equipamento simulando poço de monitoramento e baixo fluxo	33
Foto 2. Equipamento simulando baixa vazão com a solução preparada.....	33
Foto 3 Agitador automático em hélice para homogeneização da solução	34
Foto 4. Solução multi-elemento utilizada na preparação da solução contendo 10 ppb de metais	34
Foto 5- Dispositivos montados em duplicada prontos para serem submersos	35
Foto 6 - Dispositivos submersos dentro da solução no poço	35
Foto 7 - Amostras na mesa agitadora para eluição por 24 horas.	37
Foto 8 - Amostras sendo analisadas no ICP-MS	37
Foto 9 - Dispositivos com espessuras de difusivos diferentes prontos para serem inseridos no poço de monitoramento.....	41
Foto 10 - Dispositivos sendo inseridos dentro do poço de monitoramento	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros instrumentais do ICP-MS, utilizados para análise das amostras.....	37
Tabela 2- Equipamentos, acessórios e reagentes utilizados.....	39
Tabela 3 - Dados de volume de solução percolada nos períodos de imersões e suas vazões	43
Tabela 4 - Dados de coleta das amostras durante o experimento em laboratório	43
Tabela 5 - Dados específicos obtidos na literatura que foram usados nas equações (3), (4), (5), (6) e (7) para o cálculo das concentrações e da espessura da DBL	44
Tabela 6 - Espessuras de DBL (cm) calculadas a partir da equação (6)	48
Tabela 7 - Média da DBL calculada para o período de 24 horas de imersão	53
Tabela 8- Espessura das DBL calculadas pela equação (8) usando o coeficiente angular das retas a partir dos gráficos: massa retida (ng) vs. tempo (h).....	60
Tabela 9 - DBL calculada pela equação (8) usando o coeficiente angular das retas a partir dos gráficos: massa retida (ng) vs. tempo (h), considerando 48 horas de imersão	60
Tabela 10 - Parâmetros físico-químicos medidos nas amostras pontuais de água subterrânea coletadas no poço de monitoramento PM-16	65
Tabela 11 - Espessuras de DBL (cm) calculadas pela equação (6)	84
Tabela 12 - DBL calculada pela equação (8) usando o coeficiente angular das retas a partir dos gráficos massa retida (ng) vs. tempo (h)	97

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT)

Condutividade Elétrica (CE)

Diffusive boundary layer (DBL)

Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT)

Espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS)

International Network for Acid Prevention (INAP)

Limite de detecção (LD)

Limite de quantificação (LQ)

Nível d'água (NA)

Ministério do Meio Ambiente (MMA)

Sistema Separador de Água e Óleo (SAO)

Interstate Technology & Regulatory Council (ITRC)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	OBJETIVOS.....	17
3	AMOSTRAGEM PASSIVA.....	18
3.1	TÉCNICA DE DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO - DGT.....	19
3.2	CAMADA LIMITE DIFUSIVA (<i>DIFFUSIVE BOUNDARY LAYER</i> - DBL)	23
3.3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA REFERENTE À CAMADA LIMITE DIFUSIVA (DBL) 26	
3.4	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA REFERENTE À DGT EM ÁGUA SUBTERRÂNEA	27
3.5	EFEITOS DA FORÇA IÔNICA NA DGT	32
4	MATERIAL E MÉTODOS.....	33
4.1	PREPARAÇÃO DO SISTEMA DE AMOSTRAGEM EM LABORATÓRIO	33
4.2	PREPARAÇÃO DOS DISPOSITIVOS DGT PARA EXPERIMENTO EM LABORATÓRIO	34
4.3	IMERSÃO DOS DISPOSITIVOS EM LABORATÓRIO.....	35
4.4	PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE NO ICP-MS.....	36
4.5	APLICAÇÃO DA TÉCNICA DGT <i>IN SITU</i>	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	43
5.1	ENSAIOS EM LABORATÓRIO.....	43
5.1.1	Cálculo das concentrações sem considerar a presença da DBL	44
5.1.2	Cálculo da espessura da DBL para cada elemento	48
5.1.3	Cálculo das concentrações considerando a espessura da DBL calculada	49
5.1.4	Cálculo das concentrações considerando a DBL média para 24 horas de imersão ...	53
5.1.5	Cálculo da DBL através do coeficiente angular considerando as massas retidas <i>versus</i> tempo de imersão.....	57
5.1.6	Cálculo das concentrações da DBL considerando o coeficiente angular da reta a partir dos gráficos massas retidas <i>versus</i> tempo.....	59
5.2.	Ensaio em campo (Poço PM-16)	64

5.2.1	Condutividade hidráulica e cálculo da velocidade da água subterrânea	66
5.2.2	Variabilidade das concentrações de elementos traço totais e dissolvidos em função do tempo	68
5.2.3.	Cálculo das concentrações sem considerar a presença da DBL	72
5.2.4	Cálculo da espessura da DBL	84
5.2.5.	Cálculo das concentrações considerando a espessura da DBL.....	85
5.2.6	Cálculo da DBL através do coeficiente angular considerando a relação massas retidas <i>versus</i> tempo de imersão.....	95
5.2.7.	Cálculo das concentrações considerando DBL e o coeficiente angular a partir da relação massas retidas <i>versus</i> tempo	97
6	CONCLUSÕES	110
	REFERÊNCIAS	113
	REFERÊNCIAS CONSULTADAS	115

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, em todo o mundo, tem crescido a importância das águas subterrâneas, tanto para o abastecimento das populações, como para outros usos.

Devido às baixas velocidades de infiltração e aos processos biológicos, físicos e químicos que ocorrem no solo e na zona não saturada, os aquíferos são naturalmente mais protegidos da poluição. Porém, ao contrário das águas superficiais, uma vez ocorrida a poluição, as baixas velocidades de fluxo tendem a promover uma recuperação muito lenta da qualidade. Dependendo do tipo de contaminante (orgânicos/inorgânicos), essa recuperação pode levar anos, com custos muito elevados, não raro, proibitivos (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2007).

Nas águas em geral, os metais podem ser de ocorrência natural ou de origem antropogênica. Ocorrem sob diversas formas: solução na forma iônica (íon livre hidratado) ou na forma de complexos solúveis orgânicos e inorgânicos, formando partículas coloidais minerais, ou orgânicas, ou ainda retidos a sedimentos ou incorporados à biota. Dependendo de suas concentrações os metais podem ser considerados poluentes e passam a representar uma ameaça, tanto para a saúde humana, quanto para os ecossistemas em geral (TOGOLA, 2016).

Neste sentido, quando a água subterrânea é usada para abastecimento humano é de fundamental importância o monitoramento de sua qualidade. O desenvolvimento e aplicação de métodos analíticos simples e práticos para a obtenção de informações sobre a presença e de contaminantes como, por exemplo, compostos orgânicos e/ou inorgânicos, é essencial para o seu monitoramento.

O sistema convencional de amostragem de água subterrânea é realizado em coletas pontuais, quando se faz necessária a utilização de uma série de equipamentos e frascarias e a purga do poço. Essa prática representa apenas uma avaliação momentânea do poluente no sistema aquático. Para a amostragem os materiais devem ser protegidos e manuseados com procedimentos adequados, evitando possível contaminação cruzada (NBR ABNT 15847:2010).

Ressalta-se que a amostragem pontual fornece uma concentração aparente que dependerá do pré-tratamento aplicado (e.g. filtração) e não provê informações sobre as frações dissolvida verdadeira e lábil dos contaminantes (VRANA et al., 2005).

Outro método de amostragem é chamado amostragem passiva. Trata-se de um procedimento para coleta de amostra de água de determinado intervalo do aquífero sem realização de purga da água existente no poço. Na amostragem passiva, o dispositivo de coleta é posicionado na profundidade desejada do poço de monitoramento ficando exposto ao meio

por um tempo que permita uma renovação natural da água inicialmente contida na seção filtrante do poço, de modo que mantenha equilíbrio natural com o amostrador utilizado, conforme as recomendações do fabricante para cada tipo de equipamento, as condições hidrogeológicas locais e as características construtivas do poço. O procedimento de coleta é definido em função das características do equipamento a ser utilizado (NBR ABNT 15847:2010).

A técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (*Diffusion Gradients in Thin Films* – DGT) usa amostradores passivos simples que permitem amostrar metais, semimetais e outros elementos nos sistemas aquáticos, bem como realizar a especiação destes elementos em diferentes tipos de amostras. Os dispositivos utilizados na DGT retêm *in situ* as substâncias de interesse no agente ligante (contendo uma resina) imobilizado em um gel. A DGT tem sido aplicada com sucesso, desde 1994, em águas com intensa agitação, tais como rios, córregos e superfícies bem movimentadas de lagos e mares (ZHANG e DAVISON, 1995).

Essa técnica vem se consolidando como uma importante ferramenta para o monitoramento ambiental, pois apresenta excelente sensibilidade devido à sua capacidade de pré-concentração e especiação de diversos elementos, tanto *in situ* como *in lab*. Os dispositivos apresentam características robustas para a aplicação em diferentes sistemas, apresentando a vantagem de preservar as espécies adsorvidas e de reduzir possíveis contaminações, possibilitando assim, a amostragem por longos períodos. Adicionalmente, a DGT evita problemas de contaminação e de interferência de componentes presentes na matriz da solução, sendo os dispositivos pequenos (2,5 cm de diâmetro) e de fácil manuseio (INAP, 2002). Outra vantagem é que a DGT fornece uma concentração média temporal dos elementos traços no sistema aquoso, e não apenas a concentração no momento da coleta.

No entanto, para sistemas onde há baixa vazão (águas não turbulentas), observa-se a influência de uma camada limite difusiva (*Diffusive Boundary Layer* - DBL) formada no dispositivo e que, devido a sua espessura, pode afetar as medidas por DGT (ZANG e DAVISON, 1995). Por este motivo, a DGT é ainda pouco aplicada em sistemas não turbulentos, como em poços de monitoramento, por exemplo.

Diante desta problemática, neste presente estudo, buscou-se avaliar a aplicabilidade da técnica DGT em sistemas de água não turbulentos e de baixa vazão, com vistas a aplicá-la em poços de monitoramento ambiental.

2 OBJETIVOS

A presente pesquisa teve como objetivo identificar a influência da DBL em sistemas de água não turbulentos e de baixa vazão, bem como calcular sua espessura para que a técnica DGT possa ser aplicada acuradamente como alternativa de amostragem em áreas contaminadas por metais, onde a água subterrânea seja o meio atingido.

Para tanto, procurou-se:

1. Compreender como a DGT responde em fluxo não turbulento;
2. Reconhecer variáveis importantes para a utilização da DGT em fluxo não turbulento;
3. Testar e analisar o funcionamento da DGT considerando a presença ou desprezando a DBL nos cálculos para determinação das concentrações;
4. Propor uma nova alternativa para calcular a espessura da DBL

3 AMOSTRAGEM PASSIVA

Em relação à amostragem passiva, de acordo com o *Interstate Technology & Regulatory Council* (ITRC- DSP-05, 2007), a definição de um amostrador passivo de água subterrânea é aquele capaz de adquirir uma amostra de um local ou intervalo discreto em um poço, sem o transporte ativo associado a uma técnica de bombeamento ou purga. Nos poços de monitoramento, todos esses métodos passivos dependem da água estar em equilíbrio com a água de formação. Alguns dos amostradores baseados em difusão estão limitados a certos conjuntos de analitos.

As tecnologias de amostragem passiva se enquadram em três categorias com base no mecanismo do amostrador e na natureza da amostra coletada:

- **Dispositivos que dependem de difusão e sorção para acumular analitos no amostrador** - as amostras são uma representação integrada das condições no ponto de amostragem durante todo o período de implantação. A massa acumulada e a duração da implantação são utilizadas para calcular as concentrações do analito no meio amostrado;
- **Dispositivos que recuperam uma amostra de água do poço por captura (*amostra pontual*)** - as amostras são uma representação instantânea das condições no ponto de amostragem no momento da coleta da amostra;
- **Dispositivos que dependem da difusão de analitos através da membrana do amostrador para alcançar e manter o equilíbrio com o meio amostrado** - as amostras são ponderadas pelo tempo em relação às condições no ponto de amostragem durante a última parte do período de implantação. O grau de ponderação depende das taxas de difusão do analito e do dispositivo.

A vantagem de se usar a amostragem passiva está no fato de amostradores serem relativamente fáceis de serem usados, podendo ser implantados na maioria dos poços; são práticos para uso onde o acesso é difícil ou onde a discricção é desejável; podem amostrar intervalos discretos em um poço e podem ser implantados em série para fornecer um perfil de contaminação vertical; não há limite de profundidade para esses amostradores (NBR ABNT 15847:2010).

No entanto, existem algumas limitações dos amostradores passivos, tais como:

- Deve ser submerso no intervalo da seção filtrante do poço durante a implantação;
- Exige consideração especial em poços com uma camada de produto livre;
- Requer consideração de estratificação de contaminantes.

Vrana et al. (2005) revisaram o estado da arte no uso de tecnologia de amostragem passiva para monitoramento ambiental de contaminantes orgânicos e inorgânicos em águas. Foram discutidas estratégias para *design* de amostradores, calibração, amostragem *in situ*, além de questões de controle de qualidade, e vantagens e desafios associados à amostragem passiva em ambientes aquosos. Nesse estudo, foi apresentada uma revisão das aplicações típicas de amostradores passivos na avaliação do ambiente aquático relatando o histórico, vantagens e restrições desse tipo de amostragem.

Segundo o referido estudo, os amostradores passivos têm sido aplicados em *screening* para confirmar a presença ou não de poluentes, no monitoramento temporal e espacial de contaminantes, em estudos de especiação, avaliação da toxicidade de poluente biodisponíveis e comparação com a biota devido ao biomimetismo deste tipo de amostragem. A amostragem passiva apresenta grande potencial para aplicações em redes de monitoramento e suas futuras tendências tendem a miniaturização dos dispositivos, a inclusão de novos analitos, aumento da robustez, controle de condições ambientais sobre o desempenho do amostrador (e.g. biofilmes), acoplamento da análise química e biológica e o desenvolvimento do controle de qualidade, para que haja uma maior aceitação em programas regulatórios.

3.1 Técnica de difusão em filmes finos por gradiente de concentração - DGT

A técnica DGT foi desenvolvida na Universidade de Lancaster, Inglaterra, por Bill Davison e Hao Zhang, em 1993, e seus principais fundamentos foram publicados pela primeira vez em 1994. A DGT é baseada na Primeira Lei de Fick sobre difusão (DAVISON e ZHANG, 1994; ZHANG e DAVISON, 1995), que trata da transferência de massa, de um componente da mistura de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração.

Esta técnica tem sido aplicada nos últimos vinte anos para determinações de espécies de metais lábeis em águas naturais. O termo lábil se refere uma fração livre ou fracamente complexada com ligantes do teor total do elemento em solução. Por ser a fração do estoque total de metais considerada mais biodisponível para organismos aquáticos, a DGT tem potencial

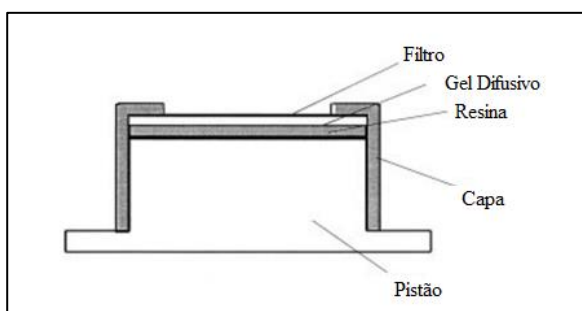
para se tornar uma ferramenta importante em avaliações toxicológicas e ambientais. A técnica é particularmente pertinente às necessidades da indústria de mineração, dada à falta de métodos apropriados e rotineiros para a avaliação do local de contaminação por metais (INAP, 2002).

Desde a publicação de Davison e Zhang (1994), a DGT tem sido objeto de estudo para uma diversidade de metais e semimetais em diversos sistemas: aquáticos fluviais, marinhos, sedimentos e também em solos.

O dispositivo DGT é um amostrador passivo simples que acumula substâncias dissolvidas de forma controlada. A técnica pode ser utilizada para diversas finalidades, entre elas: determinação das concentrações *in situ*, monitoramento (concentrações médias/tempo), fracionamento químico (fração lábil inorgânica e/ou fração orgânica); fluxo em sedimentos ou solos; constantes cinéticas e termodinâmicas (DGT RESEARCH, 2018).

Os dispositivos da técnica DGT são confeccionados a partir de duas peças de polipropileno: pistão e capa. O pistão é a base, com 2,5 cm de diâmetro e o suporte para a acomodação de um gel ligante (resina), um gel difusivo e uma membrana filtrante, que segue esta sequência em sua montagem. A capa é a peça superior do dispositivo e deve ser encaixada firmemente acima do filtro, deixando uma janela de 2,0 cm de diâmetro (Figura 1) (DAVISON e ZHANG, 1994; ZHANG e DAVISON, 1995).

Figura 1. Esquema da montagem do dispositivo DGT



Fonte: Davison e Zhang (1994)

Existem diferentes tipos de resinas ligantes que podem ser utilizadas na técnica DGT. A escolha da resina depende das substâncias e/ou espécies que se deseja determinar. As camadas são fixadas em um suporte plástico, com uma janela que permite o contato da camada difusiva com a solução. Para metais, utiliza-se convencionalmente o gel de poliacrilamida-agarose como camada difusiva, e a membrana filtrante de ésteres mistos de celulose. O agente ligante convencional é a resina Chelex-100 (DAVISON e ZHANG, 1994; ZHANG e DAVISON, 1995).

A camada difusiva deve ser permeável, de espessura conhecida e inerte em relação aos analitos. A presença dessa camada assegura que, mesmo quando o dispositivo é imerso em sistemas com regimes de convecção descontrolados (como águas de rios e mares), as medidas sejam independentes das variações do fluxo.

Entretanto, deve haver uma agitação mínima no sistema aquático para que as medidas não sejam subestimadas. O filtro tem a finalidade de proteger a integridade do gel difusivo e evitar seu entupimento por materiais particulados.

O transporte de espécies a partir da solução para o gel ligante ocorre por difusão molecular através do gel difusivo, o qual controla a taxa global de transporte de massa para o gel ligante, independentemente da hidrodinâmica da solução. A ligação do analito ao adsorvente garante a formação de um gradiente de concentração entre a solução e o gel ligante (ZHANG e DAVISON, 1995).

As principais vantagens do dispositivo utilizado incluem a possibilidade de sua implantação *in situ*, medida das concentrações do metal integrada no tempo, capacidade de determinações multielementares, pré-concentração dos metais, melhorando a baixa detecção de elementos traços e relativa facilidade de uso (INAP, 2002). Os dispositivos são robustos e podem ser facilmente aplicados em rios, lagos, estuários e em águas marinhas rasas e profundas. O estudo da fração lábil dos metais é um fator importante em avaliações ambientais e no controle e mitigação de contaminações, pois estas espécies podem estar relacionadas à fração biodisponível (ZHANG e DAVISON, 1995).

A biodisponibilidade é entendida como um conteúdo total ou parcial de uma espécie química integrante de um material geológico que é passível de ser liberada na superfície terrestre por processos físicos, químicos ou biológicos. Ou ainda, a biodisponibilidade de uma espécie química pode ser entendida como a porção elementar que está disponível para ingestão, inalação ou assimilação por um organismo vivo (SOUZA et al., 2015).

Em termos de aplicação, os amostradores devem ser implantados num sistema aquático por tempo conhecido. Para que os íons cheguem ao ligante, estes precisam atravessar a camada difusiva, de espessura Δg (cm) e área A (cm²) conhecidas, que os separa, a uma taxa característica para cada íon (coeficiente de difusão D , em cm² s⁻¹) que deve ser semelhante ao transporte desses íons na água. Assim, conhecendo-se a massa do íon M (µg) acumulada no agente ligante, o tempo de imersão e o coeficiente de difusão, pode-se determinar a concentração do íon em solução C_s (µg mL⁻¹).

Assim sendo, o fluxo F (µg cm⁻² s⁻¹) dos íons metálicos que se difundem da camada do gel difusivo para a resina é expresso pela Equação 1 (INAP, 2002):

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

Se os metais estiverem em rápido equilíbrio com a resina, com uma forte ligação, C' é efetivamente zero. Assim, a Equação 1 pode ser simplificada para a Equação 2 (INAP, 2002):

$$F = D \cdot C_b / \Delta g \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

F = fluxo dos íons metálicos que se difundem da camada do gel difusivo, expresso em $\mu\text{g cm}^{-2} \text{s}^{-1}$;

D = coeficiente de difusão da espécie metálica do gel, expresso em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$;

C_b = concentração do metal livre ou lábil na solução externa, expresso em $\mu\text{g mL}^{-1}$;

C' = concentração do metal na resina, expressa em $\mu\text{g mL}^{-1}$;

Δg = espessura do gel difusivo, expressa em cm.

De acordo com a definição de Fluxo ($F=M/At$), tem-se a Equação 3 (INAP, 2002):

$$M = D \cdot C_b \cdot t \cdot A / \Delta g \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

M = massa do analito, expressa em μg ;

A = área, expressa em cm^2 ;

t = tempo da difusão, expresso em segundos.

Para o cálculo da massa M é aplicada a Equação 4 (INAP, 2002):

$$M = Ce (V HNO_3 + V_{gel}) / f_e \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

M = massa do analito, expressa em μg ;

Ce = concentração de metais na solução de eluição de HNO_3 a 1 mol L^{-1} (g L^{-1});

$V HNO_3$ = volume de ácido adicionado ao gel ligante (mL);

V_{gel} : Volume do gel ligante (mL);

f_e = fator de eluição para cada metal.

A concentração do metal na solução externa pode ser calculada pela Equação 5 (INAP, 2002), uma vez determinada a massa do analito M difundida na resina, através da eluição em meio ácido:

$$\Delta g / D. t. A \quad (\text{Equação 5})$$

Após o período de imersão, a massa de metal retida na camada ligante dos amostradores é eluída com uma solução ácida e, em seguida, determinada, por exemplo, por meio de um espectrômetro de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS). Levando em consideração a temperatura do sistema, a concentração da solução pode ser calculada com exatidão (DAVISON e ZHANG, 1994; ZHANG e DAVISON, 1995).

3.2 Camada limite difusiva (*Diffusive Boundary Layer- DBL*)

A camada limite difusiva DBL (*Diffusive Boundary Layer*) é descrita como uma camada formada entre a solução e a camada difusiva, em que o transporte de íons ocorre exclusivamente por difusão, gerando incertezas quanto à espessura da camada difusiva, o que pode levar a erros na determinação da concentração do metal (INAP, 2002).

Independente do sistema ou da solução na qual os dispositivos estarão imersos, a DBL (de espessura δ) pode se formar na janela dos amostradores, devido à ausência de fluidez, dificultando o transporte de massa e restringindo a difusão molecular entre a resina difusora e a solução. Ao ocorrer o decréscimo da concentração dos íons, origina-se um gradiente de concentração em sua parte externa. Assim, a DBL é fortemente influenciada pela taxa de fluxo da solução no meio, mas se torna desprezível em relação à Δg em uma velocidade de transporte

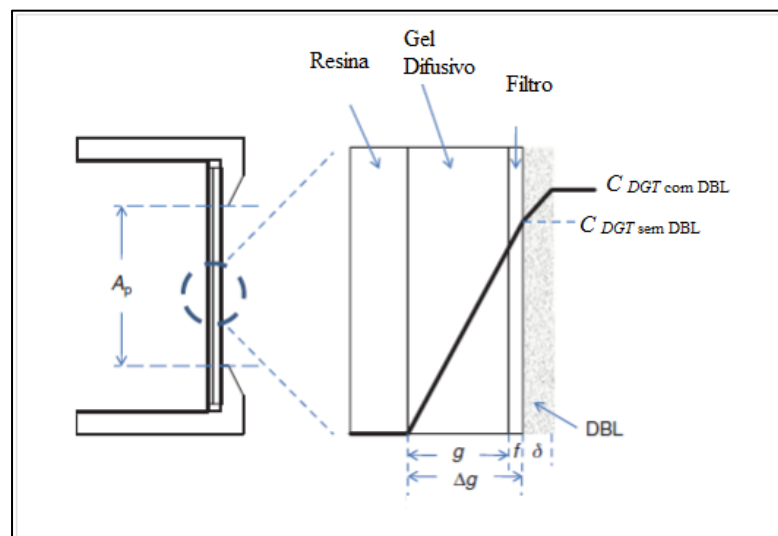
acima de $0,02 \text{ m s}^{-1}$. Contudo, quando a movimentação em determinado sistema é baixa, a espessura da DBL formada não pode ser negligenciada (INAP, 2002).

Na DBL, a componente de velocidade tangencial sofre uma mudança abrupta a partir de um valor elevado no seu limite externo até a velocidade zero no seu limite com a superfície sólida. O transporte de massa é dominado exclusivamente por difusão e não pela convecção. Sendo assim, a espessura desta camada aumenta a espessura pré-definida da camada difusiva do amostrador. Na prática, a difusão para a camada ligante de um DGT vai depender da soma das espessuras da camada difusiva e da DBL (GARMO et al., 2006; WARNKEN et al., 2006).

Em fluidos de baixa corrente, como águas profundas de um lago ou oceano, a DBL está frequentemente na faixa de 0,05 cm a 0,1 cm de espessura (SANTSCHI et al., 1983). Esta espessura é comparável à da camada de poliacrilamida dentro da unidade DGT (tipicamente 0,4 mm a 0,8 mm); nesses casos, a DBL exerce uma influência significativa sobre o fluxo de metal para a camada de resina.

Onde a espessura DBL é considerada um problema (ou seja, em águas quiescentes), é mais eficaz medi-la de forma indireta usando vários dispositivos com diferentes espessuras de gel difusivo. Uma vez que a espessura da DBL e a concentração de metal livre em solução são idênticas para DGTs com diferentes espessuras de gel, a espessura DBL pode ser determinada matematicamente (INAP, 2002). A Figura 2 ilustra o dispositivo com uma visão ampliada das camadas de ligação e difusão.

Figura 2. Diagrama esquemático de um conjunto de pistão de gradientes difusivos em filmes finos (DGT) com uma visão ampliada das camadas de ligação e difusão indicando símbolos e terminologia (DBL, camada limite difusiva, camada de difusão do material)



Fonte: ZHANG e DAVISON (2012).

A espessura da DBL pode ser calculada pela Equação 7 (INAP, 2002):

$$x = \frac{(M_{0,8})(0,8) - (M_{1,6})(1,6)}{(M_{1,6} - M_{0,8})} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde,

x = espessura da DBL, expressa em cm;

$M_{0,8}$ = massa acumulada no agente ligante através do gel difusivo (espessura de 0,8), expressa em mm;

$M_{1,6}$ = massa acumulada no agente ligante através do gel difusivo (espessura de 1,6), expressa em mm.

Para o cálculo da concentração de elementos traços por DGT, as equações 6 e 7 apresentadas são aplicadas, considerando o efeito da DBL (INAP, 2002):

$$C = \frac{M(\Delta g + x)}{DtA} = \frac{(M_{0,8})(0,8 + x)}{DtA} = \frac{(M_{1,6})(1,6 + x)}{DtA} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

C (Concentração), D (Coeficiente de Difusão), t (tempo) e A (Área) são constantes;

$M_{0,8}$ e $M_{1,6}$: massa do elemento traço acumulado no agente ligante através do gel difusivo de espessura de 0,8 mm e 1,6 mm, respectivamente;

x : espessura da DBL.

3.3 Revisão bibliográfica referente à Camada limite difusiva (DBL)

Zhang e Davison (1995) estudaram os efeitos do tempo de imersão, espessura da camada difusiva, agitação da amostra, temperatura, pH, força iônica e saturação do agente ligante no dispositivo DGT. Foram calculadas as eficiências de eluição na resina Chelex-100 para Mn, Fe, Ni, Cu, Zn e Cd, utilizando HNO_3 na concentração de 2 mol L^{-1} . Foram realizados ensaios *in situ* na água marinha de *Menai Straits* (Reino Unido) e no oceano do Atlântico Norte, para determinação de Mn, Fe, Zn e Cd, demonstrando o potencial da técnica DGT para a determinação da fração lábil em sistemas aquosos, bem como os principais parâmetros que influenciam sua *performance*.

Gimpel et al. (2001) estudaram os efeitos da solução de imersão, reidratação do dispositivo DGT, agitação e tempo de imersão na determinação de metais (Mn, Co, Cu, Zn e Cd) pela técnica de DGT. Foi utilizada a resina Chelex-100 como agente ligante em gel difusivo de poliacrilamida.

O Mn, Co e Zn foram avaliados com exatidão pela DGT em pH, variando entre 3,5 e 10, enquanto o Cd foi avaliado com exatidão em pH variando entre 5 e 10. Em sistemas sem agitação, fluxo igual a 0 m s^{-1} , a medida da concentração foi próxima de 50%, indicando que a espessura da (DBL) é semelhante à espessura do meio difusivo, no caso 0,84 mm. A reidratação do dispositivo DGT, após uma semana exposto ao ar, permitiu obter uma *performance* quantitativa. Na avaliação em períodos longos de imersão (de 20 horas a 800 horas), a DGT mostrou ser possível sua utilização, entretanto, não se deve negligenciar o efeito da formação de biofilmes.

Segundo Garmo et al. (2006), uma espessura de DBL de cerca de 0,02 cm pode ser aplicada com razoável confiança em soluções bem agitadas. Em soluções relativamente estagnadas, ou quando é necessária uma exatidão alta, o δ (espessura da DBL) deve ser determinado pela distribuição simultânea de amostradores com diferentes espessuras de gel difusivo. Estimativas baseadas em considerações hidrodinâmicas mostraram que a dependência das medidas de DGT na taxa de fluxo da solução será pequena quando exceder $2,0 \text{ cm s}^{-1}$.

Warnken et al. (2006) realizaram a investigação sistemática da espessura da DBL em soluções sintéticas moderadamente agitadas e bem agitadas. Foi observado que a espessura da DBL não variou significativamente em soluções moderadamente a bem agitadas, com um valor médio de $0,23 \pm 0,032 \text{ mm}$. Abaixo de 100 rpm, a DBL aumentou significativamente, aproximando-se de 1,5 mm em uma solução não agitada. Nessas condições, a equação completa da DGT (que permite utilizar o coeficiente de difusão D_w para a DBL) deve ser aplicada para

determinar as concentrações. Quando da inclusão da DBL no cálculo, a concentração da solução foi superestimada, indicando um erro mais sistemático que afetou todas as espessuras de gel uniformemente. Foi então utilizado o ICP-MS de ablação a laser para determinar a distribuição do Cd acumulado no disco de gel de resina do dispositivo. Como resultado, verificou-se que o metal era acumulado ao longo de uma área maior do que a área geométrica da janela de amostragem. Foi necessário usar uma área efetiva de $3,80 \text{ cm}^2$ nos cálculos, para convergir as razões C_{DGT}/C_{SOLN} para 1, ao usar a equação completa, que permite que um coeficiente de difusão diferente seja usado para o gel, pré-filtro e DBL. Segundo Warnken et al. (2006), para estudos precisos e quando concentrações precisas são necessárias, como para cálculos de especiação, e onde diferentes espessuras de camada de difusão devem ser usadas, quanto às medições da cinética de dissociação, um tratamento mais completo dos dados deve ser realizado.

3.4 Revisão bibliográfica referente à DGT em água subterrânea

Em estudo realizado em uma mineração de ouro em Witwatersrand na África do Sul (MENGISTU et al., 2012), amostradores DGT foram implantados e amostras pontuais foram coletadas em locais como em um furo de sondagem, um pântano, um riacho e um lago, e enviados para análise laboratorial. Os dados da DGT considerados para comparação representam apenas uma implantação de curto prazo (72 h). O gráfico de concentração resultante *versus* metal mostrou que as concentrações da maioria dos metais traços registrados a partir de amostras pontuais foram maiores, em até uma ordem de magnitude, do que os dados de concentração correspondentes dos amostradores DGT. O resultado apoia a teoria de que metais ligados a substâncias húmicas/orgânicas, metais coloidais complexos e metais sorvidos em outras partículas suspensas podem ter sido excluídas da difusão e capturados pelos amostradores DGT. O resultado também é consistente com a observação de que os complexos organometálicos formam associações bastante fortes, tornando os metais tóxicos não biodisponíveis. As amostras pontuais, por outro lado, representam a concentração total de metal, incluindo complexos de metal não dissociados. A discrepância na concentração (menor em DGTs do que em amostras pontuais) foi consistente para a maioria dos metais, mas concentrações maiores ou aproximadamente iguais de Co e Zn foram observadas no pântano, como foi o caso de Fe e Co na amostra proveniente do furo de sondagem.

Para Mengistu et al. (2012), explicações individuais para discrepâncias entre os resultados pela técnica DGT e as concentrações de metal das amostras pontuais são

consideradas especulativas. No entanto, uma diferença de concentração clara e uniforme entre o DGT e as amostras pontuais para a maioria dos metais traços foi observada em águas paradas (*Elsburg Wetland* e *New Canada Borehole*), em oposição ao fluxo rápido de *Angelo Stream* e águas lentas do Lago Victoria. A diferença de concentração menos pronunciada em corpos d'água em movimento rápido é mais confiável e precisa do que os dados de corpos d'água parados por causa do efeito da discrepância nos coeficientes de difusão entre as diferentes camadas (DBL, camada de hidrogel e a camada interna de gel impregnado de Chelex).

Ainda segundo Mengistu et al. (2012), a comparação dos dados evidencia que as concentrações das amostras DGT são, na maioria dos casos, mais baixas do que as respectivas concentrações das amostras pontuais, sugerindo que as concentrações dos amostradores DGT representam a fração lábil de íons de metal livres ou radicais de metais fracamente complexados, que estão biodisponíveis. Quando as concentrações obtidas de amostras pontuais e de amostradores DGT estão próximas, isso implica na ausência de fortes complexos ligantes inorgânicos ou orgânicos, situação em que a maioria das espécies de metais está na forma de íons livres ou radicais fracamente complexados, prontamente disponíveis para absorção biológica ou difusão e captura por amostradores DGT.

Uma vez que, poucos estudos sobre o efeito de alguns parâmetros ambientais *in situ*, como a baixa velocidade estão disponíveis, Uher et al. (2013) conduziram um estudo cuidadoso sobre como condições extremas de baixo fluxo afetam a medição de metais pela DGT. As implantações ocorreram no laboratório com uma gama de velocidades de agitação (0 - 400 rpm) e em um canal que recebia águas residuais tratadas com velocidade da água entre $0,07 \text{ cm s}^{-1}$ e $3,00 \text{ cm s}^{-1}$. A partir disso, os autores chegaram a algumas conclusões. Primeiro, de um ponto de vista metodológico, o emprego de espessuras de gel diferentes resultou no cálculo de valores reproduzíveis de DBL de aproximadamente 0,05 cm em água estagnada, porém não foi preciso o suficiente para discriminar baixas velocidades de fluxo. O erro gerado quando a concentração é calculada com a equação clássica do DGT que ignora a DBL ($C_{DGT} = M.Dg/D.t.A$), em vez da equação completa que representa a DBL introduzida posteriormente, é menor que o erro analítico. Sendo assim, na maioria dos casos, ignorar a DBL não afeta seriamente a concentração calculada. Dessa forma, concluíram que o cálculo de concentração lábil, sem levar em conta a DBL pode ser aplicado de forma confiável qualquer que seja a condição de fluxo. No entanto, quanto à interpretação da labilidade, afirmam que deve-se considerar que a fração lábil pode ser a soma de espécies lábeis que se dissociam no gel e espécies que se dissociam na solução antes de penetrarem no gel. Assim, a importância da contribuição de

espécies teoricamente não penetrantes dependerá do tamanho da DBL e pode ser significativo quando, por exemplo, diferentes locais de amostragem precisam ser comparados.

A aplicabilidade da DGT para o monitoramento de elementos traços nas águas subterrâneas foi testado por Ghestem et al. (2016). Para isso, foram realizadas quatro campanhas de medições para estimar algumas características da DGT no contexto das águas subterrâneas e comparar concentrações na água estimada por amostragem passiva com aquelas obtidas por amostragem clássica (pontual). Nesse estudo, a resina Chelex-100 foi utilizada com diferentes espessuras de gel difusivo.

Quatro campanhas foram realizadas durante um período de quatro meses para monitoramento de Al, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Pb e U. Para cada campanha, o tempo de implantação foi de 14 dias. A escolha do local foi feita considerando a presença de diferentes tipos de poluentes inorgânicos e orgânicos para a implantação de vários amostradores. A amostragem pontual clássica foi aplicada no início e no final de cada implantação da DGT. As espessuras de DBL calculadas para os diferentes metais foram Al: 0,9 mm, Cr: 0,8 mm, Mn: 0,6 mm, Fe: 5,0 mm, Ni: 1,0 mm, Co: 0,7 mm, Cu: 1,0 mm, Zn: 1,3 mm, Cd: 1,6 mm e Pb: 0,6 mm. O resultado para o ferro foi considerado anormal e foi rejeitado. Como resultado médio, a espessura da DBL foi estimada por volta de 1,0 mm, indicando que no local a DBL não poderia ser negligenciada nos tratamentos dos resultados das amostras dos dispositivos. Os resultados mostraram-se muito contrastantes em relação ao elemento considerado e também em relação à diferença para os resultados de amostragem pontual antes e depois da imersão. Para V, Cr, Co, Pb, U e Cu os resultados da DGT mostraram ser representativos da concentração no corpo d'água. As relações DGT/amostra pontual variou cerca de 10% para V, Cr e Co, cerca de 70% - 80% para Cu, e 30% para Pb e U. A relação é, certamente, dependente da especiação do elemento em solução (formas de oxidação, por exemplo) e/ou do valor não adequado do coeficiente de difusão aplicado no contexto de água subterrânea. Para Al, Mn, Fe, Ni, Zn e Cd foram observadas diferenças pequenas ou importantes entre a amostragem pontual realizada antes e depois da imersão. Os resultados da DGT pareceram mais representativos da concentração de água no poço do que do corpo d'água.

Pelo fato de o tamanho do poço de monitoramento ser muito pequeno (da superfície até 6,0 metros de profundidade), este pode ser influenciado pela lixiviação da água de superfície. Os autores concluíram que a interpretação quantitativa dos resultados da DGT nesse contexto mostrou-se difícil devido ao fato de a DBL não ser aparentemente desprezível e à complexa especiação do elemento e/ou questão relacionada à adequação do coeficiente de difusão clássico.

Outro ponto chave destacado por Ghestem et al. (2016) foi a representatividade da água que é localmente amostrada no piezômetro em comparação com o corpo d'água. A ausência de purga durante a implantação da DGT pode representar um obstáculo para identificar alguns elementos impactados por contaminação local. Outro experimento em piezômetro mais profundo indicou que esse fenômeno parece amplificado pela pequena profundidade do piezômetro.

De acordo com Lucas et al. (2014) a amostragem pontual da água subterrânea é uma ferramenta eficiente para avaliar as concentrações de metais e metalóides, porém, as concentrações podem sofrer baixa replicação e limites de detecção elevados. Os autores avaliaram a DGT para detectar assinaturas de mineralização de ouro em águas subterrâneas, bem como traçadores e potenciais elementos contaminantes (arsênio e antimônio).

A técnica DGT foi modificada para Au avaliando uma configuração "sem gel", com difusão em uma camada de ligação de carvão ativado sendo controlada por um filtro de membrana de 0,13 mm de espessura (0,45 μm porosidade) apenas, a fim de aumentar a sensibilidade em soluções quiescentes. Medições realizadas em laboratório indicaram que a espessura da DBL foi de cerca de 0,40 mm em soluções quiescentes.

Os amostradores DGT modificados foram então implantados ao lado de dispositivos DGT de ferrihidrita (instalados com géis difusivos de 0,8 mm) para medir simultaneamente Au, As e Sb em águas subterrâneas em torno de um corpo de minério de ouro, cuja rocha mãe era conhecida. As concentrações de Au medidas por DGT variaram de 2,0 ng L^{-1} a 38,5 ng L^{-1} , e estavam dentro de um fator de 5 da concentração da amostra pontual.

As concentrações de As e Sb medidas por DGT estavam acima dos limites de detecção, enquanto as concentrações de amostras pontuais de As e Sb estavam frequentemente próximas ou abaixo do limite de detecção. A técnica DGT demonstrou melhoria metodológica em relação à amostra pontual de água subterrânea para os elementos investigados quanto à sensibilidade, replicação e portabilidade, embora a DGT requeira avaliação adicional em uma ampla gama de ambientes e condições de água subterrânea.

Alguns outros estudos como os de Zhang e Davison (2012) e Lucas et al. (2014), mostraram que medições *in situ* de DBL, usando DGT variam de 0,26 mm (águas de fluxo rápido), 0,31 mm (Lago Epilimnion) a 0,39 mm (lagoa estagnada). Portanto, para todos, exceto o último caso, o erro ao aplicar a equação com a área geométrica e negligenciando a DBL seria muito menor que 10%. Isso simplifica muito as medições, uma vez que não há necessidade de medir a espessura DBL. Por outro lado, fica claro que sua aplicabilidade se restringe a dispositivos DGT com geometria e tamanho padrão. Os erros deverão ser maiores quando

outras espessuras de gel forem usadas. Uma vez considerando a DBL, uma equação específica deve ser a forma de cálculo preferida, usando um conjunto de dispositivos DGT tendo com a mesma geometria, mas equipado com uma gama de diferentes espessuras de camadas de gel.

3.5 Efeitos da força iônica na DGT

Segundo Pommier et al. (2021), apenas um conhecimento limitado e disperso está disponível atualmente sobre as condições que levam à ocorrência de alteração de amostragem em baixa força iônica ($<10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) com DGT. Amostras alteradas foram relatadas em baixas forças iônicas médias ($<10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) durante o estágio inicial de desenvolvimento da DGT. Usando géis de poliacrilamida padrão com reticulante derivado de agarose, Alfaro de la Torre et al. (2000) relataram que as concentrações de alguns cátions foram superestimadas, enquanto Peters et al. (2003) encontraram comportamento errático (tanto estimativas superiores como inferiores).

O coeficiente de difusão pode variar bruscamente de acordo com o analito, o gel utilizado e a temperatura do sistema. Amostras com concentrações molares menores do que $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ podem alterar significativamente o coeficiente de difusão (MULDER et al., 2003).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Preparação do sistema de amostragem em laboratório

Para o experimento em laboratório foi construído um sistema que simulava fluxo não turbulento em poço de monitoramento. Para isso, foi utilizado um tambor (capacidade 80 L), uma caixa plástica (capacidade 40 L) que suportava um tubo branco usado na construção de poços de monitoramento ambiental, de 4 polegadas de diâmetro e com ranhuras de 0,75 mm. Os materiais utilizados fora descontaminados com lavagem com detergente neutro - Dextran (sem fosfato) e enxaguados por 7 vezes com água purificada pelo sistema Milli-Q.

Foram instaladas 12 mini-torneiras que quando abertas e reguladas permitiam simular um fluxo com baixa vazão dentro da caixa plástica que continha o poço de monitoramento. As Fotos 1 e 2 apresentam o equipamento montado.



Foto 1. Equipamento simulando poço de monitoramento e baixo fluxo



Foto 2. Equipamento simulando baixa vazão com a solução preparada

Uma solução foi preparada utilizando-se 60 L de água de osmose reversa, cuja condutividade medida foi de $2,0 \mu\text{S cm}^{-1}$. Nesta água foram adicionados 153 g de NaNO_3 a fim de se obter uma força iônica de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$. Esta solução foi homogeneizada com o uso de um agitador em hélice automático (Foto 3) e foram adicionados 60 mL de Solução Padrão Multielemento SpecSol[®] (Foto 4), para obtenção de uma solução com concentração de 10 ppb de metais.

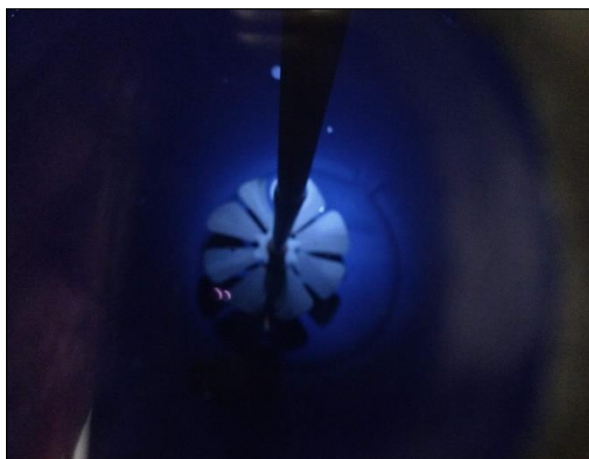


Foto 3 Agitador automático em hélice para homogeneização da solução

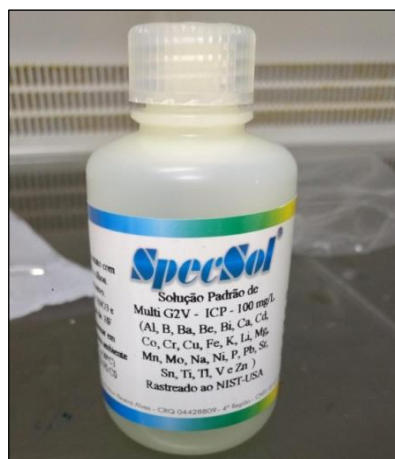


Foto 4. Solução multi-elemento utilizada na preparação da solução contendo 10 ppb de metais

Esta solução foi mantida sob agitação durante 24 horas para que entrasse em equilíbrio. Após este período o valor de pH obtido foi 4,0. Para que os metais ficassem em solução este pH foi elevado para 5,5 com a adição de NaOH na concentração de 1 mol L^{-1} . Após atingido o equilíbrio químico, foi tomada uma alíquota da solução para determinação das concentrações dos elementos de interesse.

4.2 . Preparação dos dispositivos DGT para experimento em laboratório

A montagem dos dispositivos se deu sob um rigoroso controle de contaminação externa, em uma sala pressurizada, e sob capela de fluxo laminar, assegurando assim superfícies livres de contaminação. Os materiais componentes dos dispositivos DGT e as vidrarias de laboratório utilizadas em todos os procedimentos foram previamente descontaminadas por imersão em ácido nítrico 20% (v/v) durante 24 horas.

Posteriormente, os materiais foram enxaguados sete vezes com água obtida do sistema de purificação Milli-Q Direct-Q[®] 5 UV, com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$. Os reagentes de todos os experimentos foram de grau analítico.

Os dispositivos foram montados utilizando-se resina Chelex-100, gel difusivo de poliacrilamida 1,5% (m v^{-1}) e filtro de nitrato de celulose, na forma de discos de 2,5 cm de diâmetro, porosidade de $0,45 \mu\text{m}$ e espessura variando entre $115 \mu\text{m}$ e $145 \mu\text{m}$. Como camada difusiva e camada ligante, foram utilizados discos de poliacrilamida 1,5% (m v^{-1}) e Chelex-100, respectivamente, comercializados em formato de fitas de aproximadamente 10 cm x 30 cm, sendo os discos cortados no laboratório, em capela de fluxo laminar, e armazenados em solução

de NaCl 0,03 mol L⁻¹ (discos difusivos) ou em água ultrapura (camada ligante). Os dispositivos de polipropileno foram obtidos na DGT Research (Reino Unido).

Foram montados 10 dispositivos contendo um gel difusivo (espessura de 0,08 cm) e 10 contendo dois géis difusivos (espessura de 0,16 cm) para serem submersos dentro do sistema que simulava fluxo não turbulento em poço de monitoramento. Foram acoplados quatro desses dispositivos (dois montados com a espessura de camada difusiva de 0,08 cm e dois com espessura de camada difusiva de 0,16 cm) em um suporte acrílico, para se ter amostras em duplicata. O suporte contendo esses quatro dispositivos foi inserido dentro do poço de monitoramento até que ficasse completamente submerso, suspenso por um fio de nylon. A Foto 5 mostra a disposição dos dispositivos no suporte acrílico prontos para serem inseridos no poço de monitoramento e a Foto 68 apresenta estes totalmente submersos na solução preparada dentro da caixa que continha o poço de monitoramento.



Foto 5- Dispositivos montados em duplicata prontos para serem submersos



Foto 6 - Dispositivos submersos dentro da solução no poço

4.3 Imersão dos dispositivos em laboratório

A imersão dos dispositivos no poço simulado em laboratório foi realizada sob temperatura controlada a 23 °C. Os dispositivos foram imersos durante diferentes períodos, compreendendo 4, 8, 12, 24 e 48 horas. No total foram coletadas 20 amostras provenientes dos amostradores DGT e 10 amostras da solução preparada.

Primeiramente, procedeu-se à regulagem da abertura das 12 mini-torneiras que gotejavam de forma sincronizada, e foi determinada a vazão de 0,6 L h⁻¹. O fluxo se dava por gravidade.

Antes da imersão dos dispositivos, era coletada uma alíquota da solução para determinação de pH e temperatura, assim como uma amostra da solução para posterior análise (AAI – amostra de água inicial). Em seguida, o suporte acrílico contendo os quatro dispositivos com duas espessuras de gel difusivo diferentes, em duplicata, era submerso (inicialmente por 4 horas), sendo depois retirado e levado para tratamento e análises no laboratório.

Logo após a retirada dos dispositivos, era realizada coleta de uma nova amostra da solução (AAF - amostra de água final). O mesmo procedimento de amostragem foi realizado para os demais períodos de imersões.

4.4 Preparação de amostras para análise no ICP-MS

As amostras da solução inicial (AAI) foram coletadas antes de se introduzir os dispositivos. As amostras finais (AAF) foram coletadas logo após a retirada do dispositivo. No total foram coletadas 10 amostras da solução. Após coletadas em frascos de 50 mL de volume (previamente descontaminados conforme descrito no item 4.2), 49 mL da solução foram acidificados com 1 mL de HNO₃ concentrado, sendo as amostras armazenadas sob refrigeração para posterior análise.

Os dispositivos contendo as amostras foram levados ao laboratório para a realização da eluição dos compostos retidos na resina Chelex-100. Primeiramente, a resina foi retirada com pinça plástica de cima do pistão do dispositivo e colocada em tubo Falcon® com capacidade de 15 mL, que continha 2 mL de HNO₃ de concentração 1 mol L⁻¹, e foram levados para mesa agitadora da marca TECNAL, modelo TE-142 Orbital, por 24 horas (Foto 7). Posteriormente, a resina foi cuidadosamente retirada do tubo com o auxílio de pinça e descartada. O tubo contendo a amostra eluída foi armazenado no laboratório até sua posterior análise no Espectrômetro de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado - ICP-MS (Thermo modelo iCAP – RQ, Alemanha) (Foto 8). Para cada período de imersão foi preparado um branco do HNO₃ de concentração de 1 mol L⁻¹ utilizado na eluição.

As potenciais interferências poliatômicas comumente encontradas na técnica foram eliminadas com a utilização do modo KED (*Kinetic Energy Discrimination*) do equipamento, que utiliza uma câmara preenchida com gás Hélio para remover íons moleculares indesejáveis através da discriminação por energia cinética. Os parâmetros instrumentais são apresentados na Tabela 1.



Foto 7 - Amostras na mesa agitadora para eluição por 24 horas.



Foto 8 - Amostras sendo analisadas no ICP-MS

Tabela 1- Parâmetros instrumentais do ICP-MS, utilizados para análise das amostras

Nebulizador	Mira Mist
Potência da rádio frequência (W)	1450
Vazão do gás nebulizador (L/min)	0,8
Vazão do gás plasma (L/min)	13
Vazão do gás auxiliar (L/min)	0,7
Rotação da bomba peristáltica (rpm)	15
Profundidade da tocha (mm)	150
Posição vertical da tocha (mm)	93
Posição horizontal da tocha (mm)	53

O equipamento foi otimizado diariamente por meio de uma solução contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ba, Bi, Ce, Co, In, Li e U em HNO_3 2% (v v⁻¹) e HCl 0,5% (v v⁻¹), a fim de atingir as condições de desempenho estipulada pelo fabricante. Após a verificação do desempenho instrumental, as amostras foram quantificadas através de uma curva analítica.

As curvas foram construídas a partir de uma solução estoque de 1 mg L^{-1} multielementar G1636V (SpecSol), com concentrações variando de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ a $500 \mu\text{g L}^{-1}$ para os elementos avaliados (^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{111}Cd , ^{137}Ba e ^{208}Pb). Juntamente com os padrões analíticos, foi introduzida *on-line* uma solução de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo ^{45}Sc , ^{73}Ge , ^{89}Y , ^{115}In , ^{159}Tb , ^{209}Bi utilizados como padrão interno na técnica de ICP-MS.

Durante as determinações, os elementos utilizados como padrão interno variaram de 70% – 130% do valor inicial. A recuperação dos elementos presentes na amostra certificada variou de 80% – 120% do valor certificado.

Na Tabela 2 são apresentados os principais equipamentos, acessórios e reagentes utilizados.

Tabela 2- Equipamentos, acessórios e reagentes utilizados

EQUIPAMENTOS
Espectrômetro de massa com plasma acoplado indutivamente (Thermo Scientific™, modelo iCAP RQ ICP-MS, Alemanha)
Digestor de amostras por micro-ondas (Milestone, modelo ETHOS UP DGT® Research, Reino Unido)
Dispositivos DGT (capa e pistão) de polipropileno (DGT® Research, Reino Unido);
Gel de Poliacrilamida (DGT® Research, Reino Unido)
Mesa agitadora “Open Air Shaker” (TECNAL, modelo TE-142 Orbital, Coréia do Sul)
Capela de fluxo laminar (Telstar Technologies, modelo BV-100, Espanha)
Capela de exaustão
Balança analítica eletrônica (Gehaka, Brasil)
Sistema de purificação de água Milli-Q resenstividade 18,2 MΩ cm-1 (Merck Millipore, modelo Direct-Q® 5 UV, Alemanha)
Medidor de pH e temperatura (Jenway, Reino Unido)
Medidor de condutividade elétrica (Jenway, Reino Unido)
Pinças de Polimetilpenteno (Vitlab™, Alemanha);
Hastes de Polimetilpenteno (Kartell Labware, Itália);
Tubos tipo Falcon de 15 mL e 50 mL (J Prolab, Brasil);
Seringas plásticas de 10 mL (BD Plastipak, EUA);
Filtros de seringa com porosidade de 0,45 µm (Nova Analítica, Brasil);
Vidrias de alta qualidade utilizadas em laboratórios (pipetas graduadas, balão aferido, proveta e bquer).
REAGENTES
Ácido nítrico 65% (m/v) (Merck, Alemanha);
Ácido clorídrico (Merck, Alemanha);
Hidróxido de sódio (Merck, Alemanha);
Membranas de Nitrato de Celulose (Sartorius Stedim Biotech, Alemanha);
Membranas de Ultrafiltração (UF) de polietersulfona - 10.000 MWCO - (Sartorius Stedim Biotech, Alemanha)
Resinas difusivas de Poliacrilamida (DGT® Research, Reino Unido)
Resinas ligantes Chelex-100 (DGT® Research, Reino Unido)

4.5 Aplicação da técnica DGT *in situ*

A fim de se verificar a viabilidade da técnica DGT em poços de monitoramento *in situ*, foram coletadas amostras pontuais de água subterrânea e realizada a imersão de dispositivos de amostragem, em diferentes períodos de tempo, em um poço de monitoramento de um Posto Revendedor de Combustível na cidade de Corumbataí (SP).

Ressalta-se que no local houve contaminação por hidrocarbonetos derivados de petróleo e que foi realizada a remediação, de 2008 a 2011, por meio da técnica Extração Multifásica Portátil, com uma unidade de separação de água e óleo (SAO) e duas unidades de adsorção com carvão ativado para tratamento da água e dos compostos orgânicos voláteis.

Foi consultado o relatório técnico de investigação (SERVMAR, 2011) a fim de se obter informações básicas relacionadas à instalação e perfil do poço de monitoramento denominado PM16. A perfuração do poço se deu em 2011, e chegou a 4,5 m de profundidade. Durante a

sondagem foi detectado entre 0 m e 1,5 m a presença de aterro areno-argiloso vermelho com pedriscos; abaixo deste aterro encontra-se uma camada de argila arenosa, de cor marrom até 2,5 m de profundidade, areia argilosa marrom clara até 3,0 m de profundidade, e novamente argila arenosa de cor marrom até 4,5 m, profundidade em que a sondagem foi interrompida.

O nível d'água durante a sondagem foi detectado a 2,02 m; o poço de monitoramento instalado possui 2 polegadas de diâmetro, 4,33 m de profundidade e a seção filtrante (por onde a água pode fluir) apresenta 2,83 m de comprimento (SERVMAR, 2011). Ressalta-se que não haviam sido realizadas análises de metais para a água subterrânea deste poço.

Primeiramente, foi medido o nível da água do poço com o auxílio de um medidor de nível d'água, e realizada sua purga com a utilização de *bailer* descartável, já que há mais de 12 meses não se vistoriava o poço de monitoramento. No dia seguinte, após a recuperação da água subterrânea dentro do poço, foi coletada uma amostra pontual com o auxílio de amostrador tipo *bailer* descartável para realização de *screening* em ICP-MS.

Foram também realizados os ensaios de *slug test* e *bail test* no poço de monitoramento para obtenção da condutividade hidráulica. Na prática, o teste de *slug* consiste em introduzir ou retirar um cilindro sólido (*slug*) dentro de um poço de monitoramento de pequeno diâmetro, de forma que o nível d'água (NA) no poço seja elevado ou rebaixado quase instantaneamente.

Este volume deslocado equivale à adição ou à retirada de água do aquífero e é igual ao volume do *slug*. Medindo-se a subida/descida do NA com o tempo, obtêm-se valores que, juntamente com as características geométricas do poço, fornecem o valor de condutividade hidráulica nas imediações do poço de monitoramento ensaiado. Para a execução do ensaio foi utilizada uma sonda digital modelo SHT-240, acoplada por um cabo de comunicação e o *software* Winslug® 3.1.

O tratamento e interpretação dos ensaios de *Bail Test* foram efetuados pelo método de *Hvorslev* (1951), que é normalmente aplicado a aquíferos livres e pode utilizar poços ou piezômetros parcialmente penetrantes. Esse método determina a condutividade hidráulica horizontal (K) em sua vizinhança a partir de parâmetros do poço e da curva com dados de campo de $\log_{10}h/h_0$ vs. tempo, em que h_0 é a carga inicial no poço e h é a carga decorrente da recuperação do aquífero. A imersão dos dispositivos foi realizada nove dias após a purga do poço, da coleta de amostra pontual para *screening* e ensaio de *Slug test*.

Para aplicação da técnica DGT no poço de monitoramento PM-16, antes da imersão dos dispositivos foi coletada amostra pontual de água subterrânea para análise de elementos traços totais e dissolvidos. A amostragem foi realizada através de *bailers* descartáveis. Foram monitorados os parâmetros temperatura, pH e condutividade elétrica em uma alíquota da

amostra de água subterrânea coletada, com sondas da marca Digimed DM-2P e termômetro digital.

A amostra de água destinada para análise de elementos traços dissolvidos foi filtrada em campo através de filtro de seringa, com membrana de PTFE Hidrofílico, diâmetro do filtro de 25 mm, e diâmetro do poro de 0,45 μm , previamente descontaminado em laboratório.

Todas as amostras de água foram preservadas com adição de 1 mL de HNO_3 a 5% e mantidas sob refrigeração.

Após a coleta da amostra pontual no tempo considerada como 0 hora, dois dispositivos conectados um ao outro, contendo um e dois géis difusivos (0,08 cm e 0,16 cm, respectivamente) foram imersos a 3 metros de profundidade pelo período de 4 horas.

Depois de 4 horas os dispositivos foram retirados e armazenados em sacos plásticos vedados (*zip lock*) contendo um pouco de água ultra-pura para preservar a umidade dos dispositivos. Estes foram mantidos sob refrigeração para posterior eluição e análise química. Após a retirada dos dispositivos nova amostra pontual foi coletada, sendo uma alíquota destinada para análise de metais totais e outra filtrada em campo para análise de metais dissolvidos. Da mesma forma procedeu-se com a imersão de dispositivos contendo um e dois géis difusivos pelo período de 8, 12, 24 e 48 horas.

Os dispositivos conectados e sendo inseridos dentro do poço de monitoramento PM-16 são apresentados nas Fotos 9 e 10, respectivamente.

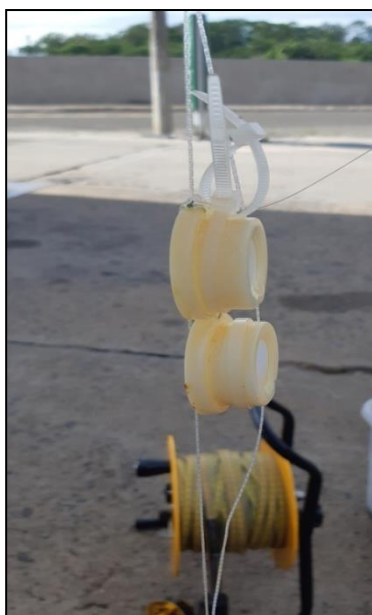


Foto 9 - Dispositivos com espessuras de difusivos diferentes prontos para serem inseridos no poço de monitoramento



Foto 10 - Dispositivos sendo inseridos dentro do poço de monitoramento

Foram coletadas 10 amostras nos dispositivos e 16 amostras de água do poço PM-16, que foram analisadas para metais totais e dissolvidos. Amostras pontuais continuaram a ser coletadas com *bailer* após 96, 100, 105 e 116 horas.

Os dispositivos contendo as amostras foram levados ao laboratório para a realização da eluição dos compostos retidos na resina Chelex-100, conforme procedimento descrito em item anterior. Nas amostras de água foi realizada a digestão por micro-ondas.

A metodologia utilizada para digestão das amostras de água foi adaptada do protocolo USEPA 3015A [1]. Para a validação do método empregado, utilizou-se o material de referência certificado de água residual (*EnviroMAT waste water, Low* (EU-L)). Os frascos de digestão do micro-ondas foram previamente descontaminados pelo aquecimento de 15 mL de HNO₃ concentrado durante 15 minutos para atingir 160 °C, seguido do aquecimento por 10 minutos para atingir 180 °C. Após o resfriamento, o programa de aquecimento foi repetido utilizando 15 mL de água purificada em sistema Milli-Q.

Para a digestão, adicionou-se 10 mL da amostra de água diretamente nos frascos de micro-ondas e em seguida 1 mL de ácido nítrico concentrado bidestilado. Os frascos foram fechados e submetidos ao programa de aquecimento específico do método empregado. Durante a primeira etapa de aquecimento, a temperatura das amostras foi elevada a 170 °C em 20 minutos, e na segunda etapa essa temperatura foi mantida por mais 10 minutos, totalizando 30 minutos de digestão. A potência empregada foi de aproximadamente 1800 W. Após a digestão, os extratos foram transferidos quantitativamente para tubos de 50 mL, previamente descontaminados, e o volume final foi ajustado para 50 mL com água purificada em sistema Milli-Q.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Ensaios em laboratório

Os resultados dos ensaios ocorridos em laboratórios com parâmetros controlados mostram que a vazão média percolada na caixa com o poço de monitoramento construído para simular baixo fluxo foi de $0,58 \text{ L h}^{-1}$. Os volumes percolados e as vazões para cada intervalo de tempo durante as imersões são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 - Dados de volume de solução percolada nos períodos de imersões e suas vazões

Horas	Volume (ml)	Vazão Q (L h^{-1})
0	2560,00	0,64
4	5320,00	0,66
8	7340,00	0,61
12	13100,00	0,55
24	23150,00	0,48
Vazão média:		$0,58 \pm 0,20$

A relação das amostras de solução preparada e dos dispositivos DGT coletados nos diferentes períodos de imersão, bem como os parâmetros monitorados durante o experimento em laboratório, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Dados de coleta das amostras durante o experimento em laboratório

Data	Tempo de imersão (horas)	pH inicial	pH final	T °C inicial	T °C final	Amostras coletadas pelo dispositivo				Amostra inicial da Solução	Amostra final da Solução
20/06/2018	4	5,92	6,01	22,2	22,6	4h1D I	4h1D II	4h2DI	4h2D II	AAI-T4	AAF-T4
21/06/2018	8	5,76	5,78	22	22,8	8h1D I	8h1D II	8h2DI	8h2D II	AAI-T8	AAF-T8
21/06/2018	12	5,7	5,72	22,8	22,2	12h1D I	12h1D II	12h2DI	12h2D II	AAI-T12	AAF-T12
25/06/2018	24	5,93	6,33	23	23,1	24h1D I	24h1D II	24h2DI	24h2D II	AAI-T24	AAF-T24
27/06/2018	48	5,96	5,96	22,5	22,9	48h1D I	48h1D II	48h2DI	48h2D II	AAI-T48	AAF-T48

Nos itens subsequentes são apresentados os resultados obtidos para as concentrações dos seguintes elementos: manganês (Mn), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu) e cádmio (Cd), em amostras da solução preparada, bem como das amostras eluídas a partir das resinas dos dispositivos. Para tanto, foram elaborados gráficos a partir das concentrações calculadas para cada tempo de imersão, sem considerar a presença de DBL e também considerando a presença da DBL.

Alguns parâmetros como o coeficiente de difusão (D), fator de eluição (f_e) e área do dispositivo (A) foram obtidos na literatura e utilizados nas equações para cálculo das concentrações e da espessura da DBL no presente estudo (Tabela 5).

Tabela 5 - Dados específicos obtidos na literatura que foram usados nas equações (3), (4), (5), (6) e (7) para o cálculo das concentrações e da espessura da DBL

Parâmetros	Elementos				
	Mn	Co	Ni	Cu	Cd
D ($E-6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$)	5,54	5,63	5,9	5,9	5,77
Fator de eluição (f_e) à $T= 23 \text{ }^\circ\text{C}$	$0,91 \pm 0,03$	$0,78 \pm 0,02$	$0,81 \pm 0,06$	$0,75 \pm 0,12$	$0,86 \pm 0,01$
Área da superfície do gel difusivo (A): $3,14 \text{ cm}^2$					

f_e : adaptado de Zhang (1995)

D : coeficiente de difusão (DGT Research, 2018)

A : área do gel difusivo no dispositivo (DGT Research, 2018)

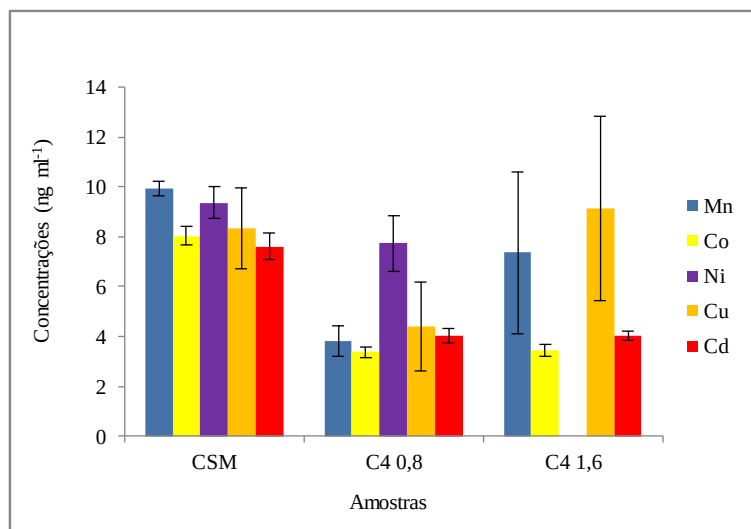
5.1.1 Cálculo das concentrações sem considerar a presença da DBL

Para a determinação das concentrações dos elementos manganês, cobalto, níquel, cobre e cádmio foram utilizadas as equações (4) e (5) apresentadas no item 3.1, para cálculo de suas respectivas concentrações, nos diferentes tempos de imersão, e que considera a DBL desprezível.

As Figuras 3 a 7 apresentam os resultados obtidos para a concentração média da solução preparada (CSM) para cada elemento, bem como as concentrações dos metais calculadas para as amostras dos dispositivos com um gel difusivo – espessura de 0,8 mm e para os que continham dois géis difusivos – espessura de 1,6 mm.

Na Figura 3 é possível observar que para imersão de 4 horas as concentrações determinadas para a amostra da solução foram maiores do que as determinadas nas amostras eluídas. As diferenças nas concentrações obtidas a partir dos dispositivos com um gel difusivo e dois géis difusivos são pouco perceptíveis para o Co e Cd, porém, as concentrações para o dispositivo que continha dois géis difusivos foram ligeiramente maior, apesar dos valores altos de desvio padrão. O níquel não foi representado, pois mostrou concentração anômala para a amostra do dispositivo com dois géis difusivos, provavelmente, devido a alguma contaminação, uma vez que sua concentração foi de $44,96 \text{ ng L}^{-1} \pm 11,42$, quatro ordens de magnitude a mais do que a detectada na solução ($9,37 \text{ ng L}^{-1} \pm 0,63$).

Figura 3. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 4 horas de imersão



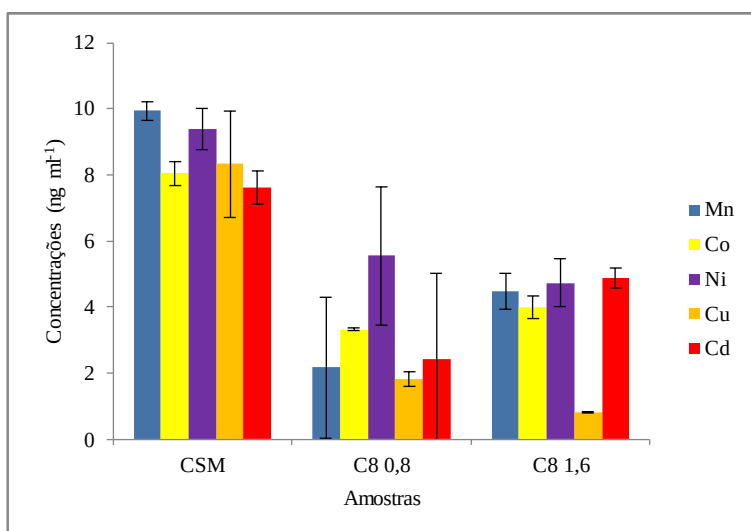
CSM- Concentração média da solução;

C4 0,8: concentração de 4 horas com um gel difusivo;

C4 1,6: concentração de 4 horas com dois géis difusivos.

Para imersão de 8 horas (Figura 4) observam-se resultados coerentes, com exceção do cobre do níquel cujas concentrações para as amostras do dispositivo que continha dois géis difusivos (C8 1,6) foi menor do que a de um gel difusivo (C8 0,8). Com base nos resultados da Figura 4, nota-se que há presença de DBL, pois as concentrações determinadas por DGT são no geral inferiores a 50% das determinadas na amostra da solução.

Figura 4. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 8 horas de imersão



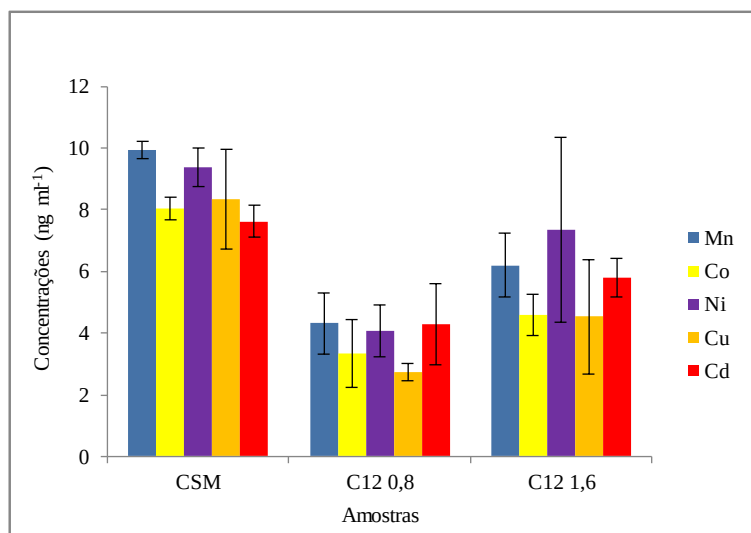
CSM- Concentração média da solução;

C8 0,8: concentração de 8 horas com um gel difusivo;

C8 1,6: concentração de 8 horas com dois géis difusivos.

Os resultados para imersão de 12 horas (Figura 5) estão de acordo com o esperado, mostrando-se menores do que a concentração média da solução preparada. Os resultados foram melhores do que os das imersões de 4 e 8 horas. Também nota-se a presença de DBL.

Figura 5. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 12 horas de imersão



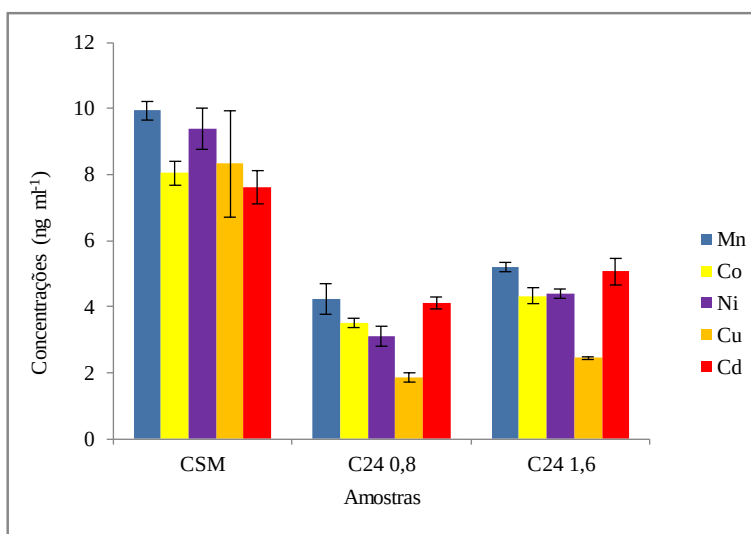
CSM- Concentração média da solução;

C12 0,8: concentração de 12 horas com um gel difusivo;

C12 1,6: concentração de 12 horas com dois géis difusivos.

Os resultados para imersão de 24 horas (Figura 6) mostraram-se coerentes, sendo que todas as concentrações dos metais em questão para as amostras dos dispositivos contendo dois géis difusivos foram maiores do que para os que continham um gel difusivo. Os desvios padrão foram pequenos. As concentrações nos dispositivos foram em torno de 50% da concentração média da solução.

Figura 6. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 24 horas de imersão



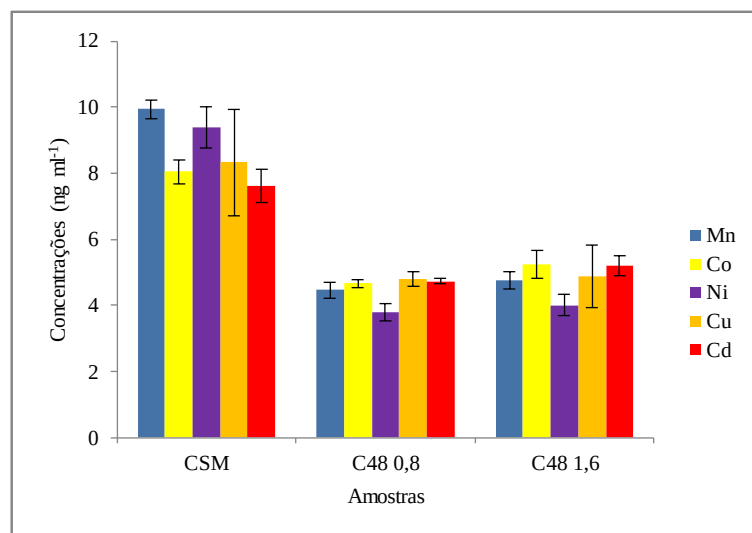
CSM- Concentração média da solução;

C24 0,8: concentração de 24 horas com um gel difusivo;

C24 1,6: concentração de 24 horas com dois géis difusivos

Os resultados para imersão de 48 horas também estão de acordo com o esperado, conforme observado na Figura 7.

Figura 7. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 48 horas de imersão



CSM- Concentração média da solução;

C48 0,8: concentração de 48 horas com um gel difusivo;

C48 1,6: concentração de 48 horas com dois géis difusivos

Nas Figuras 3 a 7, nota-se que as concentrações determinadas para as amostras da solução preparada ficaram próximas a 10 ng mL⁻¹. Já as concentrações calculadas para as amostras eluídas da resina Chelex-100 dos amostradores, foram menores, indicando que a DBL faz-se presente.

De acordo com Gimpel et al. (2001), em sistemas sem agitação, a medida da concentração de metais é próxima de 50%, indicando que a espessura da camada difusiva limite é semelhante à espessura do meio difusivo, utilizando a resina Chelex-100 como agente ligante em gel difusivo de poliacrilamida.

Os resultados são mais adequados a partir de 24 horas de imersão, pois observou-se erros aleatórios nos períodos de imersão inferiores. A partir de 24 horas os desvios padrão foram menores, indicando um maior acúmulo de massa.

Uma vez confirmada a presença da DBL interferindo nas concentrações calculadas para as amostras eluídas, visto que estas foram inferiores a 10 ng mL⁻¹, foi realizado o cálculo das concentrações através das equações (6) e (7) apresentadas no Item 3.2; dessa forma foi calculada a espessura da DBL para cada um dos elementos e aplicada essa espessura para a correção no cálculo das concentrações.

5.1.2 Cálculo da espessura da DBL para cada elemento

Uma vez observado que a DBL estava presente, já que as concentrações calculadas para as amostras dos dispositivos eram cerca de 50% ou menor do que as concentrações da solução preparada, optou-se por calcular a espessura da DBL para cada elemento a fim de aplicar a correção usando a equação (6) do Item 3.2.

A Tabela 6 apresenta as espessuras da DBL calculadas individualmente para cada elemento através da equação (6).

Tabela 6 - Espessuras de DBL (cm) calculadas a partir da equação (6)

Tempo de imersão (h)	Mn	Co	Ni	Cu	Cd
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
4	0,07	0,02	-0,20	0,05	0,01
8	0,06	0,07	-0,01	-0,05	0,06
12	0,20	0,15	3,17	0,65	0,14
24	0,08	0,08	0,17	0,11	0,08
48	0,03	0,04	0,03	0,02	0,04

Nota-se que para o período de imersão de 12 horas, a DBL foi maior do que para os demais períodos, indicando que houve provavelmente alguma alteração no sistema. No entanto, a vazão, o pH e a temperatura do sistema durante esse período de imersão foi semelhante aos demais períodos, não sendo possível especificar o tipo de alteração que pode ter ocorrido.

Quando o erro analítico apresentou-se superior a 15% não foi possível calcular a DBL, pois estas apresentaram valores negativos, o que não tem sentido fisicamente, já que a DBL se forma na janela dos amostradores devido à ausência de fluidez, dificultando o transporte de massa e restringindo a difusão molecular entre a resina difusora e a solução amostrada, aumentando a espessura da camada difusiva.

Observou-se que quando a massa retida no dispositivo contendo dois difusivos (0,16 cm de espessura) é maior do que a massa retida no dispositivo contendo um gel difusivo (0,08 cm de espessura), mas não tão diferentes, não foi possível calcular a espessura da DBL através da equação (6).

A partir das espessuras determinadas de forma individual para cada elemento, foram calculadas as concentrações utilizando a equação (7) do item 3.2, a qual considera a espessura da DBL.

5.1.3 Cálculo das concentrações considerando a espessura da DBL calculada

Considerando a presença da DBL e calculadas suas espessuras para cada elemento individualmente, foram determinadas as concentrações com o uso da equação (7).

As Figuras 8 a 12 apresentam os resultados obtidos para a concentração média da solução para cada elemento (CSM) durante os diferentes tempos de imersão e as concentrações calculadas através da equação (7) que considera a correção pela espessura da DBL de cada elemento. As concentrações apresentadas são para as amostras dos dispositivos que tinham dois difusivos, em que a DBL causa menor interferência.

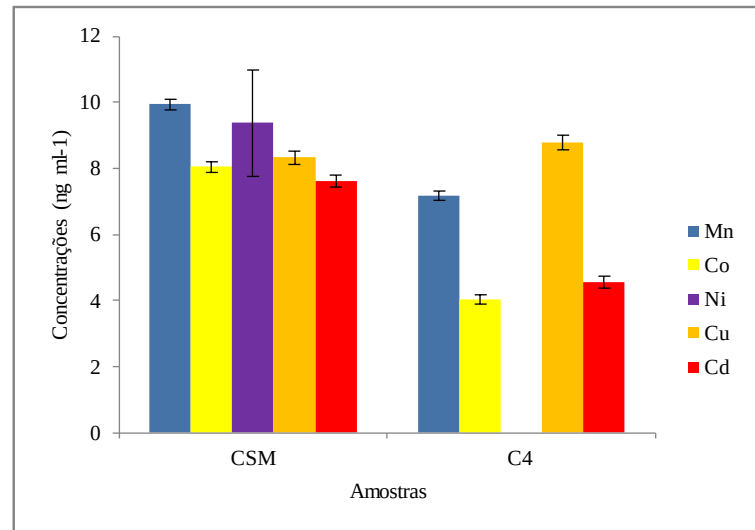
Os resultados mostraram que na imersão de 4 horas nem todas as concentrações foram corrigidas pela DBL calculada para cada elemento (Figura 8). Houve correção apenas para o cobre, cuja concentração corrigida pela espessura de sua DBL foi próxima à determinada na solução mãe.

O níquel novamente apresentou-se como *outlier* e não foi representado no gráfico para não distorcer a escala gráfica. A DBL calculada para este elemento mostrou-se negativa, o que não tem sentido físico e isso se deve, provavelmente, ao fato de o erro ter sido bastante significativo.

Desse modo, foi utilizada DBL com espessura 0 cm para o cálculo da concentração deste elemento que, no entanto, permaneceu em $44,7 \pm 26,2 \text{ ng L}^{-1}$, sugerindo algum tipo de contaminação.

O cádmio e o cobalto também não foram corrigidos pela DBL, uma vez que a espessura calculada foi pouco expressiva (0,20 mm para cobalto e 0,10 mm para o cádmio). Segundo Davison e Zhang (2012), medições *in situ* de DBL usando DGT variam de 0,26 mm (águas de fluxo rápido), 0,31 mm (Lago Epilimnion) a 0,39 mm (lagoa estagnada). Os resultados dos experimentos de Lucas et al. (2014), com base em medições realizadas em laboratório, calcularam que a camada limite difusiva foi de $\sim 0,40$ mm em espessura em soluções quiescentes.

Figura 8. Concentrações de metais calculadas considerando a DBL - 4 horas de imersão

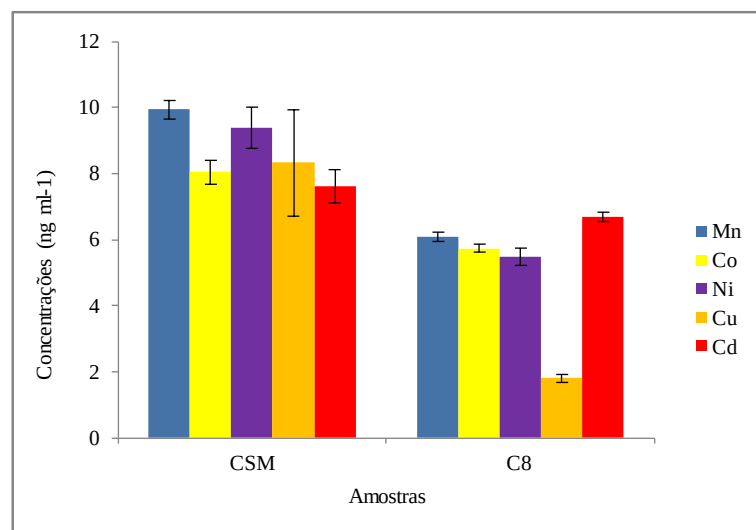


CSM- Concentração média da solução;

C4 1,6: concentração de 4 horas com dois géis difusivos.

Na Figura 9 apenas o cobre mostra-se incoerente, apesar do erro ser pequeno. Isso porque a DBL calculada ficou negativa; dessa forma foi considerada a espessura de 0 cm para o cálculo da concentração. Conforme dito anteriormente isso acontece porque não há diferença significativa de massa acumulada nos amostradores contendo um gel difusivo e no que contém dois difusivos.

Figura 9. Concentrações de metais calculadas considerando a DBL- 8 horas de imersão



CSM- Concentração média da solução;

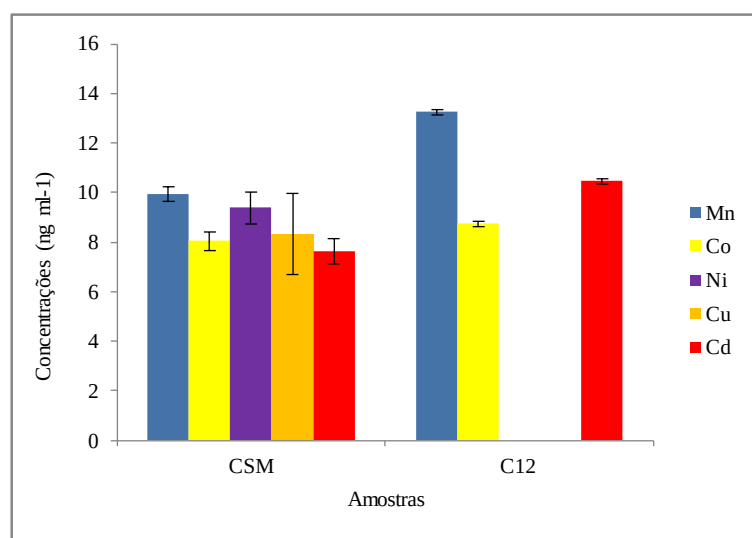
C8 1,6: concentração de 8 horas com dois géis difusivos

Nota-se que no período de imersão de 12 horas (Figura 10) apenas o cobalto e o cádmio foram corrigidos aplicando-se suas respectivas DBL. Para os outros elementos considerados (Mn, Cu e Ni) houve algum tipo de contaminação, pois superaram as concentrações da solução

mãe. O níquel e o cobre mostraram resultados bastante discrepantes, com concentração de $141,55 \pm 0,01 \text{ ng L}^{-1}$ para o Ni e de $21,3 \pm 0,03 \text{ ng L}^{-1}$ para o Cu, motivo pelo qual não foram representados na Figura 20 para não causar distorção da escala gráfica.

Cabe lembrar que as DBL medidas nesse período foram as maiores e variaram entre 1,4 mm para o Cd e 3,17 mm para o Ni, sendo no geral uma ordem de grandeza maior para as espessuras calculadas para os outros períodos de imersão, e bem maiores que as espessuras relatadas na literatura que para águas quiescentes estima-se ser por volta de 0,04 mm a 1,0 mm.

Figura 10. Concentrações de metais calculadas considerando a DBL - 12 horas de imersão

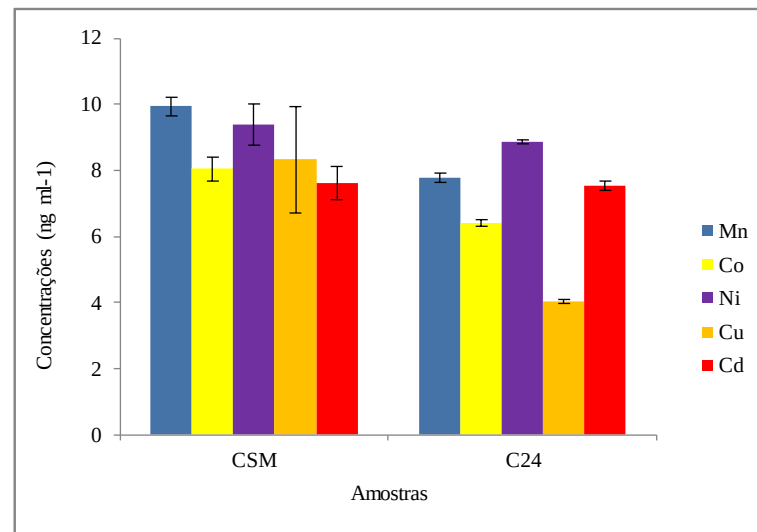


CSM- Concentração média da solução;

C12 1,6: concentração de 12 horas com dois géis difusivos

Observando os resultados da imersão de 24 horas nota-se que a correção com a DBL foi adequada para todos os elementos considerados, No entanto, o cobre, mesmo com um desvio padrão baixo, teve a correção menos eficiente (Figura 11). As espessuras das DBL calculadas para Mn, Co e Cd foram de 0,08 cm, enquanto para Ni e Cu foram de 0,17 cm e 0,11 cm, respectivamente.

Figura 11. Concentrações de metais calculadas considerando a DBL - 24 horas de imersão

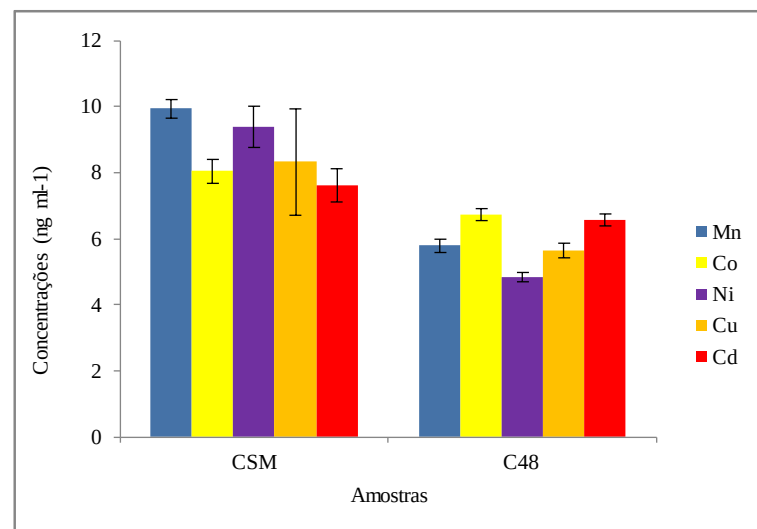


CSM- Concentração média da solução;

C24 1,6: concentração de 24 horas com dois géis difusivos

Para a imersão de 48 horas a correção com a DBL forneceu resultados mais adequados em comparação às concentrações calculadas sem considerar o efeito da DBL. Houve correção para todos os elementos considerados (Figura 12). As espessuras das DBL calculadas variaram entre 0,02 cm e 0,04 cm.

Figura 12. Concentrações de metais calculadas considerando a DBL - 48 horas de imersão



CSM- Concentração média da solução;

C48 1,6: concentração de 48 horas com dois géis difusivos

Na imersão de 24 horas, a correção da concentração utilizando as DBL calculadas mostraram melhorias nas concentrações de metais determinadas nas amostras a partir dos dispositivos ficando semelhantes às determinadas na solução. Durante a imersão de 4 horas, apenas o Mn e o Cu foram corrigidos pela DBL. A imersão de 12 horas foi a que apresentou

resultados menos coerentes, sendo que as DBL calculadas foram maiores que as dos outros períodos de imersão, podendo indicar alguma alteração no sistema durante a amostragem (alteração não identificada).

As concentrações calculadas pela equação (7), em que a DBL é considerada, são mais coerentes que os resultados em que a DBL não foi considerada. No entanto, em alguns casos a DBL mostrou-se negativa devido ao erro analítico muito elevado. Estas concentrações foram consideradas anômalas e descartadas.

Os resultados mais coerentes, onde houve melhores correções das concentrações das amostras dos dispositivos, foram observados no período de 24 horas de imersão, pois apresentaram melhores correções das concentrações de metais determinadas a partir dos dispositivos ficando semelhantes às determinadas na solução. Desse modo, optou-se por usar a DBL média calculada para os elementos nesse período e aplicá-la nos cálculos das concentrações.

5.1.4 Cálculo das concentrações considerando a DBL média para 24 horas de imersão

Em princípio, a DBL deve ser a mesma para todos os metais em todos os momentos. Portanto, uma possibilidade é usar um valor médio (de valores aceitáveis de DBL) para todos os casos (UHER et al. 2013).

Tem sido observado que na imersão de 24 horas obteve-se uma boa correção das concentrações nos dispositivos, optou-se por calcular as concentrações para todos os períodos de imersões usando a média aritmética da espessura da DBL de 24 horas ($0,08 \pm 0,03$ cm) (Tabela 7).

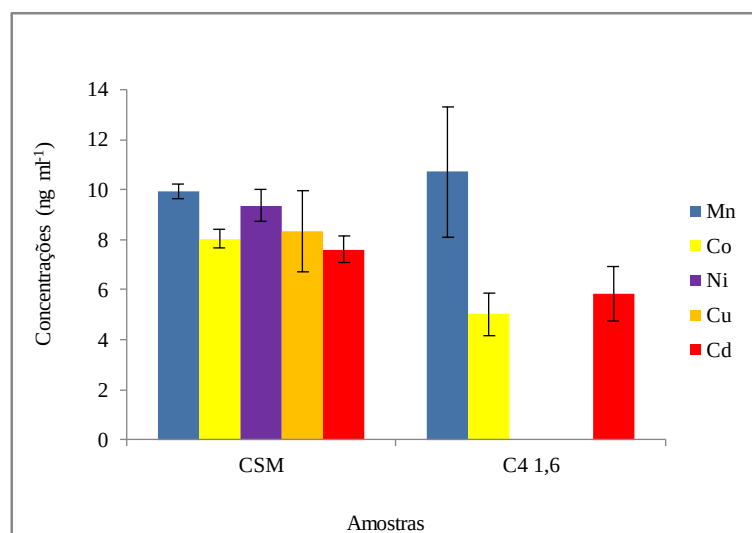
Tabela 7 - Média da DBL calculada para o período de 24 horas de imersão

	Mn	Co	Ni	Cu	Cd
DBL 1 (1 difusivo)	0,05	0,11	0,10	0,14	0,13
DBL 2 (2 difusivos)	0,06	0,07	0,13	0,13	0,07
DBL 3 (1 difusivo)	0,11	0,08	0,25	0,09	0,09
DBL 4 (2 difusivos)	0,14	0,05	0,34	0,08	0,04
DBL Média	0,09	0,08	0,20	0,11	0,08
Desvio Padrão	0,04	0,03	0,11	0,03	0,04
DBL média total 24 h	0,08				
Desvio Padrão	0,03				

As Figuras 13 a 17 apresentam os resultados das concentrações corrigidas utilizando-se a DBL média calculada para 24 horas de imersão aplicada para todos os demais tempos de imersão. Alguns pontos que apresentaram concentrações discrepantes foram excluídos, pois podem ter sofrido alguma alteração na hora da retirada dos dispositivos, como agitação na água ou algum outro tipo de interferência não identificada.

Na imersão de 4 horas (Figura 13) observa-se que a correção das concentrações com a DBL média de 0,08 cm de espessura foi razoável para Mn, Cd e Co. O Cu e o Ni não foram apresentados no gráfico. Tanto a concentração como o desvio padrão calculado para o níquel foram extremamente altos ($65,37 \pm 36,16 \text{ ng L}^{-1}$). Já para o Cu a concentração ($13,30 \pm 3,36 \text{ ng L}^{-1}$) foi maior que a da solução ($8,32 \pm 1,62 \text{ ng L}^{-1}$).

Figura 13. Concentrações de metais considerando a DBL média de 24 horas (0,08 cm) - 4 horas de imersão

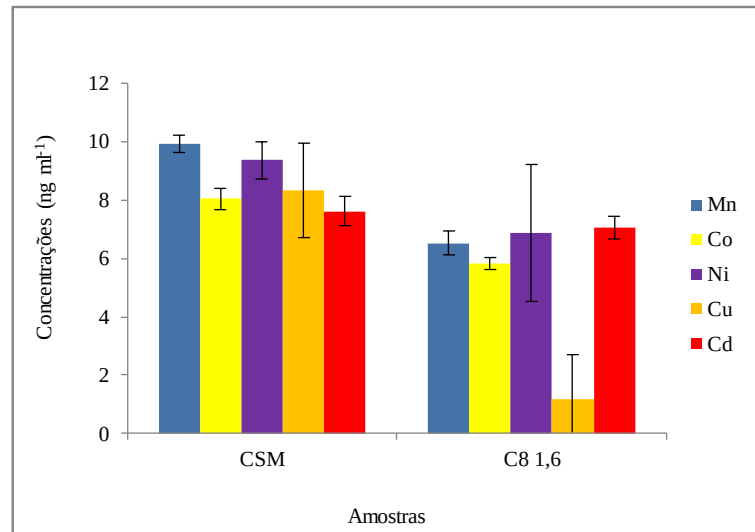


CSM: Concentração média da solução;

C4 1,6: Concentração de 4 horas com dois géis difusivos

Na Figura 24 observa-se que a correção para o período de 8 horas para Mn, Co, Ni, Cu e Cd foi melhor do que para a imersão de 4 horas (Figura 13), novamente o cobre não foi apresentado no gráfico, pois não foi corrigido pela DBL aplicada ($1,19 \pm 1,53 \text{ ng L}^{-1}$).

Figura 14. Concentrações de metais considerando a DBL média de 24 horas (0,08 cm) - 8 horas de imersão

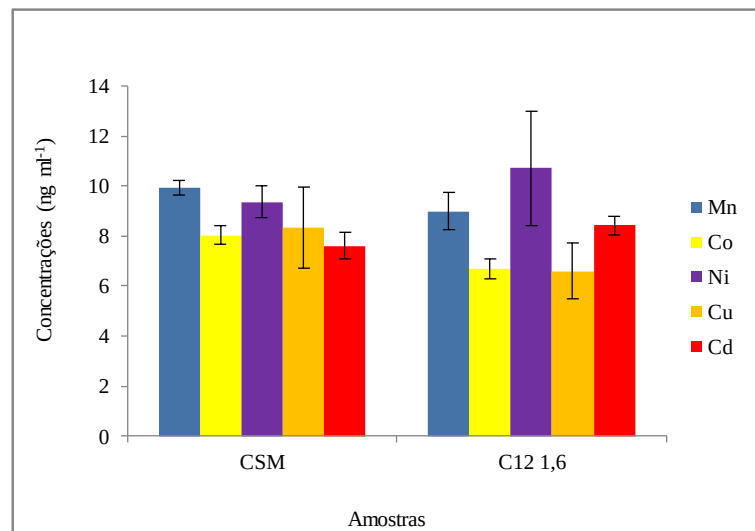


CSM: Concentração média da solução;

C4 1,6: Concentração de 8 horas com dois géis difusivos

Para as concentrações calculadas com a DBL média de 24 horas para o período de imersão de 12 horas verifica-se que as concentrações foram corrigidas de forma satisfatória (Figura 15).

Figura 15. Concentrações de metais calculadas considerando a DBL média de 24 horas (0,08 cm) - 12 horas de imersão

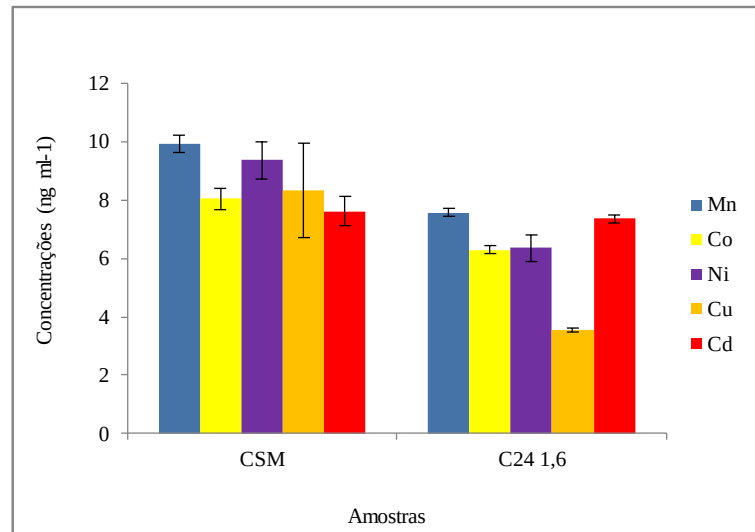


CSM: Concentração média da solução;

C4 1,6: Concentração de 12 horas com dois géis difusivos

Na Figura 16 observa-se que as concentrações corrigidas pela DBL média de 24 horas para o mesmo período de imersão são mais adequadas que para as imersões de 4 e 8 horas. O cobre, porém, apresentou menor correção.

Figura 16. Concentrações calculadas considerando a DBL média de 24 horas (0,08 cm) - 24 horas de imersão

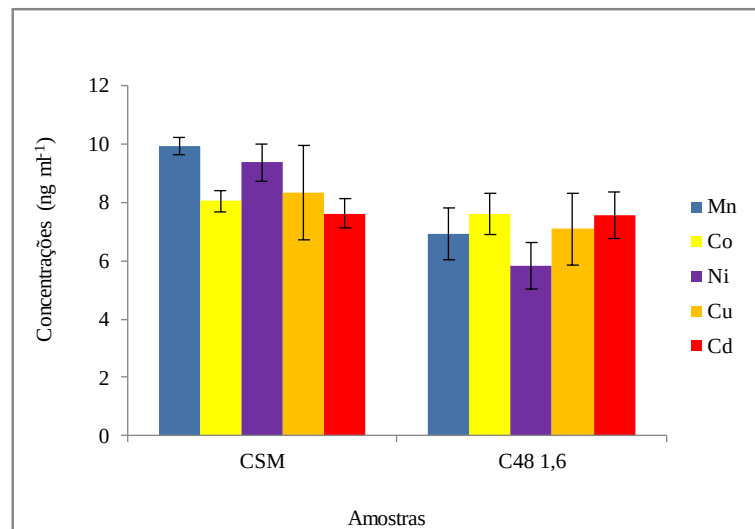


CSM- Concentração média da solução;

C24 1,6: concentração de 24 horas com dois géis difusivos

As concentrações corrigidas pela DBL de 0,08 cm para imersão de 48 horas também mostraram uma boa correção (Figura 17).

Figura 17. Concentrações calculadas considerando a DBL média de 48 horas (0,08 cm) - 48 horas de imersão



CSM- Concentração média da solução;

C48 1,6: concentração de 48 horas com dois géis difusivos

As Figuras 13 a 17 mostram que a espessura da DBL média do período de imersão de 24 horas é adequada, porém a partir de 8 horas de imersão, e que as concentrações corrigidas por uma única espessura de DBL apresentaram maior correlação com a concentração da solução.

5.1.5 Cálculo da DBL através do coeficiente angular considerando as massas retidas *versus* tempo de imersão

Massa retida é a massa do íon (M , em ng) acumulada no agente ligante, durante o tempo de imersão. Em fluxos turbulentos, após poucos minutos de imersão, atinge-se um estado de equilíbrio, com um gradiente de concentração constante e um acúmulo linear de massa do analito no agente ligante (DAVISON et al. 2000). Desse modo, conhecendo-se a massa do íon acumulada no agente ligante, o tempo de imersão e o coeficiente de difusão, pode-se determinar a concentração do íon em solução (C_s , em ng mL^{-1}), através da 1ª Lei de Fick.

Dessa forma, foram elaboradas as curvas de imersão para os elementos de interesse, a fim de observar a existência ou não de linearidade entre as amostras no decorrer dos diferentes períodos de amostragem. Uma vez constatada a linearidade entre estas foi calculada uma única DBL média a partir dos coeficientes angulares das retas.

As Figuras 18 a 22 mostram a relação massa retida em nanogramas *versus* tempo (em horas) para cada um dos elementos considerados, nos dispositivos contendo difusivos de espessuras de 0,08 cm e 0,16 cm.

Na Figura 20 nota-se que o níquel apresentou uma correlação diferente nos dois ensaios, enquanto as curvas de imersão para Mn, Co, Cu e Cd evidenciam a linearidade existente entre as massas, sendo que os coeficientes de correlação linear (R^2) encontrados para cada reta e as respectivas equações geradas por regressão linear forneceu o coeficiente angular utilizado no cálculo da espessura da DBL (Figuras 18 a 22).

Figura 18. Massa retida (ng) vs. tempo (h) – Mn

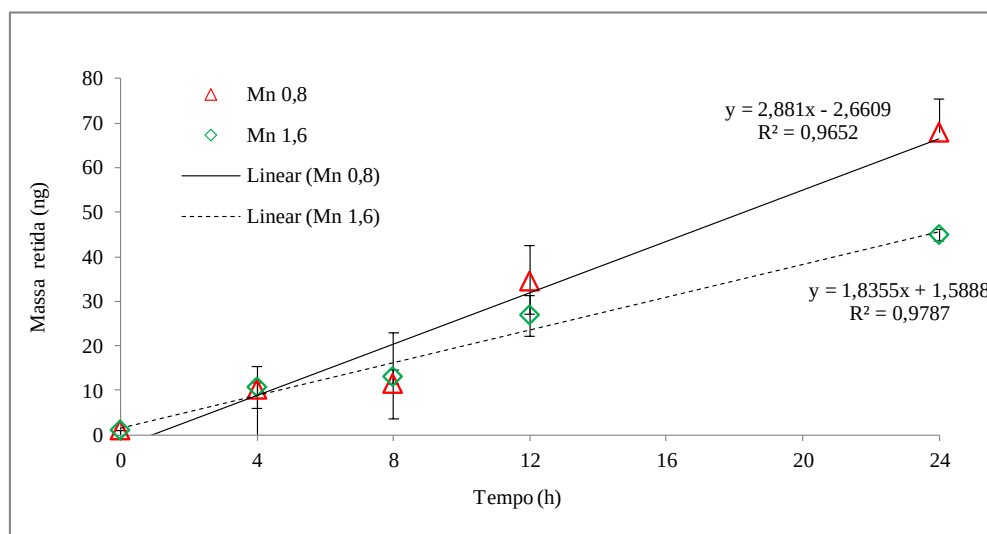


Figura 19. Massa retida (ng) vs. Tempo (h) – Co

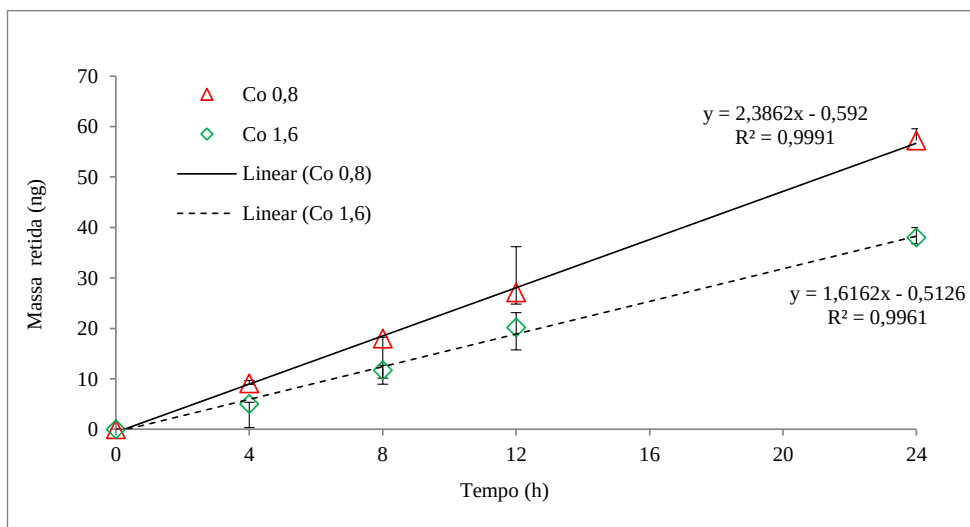


Figura 20. Massa retida (ng) vs. tempo (h) – Ni

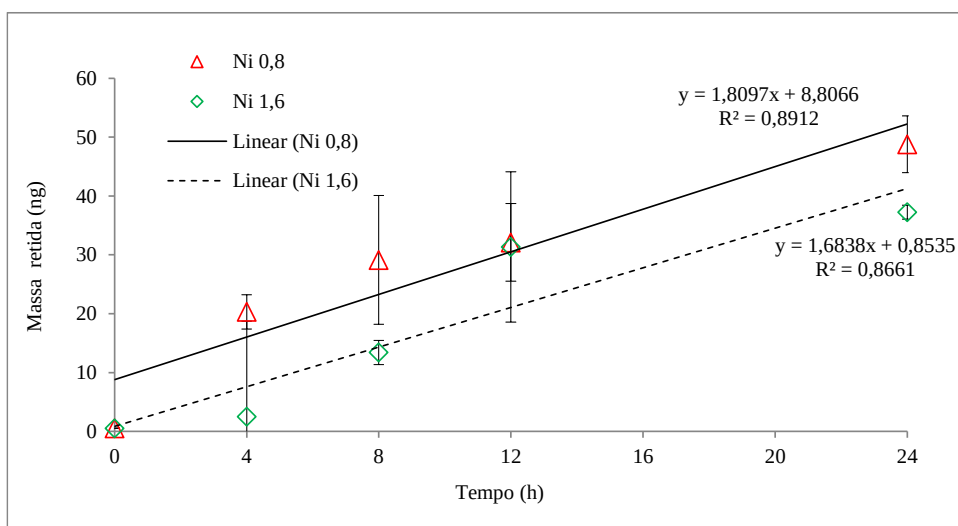


Figura 21. Massa retida (ng) vs. tempo (h) – Cu

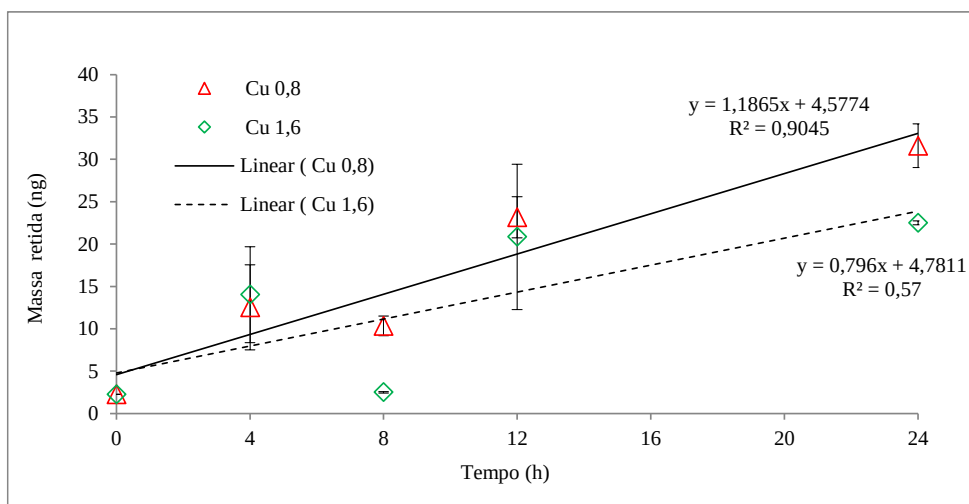
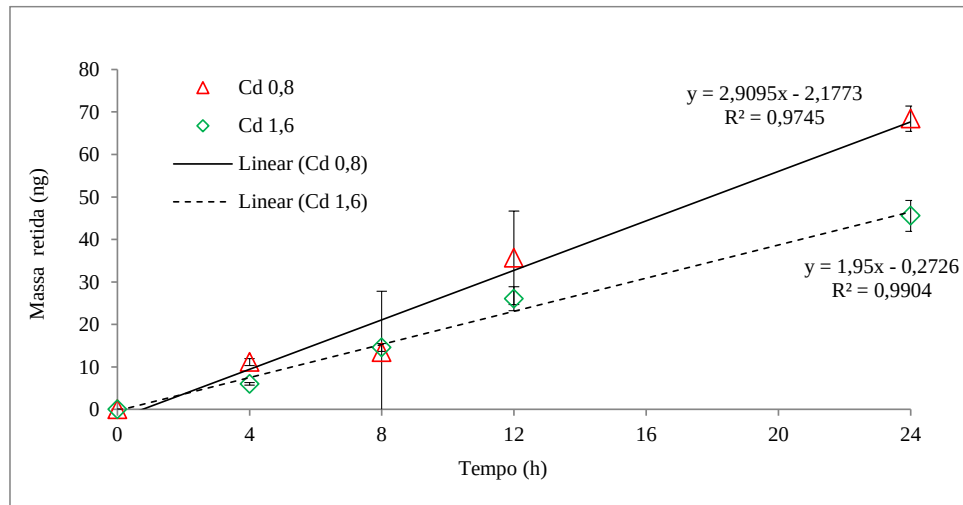


Figura 22. Massa retida (ng) vs. tempo (h) – Cd



Com exceção do Ni e do Cu nas amostras com dois géis difusivos, observa-se uma relação linear satisfatória (R^2 entre 0,95-0,99) entre massa retida e tempo de amostragem, o que indica que a primeira Lei de Fick foi seguida e, consequentemente, os dados obtidos podem ser utilizados para se determinar a espessura da DBL.

5.1.6 Cálculo das concentrações da DBL considerando o coeficiente angular da reta a partir dos gráficos massas retidas *versus* tempo

Observado a correlação linear das massas retidas, e que então a DBL deve ser a mesma para todos os tempos de imersão, procedeu-se ao cálculo das espessuras das DBL (δ) a partir dos coeficientes angulares das retas (α) obtidas para amostras dos dispositivos contendo um e dois géis difusivos. A DBL foi calculada pela da Equação (8) a partir de dedução matemática.

$$X = \frac{(\alpha_{0,8} \times 0,8) - (\alpha_{1,6} \times 1,6)}{(\alpha_{1,6} - \alpha_{0,8})} \quad \text{Equação (8)}$$

Onde,

X = espessura da DBL

$\alpha_{0,8}$ = coeficiente angular da reta para as amostras dos dispositivos contendo um gel difusivo,

$\alpha_{1,6}$ = coeficiente angular da reta para as amostras dos dispositivos contendo dois géis difusivos,

0,8 = espessura do difusivo + espessura do filtro (0,08+0,014 = 0,094 cm),

1,6 = espessura do difusivo (cm) + espessura do filtro (0,16+0,014 = 0,174 cm),

A Tabela 8 mostra as espessuras de DBL calculadas para cada elemento considerando o período de imersão de 4, 8, 12 e 24 horas utilizando o coeficiente angular e equação (8).

Tabela 8- Espessura das DBL calculadas pela equação (8) usando o coeficiente angular das retas a partir dos gráficos: massa retida (ng) vs. tempo (h)

	Mn	Co	Cu	Cd
α 0,8	2,88	2,38	1,18	2,91
α 1,6	1,83	1,61	0,79	1,95
DBL (cm)	0,04	0,07	0,07	0,07
DBL média (cm)	0,06			

α 0,8: coeficiente angular da equação da reta dos dispositivos de um difusivo

α 1,6: coeficiente angular da equação da reta dos dispositivos de dois difusivos

O níquel não foi considerado no cálculo da DBL média, pois foi verificado que não havia uma boa correlação entre os resultados obtidos para as amostras dos dispositivos de um e dois géis difusivos.

Para efeito de comparação foi também calculada a espessura da DBL através da equação (8) considerando a imersão até 48 horas (Tabela 9).

Tabela 9 - DBL calculada pela equação (8) usando o coeficiente angular das retas a partir dos gráficos: massa retida (ng) vs. tempo (h), considerando 48 horas de imersão

	Mn	Co	Ni	Cu	Cd
α 0,8	3,02	3,16	2,29	3,26	3,31
α 1,6	1,68	1,91	1,41	1,75	1,95
DBL (cm)	0,13	0,10	0,12	0,36	0,36
DBL média (cm)	0,22				

α 0,8: coeficiente angular da equação da reta dos dispositivos de um difusivo

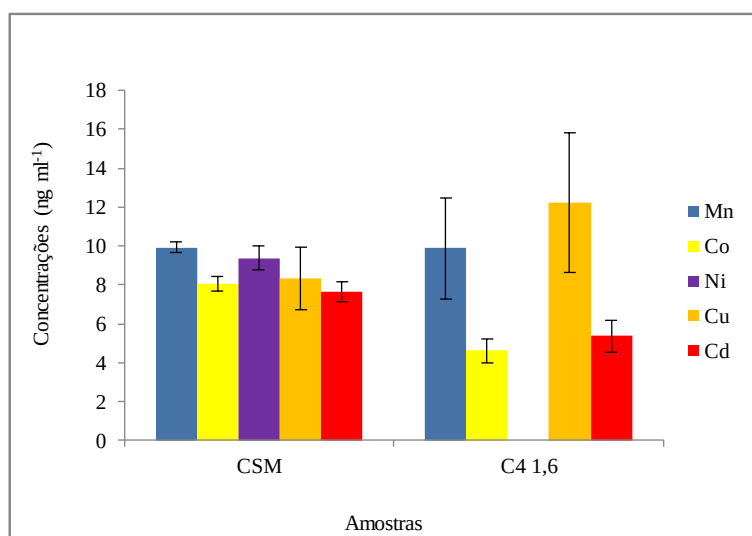
α 1,6: coeficiente angular da equação da reta dos dispositivos de dois difusivos

Nota-se que a espessura da DBL é bem maior do que a calculada para imersão de até 24 horas e, portanto, considerada inadequada. As concentrações das amostras dos dispositivos corrigidas com essa espessura (0,22 cm) superam as concentrações determinadas na solução. Assim sendo, novamente tem-se a indicação de que o tempo ideal para o cálculo da DBL foi o de 24 horas de imersão.

As Figuras 23 a 27 apresentam os gráficos de concentração média da solução e as concentrações das amostras dos dispositivos de dois géis difusivos. A DBL média considerada para as correções das concentrações foi a de 0,06 cm, obtida através da média dos coeficientes angulares das retas.

Na imersão de 4 horas observa-se que a correção das concentrações com a DBL média de 0,06 cm de espessura foi boa para Mn. Novamente, o Ni apresentou concentração muito elevada ($60,20 \pm 33,67 \text{ ng L}^{-1}$) e não foi representado no gráfico. O Co e o Cd ainda permaneceram com concentrações menores que da solução e o Cu excedeu a concentração da solução (Figura 23).

Figura 23. Concentrações calculadas considerando a DBL obtida através do coeficiente angular (0,06 cm) - 4 horas de imersão

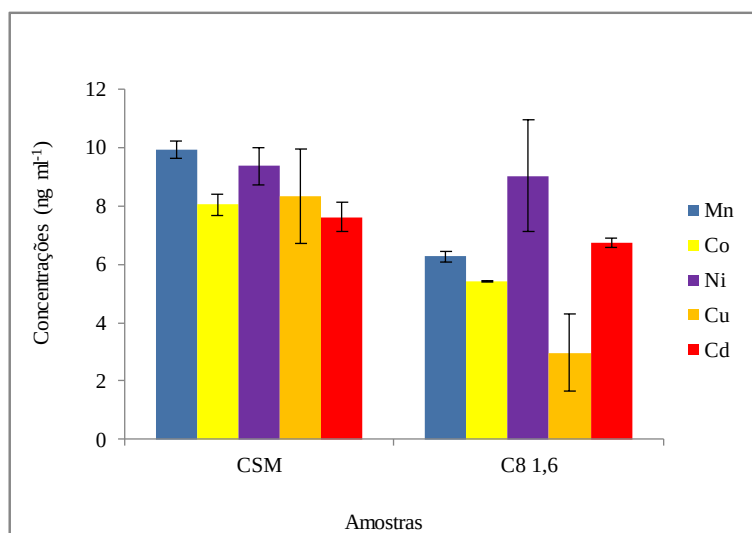


CSM- Concentração média da solução;

C4 1,6: Concentração de 4 horas com dois géis difusivos

Na Figura 24 observa-se que a correção foi melhor que para a imersão de 4 horas, inclusive para o cobre. O Ni apresentou correção da concentração adequada.

Figura 24. Concentrações calculadas considerando a DBL obtida através do coeficiente angular (0,06 cm) - 8 horas de imersão

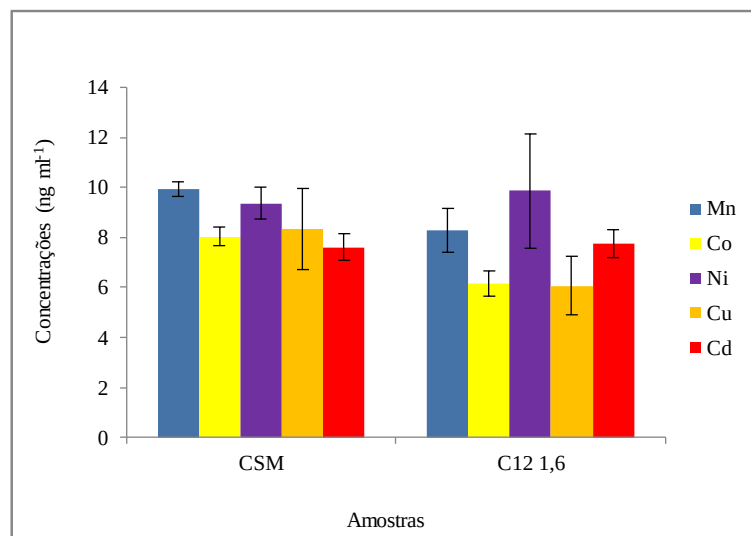


CSM- Concentração média da solução;

C8 1,6: Concentração de 8 horas com dois géis difusivos

Para as concentrações calculadas com a DBL de 0,06 cm de espessura para o período de imersão de 12 horas verifica-se que as concentrações foram corrigidas de forma satisfatória, sendo que o cobre e o cobalto ficaram com concentrações um pouco menores que a detectada na solução (Figura 25).

Figura 25. Concentrações calculadas considerando a DBL obtida através do coeficiente angular (0,06 cm) - 12 horas de imersão

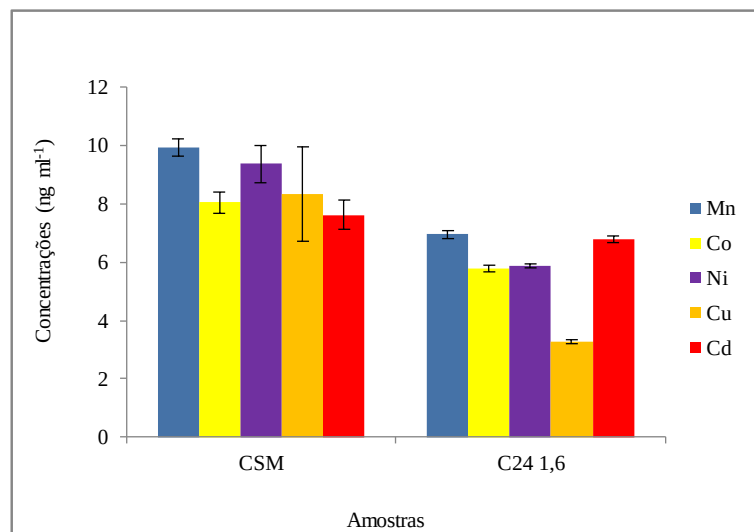


CSM- Concentração média da solução;

C12 1,6: Concentração de 12 horas com dois géis difusivos

Na Figura 26, assim como na Figura 16, observa-se que as concentrações corrigidas pela DBL de 0,06 cm para o mesmo período de imersão (24 horas) são melhores do que para as imersões de 4 e 8 horas. Cu, Co, Ni e Mn apresentaram concentrações um pouco inferiores à da solução preparada. O níquel apresentou uma melhora na concentração corrigida em relação à da Figura 16, e o cobre permaneceu com baixa correção.

Figura 26. Concentrações calculadas considerando a DBL obtida através do coeficiente angular (0,06 cm) - 24 horas de imersão

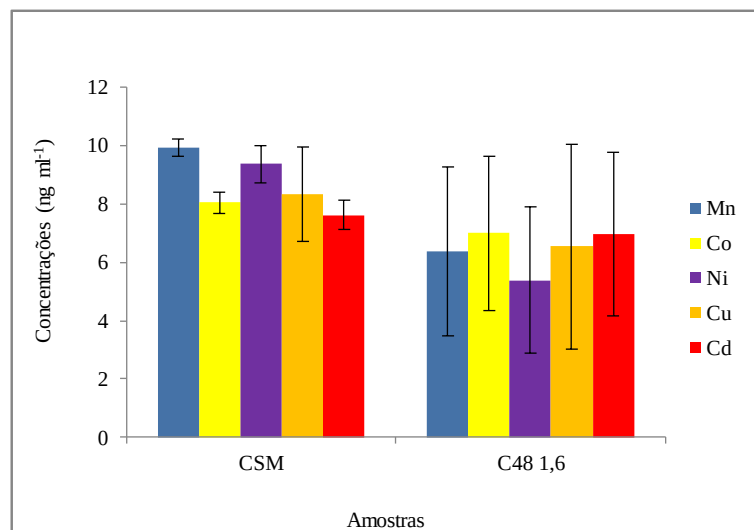


CSM- Concentração média da solução;

C24 1,6: Concentração de 24 horas com dois géis difusivos

Para as concentrações corrigidas pela DBL de 0,06 cm para imersão de 48 horas (Figura 27), nota-se que as concentrações dos elementos analisados foram corrigidas, mas o desvio padrão para cada elemento foi maior do que para a imersão de 24 horas.

Figura 27. Concentrações calculadas considerando a DBL obtida através do coeficiente angular (0,06 cm) - 48 horas de imersão



CSM- Concentração média da solução;

C48 1,6: Concentração de 48 horas com dois géis difusivos

O cálculo de uma espessura de DBL única, utilizando os coeficientes angulares da reta apresentou correções satisfatórias das concentrações dos elementos analisados a partir de 8 horas de imersão. Tanto a espessura de DBL de 0,06 cm como a de 0,08 cm estão dentro da faixa reportada na literatura.

5.2. Ensaio em campo (Poço PM-16)

Os parâmetros temperatura e pH são fundamentais para o desempenho da resina Chelex-100. Portanto, durante a amostragem no poço de monitoramento (PM-16), os parâmetros físico-químicos (pH, temperatura e condutividade elétrica) foram monitorados.

Segundo DGT Research (2018), a faixa de pH recomendada é de 5 a 9, mas metais de forte ligação, como Pb e Cu, são quantificáveis até pH 2. O intervalo de Força Iônica recomendado é de 1 mmol L⁻¹ a 700 mmol L⁻¹. Testes de controle, em que os dispositivos são implantados em soluções conhecidas, com a mesma força iônica que a solução de campo, devem ser realizados para águas com forças iônicas ultrabaixas (<1 mmol L⁻¹).

O coeficiente de difusão para cada elemento depende da temperatura, motivo pelo qual, a temperatura da água durante o período de implantação dos dispositivos no poço PM-16 foi registrada durante todas as amostragens pontuais de água subterrânea. Foi considerada a média aritmética das temperaturas para definição dos coeficientes de difusão que foram utilizados para cada elemento.

Os parâmetros físico-químicos medidos nas amostras de água coletadas no poço PM-16 são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros físico-químicos medidos nas amostras pontuais de água subterrânea coletadas no poço de monitoramento PM-16

	Nível d'água (m)	T °C	pH	CE(μS cm ⁻¹)
AAI-PM16/4h MT	2,18	27,20	5,31	413,00
AAI-PM16/4h MD				
AAF-PM16/4h MT	2,21	29,30	5,98	413,00
AAF-PM16/4h MD				
AAI-PM16/8h MT	2,21	29,30	5,98	409,00
AAI-PM16/8h MD				
AAF-PM16/4h MT	2,23	27,00	6,10	405,00
AAF-PM16/4h MD				
AAI-PM16/12h MT	2,23	27,00	6,10	389,00
AAI-PM16/12h MD				
AAF-PM16/12h MT	2,23	28,00	6,30	389,00
AAF-PM16/12h MD				
AAI-PM16/24h MT	2,23	28,00	6,30	392,00
AAI-PM16/24h MD				
AAF-PM16/24h MT	2,23	28,00	6,05	392,00
AAF-PM16/24h MD				
AAI-PM16/48h MT	2,23	28,00	6,05	426,00
AAI-PM16/48h MD				
AAF-PM16/48h MT	2,23	28,50	5,95	423,00
AAF-PM16/48h MD				
AAPM-16/52h MT	2,17	29,80	6,10	402,00
AAPM-16/52h MD				
AAPM-16/57h MT	2,17	28,70	6,30	412,00
AAPM-16/52h MD				
AAPM-16/68h MT	2,17	27,60	6,30	391,00
AAPM-16/68h MD				
média	2,21	28,18	6,06	404,31
SD	0,03	0,90	0,26	12,93

CE: Condutividade Elétrica ;AAI: Amostras de água inicial; AAF: Amostra de água final; MD: metais dissolvidos; MT: metais totais; SD: desvio padrão

A média do nível d'água foi de 2,21 m; o nível d'água chegou a oscilar 5 cm. Essa oscilação pode estar refletindo a precipitação de chuvas que ocorreu durante o período de amostragem, por se tratar de um aquífero livre em que o NA é raso.

A temperatura média da água foi de 28,18 °C, o pH variou entre 5,31 e 6,30 e a condutividade elétrica média foi de $404,31 \pm 12,93 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Foram utilizados os coeficientes de difusão para a temperatura de 28 °C, obtidos da DGT RESEARCH (2019). Observa-se que intervalo de pH medido na água subterrânea ficou dentro do intervalo ideal estabelecido para a resina Chelex-100 (pH entre 5 e 9).

Através da média da condutividade elétrica foi calculada a força iônica, de acordo com Griffin e Jurinak (1973), resultando no valor de $0,004 \text{ mol L}^{-1}$.

5.2.1 Condutividade hidráulica e cálculo da velocidade da água subterrânea

Para a determinação da condutividade hidráulica foram primeiramente realizado *slug test* e *bail test*, cujos resultados foram de $9,19 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$, quando da inserção da sonda e de $4,52 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$ na retirada da sonda. A Figura 28 apresenta o relatório de inserção da sonda e a Figura 29 o relatório de retirada da sonda.

Figura 28. Relatório de inserção da sonda

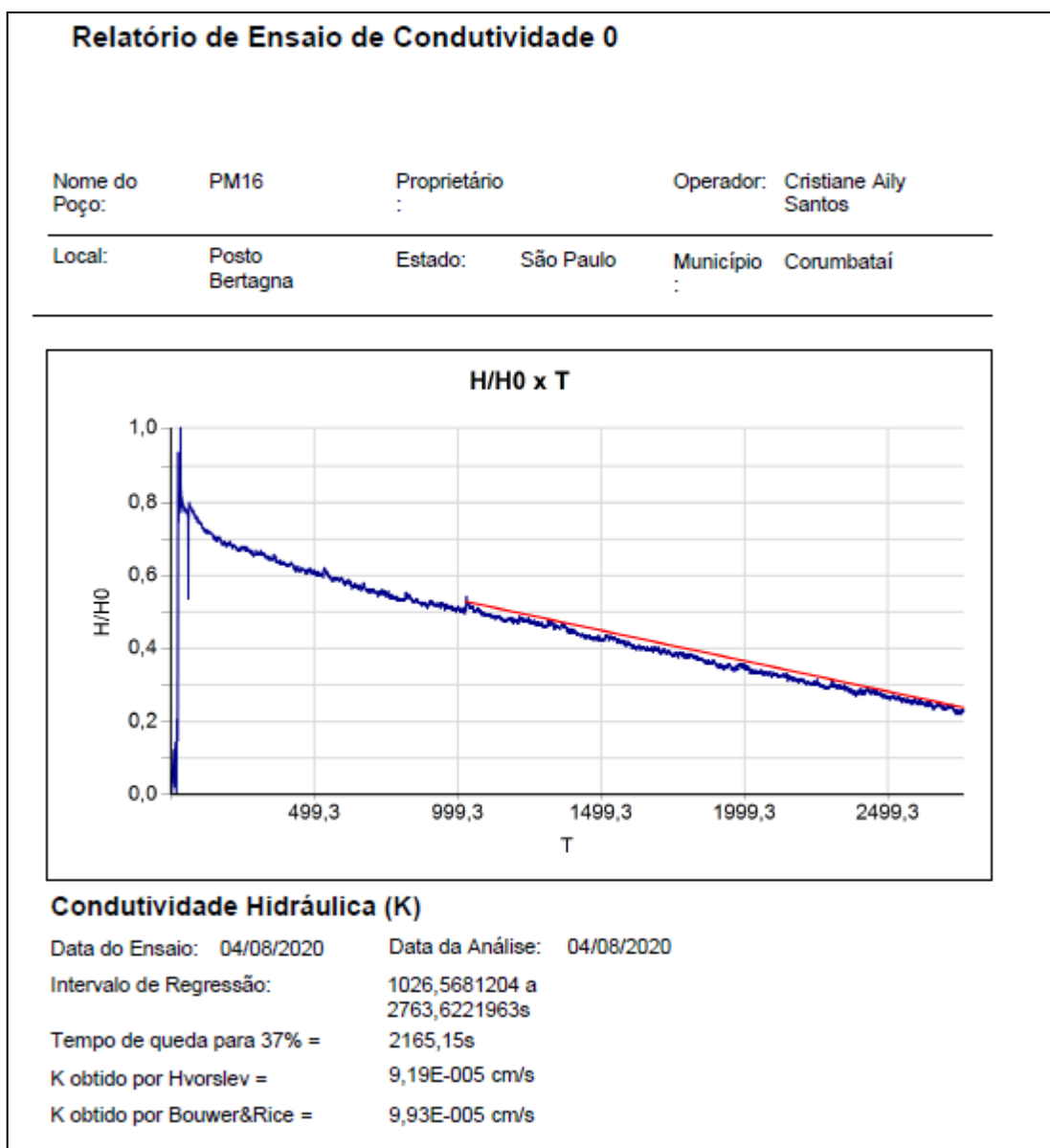
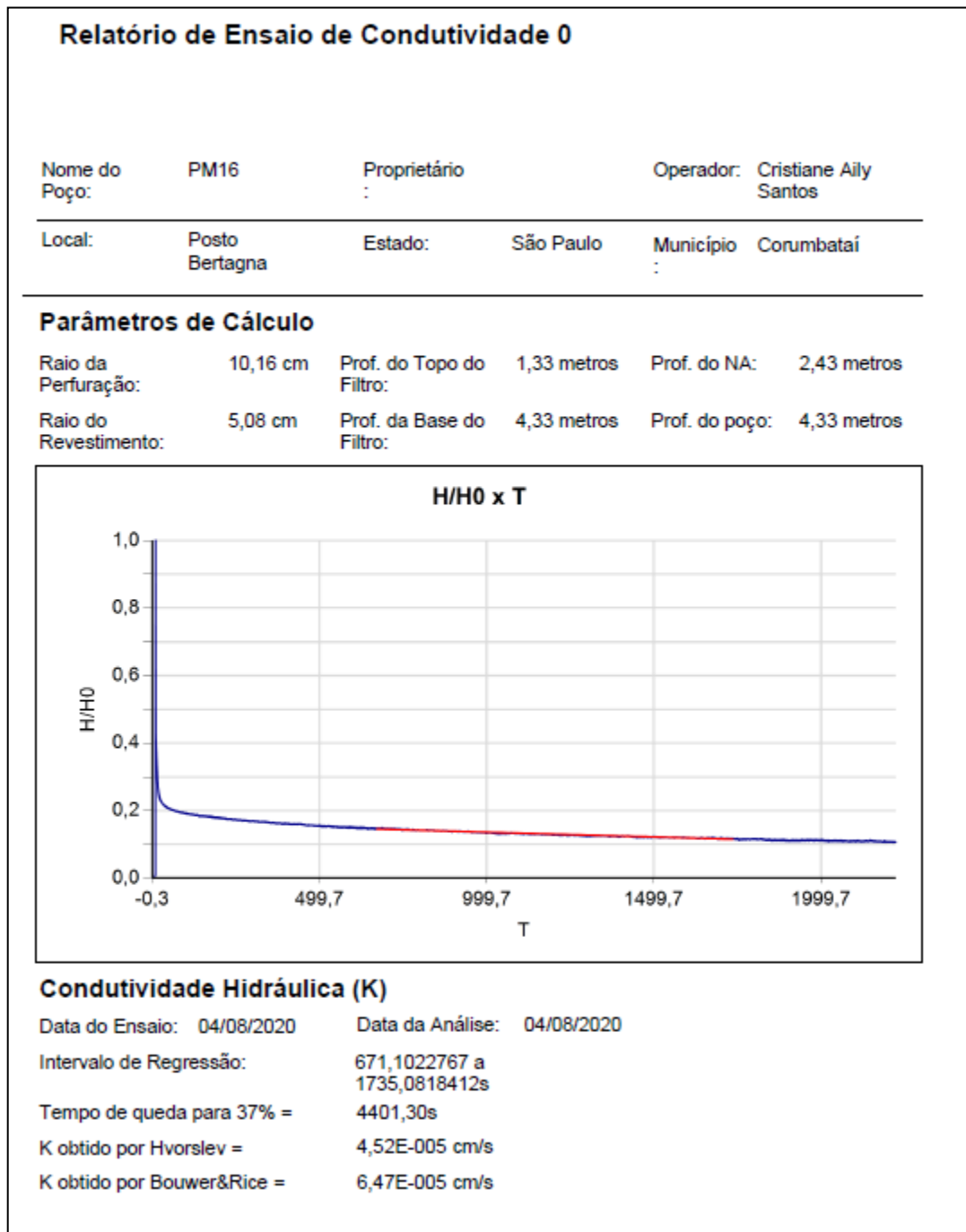


Figura 29. Relatório de retirada da sonda



A partir dos valores de condutividade hidráulica foi calculada a velocidade média do fluxo da água subterrânea local.

A água subterrânea move-se muito lentamente em comparação com a água superficial. Segundo Cleary (2007), uma alta velocidade de água subterrânea estaria na faixa de 1 m por dia, enquanto um rio rápido pode mover-se a uma velocidade de 1 m s⁻¹.

O aquífero sedimentar freático investigado possui natureza livre, heterogênea e anisotrópica e está diretamente relacionado às características das camadas sedimentares, que apresentam uma variação vertical e horizontal quanto à sua litologia, espessura e extensão.

A capacidade do aquífero freático de armazenar e transmitir água subterrânea depende da porosidade primária dos sedimentos. A recarga deste tipo de aquífero ocorre através da infiltração direta de água da chuva a partir da superfície.

Considerando um valor médio de porosidade efetiva de 2% e de condutividade hidráulica média de $4,52 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$, a velocidade média de fluxo calculada para a área de estudo corresponde a $22,00 \text{ m ano}^{-1}$.

5.2.2 Variabilidade das concentrações de elementos traço totais e dissolvidos em função do tempo

Por meio da coleta de amostras pontuais de água no tempo dado como 0 hora e depois de 4, 8, 12, 24, 48, 96, 100, 105 e 116 horas, foi possível verificar que a concentração dos elementos traços identificados sofreram grande variabilidade no decorrer das horas. Isso pode ser observado nas Figuras 30 a 36, em que são comparadas as concentrações no tempo linear (de 0 horas a 116 horas) tanto para análise do teor total como dissolvido dos elementos traços determinados.

Figura 30. Variação da concentração de Mn na água subterrânea vs. tempo (h)

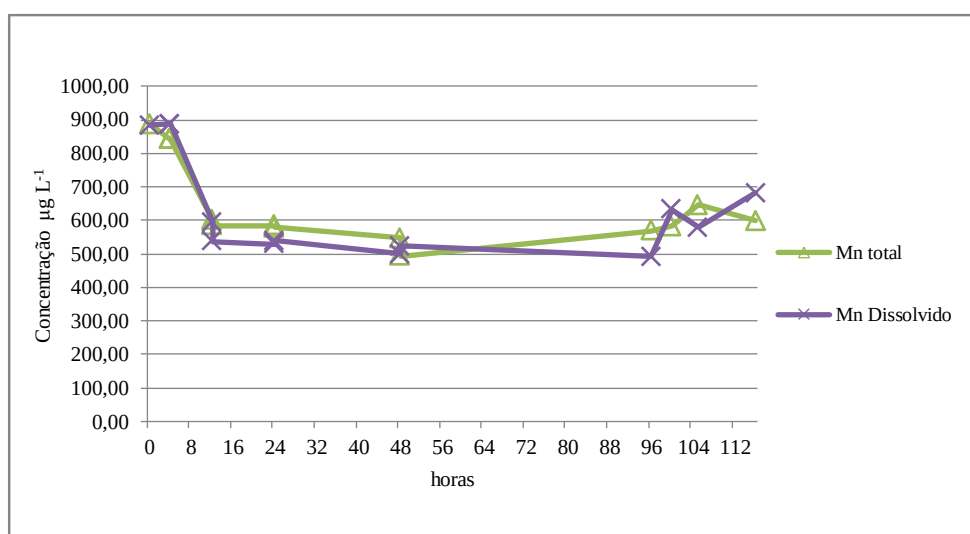


Figura 31. Variação da concentração de Fe na água subterrânea vs. tempo (h)

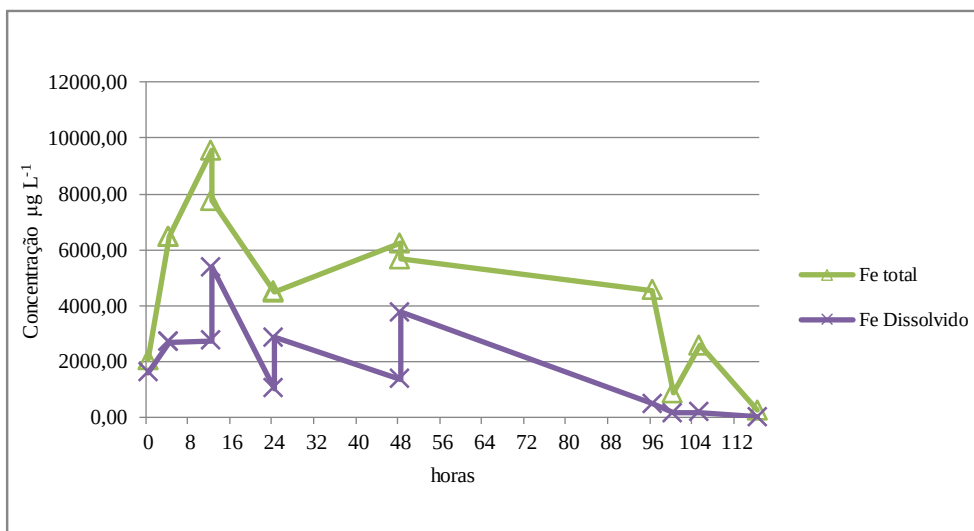


Figura 32. Variação da concentração de Co na água subterrânea vs. tempo (h)

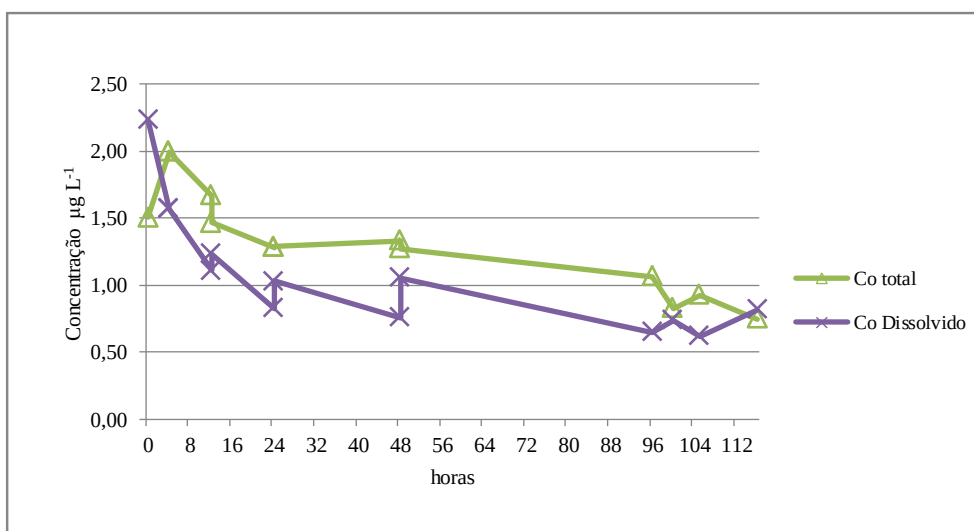


Figura 33. Variação da concentração de Cu na água subterrânea vs. tempo (h)

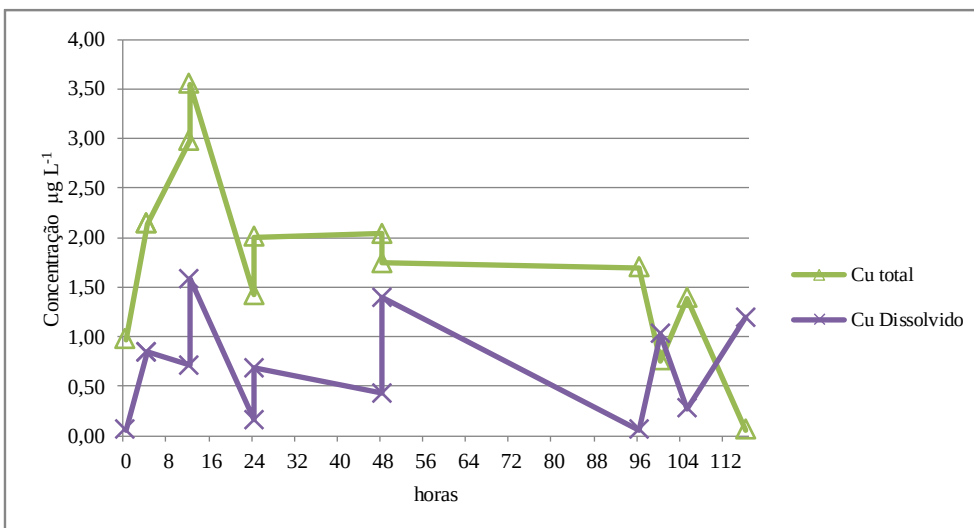


Figura 34. Variação da concentração de Zn na água subterrânea vs. tempo (h)

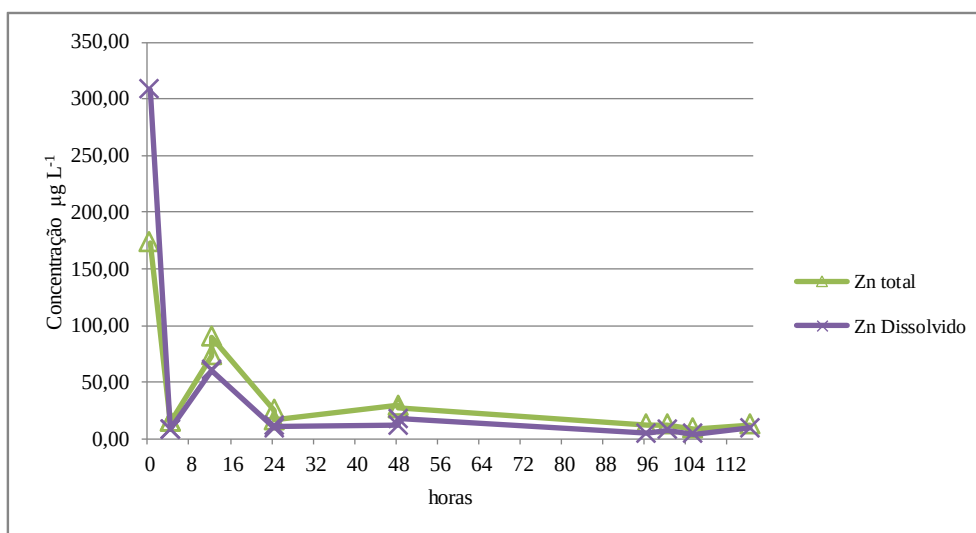


Figura 35. Variação da concentração de Ba na água subterrânea vs. tempo (h)

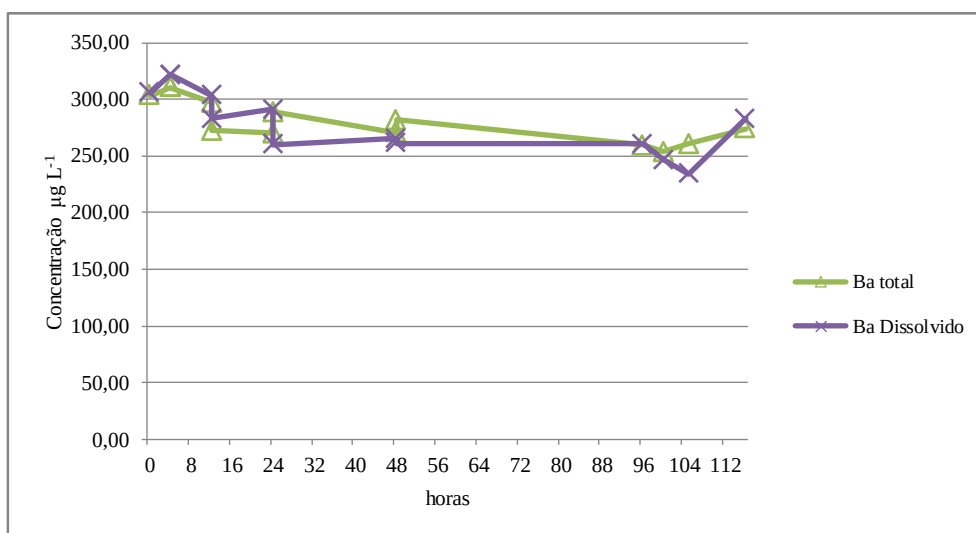
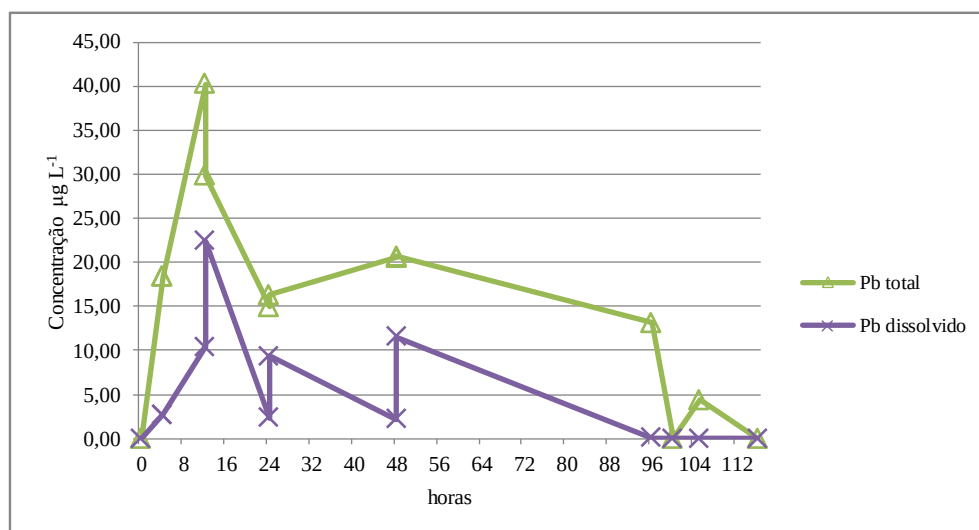


Figura 36. Variação da concentração de Pb na água subterrânea vs. tempo (h)



Observa-se ocorrência de concentrações elevadas para Fe e Mn na água subterrânea local em comparação aos demais elementos. O ferro é um elemento bastante comum nas águas subterrâneas; sua origem pode estar ligada à lixiviação dos solos, contaminantes industriais e ao contato da água com tubulações metálicas. Segundo Parron (2011), as fontes de ferro são minerais escuros (máficos) portadores de Fe como a magnetita, biotita, pirita, piroxênios e anfibólios. No estado ferroso (Fe^{+2}) forma compostos solúveis, principalmente hidróxidos. Em ambientes oxidantes o Fe^{+2} passa a Fe^{+3} dando origem ao hidróxido férrico, que é insolúvel e se precipita, tingindo fortemente a água. Estas concentrações elevadas de ferro podem estar relacionadas ao alto teor de ferro encontrado na Formação Corumbataí, que ocorre na área, e no arcabouço do aquífero local. A mineralogia detrítica essencial da Formação Corumbataí é composta por illita e outros filossilicatos menos abundantes, quartzo, feldspatos, carbonatos e hematita. Como constituintes detríticos menores, são encontrados biotita, muscovita, clorita, apatita e minerais pesados (ZANARDO et al. 2016).

O manganês assemelha-se, quimicamente, ao ferro em termos de ocorrência nas águas subterrâneas. É menos abundante que o ferro nas rochas e, conseqüentemente, sua presença nas águas naturais é menos comum e a sua concentração, em geral, é menor que a do ferro. Ocorre quase sempre como óxido de manganês bivalente, que se oxida na presença do ar, dando origem a precipitados.

De forma geral, nota-se uma variação bastante intensa nas concentrações dos diferentes metais durante as primeiras 48 horas, com uma tendência de queda e estabilização nas concentrações para alguns elementos. Não foi encontrado na bibliografia registro de amostragens pontuais ocorridas em período de horas. Isso porque as amostragens de cunho ambiental tendem a ser pontuais e periódicas, podendo ser semanal quando segue uma remediação, mensal ou mesmo a cada ciclo hidrológico.

Ressalta-se que durante o período de amostragem houve precipitação de chuvas e uma oscilação do nível da água de até 5 cm. Essa oscilação poderia eventualmente mobilizar os metais presentes no solo e causar essa variação nas concentrações.

Porém, segundo Mengistu et al. (2011), os resultados de amostragem pontual provavelmente apresentam altos níveis de incerteza pelos seguintes motivos: o armazenamento de amostra e a magnitude da concentração, não sendo tempo-médio mas um valor instantâneo, e não necessariamente representando a fração lábil ou biodisponível das espécies químicas. Em amostras adquiridas convencionalmente (pontuais), as concentrações medidas de poluentes e, especificamente metais, representam a soma de todos os íons livres não complexados, espécies fracamente e fortemente complexadas. Qualquer interpretação e conclusão com base em

concentrações totais, provavelmente, está longe de ser precisa e pode não representar a situação real.

5.2.3. Cálculo das concentrações sem considerar a presença da DBL

Do mesmo modo que realizado para o ensaios de laboratório foram calculadas as concentrações dos elementos traços das amostras dos dispositivos através das equações (4) e (5). Essas equações consideram a espessura da DBL desprezível e são aplicadas em sistemas de fluxo agitado. Quando as concentrações eram menores do que o LD foi utilizado metade do respectivo valor de LD para a realização dos cálculos.

As Figuras 37 a 41 apresentam as concentrações para Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ba e Pb calculadas para as amostras de água subterrânea inicial (AAI-PM-16 “horas de imersão” H) e final (AAF-PM-16 “horas de imersão” H), ou seja, amostras pontuais coletadas antes da imersão dos dispositivos e amostra coletada logo após a retirada dos dispositivos, respectivamente. Também apresentam as concentrações calculadas para as amostras dos dispositivos com um gel difusivo e dois géis difusivos para imersão de 4, 8, 12, 24 e 48 horas. Nos gráficos são apresentadas as concentrações de metais dissolvidos para água subterrânea para efeito de comparação com as concentrações obtidas a partir das amostras dos dispositivos DGT, uma vez que os dispositivos também são montados com um filtro para proteção do gel difusivo.

O fator de seletividade é uma medida quantitativa da afinidade que a resina Chelex apresenta para um cátion particular comparado com a sua afinidade pelo cátion de referência, o caso Zn^{2+} . O bário apresenta uma seletividade baixa (0,016) quando utilizada a resina Chelex-100 (Bio-Rad Laboratories).

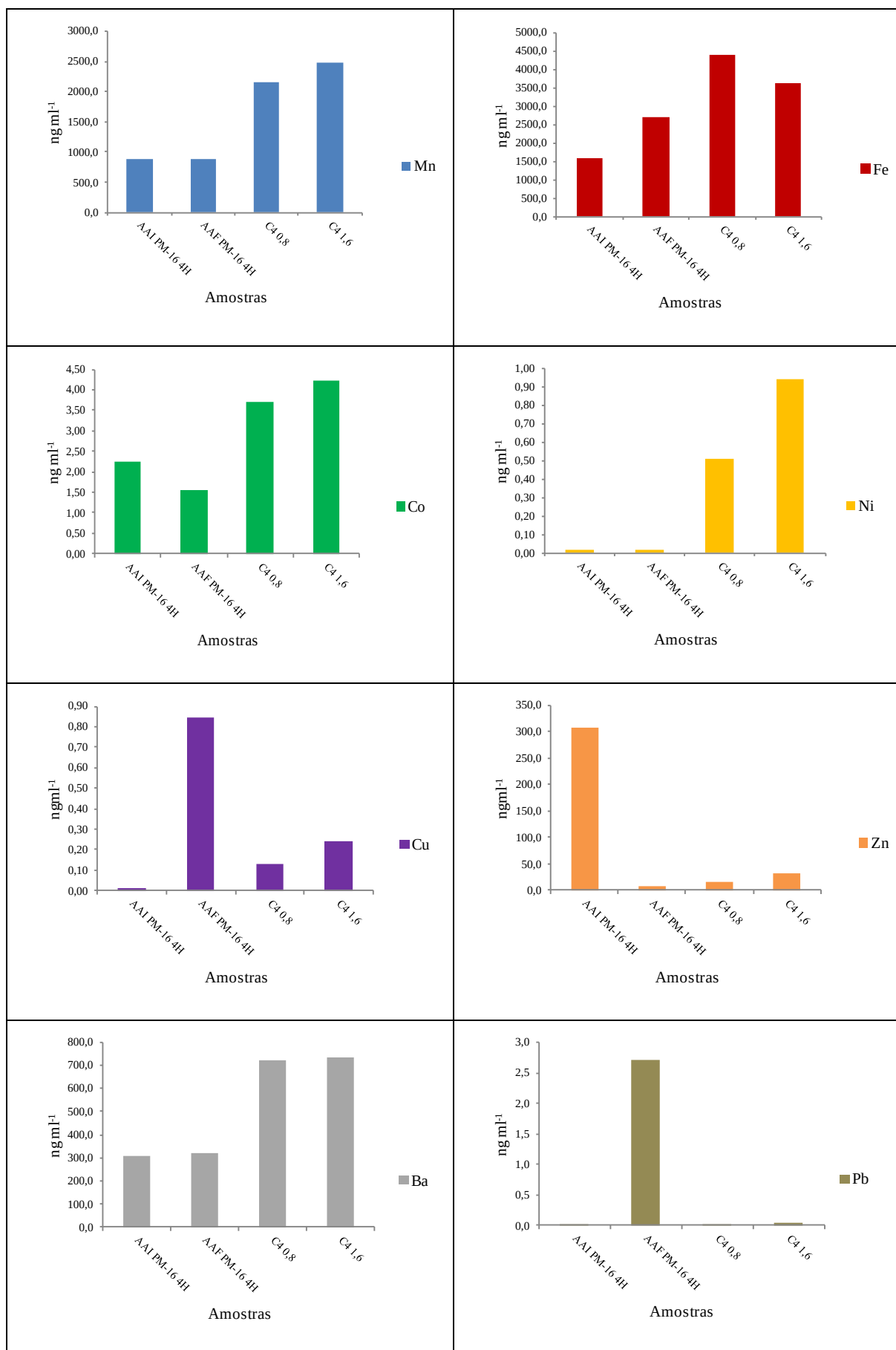
Na Figura 37 observa-se que as amostras pontuais de água coletadas antes da imersão dos dispositivos e após a retirada destes apresentaram grande variação nas concentrações em um período de 4 horas, principalmente para o Fe, Co, Cu, Zn e Pb.

As concentrações calculadas para as amostras dos dispositivos, com exceção do Cu e Zn, foram maiores do que as na água subterrânea. Esse fato pode eventualmente ser explicado pela grande variação das concentrações observadas no tempo 0 hora e após 4 horas da coleta da amostra pontual de água inicial.

Como a concentração calculada para as amostras dos dispositivos representam a massa acumulada em um intervalo de tempo, nesse caso, pode ter havido um aumento na concentração da água subterrânea que não foi detectado na amostra pontual, mas foi detectado pela DGT. No

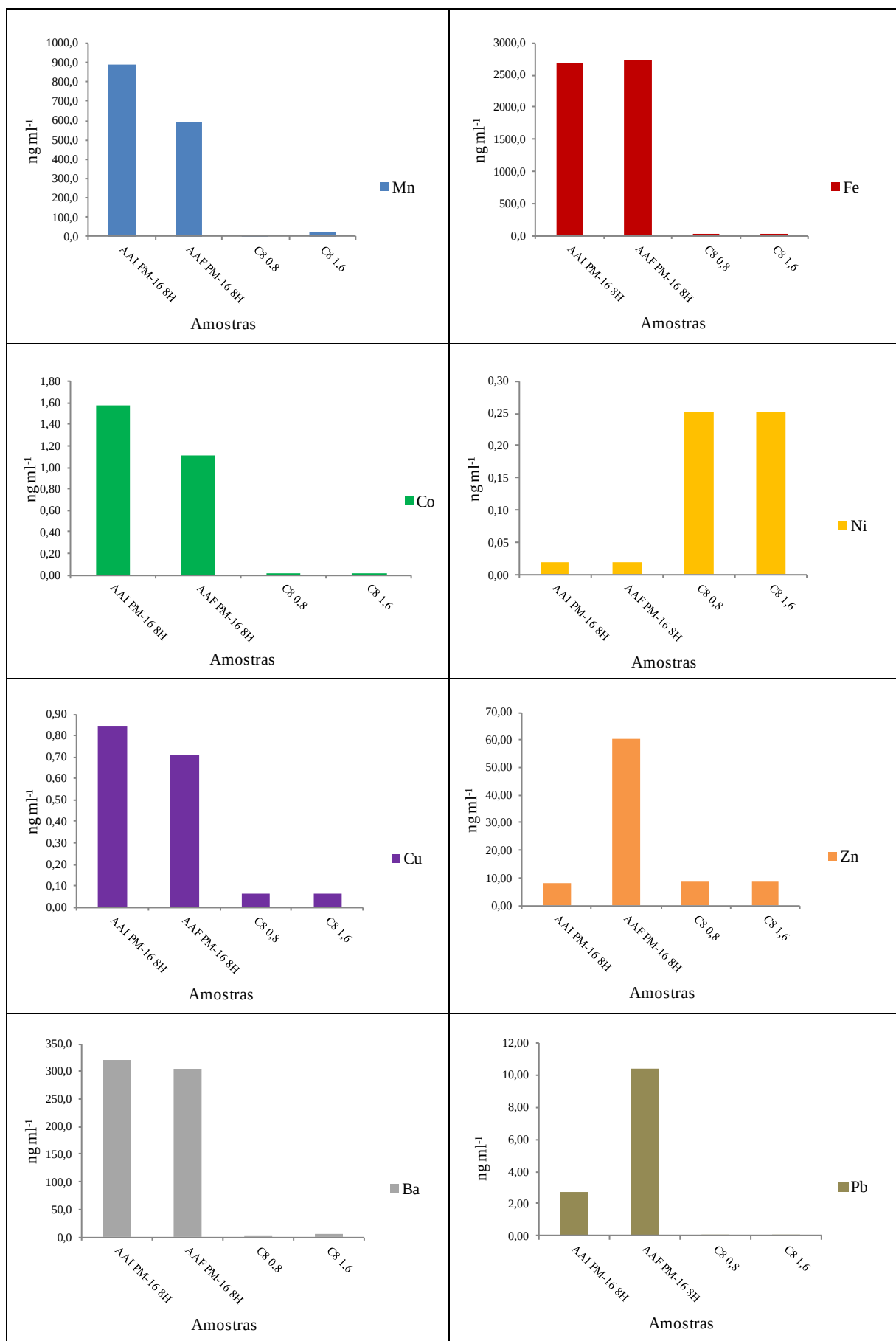
entanto, não foi encontrada na literatura informações referentes a essa variação de concentração em amostragens pontuais dentro de um intervalo tempo relativamente pequeno (horas). Não houve praticamente difusão de Pb para os amostradores DGT.

Figura 37. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 4 horas de imersão



A Figura 38 mostra que as concentrações de água coletadas antes da imersão dos dispositivos e após a retirada também apresentaram grande variação em um intervalo de 8 horas, principalmente para Mn, Co, Zn e Pb. As concentrações provenientes das amostras dos dispositivos foram relativamente baixas para Mn, Fe, Co, Ba e Pb, indicando que não houve difusão desses elementos para o agente ligante Chelex-100 no período de 8 horas de imersão. Para o Zn, a concentração para as amostras dos dispositivos ficou semelhante à da amostra de água inicial. As concentrações de Ni determinadas para as amostras dos dispositivos foram maiores do que as determinadas nas amostras de água inicial e final.

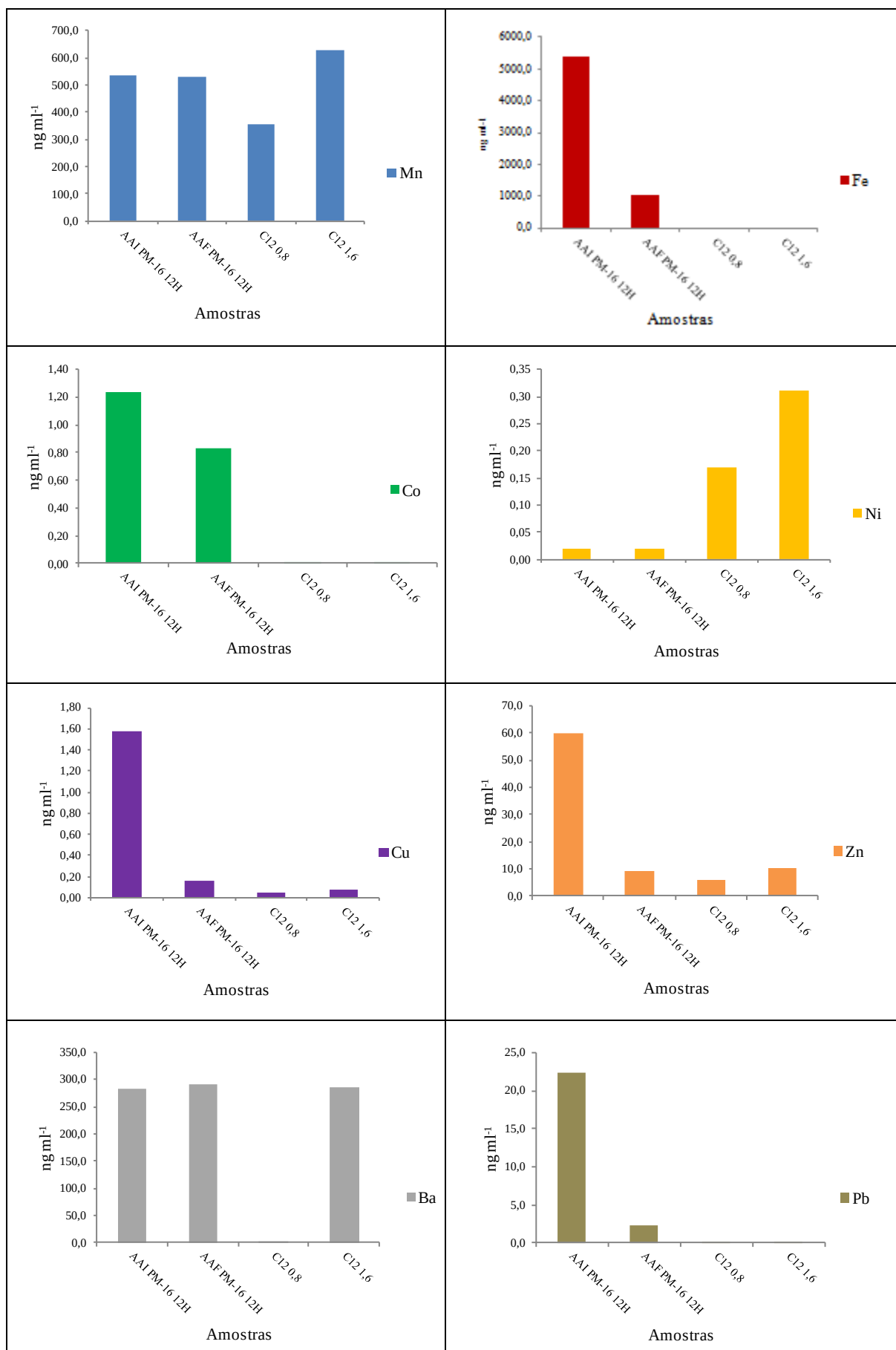
Figura 38. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 8 horas de imersão



Para imersão de 12 horas, novamente nota-se variação nas concentrações de Fe, Co, Cu, Zn e Pb para as amostras pontuais de água subterrânea coletadas antes e após a imersão dos dispositivos (Figura 39).

As concentrações de Ni determinadas para as amostras dos dispositivos foram maiores do que as determinadas nas amostras de água inicial e final. Para o Mn houve massa acumulada nos dispositivos e as concentrações foram semelhante à da água. A concentração de Zn nos dispositivos foi semelhante à concentração da amostra de água final. Para o Ba, a concentração no dispositivo contendo gel difusivo com espessura de 0,16 mm foi semelhante à da água. Para os demais elementos (Fe, Co e Pb) as concentrações calculadas a partir dos dispositivos foram extremamente baixas, indicando que não houve difusão desses elementos para o agente ligante Chelex-100 no período de 12 horas de imersão.

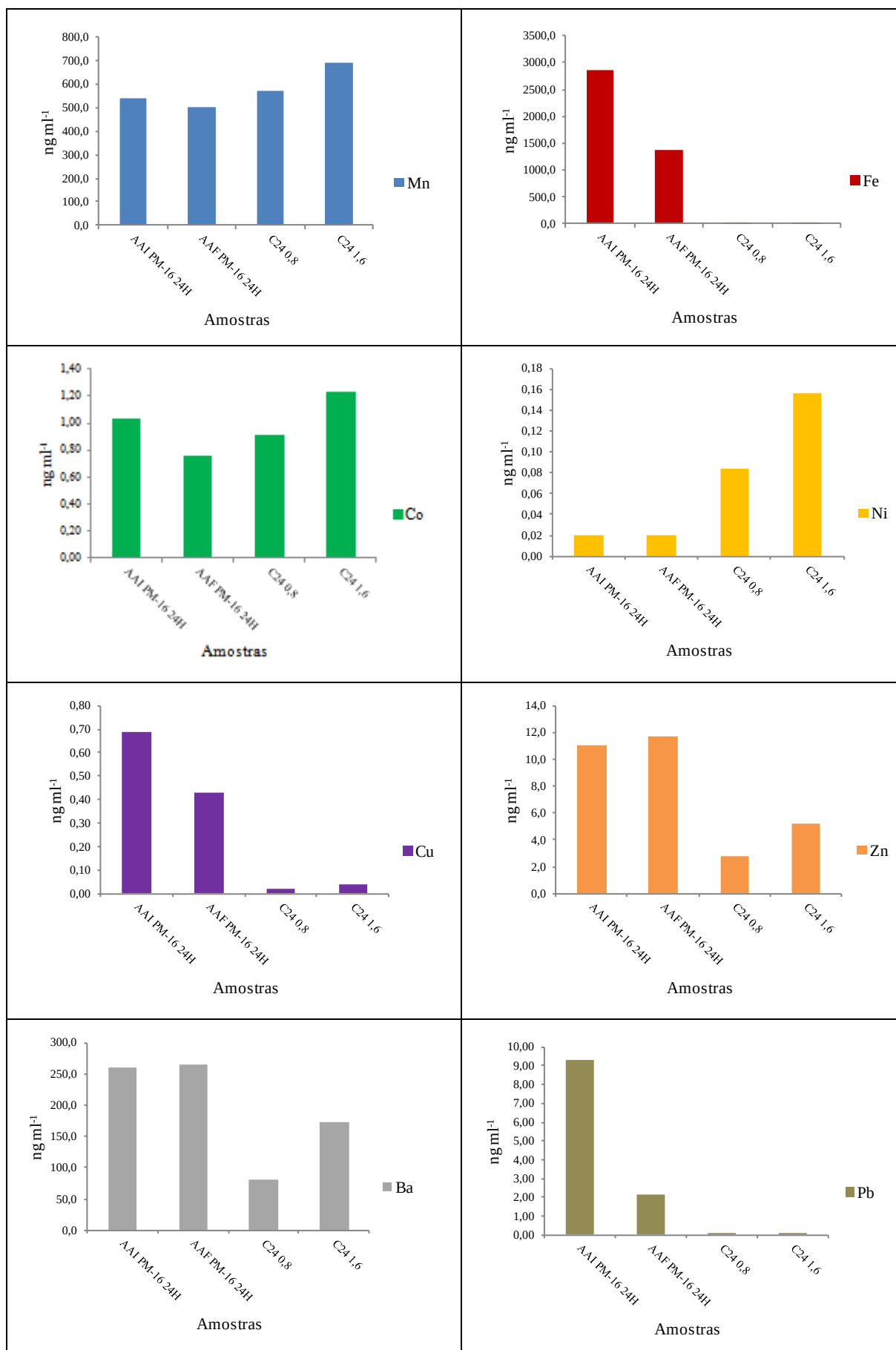
Figura 39. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 12 horas de imersão



Na imersão de 24 horas, as concentrações nos dispositivos se assemelharam à da água para os elementos Mn e Co (Figura 40). Para os elementos Zn e Ba as concentrações para as amostras dos dispositivos comportaram-se como esperado com a existência de DBL, e as concentrações de Fe e Pb foram bem menores do que a determinada nas amostras de água, indicando que não houve difusão desses elementos nos dispositivos.

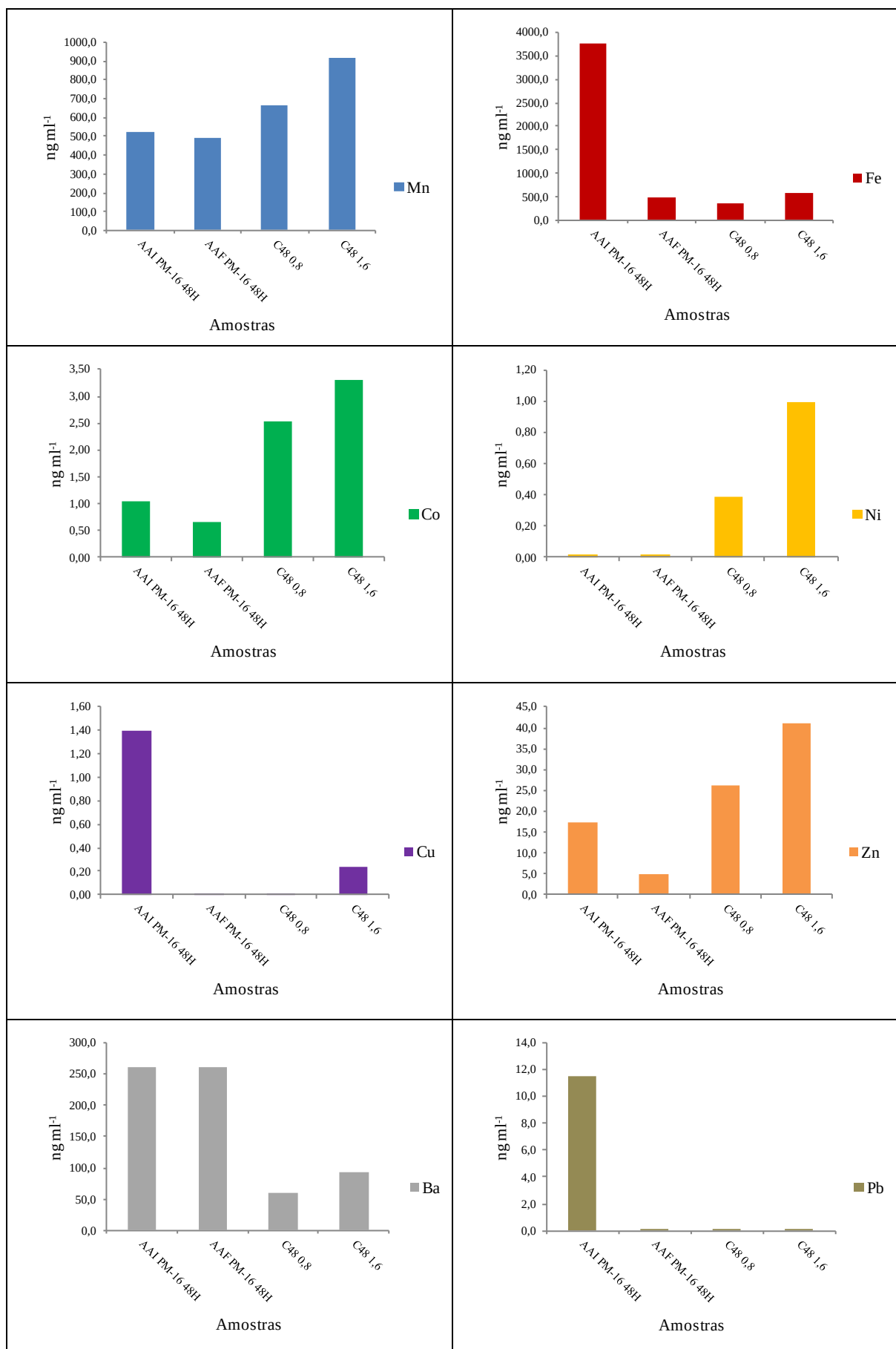
As concentrações de Ni determinadas para as amostras dos dispositivos foram maiores do que as determinadas nas amostras de água inicial e final como para os demais períodos de imersão. Novamente houve variação na concentração entre as amostras de águas iniciais e finais para Fe, Co, Cu e Pb.

Figura 40. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 24 horas de imersão



Para imersão de 48 horas as concentrações para as amostras dos dispositivos foram maiores do que as da água subterrânea para Mn, Co e Ni. Houve grande variação entre as concentrações de água iniciais e finais para Fe, Cu, Zn e Pb. Os gráficos apresentados na (Figura 41), mostram que apenas Fe, Cu, Zn e Ba apresentaram comportamento para as concentrações determinadas para as amostras dos dispositivos, ou seja, foram menores que as concentrações determinada na água subterrânea.

Figura 41. Concentrações de metais calculadas sem considerar a DBL - 48 horas de imersão



Comparando os resultados obtidos nas imersões de 4, 8, 12, 24 e 48 horas de imersão, observa-se que o período de 24 horas apresentou resultados mais coerentes.

As concentrações mais altas calculadas a partir das amostras dos dispositivos podem ser devido à variação de concentração destes elementos traços na água subterrânea. Conforme descrito anteriormente, as amostras pontuais mostram uma variação considerável nas concentrações durante um período de 116 horas.

Entre o período de duas amostragens pontuais pode ter ocorrido um aumento na concentração de determinado elemento elevando a concentração no dispositivo, já que, segundo INAP, (2002), a DGT fornece a concentração média temporal dos elementos traços no sistema aquoso e não apenas a concentração no momento da coleta.

Diferentemente dos resultados dos ensaios realizado em laboratório, não se observou para os resultados dos dispositivos imersos no poço de monitoramento PM-16 o comportamento esperado, qual seja, que em sistemas sem agitação a medida da concentração de metais deve ser próxima de 50% (GIMPEL et al., (2001)), indicando que a espessura DBL é semelhante à espessura do meio difusivo, quando se utiliza a resina Chelex-100 como agente ligante em gel difusivo de poliacrilamida.

Em vários casos observou-se que praticamente não houve difusão dos elementos traços para os dispositivos. Segundo Warnken et al. (2009), se as espécies em solução são instáveis, é possível estimar a distribuição de espécies previstas a partir de concentrações totais dissolvidas usando um modelo de especiação de equilíbrio e estimativas de seus coeficientes de difusão, para calcular a concentração de metal esperada nas amostras coletadas pela técnica DGT.

As diferenças entre predição e medição fornecem uma visão sobre a presença de espécies relativamente imóveis (coloides) ou complexos que se dissociam lentamente, bem como uma avaliação da validade do modelo. Quando limitações cinéticas são aplicáveis, as espécies são consideradas inertes ou parcialmente lábil dentro da escala de tempo da medição.

Duas abordagens têm sido usadas para obter a cinética em formação. Quando dispositivos DGT contendo uma gama de espessuras de camada de gel são implantados *in situ*, as informações obtidas sobre a labilidade geral complexa para cada metal, proporciona uma cinética característica para a água em estudo. Informações sobre taxas de dissociação podem ser obtidas, mas o tratamento atual é restrito a complexos simples que não representam bem os ligantes heterogêneos de substâncias húmicas que geralmente dominam as águas doces (WARNKEN et al., 2009).

Essa complexidade pode eventualmente ter afetado a difusão das espécies na água subterrânea para os dispositivos DGT no presente estudo.

5.2.4 Cálculo da espessura da DBL

Uma vez que a velocidade média da água subterrânea calculada para a área onde foi realizada a amostragem é muito lenta (22 m ano^{-1}), foi calculada a espessura da DBL para cada elemento utilizando a equação (6); o cálculo das concentrações utilizou a equação (7), assim como feito para os experimentos em laboratório.

A Tabela 11 apresenta as espessuras da DBL calculadas individualmente para cada elemento através da equação (6).

Tabela 11 - Espessuras de DBL (cm) calculadas pela equação (6)

Tempo de imersão (h)	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
4	0,05	-0,02	0,05	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00
8	-0,17	-0,17	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,17	0,00
12	1,36	-0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,16	0,05
24	0,07	-0,30	0,14	0,00	0,00	0,00	-0,65	0,00
48	0,15	0,35	0,11	-0,36	-0,17	0,36	0,36	0,00

O cálculo das espessuras das DBL não foi adequado. Em alguns casos não foi possível detectar certos elementos nas amostras dos dispositivos DGT, pois a retenção foi menor do que o Limite de Detecção (LD). Nesses casos, a espessura foi apresentada na Tabela 11 como 0,00 cm.

Para erros analíticos expressivos não foi possível calcular as espessuras das DBL, pois estas apresentaram valores negativos, o que não tem sentido físico.

Quando a massa retida no dispositivo contendo dois géis difusivos (0,16 cm de espessura) é maior do que a massa retida no dispositivo contendo um gel difusivo (0,08 cm de espessura), mas não tão diferente, também não foi possível calcular a espessura da DBL através da equação (6).

A partir das espessuras de DBL determinadas para cada elemento, foram calculadas as concentrações utilizando a equação (7).

5.2.5. Cálculo das concentrações considerando a espessura da DBL

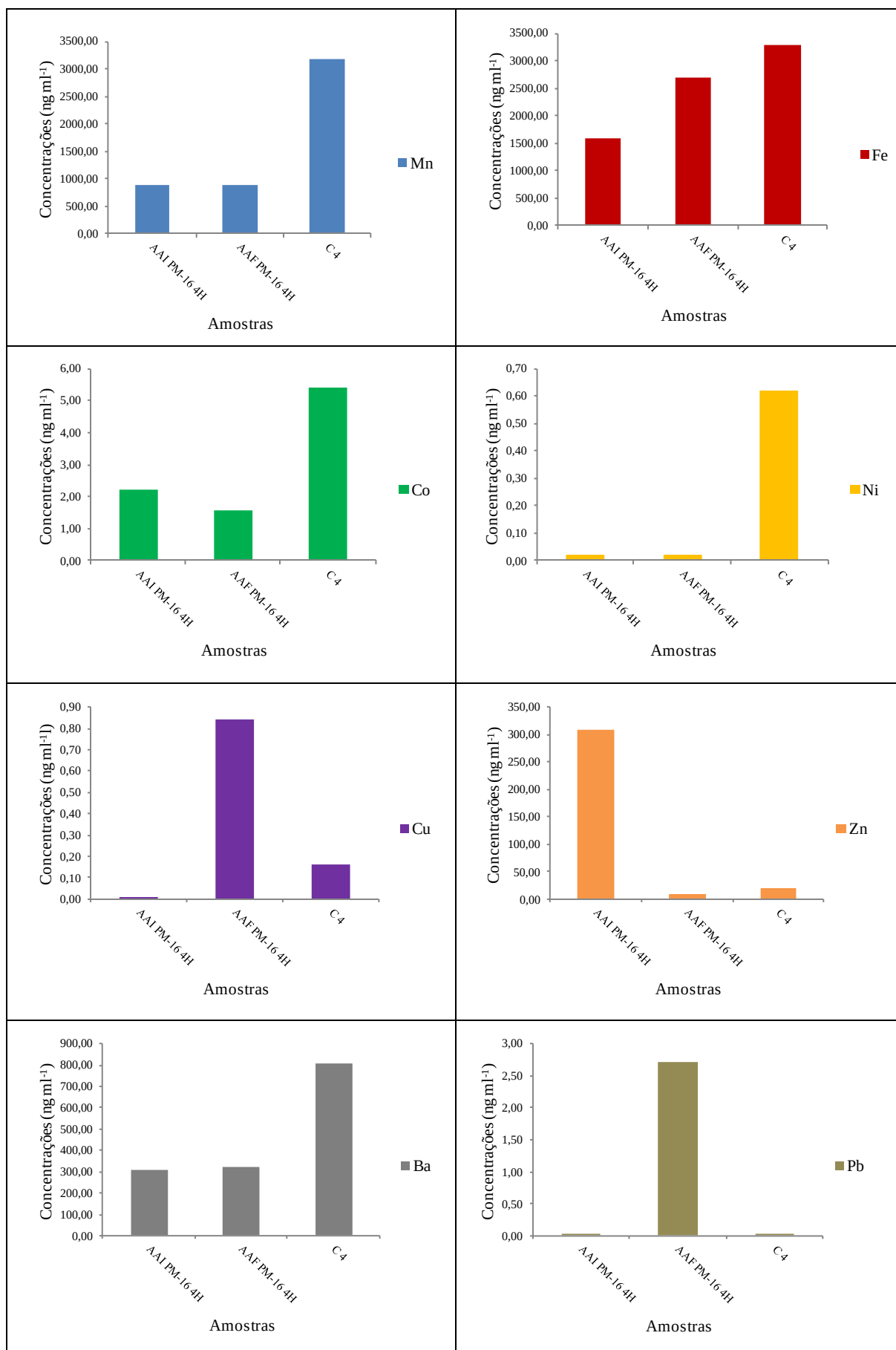
As Figuras 42 a 46 apresentam os resultados obtidos para a concentração das amostras de água inicial (AAI) e final (AAF), coletadas no poço de monitoramento antes e após a retirada dos dispositivos durante os diferentes tempos de imersão, respectivamente, e as concentrações calculadas através da equação (7), que considera a presença de DBL para as amostras provenientes dos dispositivos. Ressalta-se que são apresentadas as concentrações obtidas para metais dissolvidos, uma vez que na montagem dos dispositivos é colocado o filtro de nitrato de celulose para impedir o entupimento do gel difusivo por particulados.

No caso, foi apresentada a concentração calculada no dispositivo com dois géis difusivos, pois o efeito da DBL deve ser menor em espessuras maiores de gel difusivo, pois proporcionalmente a DBL causa menor interferência devido a maior espessura do difusivo.

Na Figura 42 nota-se que as concentrações corrigidas pela equação (7), para cada elemento e tempo de imersão de 4 horas, não foram adequadas para os elementos analisados. Foi possível calcular a DBL apenas para Mn (0,05 cm), Co (0,05 cm) e Ba (0,02 cm). As concentrações foram maiores do que as das amostras pontuais da água subterrânea ou foram menores, não chegando nem a 50%, indicando que não houve correção pela DBL calculada.

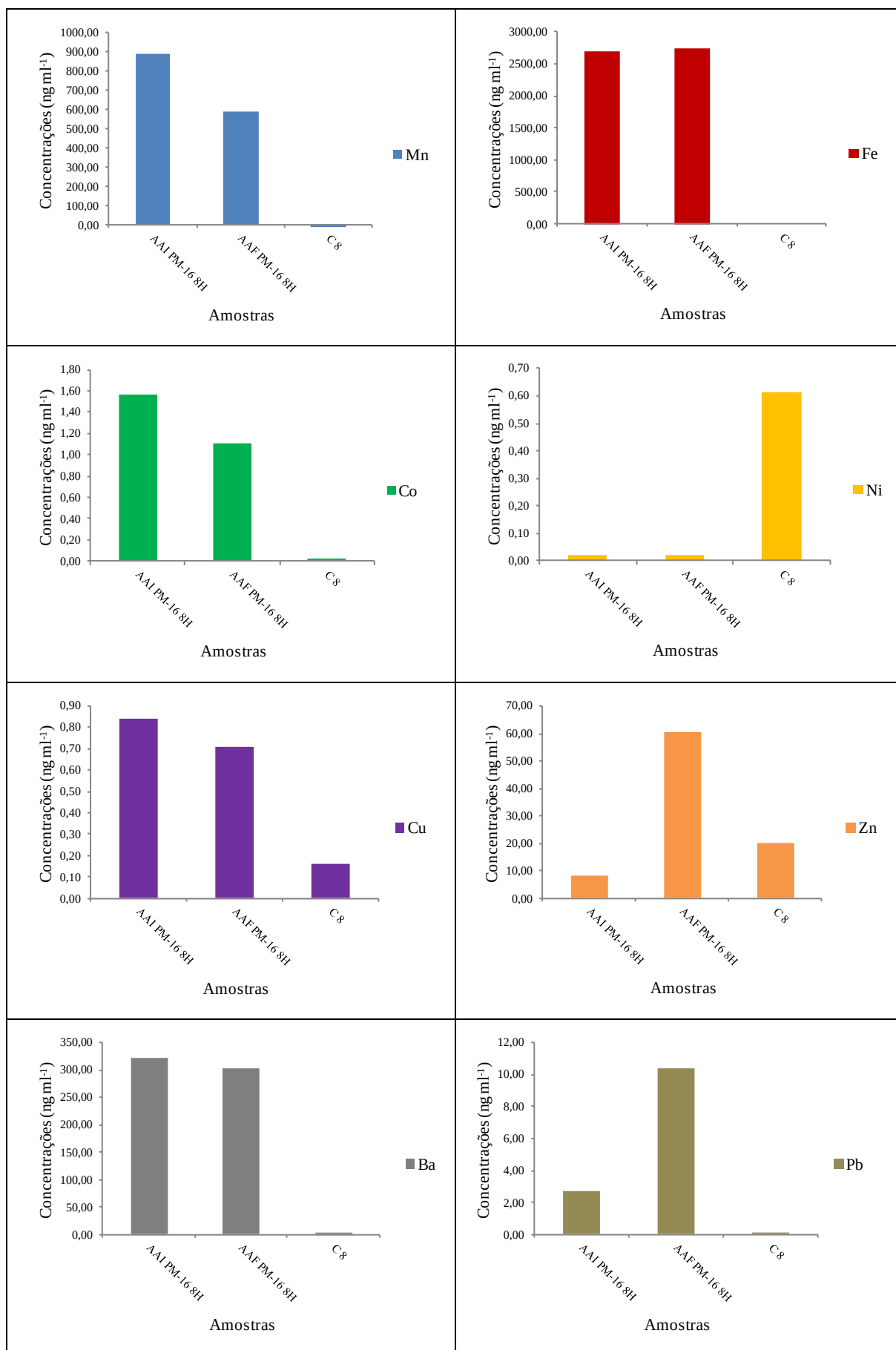
Como relatado anteriormente, estas concentrações mais elevadas podem eventualmente refletir a grande variação observada no momento 0 hora e após 4 horas da coleta da amostra de água inicial. Como a concentração calculada para os dispositivos representam a massa acumulada em um intervalo de tempo, nesse caso 4 horas, pode ter ocorrido um aumento na concentração da água subterrânea que não foi detectado na amostra pontual, mas é detectado pela DGT. No entanto, não foi encontrada na literatura referência a essa variação de concentração em amostragens pontuais dentro de um intervalo tempo relativamente pequeno (horas).

Figura 42. Concentrações de metais corrigidas pela DBL calculada – 4 horas de imersão



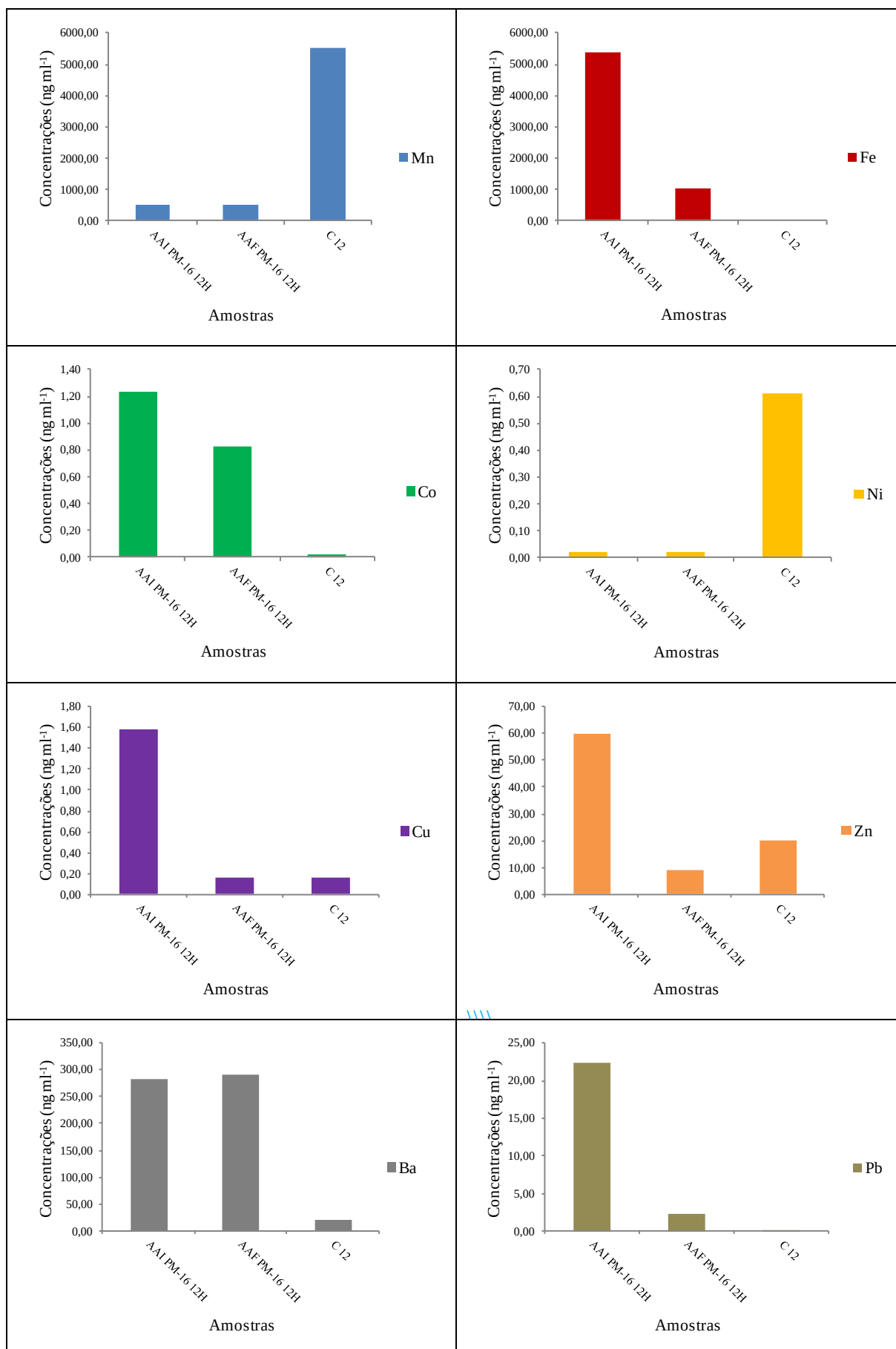
Para a imersão de 8 horas, observa-se que a DBL foi negativa para Mn, Fe e Ba, enquanto que para os demais elementos não foi possível calcular, pois estavam abaixo do LD. Aplicando a equação (7), apenas o Cu apresentou concentração um pouco mais elevada, mas ficou muito abaixo das concentrações das amostras de água inicial e final. Para os demais elementos não houve correção das concentrações (Figura 43).

Figura 43. Concentrações de metais corrigidas pela DBL calculada – 8 horas de imersão



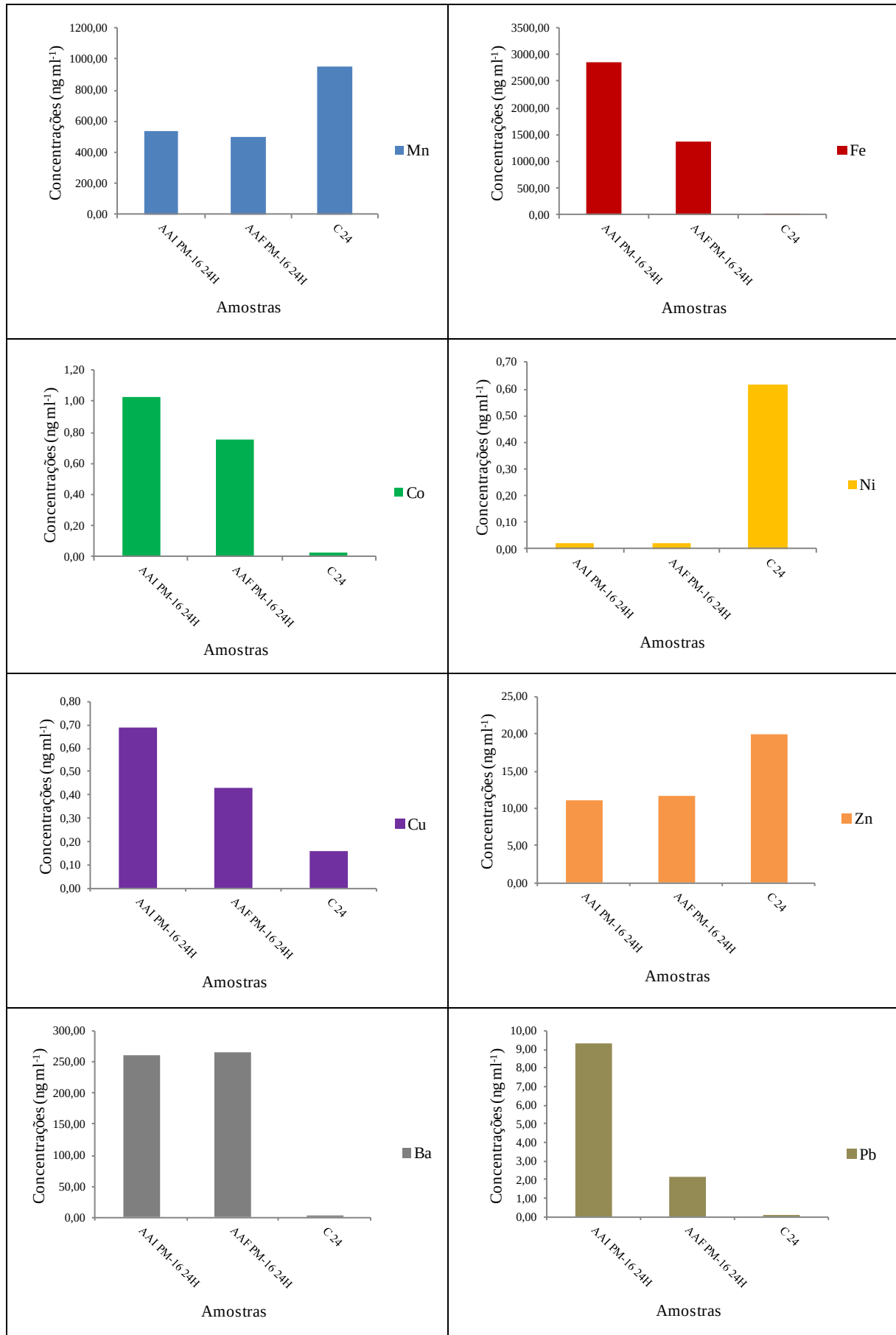
Observa-se na Figura 44 que as concentrações corrigidas pela equação (7), para cada elemento e tempo de 12 horas não foram adequadas. Isso se deve ao fato de não ter sido possível calcular a DBL para Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Ba, porque foram negativas ou porque as concentrações foram menores do que o LD. O Mn apresentou concentração superior às detectadas nas amostras pontuais de água subterrâneas e espessura de DBL calculada relativamente elevada (1,36 cm) que foi considerada anômala.

Figura 44. Concentrações de metais corrigidas pela DBL calculada – 12 horas de imersão



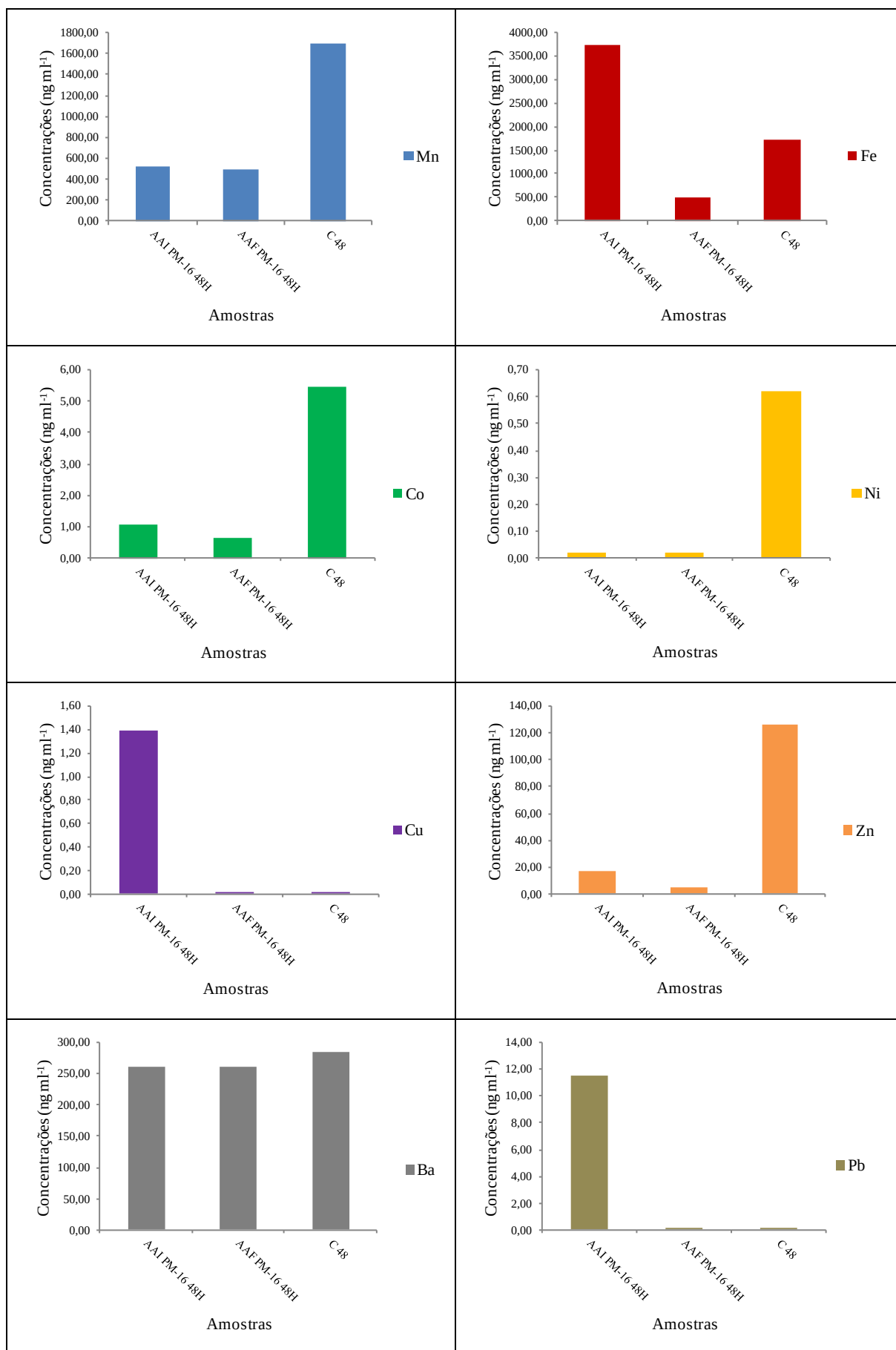
Novamente, as concentrações calculadas para as amostras obtidas pela técnica DGT não pareceram adequadas para os elementos traços analisados para o período de 24 horas de imersão (Figura 45). Isso pelo fato de que as concentrações para as amostras dos dispositivos ou foram maiores do que as da água subterrânea (amostras pontuais) ou praticamente não houve difusão dos elementos para os dispositivos. Foi possível calcular a DBL apenas para Mn (0,07 cm) e Co (0,14 cm).

Figura 45. Concentrações de metais corrigidas pela DBL calculada – 24 horas de imersão



Para o período de 48 horas de imersão (Figura 46), foi possível calcular a DBL para Mn, Fe, Co, Zn e Ba. Mesmo que a espessura da DBL calculada para o Mn tenha sido de 0,15 cm, a concentração deste elemento foi maior na amostra proveniente do dispositivo que na amostra pontual. O mesmo ocorreu para o Co, cuja espessura da DBL foi de 0,11 cm. As DBL calculadas para Fe, Zn e Ba foram relativamente espessas (0,36 cm), considerando que na literatura são relatadas espessuras de 0,04 a 1,0 cm.

Figura 46. Concentrações de metais corrigidas pela DBL calculada – 48 horas de imersão



As Figuras 42 a 46 mostram que as concentrações corrigidas pela espessura das DBL calculadas pela equação (6), não foram representativas. Para a maioria dos elementos e nos diferentes períodos de imersão, a concentração corrigida para as amostras dos dispositivos foi mais elevada do que as concentrações dos elementos nas amostras pontuais de água. Nos casos em que as concentrações das amostras dos dispositivos foram menores, não houve correção apropriada pela DBL calculada.

Warnken et al. (2006), realizaram a investigação sistemática da espessura da DBL em soluções sintéticas. Abaixo de 100 rpm, verificaram que a DBL aumentou significativamente, aproximando-se de 1,5 mm em uma solução não agitada. Incluindo a DBL no cálculo, a concentração da solução foi superestimada, indicando um erro mais sistemático que afetou todas as espessuras de gel uniformemente. Para estudos cujas concentrações com alta precisão são necessárias, como para cálculos de especiação, e onde diferentes espessuras de camada de difusão devem ser usadas, um tratamento mais completo dos dados deve ser realizado.

5.2.6 Cálculo da DBL através do coeficiente angular considerando a relação massas retidas *versus* tempo de imersão

Da mesma forma que se fez com os resultados dos ensaios em laboratório, foi calculada uma espessura média de DBL para os diferentes períodos de imersão por meio das curvas de imersões para os elementos analisados, a fim de observar a existência ou não de correlação linear entre as amostras.

As Figuras 57 a 59 mostram a relação massa retida (ng) *versus* tempo (h) para cada um dos elementos considerados neste estudo, contidos nas amostras dos dispositivos com géis difusivos de espessuras de 0,08 cm e 0,16 cm. Foram elaborados os gráficos considerando o período de até 96 horas (que corresponde à soma dos períodos amostrados).

Figura 47. Massa retida (ng) vs. tempo (h) – Mn

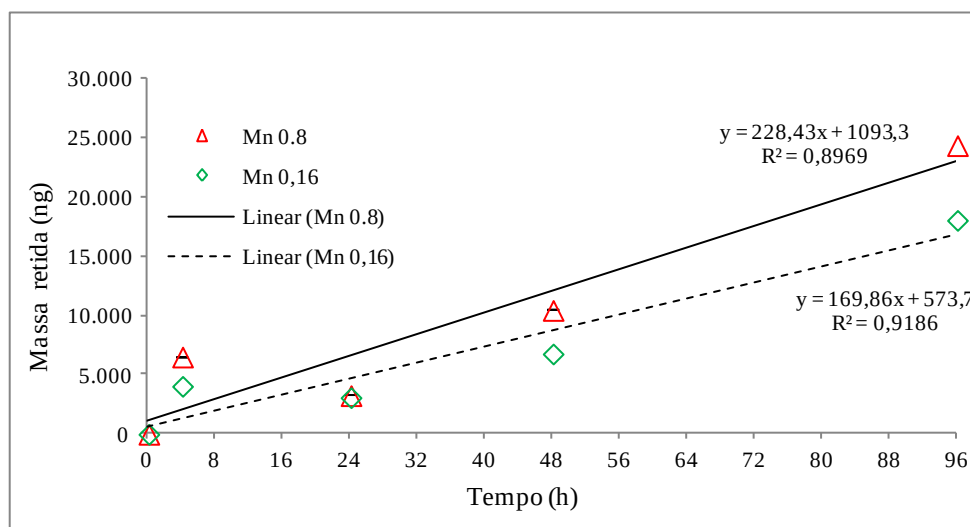


Figura 48. Massa retida (ng) vs. tempo (h) – Co

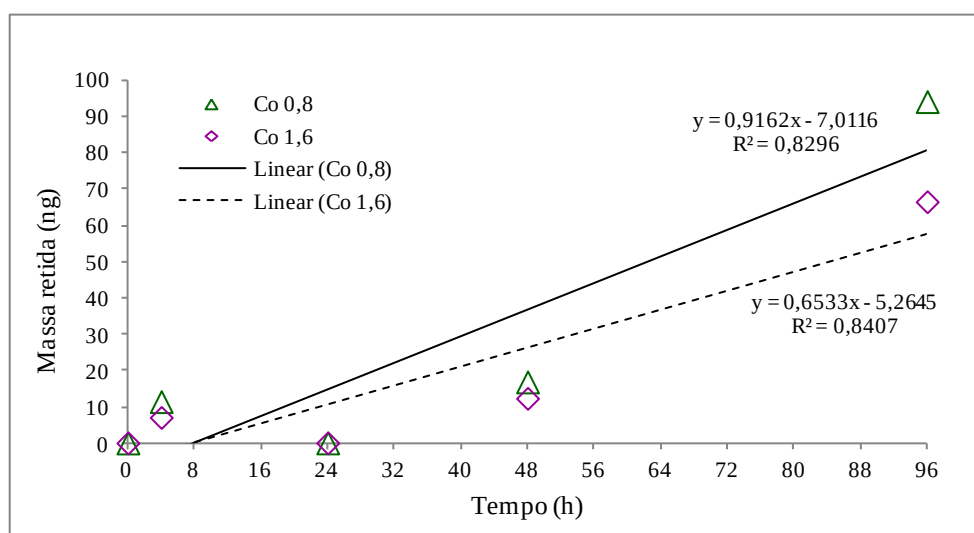
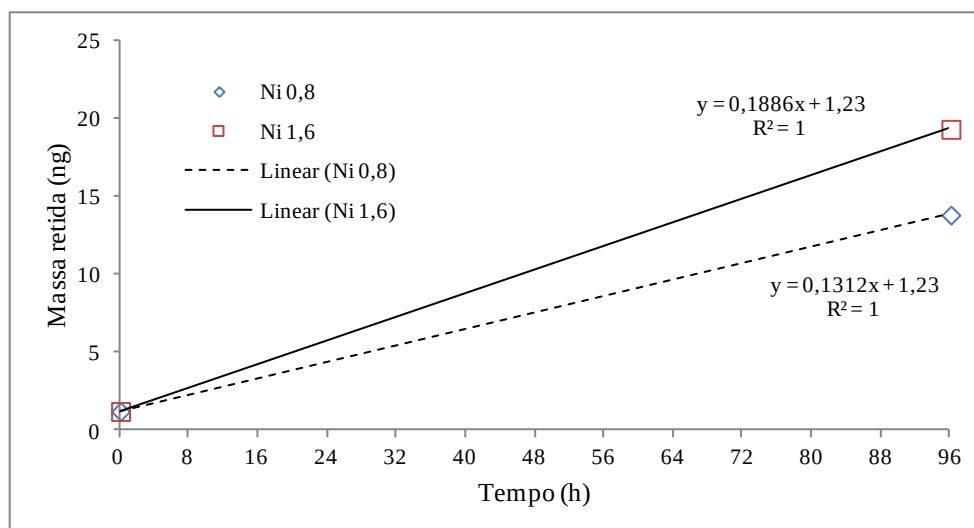


Figura 49. Massa retida (ng) vs. tempo (h) – Ni



Observa-se uma boa correlação linear para os elementos Mn, Co e Ni. Já para os demais elementos detectados (Zn, Cu, Ba, Fe e Pb) não foi possível obter uma boa curva de imersão, uma vez que baixos valores de correlação linear (R^2), sendo, portanto, desconsiderados.

5.2.7. Cálculo das concentrações considerando DBL e o coeficiente angular a partir da relação massas retidas *versus* tempo

Uma vez observado o acúmulo linear da massa retida, e que a DBL deve ser a mesma para todos os tempos de imersão, foi calculada a espessura das DBL por meio do coeficiente de angular das retas (α) obtidas para os dispositivos contendo um e dois géis difusivos, através da Equação (8).

A Tabela 12 mostra as DBL calculadas pela equação (8) para os elementos que apresentaram boa correlação linear, considerando o período de imersão contínuo até 96 horas.

Tabela 12 - DBL calculada pela equação (8) usando o coeficiente angular das retas a partir dos gráficos massa retida (ng) vs. tempo (h)

	Mn	Co	Ni
α 0,8	228,43	0,92	0,19
α 1,6	169,86	0,65	0,13
DBL (cm)	0,14	0,10	0,08
DBL média (cm)	0,10		

α 0,8: coeficiente angular da equação da reta dos dispositivos de um difusivo

α 1,6: coeficiente angular da equação da reta dos dispositivos de dois difusivos

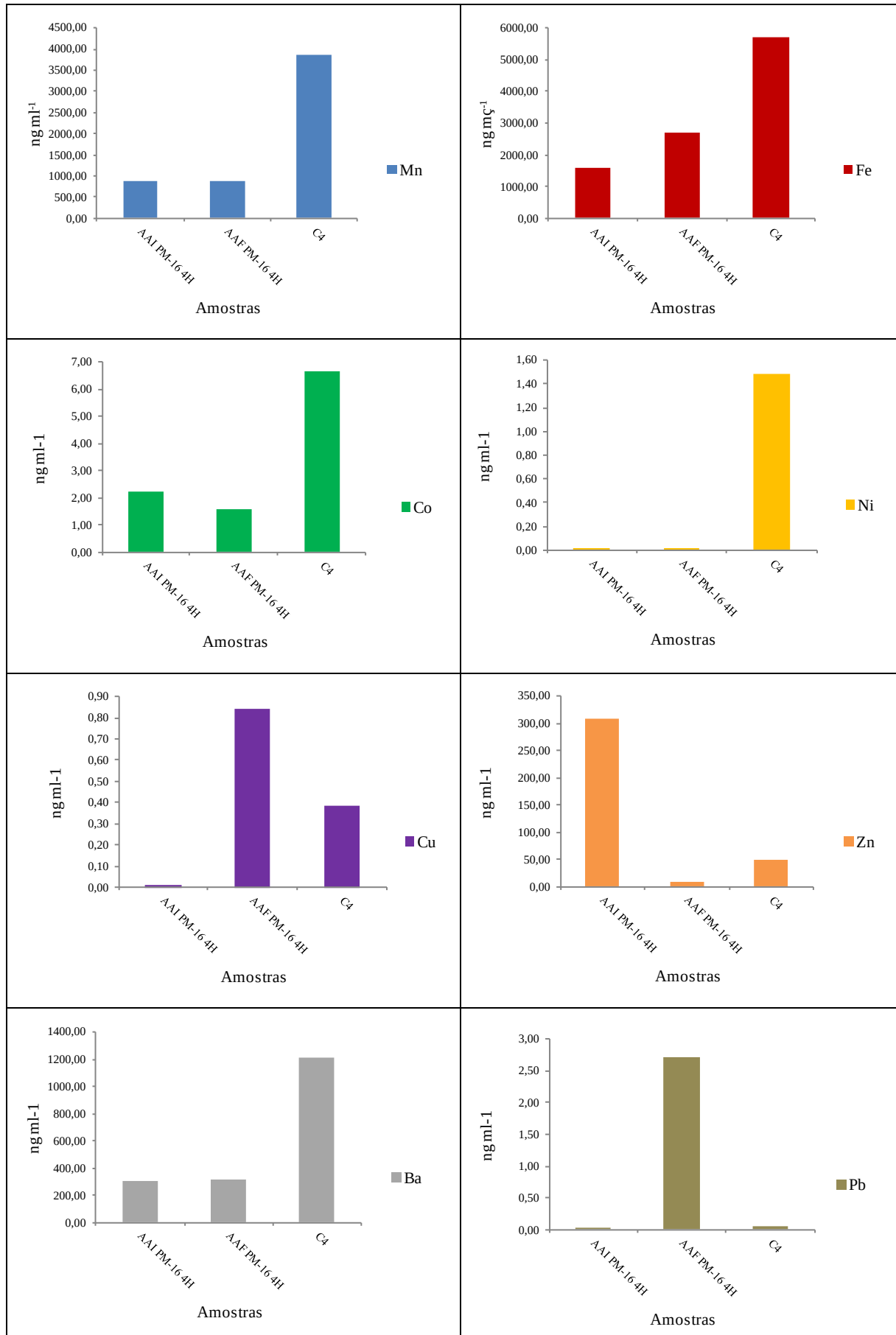
Os elementos Cu, Ba, Zn, Fe e Pb não foram considerados no cálculo da DBL média, pois seus gráficos não mostraram boa correlação linear entre os resultados obtidos a partir dos dispositivos de um e dois géis difusivos.

As Figuras 50 a 54 mostram comparações de concentração da água subterrânea inicial (coletada antes da imersão dos dispositivos) e concentração da água subterrânea final (coletada após a retirada dos dispositivos), com as concentrações das amostras dos dispositivos de dois géis difusivos utilizando a espessura da DBL média de 0,10 cm, obtida utilizando-se a média dos coeficientes angulares.

Para o período de 4 horas de imersão e usando a espessura da DBL de 0,10 cm nota-se que no geral as concentrações corrigidas foram maiores do que as determinadas na água subterrânea. Apenas o Cu e o Zn apresentaram concentração calculada para as amostras dos dispositivos que estaria entre uma média das concentrações desses elementos nas amostras

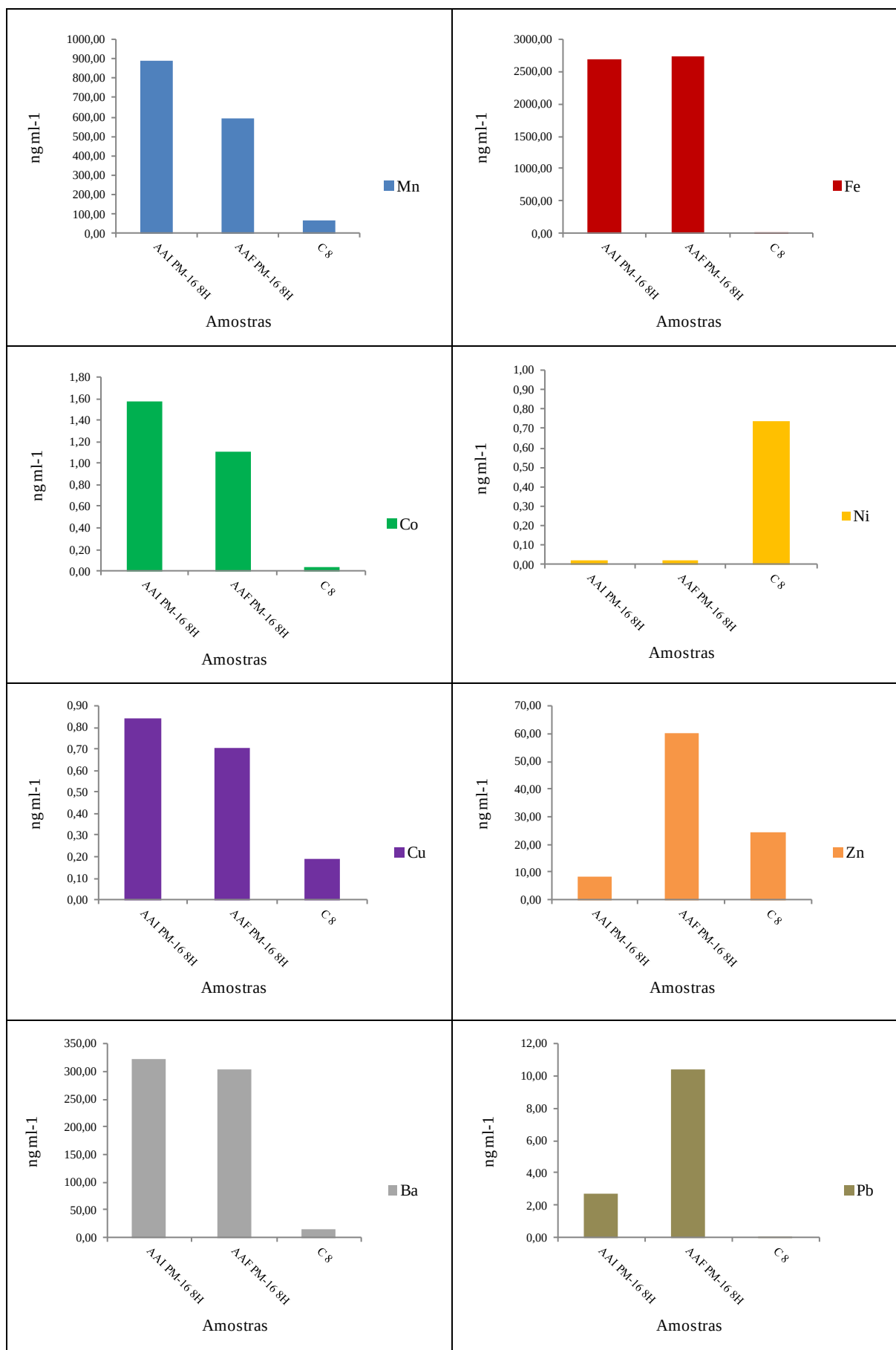
pontuais de água, haja vista que houve grande variação entre a concentração da amostra de água coletada antes (AAI) e depois (AAF) da retirada dos dispositivos (Figura 50).

Figura 50. Concentrações de metais calculadas com a DBL de 0,10 cm - 4 horas de imersão



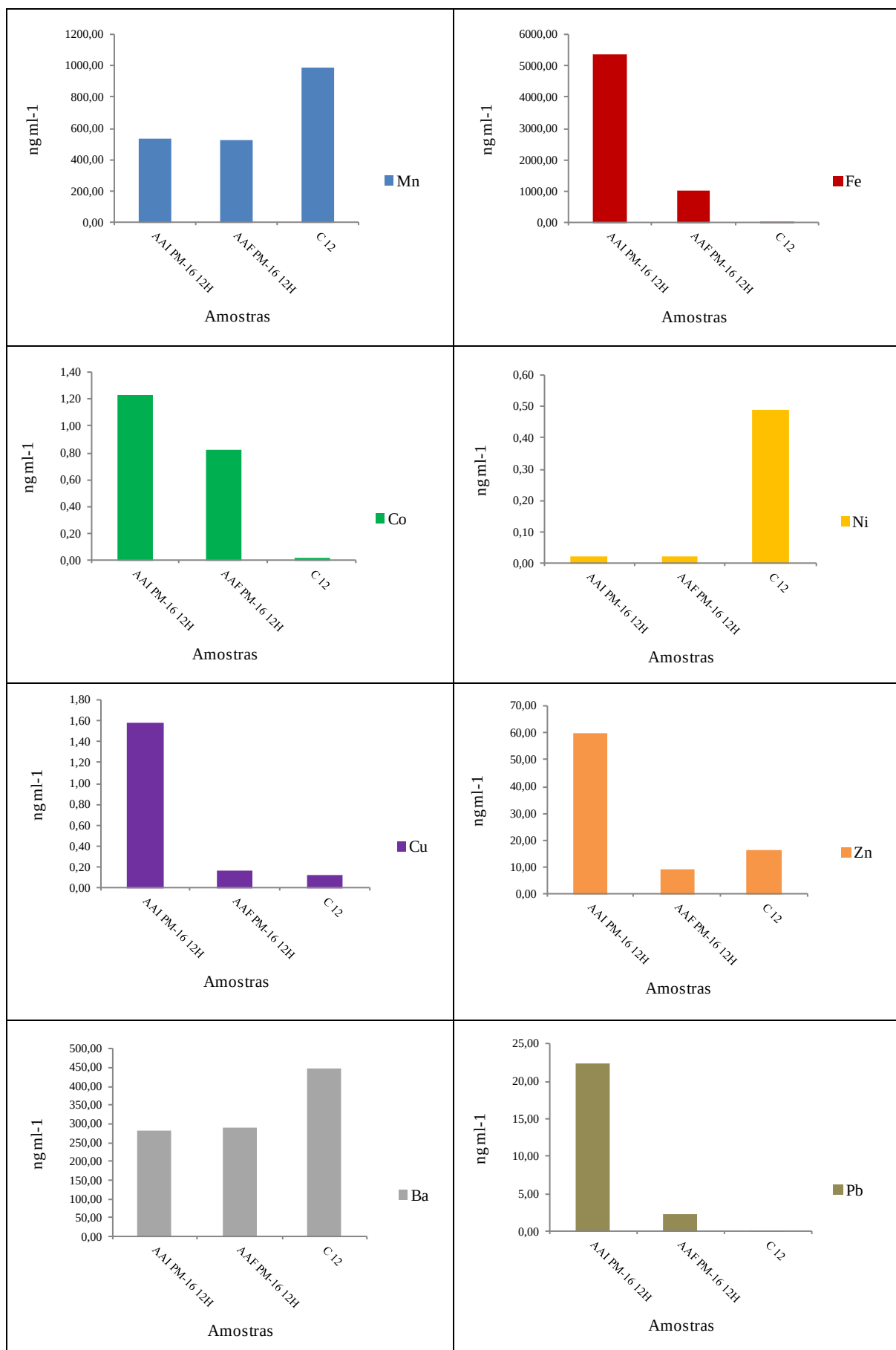
Para o período de 8 horas de imersão apenas a concentração do Zn foi aparentemente corrigida. A concentração de Ni calculada para as amostras dos dispositivos foi maior que a da amostra pontual de água. Para os demais elementos as concentrações calculadas a partir das amostras dos dispositivos permaneceram menores do que a da água indicando que a DBL utilizada para correção não foi adequada (Figura 51).

Figura 51. Concentrações de metais calculadas com a DBL de 0,10 cm - 8 horas de imersão



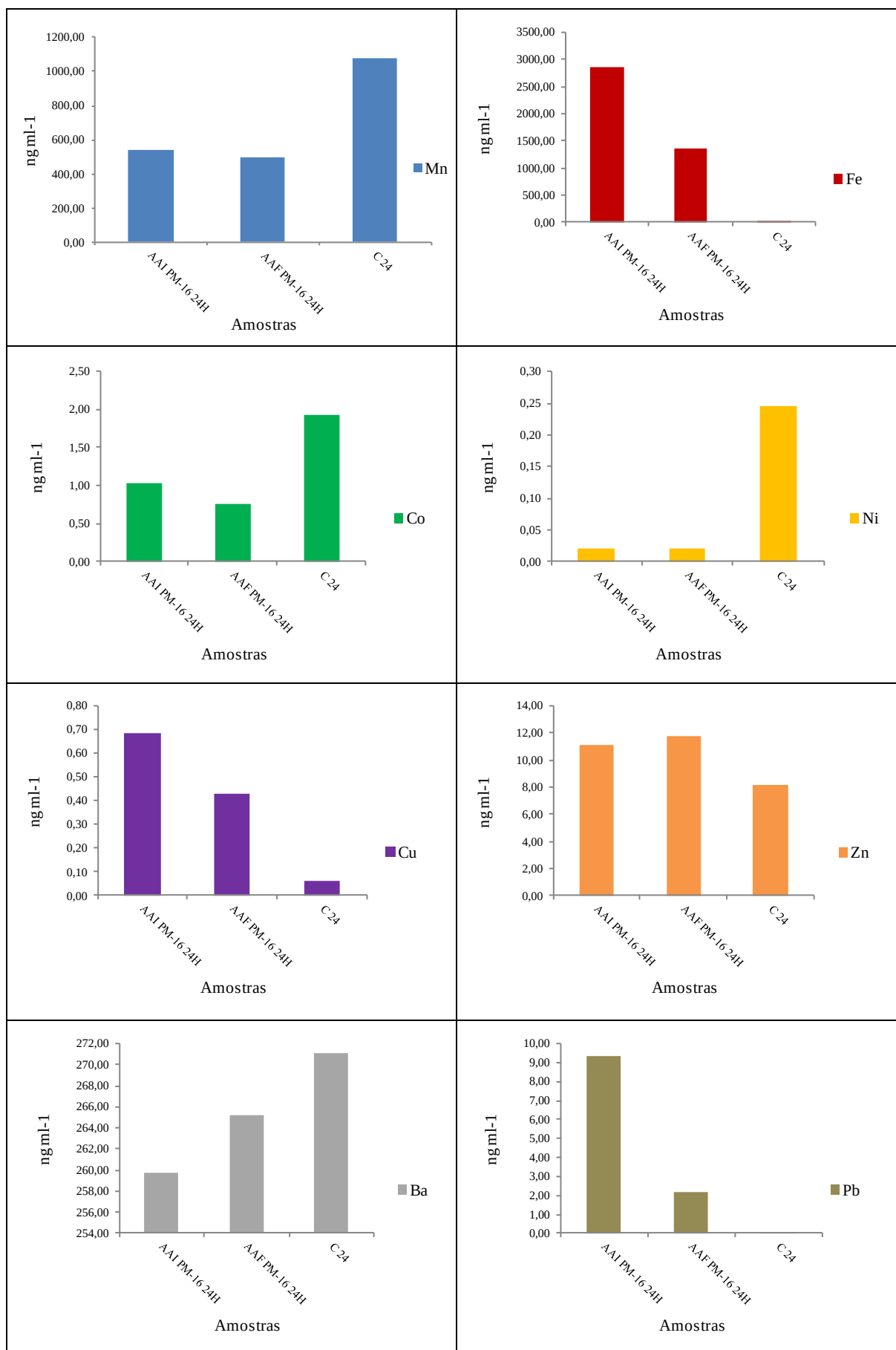
Para a imersão de 12 horas novamente apenas a concentração do Zn foi aparentemente corrigida. As concentrações de Mn, Ni e Ba calculadas para as amostras dos dispositivos, foram maiores que a da água. Para os demais elementos as concentrações calculadas para as amostras dos dispositivos permaneceram menores que a da água indicando que a DBL não foi adequada para a correção das concentrações. Não houve difusão de Pb e Fe para os dispositivos (Figura 52).

Figura 52. Concentrações de metais calculadas com a DBL de 0,10 cm - 12 horas de imersão



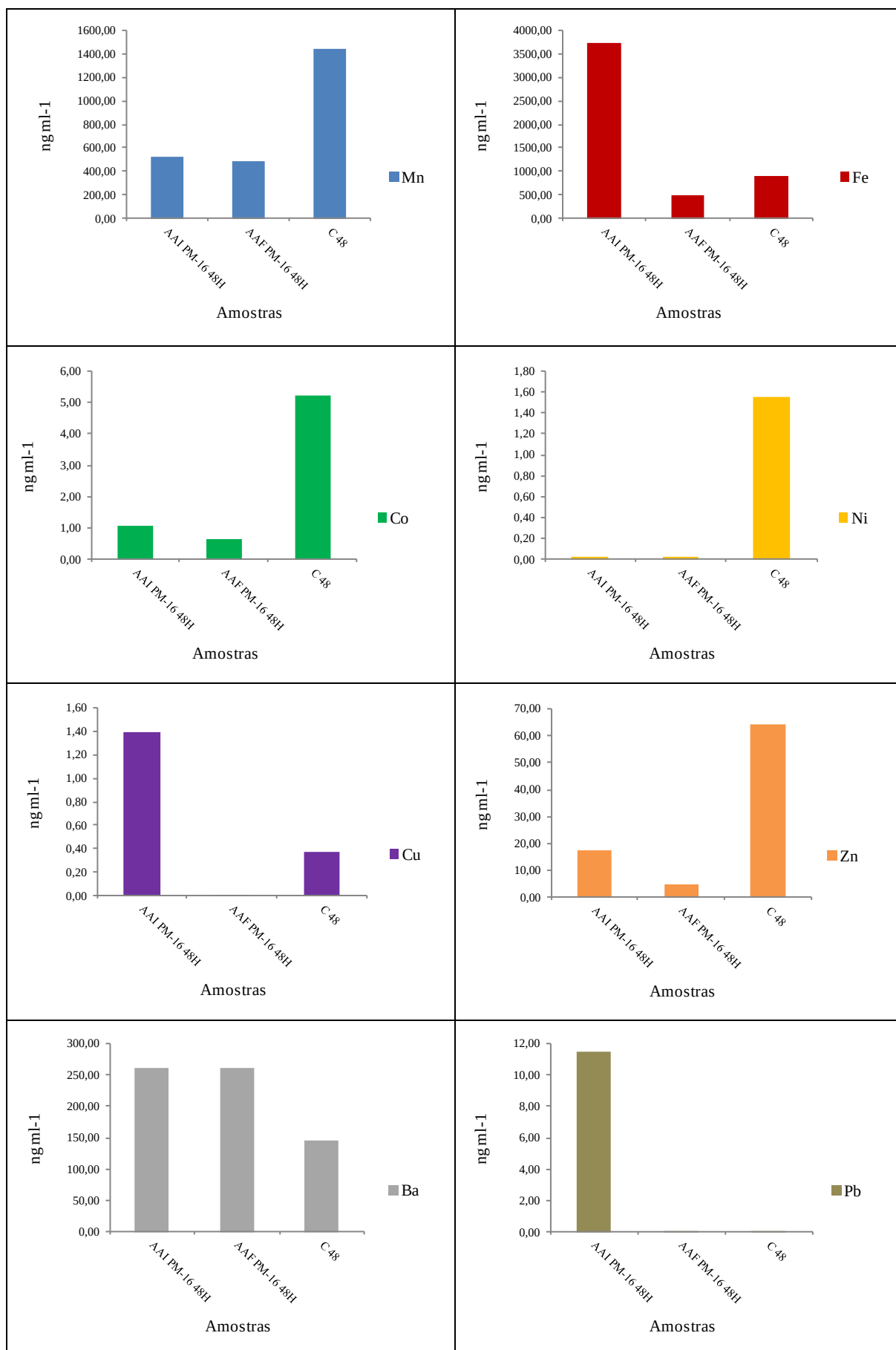
Para a imersão de 24 horas novamente apenas a concentração do Zn foi aparentemente corrigida. As concentrações de Mn, Co, Ni e Ba calculadas para as amostras dos dispositivos foram maiores que a das amostras pontuais da água. Para os demais elementos, as concentrações calculadas para as amostras dos dispositivos permaneceram menores do que a da água, indicando que a DBL de 0,10 cm não foi adequada para a correção das concentrações. Não houve difusão de Pb e Fe para os dispositivos (Figura 53).

Figura 53. Concentrações de metais calculadas com a DBL de 0,10 cm - 24 horas de imersão



Para a imersão de 48 horas, apenas as concentrações de Ba, Fe e Cu foram aparentemente corrigidas, mas mesmo assim ficaram menores do que as concentrações detectadas nas amostras pontuais de água. As concentrações de Mn, Co, Ni e Zn calculadas para as amostras dos dispositivos foram maiores do que a da água. Não houve difusão para Pb para os dispositivos (Figura 54).

Figura 54. Concentrações de metais calculadas com a DBL de 0,10 cm - 48 horas de imersão



Nas Figuras 50 a 55, observa-se que de modo geral não houve correção satisfatória das concentrações mesmo utilizando-se uma única DBL média de 0,10 cm.

No presente estudo, apesar dos tempos de imersão dos dispositivos terem sido inferiores ao do trabalho de Ghestem et al. (2012), a DBL média calculada a partir do coeficiente angular das retas está na mesma ordem de grandeza (0,10 cm).

Quanto as concentrações determinadas no trabalho de Ghestem et al. (2012), foi relatado que os resultados foram muito contrastantes em relação ao elemento considerado e também em relação à diferença com os resultados de amostragem pontual antes e depois da imersão. O mesmo aconteceu no presente estudo.

Para os autores (GHESTEM et al., 2012), a relação deve ser certamente dependente da especiação do elemento em solução (formas de oxiânions, por exemplo) e/ou do valor não adequado do coeficiente de difusão aplicado no contexto de água subterrânea. A interpretação quantitativa dos resultados da DGT nesse contexto pareceu difícil devido à aparentemente não desprezível DBL, à complexa especiação do elemento e/ou questão relacionada à adequação do coeficiente de difusão clássico.

Já no estudo realizado por Mengistu et al. (2012), amostradores DGT foram imersos por 72 horas em um furo de sondagem, pântano, um riacho e um lago e foram coletadas amostras pontuais nos mesmos locais. Os resultados mostram que as concentrações da maioria dos metais traços registrados nas amostras pontuais foram maiores em até 1 ordem de magnitude que os dados de concentração dos amostradores DGT. O resultado apoia a teoria de que metais ligados a compostos húmicos/orgânicos, metais coloidais complexos e metais sorvidos em outras partículas suspensas poderiam ter sido excluídos da difusão e capturados pelos amostradores DGT. As amostras pontuais, por outro lado, representam a concentração total de metal, incluindo complexos de metal não dissociados. A discrepância na concentração (menor em DGT do que em amostras pontuais) foi consistente para a maioria dos metais, diferente do observado no estudo atual.

Explicações individuais para as diferenças entre as concentrações das amostras dos dispositivos DGT e das amostras pontuais são consideradas especulativas por estes autores. No entanto, uma diferença de concentração clara e uniforme entre dados de DGT e amostras pontuais para a maioria dos metais traços foi observada em águas paradas em oposição a fluxo rápido. Quando as concentrações da amostra pontual e dos dispositivos DGT estão próximas, isso implica na ausência de fortes complexos ligantes inorgânicos ou orgânicos, em que a maioria das espécies de metais está na forma de íons livres ou radicais fracamente complexados, prontamente disponíveis para absorção biológica ou difusão e captura por amostradores DGT.

Problemas com amostragens foram relatadas em baixas forças iônicas ($<10^{-3}$ mol L⁻¹) durante o estágio inicial de desenvolvimento da técnica DGT. Usando géis de poliacrilamida padrão com reticulante derivado de agarose, foi relatado que as concentrações de alguns cátions foram superestimadas, bem como um comportamento errático (tanto estimativas superiores como inferiores) (POMMIER et al., 2021).

A precisão dos dados medidos pode ser melhorada usando diferentes coeficientes de difusão para as diferentes camadas (DBL, camada de hidrogel e camada de hidrogel impregnada com Chelex), desde que a espessura total seja superior a 1,5 mm, que é o caso em águas tranquilas e em sistemas altamente diluídos (GAABASS et al., 2009).

Desta forma, comparando os resultados obtidos com resultados disponíveis na literatura, observa-se que o comportamento dos elementos traços analisados no poço de monitoramento *in situ* não está de acordo com o esperado na técnica DGT.

As amostras de água subterrânea coletadas pontualmente apresentaram diferenças em suas concentrações em períodos de horas, podendo refletir um comportamento diferente dos elementos traços no ambiente subterrâneo. Algumas concentrações dos dispositivos DGT foram superiores às das amostras pontuais, fato este que não era esperado.

Dentre as explicações para os resultados de baixa concentração dos elementos traços nos dispositivos pode-se considerar a complexa especiação dos elementos e provavelmente a adequação do coeficiente de difusão clássico em ambiente de água subterrânea. A baixa força iônica calculada para a água subterrânea local também pode ter afetado os resultados.

6 CONCLUSÕES

A determinação das concentrações de íons metálicos livres usando a técnica DGT requer medições de massa de metal acumulada na resina, da temperatura da água e do tempo de implantação, além de uma série de cálculos de fluxo. Nas águas estagnadas ou de fluxo lento, é necessário implantar amostradores com diferentes espessuras de gel difusivo para reduzir as incertezas causadas pela presença da DBL.

Em alguns casos, no entanto, especialmente quando as concentrações de metais dissolvidos no ambiente são baixas, outras incertezas são introduzidas pela abordagem de dupla espessura.

Para os testes realizados em laboratório, quando as concentrações foram calculadas através da equação clássica da DGT, a qual se aplica a fluxos turbulentos, nos quais a DBL é desprezível, as concentrações para as amostras dos dispositivos foram menores do que a da solução. Dessa forma ficou evidenciado que a espessura da DBL precisa ser calculada para a correção das concentrações obtidas a partir dos dispositivos DGT.

O cálculo da espessura da DBL, para cada elemento, pela equação clássica, por vezes apresentou valor negativo ou não foi possível de ser calculado. Isso ocorreu quando o erro analítico foi elevado ou quando a massa retida no dispositivo de dois géis difusivos foi maior do que a massa retida no dispositivo contendo um gel difusivo, mas as massas não eram significativamente diferentes entre si.

As concentrações calculadas através da equação (7), que leva em consideração as DBL específicas para cada elemento, apresentaram melhores correções e foram mais semelhantes às concentrações da solução preparada se comparadas às concentrações calculadas em que não se considerou a presença de DBL.

Em princípio, a DBL calculada deve ser a mesma para todos os metais, em todos os períodos de imersão. Portanto, foi também utilizado o valor médio calculado (de valores aceitáveis de DBL) para todos os casos.

Uma vez observado que para a imersão de 24 horas houve uma boa correção das concentrações nos dispositivos, optou-se por calcular as concentrações para todos os períodos de imersões usando a média aritmética das espessuras das DBL de 24 horas ($0,08 \pm 0,03$ cm). Os resultados mostraram que as concentrações corrigidas por uma única espessura de DBL apresentaram maior correlação com a concentração da solução preparada.

Outra forma proposta para o cálculo de uma única DBL para os diferentes períodos de imersão foi através da elaboração das curvas de imersão para os elementos considerados, a fim de observar a existência ou não de correlação linear entre as amostras coletadas nos dispositivos. Dessa forma, pode-se obter uma DBL média para o tempo de até 48 horas. Com exceção do Ni e do Cu, observou-se que, para os demais elementos, houve uma boa correlação linear (R^2 entre 0,95-0,99) entre massa retida e tempo de amostragem. Isso indica que a primeira Lei de Fick foi seguida e, conseqüentemente, foi possível utilizar os dados obtidos para se determinar a espessura da DBL.

A espessura da DBL média calculada pelos coeficientes angulares foi de 0,06 cm. As concentrações dos elementos analisados foram corrigidas com esta nova DBL e verificou-se que as correções das concentrações foram mais apropriadas a partir de 8 horas de imersão.

A DGT foi também aplicada *in situ* em um poço de monitoramento de água subterrânea.

Por meio da coleta de amostras pontuais de água no tempo dado como 0 hora e depois de 4, 12, 24, 48, 96, 100, 105 e 116 horas, foi possível verificar que a concentração dos elementos traços identificados sofreram grande variabilidade no decorrer do tempo. De forma geral, nota-se uma variação nas concentrações durante as primeiras 48 horas, e posteriormente uma tendência de queda e estabilização das concentrações para alguns elementos.

Quando calculadas as concentrações com o uso da equação clássica da DGT, a qual se aplica a fluxos turbulentos, onde a DBL é desprezível, diferentemente dos resultados dos ensaios realizado em laboratório, não se observou para os resultados dos dispositivos imersos *in situ* no poço PM-16 o comportamento esperado, qual seja, que em sistemas sem agitação a medida da concentração de metais deve ser próxima de 50% (GIMPEL et al., (2001)), indicando que a espessura DBL é semelhante à espessura do meio difusivo.

Em muitos casos observou-se que praticamente não houve difusão dos elementos traços para os dispositivos.

Algumas concentrações dos elementos traços medidas a partir das amostras dos dispositivos foram maiores do que as das amostras pontuais coletadas antes e após a imersão. Esse fato pode eventualmente ser explicado por um aumento das concentrações de alguns elementos em questão de horas.

As concentrações corrigidas pela espessura da DBL específica para cada elemento, calculada pela equação (7), não foram representativas. Para a maioria dos elementos e nos diferentes períodos de imersão, a concentração corrigida por essas espessuras de DBL foi mais elevada do que as concentrações dos elementos nas amostras pontuais de água. Nos casos em

que as concentrações das amostras dos dispositivos foram menores, não houve correção apropriada pela DBL calculada.

Houve uma boa correlação linear para os elementos Mn, Co e Ni. A DBL média calculada a partir dos coeficientes angulares obtidos foi de 0,1 cm. No geral, a aplicação dessa DBL para correção das concentrações não se mostrou adequada.

De modo geral, comparando os resultados obtidos no presente estudo aos disponíveis na literatura, foi observado que quando aplicado no poço de monitoramento *in situ*, o comportamento geral dos elementos traços analisados diferem do esperado para a técnica DGT.

Dentre as interferências ocorridas no experimento apresentado pode-se considerar a baixa força iônica na água local, a presença de coloides impedindo a difusão através do filtro, a complexa especiação dos elementos e, ainda, a questão relacionada à adequação do coeficiente de difusão clássico em ambiente de água subterrânea.

Com os resultados obtidos no presente estudo, conclui-se que a proposta de calcular a espessura da DBL através do coeficiente angular das retas nas curvas de imersões dos dispositivos mostrou-se apropriada. Apesar dos resultados *in situ* terem sido diferente dos resultados realizados no laboratório em ambiente controlado, a DGT apresentou-se como uma boa técnica de *screening* para a água subterrânea.

REFERÊNCIAS

- ALFARO-DE LA TORRE, M.C.; BEAULIEU, P.-Y.; TESSIER A. **In situ measurement of trace metals in lake water using the dialysis and DGT techniques**, *Analytica Chimica Acta*. v. 418 (1) p. 53–68. 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15847:2010 Amostragem de Água Subterrânea em Poços de Monitoramento – Métodos de Purga**. 1. ed., Rio de Janeiro, 15 p.
- BIO-RAD LABORATORIES. **Chelex® 100 and Chelex 20 Chelating Ion Exchange Resin**. Instruction Manual. LIT200 Rev B, p1-24. Disponível em: <<http://www.bio-rad.com/webroot/web/pdf/Isr/literature/LIT200.pdf>>
- CLEARY, R.B. **Águas subterrâneas**. Princeton Groundwater, Inc. p.117. (informação página 2).
- DAVISON, W.; ZHANG, H. **In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels**. *Nature*. v.367, p.546-548, 1994.
- DAVISON, W.; ZHANG, H. **Progress in understanding the use of diffusive gradients in thin films (DGT) – back to basics**. *Environmental Chemistry*. v.9, p.1-13, 2012.
- DGT RESEARCH®. **Background and Theory of DGT**. Disponível em: <<https://www.dgtresearch.com/background-and-theory-of-dgt/>>. Acesso em: jan. 2018.
- DGT RESEARCH LTD. **DGT for measurements in waters, soils and sediments**. Lancaster, UK. Disponível em: <<http://www.dgtresearch.com/diffusion-coefficients/>>. Acesso em: jan. 2018.
- GAABASS, I.; MURIMBOG, J. D.; HASSAN, N. M. **A study if Diffusive Gradients in thin Films for the chemical speciation of Zn(II), Cd (II), Pb(II), and Cu (II): The Role of Kinetics**. *Water Air Soil Pollut. V.202* p.131-140. 2009.
- GARMO Ø.A., RØYSET, O.; STEINNES, E. **Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements**. *Analytical Chemistry*.v 75, p. 3573-3580; 2003.
- GARMO, Ø.A., NAQVI, K.R., RØYSET, O., STEINNES, E. **Estimation of diffusive boundary layer thickness in studies involving diffusive gradients in thin films (DGT)**. *Analalytical and Bioanalytical Chemistry*. v. 386, 2233-2237. 2006.
- GHESTEM, J. P.; LAURIOUX, T., CAPDEVILLE, r. **Monitoring of trace element in groundwater by DGT**. 4 th International Passive Sampling Workshop and Symposium (IPSW 2011). May 2011. Krakaw, Poland. fahal-00663829f. Submitted on 27 Jan 2012.
- GIMPEL, J.; ZHANG, H.; HUTCHINSON, W.; DAVISON, W. **Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique**. *Analytica Chimica Acta*, v. 448, n. 1–2, p. 93–103, 2001.

GRIFFIN, R. A; JURINAK J.J. **Estimation of activity coefficients from the electrical conductivity of natural aquatic systems and soil extracts.** Soil Science. New Brunswick, v. 116, n1. P.1-5, 1973.

INAP (International Network for Acid Prevention). **Diffusive Gradients in Thin-films (DGT): A technique for Determining Bioavailable Metal Concentrations.** p.145. 2002. Disponível em: <<http://www.inap.com.au>>

ITRC (*Interstate Technology & Regulatory Council*). . **Technology Overview of Passive Sampler Technologies.** DSP-4. Washington, D.C.: In: Interstate Technology & Regulatory Council, Authoring Team., Columbia, 115p. 2005.

ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). **Protocol for Use of Five Passive Samplers to Sample for a Variety of Contaminants in Groundwater.** DSP-5. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Diffusion/Passive Sampler Team., Columbia, 121p. 2007. Disponível em: <www.itrcweb.org >

MULDER, J.; JANSEN, B.; VERSTRATEN, J.M. **Organic complexation of Al³⁺ and Fe in acidic soil solutions-Comparison of diffusive gradient in thin films analyses with Models V and VI predictions.** Analytica Chimica Acta,v.498,n 1-2,p.105- 117. 2003.

LUCAS, A. R.; REID, N. SALMON, S. U.; RATE, A. W. **Quantitative assessment of the Distribution of Dissolved Au, As and Sb in groundwater using the Difusive Gradients in Thin Films technique.** Environmental Science & Technology. v.48, n.20, p.12141-12149, 2014.

MENGISTU, H.; ROEYSET, O.; TESSEMA, A.; ABIYE, T. A.; DEMLIE M.B. **Diffusive gradient in thin films (DGT) as risk assessment and management tools in the central Witwatersrand Goldfield, South Africa.** Watare SA. V. 38 (1). P.15-22. 2012.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Águas subterrâneas, um recurso a ser protegido.** ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS PETROBRAS , 40 p.

PARRON, M.P.; MUNIZ, D.H.F.; PEREIRA, C.M. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água.** Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa Florestas. ISSN 1980-3958, Documento 232, Colombo – PR., 2011.

PETERS, A.J.; ZHANG, H. ; DAVISON, W. **Performance of the diffusive gradients in thin films technique for measurement of trace metals in low ionic strength freshwaters,** Analytica Chimica Acta. v. 418 (2) p. 237–244. 2003

POMMIER, A.; BUZIER R.; SIMON, S.; GUIBAUD, G. **Impact of low ionic strength on DGT sampling with standard APA gels: Effect of pH and analyte.** Talanta 222. 121413. P. 1-6. 2021.

SANTSCHI, P. H.; BOWER, P.; NYFFELER, U. P.; AZEVEDO, A.; BROECKER, W. S. **Estimates of the resistance to chemical transport posed by the deep-sea boundary layer.** Limnology and Oceanography. 28 (5), p.899-912, 1983.

SERVMAR Ambiental & Engenharia. **Relatório de Investigação Complementar e 1ª Campanha de Monitoramento Analítico Maio/2011**. MA/11483/11/LFT. p.25. 2011.

SOUZA, V. L.; LIMA, V.; HAZIN, C. A.; FONSECA, C. K. L.; SANTOS, S. O. **Biodisponibilidade de metais-traços em sedimentos: uma revisão**. Brazilian Journal of Radiation Sciences 03-1A (2015) 01-13.

TOGOLA, A. **Applicabilité de l'échantillonnage intégratif passif en eaux souterraines: essais sur sites Rapport final**. BRGM/RP-65661-FR, 37 p. 22 ill. 2016.

UHER, E.; TUSSEAU, M.H.; GOURLAY, C. **DGT measurement in low flow conditions: diffusive boundary layer and lability considerations**. Environmental Science Processes & Impacts. v.15. p. 1351-1358. 2013.

VRANA, B.; Mills, G. A., ALLAN, I. J.; DOMINIAK, E.; SVENSSON, K.; KNUTSSON, J.; MORRISSON, G.; GREENWOOD, R. **Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water**. Trends in Analytical Chemistry. Amsterdam. v.24. p. 845-868. 2005.

WARNKEN, K. W.; ZHANG, H.; DAVISON, W. **Accuracy of the Diffusive Gradients in Thin-Films Technique: Diffusive Boundary Layer and Effective Sampling Area Considerations**. Analytical Chemistry, vol. 78, p. 3780-3787, 2006.

WARNKEN, K. W., LAWLOR, A. J., LOFTS, S.; TIPPING, E.; DAVISON, W., ZHANG, H. **In situ speciation measurements of trace metals in headwater streams**. Environmental Science & Technology. Easton, v.43, p.7230-7236, 2009.

ZANARDO, A.; MONTIBELLER, C. C.; NAVARRO, G.R.B.; MORENO, M. M. T.; ROCHA, R. R.; Del ROVERI, C.; AZZI, A. A. **Formação Corumbataí na região de Rio Claro/SP: petrografia e implicações genéticas**. São Paulo, UNESP, Geociências, v. 35, n. 3, p.322-345, 2016.

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, p. 3391-4000, 1995.

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, vol. 72, p. 4447-4457, 2000.

REFERÊNCIAS CONSULTADAS

Associação Brasileira das Empresas de Consultoria e Engenharia Ambiental. **Amostragem de Água Subterrânea em Poços de Monitoramento**. Apostila de Curso fornecido pela Associação Brasileira das Empresas de Consultoria e Engenharia Ambiental. AESAS, São Paulo. (2009). Disponível em: <<https://www.geowater.com.br/img/artigos/pdf/pdf2.pdf>>

BALISTRIERI, L. S.; SEAL, R. R.; PIATAK, N. M.; PAUL, B. **Assessing the concentration, speciation and toxicity of dissolved metals during mixing of acid-mine**

drainage and ambient river water downstream of the Elizabeth Copper Mine, Vermont, USA. *Applied Geochemistry*. v. 22, p. 930–952, 2007.

CHAKRABORTY, P.; ZHAO, J.; CHAKRABARTI, C. L. **Copper and nickel speciation in mine effluents by combination of two independent techniques.** *Analytica Chimica Acta*. v. 636, n. 1, p. 70–76, 2009.

CONESA, H. M.; SCHULIN, R.; NOWACK, B. **Suitability of using Diffusive Gradients in thin Films (DGT) to study metal bioavailability in mine tailings: possibilities and constraints.** *Environmental Science Pollutant. Res. Int.* v. 17, p. 657–664, 2010.

DAHLQVIST, R.; ZHANG, H.; INGRID, J.; DAVISON, W. **Performance of the gradients in thin films technique for measuring Ca and Mg in freshwater.** *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, v.460, p.247-256, 2000.

MENEGÁRIO, A. A.; TONELLO, P. S.; DURRANT, S. F. **Use of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in agarose gel as a binding agent for diffusive gradients in thin films.** *Analytica Chimica Acta*, v. 683, n. 1, p. 107–112, 2010.

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

OMANOVIĆ, D.; PIŽETA, I.; VUKOSAV, P.; KOVÁCS, E.; FRANČIŠKOVIĆ-BILINSKI, S.; TAMÁS, J. **Assessing element distribution and speciation in a stream at abandoned Pb–Zn mining site by combining classical, in-situ DGT and modelling approaches.** *Science of The Total Environment*, v. 511, p.423–434, 2015.

PESCIM, G. F.; MARRACH G.; VANNUCI-SILVA, M.; MENEGÁRIO, A. A. **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, n. 5, p. 1581-1588. doi:10.1007/s00216-012-6248-4, 2012.

PESCIM, G. F.; MARRACH, G.; VANNUCI-SILVA, M.; SOUZA, L. A.; SONDERGAARD, J. **In situ measurements of labile Al and Mn in acid mine drainage using diffusive gradients in thin films.** *Analytical Chemistry*, v. 79, n. 16, p. 6419–6423, 2007.

TOGOLA, A. **Applicabilité de l'échantillonnage intégratif passif en eaux souterraines: essais sur sites Rapport final.** BRGM/RP-65661-FR, 37 p., 22 ill., 2016.

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

ZHANG, H.; DAVISON, W. **Use of diffusive gradients in thin-films for studies of chemical speciation and bioavailability.** *Environmental Chemistry*, vol. 12, p. 85-101, 2015.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Concentração média da solução preparada e concentrações a partir dos dispositivos calculada sem considerar a DBL

Tempo de imersão (h)	Amostra	Mn	SD - Mn	Co	SD - Co	Ni	SD - Ni	Cu	SD - Cu	Cd	SD - Cd
4	CSM	9,93	0,29	8,04	0,37	9,37	0,63	8,32	1,62	7,62	0,51
4	C4 0,8	3,81	0,60	3,37	0,20	7,73	1,10	4,41	1,77	4,02	0,30
4	C4 1,6	7,37	3,25	3,45	0,22	44,96	11,42	9,14	3,68	4,02	0,20
8	CSM	9,93	0,29	8,04	0,37	9,37	0,63	8,32	1,62	7,62	0,51
8	C8 0,8	2,16	2,12	3,32	0,05	5,55	2,08	1,82	0,21	2,43	2,59
8	C8 1,6	4,48	0,53	4,00	0,34	4,73	0,72	0,82	0,02	4,86	0,30
12	CSM	9,93	0,29	8,04	0,37	9,37	0,63	8,32	1,62	7,62	0,51
12	C12 0,8	4,31	0,99	3,34	1,11	4,08	0,84	2,72	0,29	4,29	1,32
12	C12 1,6	6,19	1,03	4,60	0,67	7,37	3,00	4,53	1,86	5,79	0,62
24	CSM	9,93	0,29	8,04	0,37	9,37	0,63	8,32	1,62	7,62	0,51
24	C24 0,8	4,25	0,47	3,52	0,14	3,09	0,31	1,86	0,15	4,11	0,18
24	C24 1,6	5,20	0,15	4,33	0,23	4,38	0,14	2,45	0,03	5,06	0,41
48	CSM	9,93	0,29	8,04	0,37	9,37	0,63	8,32	1,62	7,62	0,51
48	C48 0,8	4,46	0,24	4,67	0,12	3,79	0,28	4,80	0,22	4,72	0,08
48	C48 1,6	4,76	0,25	5,23	0,43	4,01	0,31	4,88	0,95	5,21	0,29

CSM: Média da concentração da solução preparada

C4 0,8: concentração calculada sem considerar a DBL para o dispositivo que continha 1 gel difusivo

C4 1,6: concentração calculada sem considerar a DBL para o dispositivo que continha 2 géis difusivos

SD: Desvio padrão

APÊNDICE B - Concentração média da solução preparada e concentrações corrigidas com DBL calculadas pela equação (4) para cada elemento

Tempo de imersão (h)	Amostra	Mn	SD - Mn	Co	SD - Co	Ni	SD - Ni	Cu	SD - Cu	Cd	SD - Cd
4	CSM	9,93	0,15	8,04	0,15	9,37	1,62	8,32	0,21	7,62	0,18
4	C4 1,6	7,17	0,15	4,02	0,15	-8,59	1,62	8,78	0,21	4,57	0,18
8	CSM	9,93	0,29	8,04	0,37	9,37	0,63	8,32	1,62	7,62	0,51
8	C8 1,6	6,09	0,14	5,73	0,11	5,49	0,27	1,80	0,13	6,70	0,15
12	CSM	9,93	0,29	8,04	0,37	9,37	0,63	8,32	1,62	7,62	0,51
12	C12 1,6	13,24	0,09	8,73	0,08	141,55	0,01	21,40	0,03	10,46	0,11
24	CSM	9,93	0,29	8,04	0,37	9,37	0,63	8,32	1,62	7,62	0,51
24	C24 1,6	7,76	0,14	6,40	0,12	8,85	0,07	4,02	0,06	7,54	0,13
48	CSM	9,93	0,29	8,04	0,37	9,37	0,63	8,32	1,62	7,62	0,51
48	C48 1,6	5,78	0,18	6,73	0,18	4,84	0,15	5,64	0,21	6,58	0,19

CSM: Média da concentração da solução preparada

C4 1,6: concentração calculada considerando a espessura da DBL calculada pela equação (4) para o dispositivo que continha 2 géis difusivos

SD: Desvio padrão

APÊNDICE C - Concentração média da solução preparada e concentrações corrigidas com DBL calculada a partir do coeficiente angular das retas (0,06 cm)

Tempo de imersão (h)	Amostra	Mn	SD - Mn	Co	SD - Co	Ni	SD - Ni	Cu	SD - Cu	Cd	SD - Cd
4	CSM	9,93	0,29	8,04	0,37	9,37	0,63	8,32	1,62	7,62	0,51
4	C4 1,6	9,87	2,59	4,62	0,61	60,20	33,67	12,25	3,58	5,38	0,82
8	CSM	9,93	0,29	8,04	0,37	9,37	0,63	8,32	1,62	7,62	0,51
8	C8 1,6	6,27	0,19	5,41	0,03	9,03	1,91	2,97	1,32	6,74	0,16
12	CSM	9,93	0,29	8,04	0,37	9,37	0,63	8,32	1,62	7,62	0,51
12	C12 1,6	8,29	0,89	6,16	0,51	9,86	2,28	6,07	1,16	7,76	0,55
24	CSM	9,93	0,29	8,04	0,37	9,37	0,63	8,32	1,62	7,62	0,51
24	C24 1,6	6,96	0,14	5,80	0,12	5,86	0,07	3,28	0,06	6,78	0,13
48	CSM	9,93	0,29	8,04	0,37	9,37	0,63	8,32	1,62	7,62	0,51
48	C48 1,6	6,37	2,90	7,01	2,65	5,37	2,51	6,53	3,50	6,97	2,80

CSM: Média da concentração da solução preparada

C4 1,6: concentração calculada considerando a espessura da DBL calculada pela equação (4) para o dispositivo que continha 2 géis difusivos

SD: Desvio padrão

APÊNDICE D - Limite de Quantificação e Limite de detecção calculados para a solução preparada

Elemento	Mn	Co	Ni	Cu	Cd
LD	0,02	0,00	0,03	0,23	0,01
LQ	0,05	0,01	0,11	0,76	0,02

APÊNDICE E - Limite de Quantificação e Limite de detecção calculados para os dispositivos

Elemento	Mn	Co	Ni	Cu	Cd
LD	0,26	0,01	0,16	0,67	0,00
LQ	0,87	0,05	0,54	2,24	0,01

APÊNDICE F - Amostras de água metais dissolvidos coletadas in situ no PM-16 antes e após cada período de imersão

Horas	Amostras	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
0	AAI PM-16 4H MI	882,59	1591,00	2,24	0,02	0,01	308,15	305,60	0,01
4	AAF PM-16 4H MI	887,59	2693,00	1,57	0,02	0,84	8,15	321,57	2,71
	média	885,09	2142,00	1,90	0,02	0,43	158,15	313,59	1,36
	SD	3,54	779,23	0,47	0,02	0,59	212,13	11,29	1,91
4	AAI PM-16 8H MI	887,59	2693,00	1,57	0,02	0,84	8,15	321,57	2,71
8	AAF PM-16 8H MI	593,69	2739,77	1,11	0,02	0,71	60,31	303,58	10,42
	média	740,64	2716,38	1,34	0,02	0,78	34,23	312,58	6,56
	SD	207,82	33,07	0,33	0,02	0,10	36,88	12,72	5,45
8	AAI PM-16 12H M	536,93	5383,04	1,24	0,02	1,58	59,98	283,03	22,41
12	AAF PM-16 12H M	530,08	1020,61	0,83	0,02	0,16	9,12	291,26	2,33
	média	533,50	3201,82	1,03	0,02	0,87	34,55	287,14	12,37
	SD	4,84	3084,70	0,29	0,02	1,01	35,96	5,82	14,20
12	AAI PM-16 24H M	539,31	2860,81	1,03	0,02	0,69	11,07	259,70	9,32
24	AAF PM-16 24H M	499,88	1364,25	0,76	0,02	0,43	11,73	265,18	2,15
	média	519,60	2112,53	0,89	0,02	0,56	11,40	262,44	5,73
	SD	27,88	1058,23	0,19	0,02	0,18	0,47	3,87	5,07
24	AAI PM-16 48H M	523,70	3752,10	1,05	0,02	1,39	17,34	261,20	11,52
48	AAF PM-16 48H M	490,89	486,14	0,65	0,02	0,01	4,81	260,22	0,05
	média	507,29	2119,12	0,85	0,02	0,70	11,08	260,71	5,79
	SD	23,20	2309,39	0,29	0,02	0,98	8,87	0,69	8,11

APÊNDICE G - Concentrações calculadas pela equação que não considera a presença de DBL

Elementos	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
C4 0,8	2149,45	4388,05	3,70	0,51	0,13	16,85	721,55	0,02
C8 0,8	3,68	0,00	0,01	0,25	0,07	8,43	0,57	0,01
C12 0,8	358,49	0,00	0,01	0,17	0,04	5,62	0,01	0,01
C24 0,8	574,29	2,84	0,91	0,08	0,02	2,81	80,20	0,00
C48 0,8	668,95	365,85	2,54	0,38	0,01	26,15	59,60	0,00
C4 1,6	2470,28	3631,64	4,24	0,94	0,24	31,19	734,66	0,04
C8 1,6	23,52	0,02	0,01	0,25	0,07	8,43	4,90	0,01
C12 1,6	628,66	0,00	0,01	0,31	0,08	10,40	284,88	0,01
C24 1,6	689,25	8,27	1,23	0,16	0,04	5,20	172,77	0,01
C48 1,6	917,56	571,17	3,32	0,99	0,24	40,98	93,24	0,00

C4 0,8: concentração calculada para o eluído do dispositivo que continha 1 gel difusivo

C41,6: concentração calculada para o eluído do dispositivo que continha 2 géis difusivos

APÊNDICE H - Concentrações corrigidas com as DBL calculadas pela equação (4) para cada elemento

Elementos	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
C4 0,8	3292,91	3626,81	5,62	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	850,48	#DIV/0!
C8 0,8	-3,21	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	-0,47	#DIV/0!
C12 0,8	5539,98	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	-0,01	0,02
C24 0,8	980,65	-6,26	2,24	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	-473,80	#DIV/0!
C48 0,8	1721,35	1727,64	5,55	-1,09	-0,01	126,45	285,01	#DIV/0!
C4 1,6	3180,21	3291,28	5,42	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	805,58	#DIV/0!
C8 1,6	-0,46	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	0,13	#DIV/0!
C12 1,6	5537,37	0,00	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	21,27	0,02
C24 1,6	952,73	-6,03	2,20	#DIV/0!	#DIV/0!	#DIV/0!	-471,98	#DIV/0!
C48 1,6	1697,39	1719,72	5,45	-1,07	0,01	125,90	283,73	#DIV/0!

C4 0,8: concentração calculada para o eluído do dispositivo que continha 1 gel difusivo

C41,6: concentração calculada para o eluído do dispositivo que continha 2 géis difusivos

APÊNDICE I - Concentrações calculadas para todos elementos usando o coeficiente angular médio de 0,10 cm (dispositivo com 1 gel difusivo)

metais dissolvidos	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
C4	4413,24	9009,52	7,60	1,05	0,27	34,60	1561,03	0,04
C 8	7,56	0,00	0,02	0,52	0,14	17,30	1,16	0,02
C 12	736,05	0,00	0,01	0,35	0,09	11,53	0,02	0,02
C 24	1179,13	5,84	1,87	0,17	0,05	5,77	164,66	0,01
C 48	1373,48	751,16	5,21	0,79	0,02	53,69	122,37	0,00

APÊNDICE J - Concentrações calculadas para todos elementos usando o coeficiente angular médio de 0,10 cm (dispositivo com 2 géis difusivos)

metais dissolvidos	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ba	Pb
C4	3875,78	5697,91	6,65	1,48	0,38	48,94	1214,55	0,06
C 8	68,30	0,06	0,03	0,73	0,19	24,47	14,24	0,03
C 12	986,34	0,00	0,02	0,49	0,13	16,31	446,96	0,02
C 24	1081,41	12,98	1,93	0,24	0,06	8,16	271,07	0,01
C 48	1439,62	896,14	5,20	1,56	0,38	64,30	146,29	0,01